



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

(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)



**VIII Всероссийская научно-техническая
конференция «Климат-2023:
современные подходы к оценке воздействия
внешних факторов на материалы и
сложные технические системы»**

Материалы конференции

29 сентября 2023 г.

Электронное издание

Москва

2023

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.

К49 Климат-2023: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы:

материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 29 сентября 2023 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2023. – 216 с.: ил. – ISBN 978-5-905217-91-3. – 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:

- коррозия, старение и биоповреждение материалов в условиях воздействия морской атмосферы от Арктики до тропиков;
- теория, практика и методология исследований старения, коррозии, биологической стойкости материалов, элементов конструкций и сложных технических систем в природных средах;
- методы, оборудование и приборы для испытаний на старение, коррозию, биологическую стойкость;
- системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия в морских регионах;
- ускоренные испытания материалов и элементов конструкций на старение, коррозию и биоповреждения. Прогнозирование сохраняемости свойств материалов;
- стандартизация в области коррозии, старения и биоповреждения материалов и техники в природных средах.

УДК 66.018.8

ББК 30.82

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:

Е.Б. Кочемасова – 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»;

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Эффекты влияния экстремально холодного и теплого влажного климата на циклическую прочность и долговечность углепластиков.....7

М.Г. Петров; М.П. Лебедев; О.В. Старцев.

К вопросу учета электростатичности при проведении климатических и микологических испытаний полимерных материалов15

А.Б. Лаптев.

Надежность и ресурс сложных технических систем в экстремальных климатических условиях: системно-структурный подход.....26

В.В. Лепов; А.В. Григорьев; В.С. Ачикасова.

Климатическая стойкость полисульфидных и силоксановых герметиков.....37

А.А. Скирта; О.В. Валевин; В.О. Старцев; М.Р. Павлов.

Исследование влияния микромицетов-контаминантов умеренного и умеренно теплого климата на свойства лакокрасочных покрытий.....48

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

Коррозионная стойкость функциональных порошковых материалов, содержащих РЗМ, полученных закалкой из жидкого состояния по технологии распыления расплава потоком инертного газа.....58

В.В. Савин; А.О. Марухин; И.А. Пастухов; Э.К. Погосян; Л.А. Савина; И.О. Стасюк.

Факторы среды и их влияние на материалы в зоне смешения речных и морских вод.....72

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

Исследование контактной коррозии алюминиевых сплавов при натуральных, ускоренных и электрохимических испытаниях.....82

И.М. Медведев; А.Е. Кутырев; Е.В. Краснюк.

Снижение воздействия промышленных дымовых газов на климат...91

О.Р. Латыпов; И.А. Голубев; Ф.Б. Шевляков.

Исследование поверхности полиэтилена, подвергнутого воздействию ультрафиолетового излучения.....103

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

Исследование старения лакокрасочных покрытий методом динамического механического анализа.....113

Т.В. Коваль; О.В. Старцев; И.М. Велигодский; Е.В. Двирная.

Влияние соотношения эластомеров в смеси на фазовую структуру и стойкость к озонному окислению.....123

К.В. Сухарева; А.Д. Булчевская; Н.О. Беляева; Н.Р. Сухарев; А.А. Попов.

Влияние осадков на изменение массы образцов полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях.....131

А.М. Варданян; В.О. Старцев; О.В. Старцев; Т.О. Зеленева.

Микрообрастание как фактор биоразрушения противообрастаемых покрытий различного состава.....154

Л.Л. Смирнова; А.А. Кошкаров.

Коррозионная стойкость авиационных алюминиевых сплавов в приморской атмосфере умеренно теплого и влажного тропического климата.....162

А.М. Коган; В.О. Старцев; Е.О. Валева; А.А. Сирта.

Исследование процесса биообрастания лакокрасочных и полимерных покрытий в естественных условиях акватории Баренцева моря.....173

П.Ю. Масич; Г.В. Подлесная, А.Г. Волков; М.А. Бадмаев.

Определение электрохимических характеристик гальванотермического покрытия «цинк–олово».....186

Л.И. Закирова; С.В. Заварзин; С.А. Демин.

Ускоренные коррозионные испытания автомобилей LADA.....195

А.А. Зверев; Д.Г. Рузаев; Г.А. Подлипнов; А.А. Неупокоев; А.Р. Шишкин; Р.Р. Илалов; С.В. Чунин; О.П. Чернышов; Ю.А. Ерекешев; И.В. Глухова.

Неразрушающий контроль модуля сдвига в плоскости листа при старении ПКМ.....205

Г.В. Корниенко; О.В. Старцев; А.В. Гладких.

УДК 539.43:67.017:620.16

ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНО ХОЛОДНОГО И ТЕПЛОГО ВЛАЖНОГО КЛИМАТА НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ

М.П. Лебедев¹, чл.-корр. РАН; М.Г. Петров², к.т.н.;

О.В. Старцев^{1,3}, д.т.н.

EFFECTS OF THE INFLUENCE OF EXTREMELY COLD AND A WARM HUMID CLIMATE ON THE CYCLIC STRENGTH AND DURABILITY OF CARBON FIBER PLASTICS

M P. Lebedev¹; M.G. Petrov², O.V. Startsev^{1,3}

m.p.lebedev@mail.ru, mark-stein@list.ru, startsevov@gmail.com

¹*Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», Якутск, Россия*

Siberian Aeronautical Research Institute Named after S. A. Chaplygin

²*ФАУ «Сибирский научно-исследовательский институт авиации им. С. А. Чаплыгина», Новосибирск, Россия*

³*ГЦКИ ВИАМ, Геленджик, Россия*

Аннотация

Проводились исследования трёх видов климатических воздействий на образцы углепластика: воздействия низких температур, периодическое влагонасыщение – замораживание и длительное пребывание в условиях морского климата.

Ключевые слова:

углепластик, климатическое воздействие, прочность, долговечность, усталость, неупругость

Abstract

Studies of three types of climatic effects on carbon fiber specimens were carried out: the effects of low temperatures, periodic moisture saturation – freezing and prolonged stay in a marine climate.

Keywords:

carbon fiber reinforced plastic, climate impact, strength, durability, fatigue, inelasticity

Введение

Использование в углепластике связующего, подверженного, как и многие другие полимеры, существенному влиянию климатических воздействий, создаёт целый ряд проблем. Само по себе связующее «работает» как полупроницаемая мембрана, поглощая влагу и растворённые в ней вещества. Результатом этого поглощения являются изменения прочностных характеристик композита, зависящие от условий эксплуатации материала в составе тех или иных конструкций.

Конструкции могут находиться в условиях длительного хранения или эксплуатации в естественных природных условиях. В других случаях условия эксплуатации конструкций в значительной мере изменяются соответственно их назначению. Это относится как к температурно-влажностному режиму, в котором работают конструкции, так и к воздействию различного рода излучений в довольно широком частотном диапазоне. Например, на полимер большое влияние оказывает ультрафиолетовое излучение, ускоряющее скорость его ползучести в десятки раз, а воздействия агрессивной среды на напряжённые атомные связи подобным же образом ускоряют процесс разрушения [1]. Сопутствующее этому инфракрасное излучение дополнительно повышает температуру материала. Причём, это происходит при одновременном воздействии нагрузок, различных по своему характеру. Поэтому рассмотрим и сопоставим влияние различного рода климатических воздействий на прочностные характеристики углепластика в зависимости от вида этих воздействий.

Экспериментальные исследования климатических воздействий. Сравниваются механические характеристики углепластиков, подвергавшихся климатическим воздействиям как в режиме непрерывного пребывания в определённых условиях, так и при периодическом их изменении, свойственном эксплуатации конструкции летательного аппарата (ЛА).

Первый вариант климатических воздействий — непрерывное пребывание в естественных климатических условиях. Были проведены испытания в условиях экстремально холодного климата Якутска и в условиях тёплого влажного климата побережья Чёрного моря. В первом случае – это 30 суток пребывания на открытом полигоне при температуре от -11 до -44 °С, во втором — круглогодичное пребывание в течение 7 лет на открытом полигоне и под навесом, защищающим от солнечной радиации.

Второй вариант климатических воздействий – моделирование периодических воздействий влаги с последующим охлаждением до минусовых температур, имитирующим температурный режим полёта ЛА [2, 3]. В первом случае испытания проводились в Якутске, где для сопоставимости с непрерывной экспозицией было выполнено 30 суточных циклов влагонасыщения в воде и замораживания на открытом полигоне. Во втором случае испытания проведены в Новосибирске с имитацией 30-ти полётных циклов влагонасыщения в воде и соляном растворе с последующим выполнением температурного профиля полёта ЛА: подъём на высоту 10 км, полёт на этой высоте 4 часа и снижение до температурных условий на земле.

Методы испытаний и их результаты. Механические характеристики углепластиков определялись несколькими видами испытаний. Т. н. «прочность» определялась методом ступенчатого нарастания циклических нагрузок на частоте 0,5 Гц с одновременной диагностикой структурного состояния материала по неупругости. На основе результатов диагностики выбирались режимы и проводились усталостные испытания на частоте 3–5 Гц. Для оценки состояния непосредственно связующего проводились испытания на межслойный сдвиг.

Программа нагружения при диагностике и определяемые деформационные характеристики материала показаны на Рис. 1. По данным этих измерений строилась амплитудная зависимость раскрытия петли неупругости, которая связана с распределением внутренних напряжений в материале. А они, в свою очередь, вызывают при переменных нагрузках локальные пластические деформации, сопровождающие его усталостное разрушение [4, 5].

Нарастание амплитуды нагружения приводит к окончательному разрушению образца, и по временной траектории нагружения делается расчёт эквивалентного времени разрушения, приведённого к максимальным напряжениям при изломе образца. В основе методики – термоактивационный анализ процесса разрушения композита,

происходящего в данном случае в результате сжимающих нагрузок. Это принципиально отличает ход этого процесса от поведения металлических сплавов при таком же нагружении [4, 5]. По рисунку 1 видно, что удлинение образца в полцикле растяжения несколько больше (некоторая вытяжка волокон), но процесс разрушения заканчивается в полцикле сжатия.

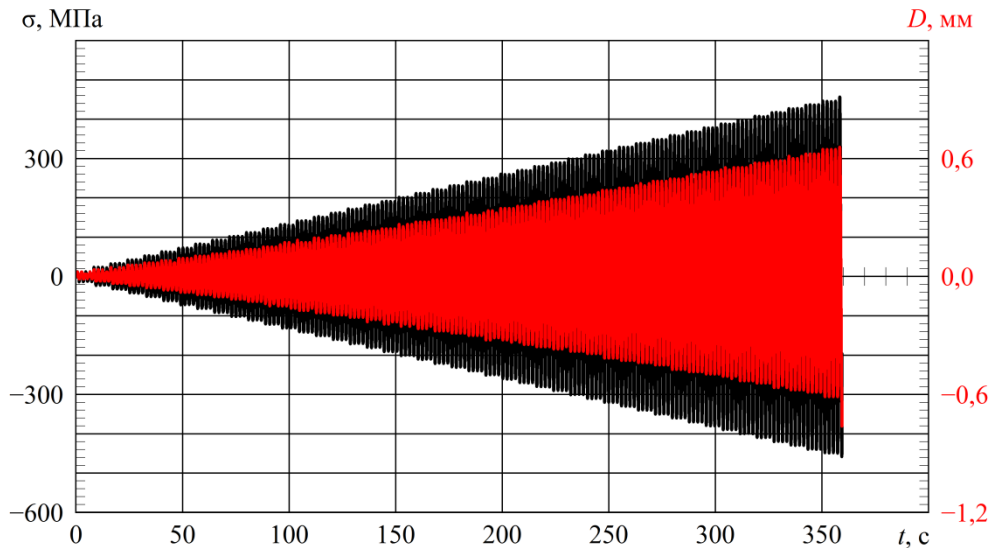


Рис. 1 – Типовая программа нагружения для диагностики структуры образцов материала по неупругости. D — перемещение на длине рабочей части образца

Испытания показали, что длительное пребывание в естественных условиях при отсутствии излучения не приводит к ухудшению их прочностных свойств. Кроме того, процессы доотверждения их даже повышают. А если естественными условиями являются пониженные температуры при непродолжительном воздействии солнечной радиации, то это только улучшает структуру материала и повышает его ресурсные характеристики. Но солнечная радиация при длительном воздействии все улучшения характеристик практически сводит к нулю.

Сравнительные прочностные характеристики углепластика при различных вариантах климатических воздействий представлены как параметр прочности (обратная величина активационного объёма [2]) и стандартным отклонением энергии активации разрушения отдельных образцов от её усреднённой силовой зависимости. На рис. 2 показаны изменения в прочностных характеристиках образцов, экспонировавшихся в естественных условиях тёплого влажного климата в течение 7 лет. Параметр прочности учитывает не только величину напряжений, которую

выдержали образцы пластин, но и время нахождения под напряжением, и температуру испытаний.

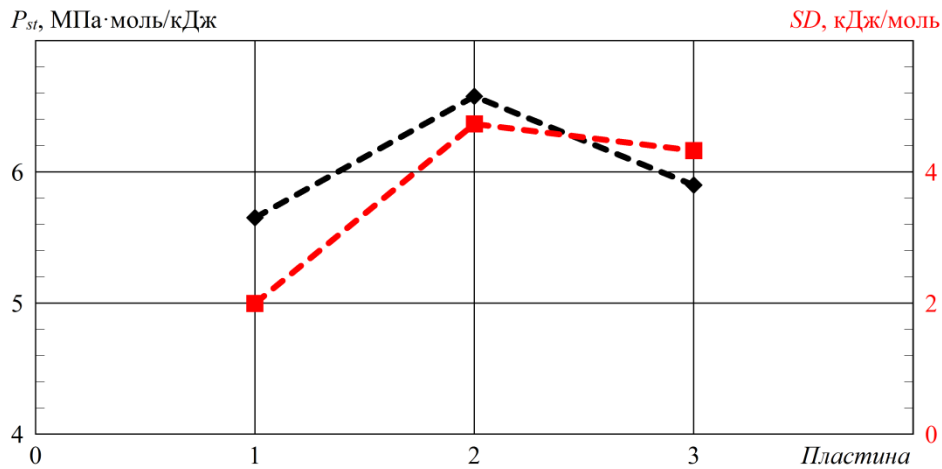


Рис. 2 – Соотношение значений среднего параметра прочности образцов P_{st} , вырезанных из пластин, хранившихся в лаборатории (1), находившихся под навесом (2) и на открытой площадке (3), а также разброса их прочностных характеристик SD

Воздействие солнечной радиации значительно снижает прочностные характеристики материала, приобретённые за счёт длительного воздействия переменной температуры. Однако это существенно повышает и разброс этих характеристик, отражая индивидуальные особенности воздействий на отдельные зоны пластин.

Чередование периодов влагонасыщения и замораживания приводит к росту влагопоглощения и снижает ресурсные характеристики материала, особенно при больших нагрузках. При наличии во влажной атмосфере растворённых веществ происходит дополнительный прирост массы материала за счёт накопления этих веществ в несплошностях связующего, которые при переходе через температуру кристаллизации воды увеличивают свои размеры. Это, в свою очередь, вызывает нарастание влагопоглощения.

Влияние климатических воздействий на ресурсные характеристики углепластика оценивалось по результатам усталостных испытаний. Нагружали симметричным циклом при нескольких значениях амплитуды и оценивали повреждённость материала за один цикл нагружения. На рис. 3 показана усреднённая амплитудная зависимость повреждённости за цикл в результате климатических воздействий разного вида. Такой способ представления результатов испытаний соответствует амплитудной зависимости неупругости [6]. Воздействие низкой температуры положительно сказывается на выносливости углепластика в области низких амплитуд нагружения. Но с повышением уровня нагрузок

периодическое влагонасыщение – замораживание резко её снижает. Пониженная температура улучшает структуру материала, снижая разброс усталостной долговечности.

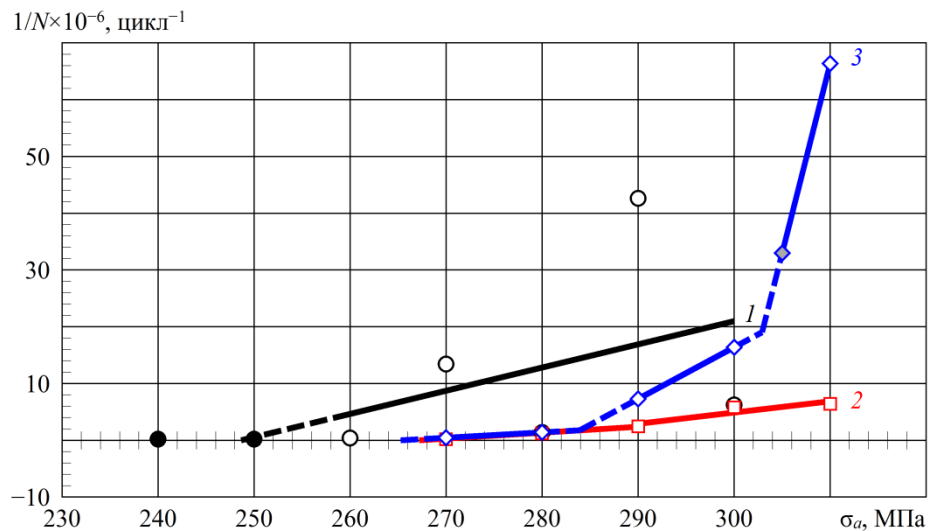


Рис. 3 – Амплитудная зависимость поврежденности образцов пластин за цикл при средних напряжениях цикла $\sigma_m = 0$ в исходном состоянии (1), после выдерживания при отрицательных температурах 30 суток (2) и после 30-ти циклов влагонасыщения – замораживания (3). Сплошными кружками отмечены неразрушившиеся образцы пластины 1

В случае содержания во влажной среде растворённых веществ, например, соли углепластик вначале работает как полупроницаемая мембрана, фильтруя её. Но периодический переход через температуру кристаллизации воды приводит росту влагопоглощения соляного раствора, увеличивая его по сравнению с влагопоглощением в чистой воде. Испытания на межслойный сдвиг показали в изломе образцов присутствие мелкодисперсных включений соли. На рис. 4 показано распределение отложений соли в изломе связующего при межслойном разрушении композита.

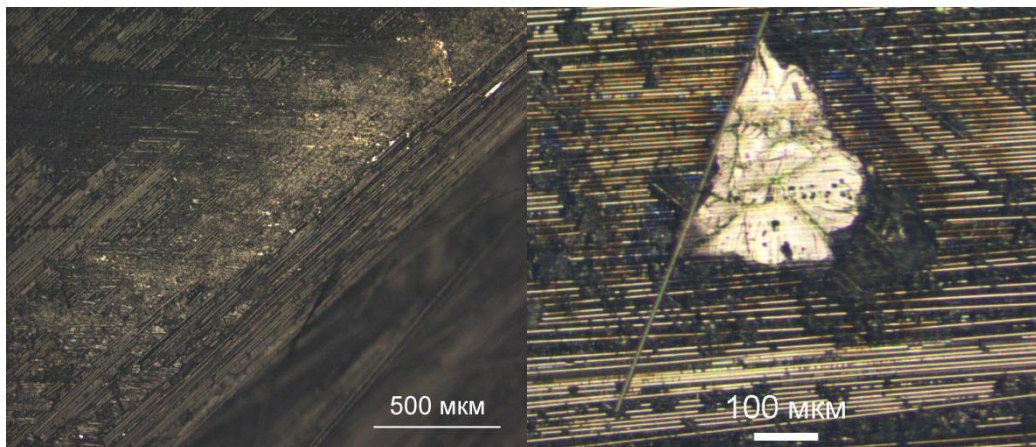


Рис. 4 – Вид мелкодисперсных включений соли, обнаруженных в изломе одного из образцов, испытывавшегося на межслойный сдвиг

Заключение

В итоге следует, что ПКМ нуждается в защите от внешних климатических воздействий, исключающей контакт с внешней средой. Это относится как к защите от влаги, так и от воздействий солнечной радиации.

Литература

1. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твёрдых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
2. Петров М. Г., член-корреспондент РАН Лебедев М. П., Старцев О. В., Копырин М. М. Влияние низких температур и влаги на прочностные свойства углепластика // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. – 2021. Т. 500. С. 62–68.
3. Петров М. Г., Старцев О. В., Копырин М. М. Влияние низких температур и влаги на усталостные характеристики углепластика // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием (18–20 мая 2022 г., г. Бийск). Секция 1. Химические технологии и аппаратурное оформление процессов – Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2022. С. 181–185.

4. Petrov M. G. Mathematical modeling of failure and deformation processes in metal alloys and composites // *American Journal of Physics and Applications*. 2020. V. 8, No. 4. pp. 46–55.

5. Петров М. Г. Прочность и долговечность элементов конструкций: подход на основе моделей материала как физической среды. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2015. 472 с.

6. Petrov M. Fracturing of Solids as a Thermodynamic Process // *Alloys*. – 2023. V. 2. pp. 122–139. <https://doi.org/10.3390/alloys2030009>.

УДК 66.018.8

**К ВОПРОСУ УЧЕТА ЭЛЕКТРЕТНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ
КЛИМАТИЧЕСКИХ И МИКОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

А.Б. Лаптев¹, д.т.н.

ON THE ISSUE OF TAKING INTO ACCOUNT ELECTRETENESS
DURING CLIMATIC AND MYCOLOGICAL TESTS OF POLYMER
MATERIALS

A.B. Laptev¹, Doctor of Technical Sciences

laptev@bk.ru

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

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

Аннотация

В докладе рассмотрены возможности предварительной оценки стойкости полимерных материалов к старению и биоповреждению. Показано, что диэлектрические полимерные материалы могут обладать некоторой электретностью - содержать заряды статического электричества, которые, в значительной степени определяют способность адсорбировать на поверхности полимерных материалов химические вещества, газы, механические частицы и клетки бактерий.

Ключевые слова: *адсорбция, биоповреждение, диэлектрические свойства, полимер, статический заряд, старение, электрет*

Abstract

The report considers the possibilities of preliminary assessment of the resistance of polymer materials to aging and bio-damage. It is shown that dielectric polymer materials can have some electretiness - they contain static electricity charges, which largely determine the ability to adsorb chemicals,

gases, mechanical particles and bacterial cells on the surface of polymer materials.

Keywords: *adsorption, bio-damage, dielectric properties, polymer, static charge, aging, electret*

Введение

Разработка перспективных материалов для различных технических устройств сфокусирована на всесторонней оценке свойств материала не только в состоянии нового, но и в перспективе его многолетнего использования [1]. Определение свойств материалов должно проходить с учетом всех характеристик материала для получения необходимых статистически значимых характеристик [2], в случае же разброса полученных данных [3] возникает вопрос: «Что же было не учтено в процессе испытаний?». Исчерпывающе ответить на этот вопрос достаточно сложно, но максимально зафиксировать различия в характеристиках образцов материала и воздействующих на него факторов необходимо.

Полимерные материалы являются диэлектриками и при любых манипуляциях с ними накапливают электростатический заряд, который достаточно сложно нейтрализовать [4].

Историческая справка

В 1919 году японский ученый – физик М. Ёгути поместил расплавленный воск между двумя электродами и присоединил их к источнику высокого напряжения. После снижения температуры воска и его отверждения, подача напряжения прекращалась и электроды удалялись. При этом на гранях застывшего воска обнаруживался электрический заряд, противоположный по знаку электродам. Этот заряд получил название гетерозаряд электрета

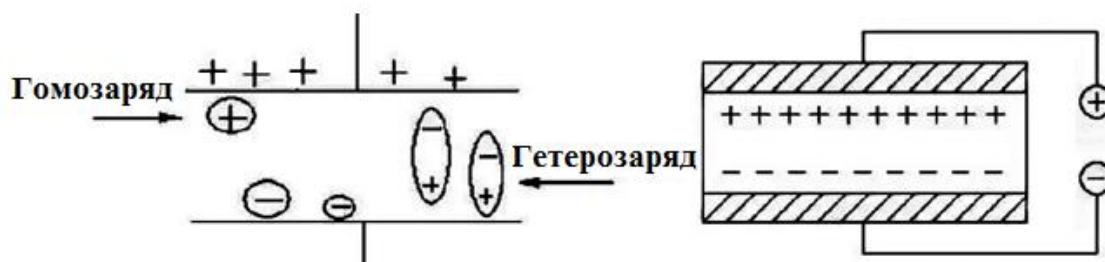


Рис. 1 – Получение полимерных электретов

Ёгути экспериментально обнаружил и такое явление, как переход от гетерозаряда к гомозаряду в процессе хранения поляризованного электрета.

Гомозаряд – это заряд поверхности диэлектрика, совпадающий по знаку с зарядом прилегающего к ней электрода. Явление оказывает на

существенную роль инъекции носителей заряда из электродов в процессе изготовления электрета.

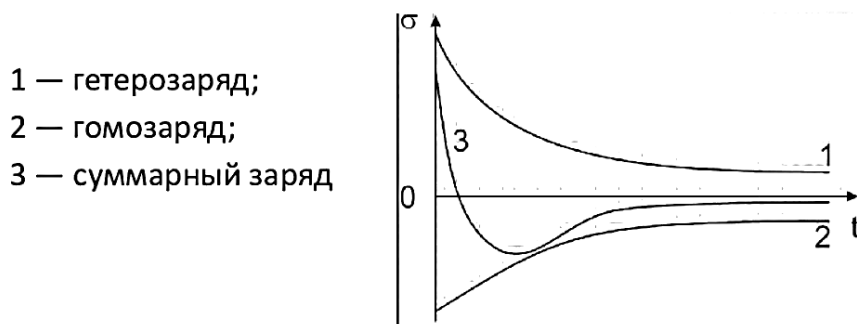


Рис. 2 – Характеристическая кривая изменения зарядов в электрете

В 40-е гг. XX в. интерес к электретному эффекту увеличился в связи с изобретением ксерографии – способа копирования документов методом электрографии. Для этого используют пластины, покрытые слоем полупроводника, который в темноте обладает высоким удельным сопротивлением, не отличаясь по существу от диэлектрика. Поверхность равномерно заряжают в темноте, получая тем самым электрет, который достаточно долго удерживает сообщённый ему заряд. Затем на поверхность проецируют изображение копируемого документа.

В местах, где полупроводник освещён, световые кванты генерируют носители заряда (явление внутреннего фотоэффекта) – электроны и дырки, которые, двигаясь в электрическом поле электрета, компенсируют поверхностный заряд в освещённых местах. В тех же местах, куда свет не попадает, заряд остаётся. Получается «электрическое изображение». Его проявляют, распыляя над поверхностью специальный порошок, прилипающий к заряженным участкам пластины. Прижимая лист бумаги к пластине, переносят порошок на бумагу. Для закрепления изображения необходимо предотвратить осыпания порошка. Для этого лист нагревают, порошок плавится и прочно скрепляется с бумагой. Этот процесс до сих пор является основой работы многих копировальных аппаратов, лазерных принтеров.

Подъём исследований по электретам начался в 60-е годы XX в. Потребности производства, интерес ведущих фирм, выпускающих звукозаписывающую и звуковоспроизводящую аппаратуру стимулировали исследования ряда зарубежных ученых.

В 60–70-е гг. появляются основополагающие работы Б. Гросса, Г. Сесслера, М. Перлмана, И. Ван Тюрнхаута, К. Икезаки, Х. фон Зеггерна и мн. др. Стали вестись работы и в нашей стране. Появляются статьи и монографии А.Н. Губкина, Г.А. Лущейкина, О.А. Мяздрикова и В.Е. Манойлова, В.М. Фридкина, П.Н. Ковальского и А.Д. Шнейдера, Е.Т. Кулина и др.

В 70–80-е гг. складывается школа электретных исследований в ЛГПИ им. А.И. Герцена (В.Г. Бойцов с сотрудниками), МИЭМ (А.Н. Губкин с сотрудниками). В эти же годы исследования проводились также и других вузах страны. Результаты внедрялись в производство электретных микрофонов на тульском предприятии «Октава».

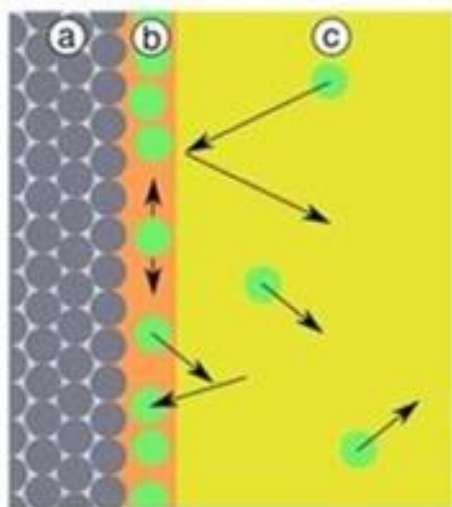
Рост интереса к электретам связан с бурным развитием физики и химии полимеров. Практически все применяемые на практике электреты изготавливаются из полимерных диэлектриков. Наиболее удачными оказались фторполимеры - политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ЦТФЭ-ГФП). Изучается возможность использования в качестве материала для производства электретов полиолефинов, особенно полипропилена, который значительно дешевле фторполимеров. Ведется поиск других полимерных диэлектриков с более высокими электретными свойствами.

Влияние электретности на характеристики материала

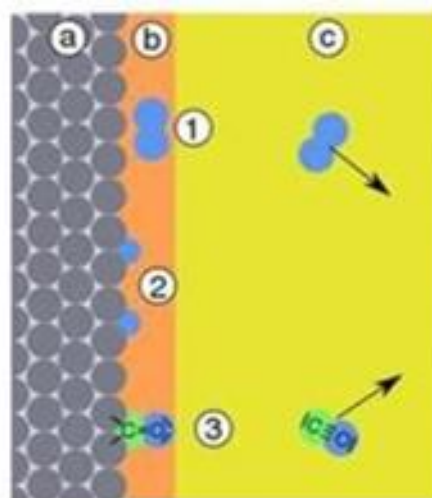
Взаимодействие между адсорбатом (а) и адсорбентом (b) частиц (с) ограничивается межмолекулярным взаимодействием и является проявлением физических сил (индукционное, электростатическое взаимодействие) называют физической адсорбцией

Взаимодействие с привлечением химических сил (образование ионных соединений (1), перераспределение электронной плотности (2), образование новых соединений (3)) в процессе взаимодействия называют химической адсорбцией.

Процессы адсорбции во многом определяют способность защиты поверхности с использованием специальных поверхностно-активных веществ – ингибиторов коррозии [5]. На рис. 3 показаны отличия процессов, происходящих при том или ином типе адсорбции.



Физическая



Химическая

Рис. 3 – Механизм физической и химической адсорбции



Роботизированный комплекс Coriolis Composites для автоматизированной выкладки углеволокна



Упрощенная схема процесса автоматизированной выкладки ленты

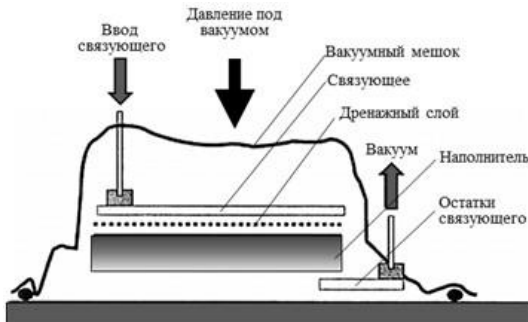


Схема процесса изготовления изделий из ПКМ методом вакуумной инфузии (технология VARTM)

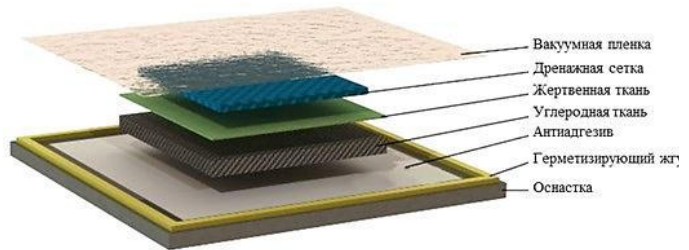


Схема укладки слоев для формирования методом инфузии (технология VARTM)

Рис. 4 – Технологии производства полимерных композиционных материалов

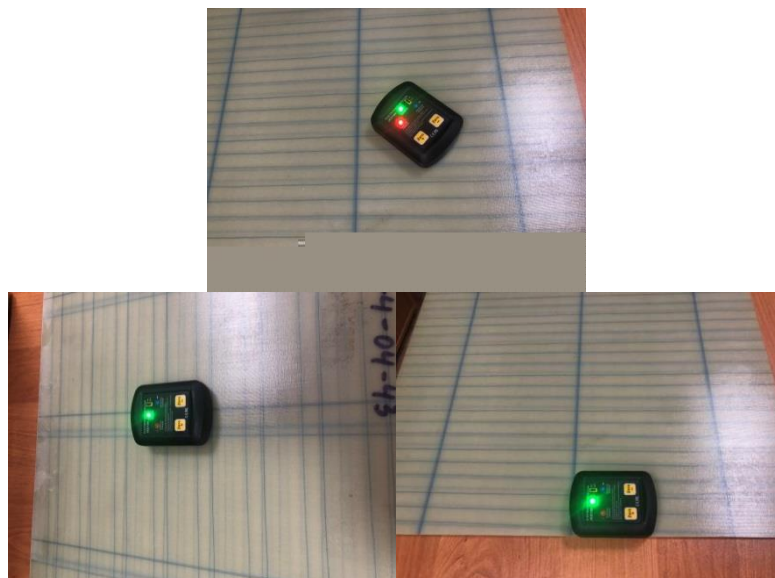


Рис. 5 – Индикация заряда на поверхности стеклопластика

Индикация статических зарядов с использованием специального электрометра (рис. 5) показала, что в середине листа стеклопластика (слева) – наличие красного сигнала свидетельствует о положительном заряде поверхности. На краю листа стеклопластика (внизу). На обратной стороне стеклопластика (слева внизу)

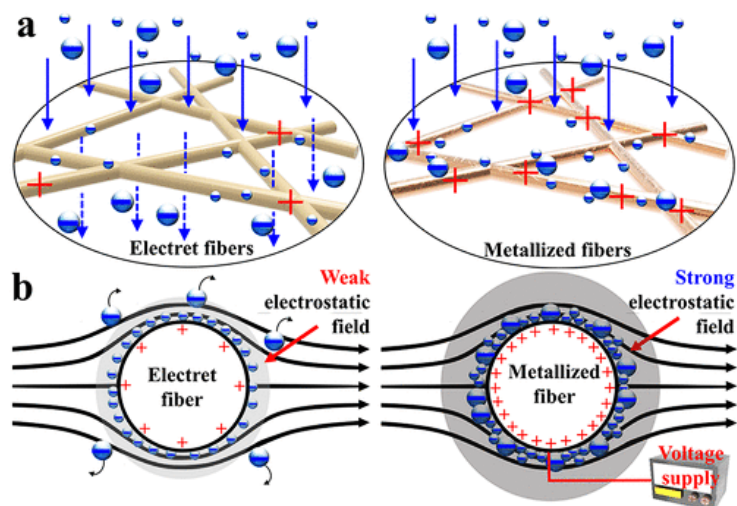


Рис. 6 – Усиленная адсорбция пыли, аэрозоля и микроскопических частиц

Ухудшение качества полимерных материалов вызвано прилипшими микроорганизмами, которые колонизируют их поверхности, образуя биопленку [6][7]. Формирование новой биопленки является предпосылкой для значительной коррозии и ухудшения качества этих материалов. Биопленка представляет собой слизистый слой, в котором бактериальные клетки могут заключать себя в гидратированную матрицу из полисахаридов и белка, состоящую из воды (80–95 %), внеклеточных полимерных веществ (ЭПС), которые составляют 85–98 % органического вещества, микроорганизмов, захваченных органических и неорганических частиц (например, гуминовых веществ, мусора, глина, кремнезем, гипс и т. д.), вещества, сорбированные в пенополистирол, клетки или частицы, а также вещества, растворенные в промежуточной воде [8]. Процесс образования сложного сообщества микроорганизмов на поверхности в виде биопленки известен как биообрастание или микрообрастание. Пять основных повреждающих механизмов (как прямых, так и косвенных), с помощью которых структура и функции синтетических полимерных материалов могут быть повреждены биопленками, могут быть очень высокими.

На рисунке 7 приведены ИК-спектральные диаграммы, на которых видна избирательность адсорбции разных веществ (в соответствии со спектром) на различных участках поверхности, что обусловлено

гетерогенностью поверхности – изменением значения заряда поверхности [9].

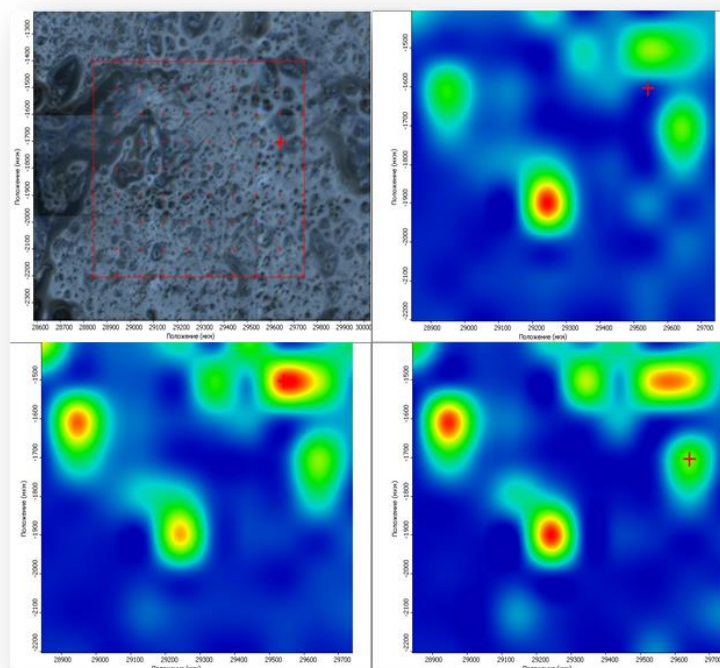


Рис. 7 – Исследования методом ИК-спектроскопии
Слева сверху – изображение исследуемого участка поверхности
Справа сверху – карта поглощения частот с энергией $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$
Слева снизу – карта поглощения частот с энергией $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$
Справа снизу – карта поглощения частот с энергией $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$.

Образующие биопленку микробы, участвующие в деградации микробных сообществ, накапливаются на твердой поверхности, образуя таким образом биопленку [10]. Абиотическая деградация позволяет расщеплять цепи с образованием олигомеров и мономеров и их радикалов с последующим их биодеградацией [11]. Хотя химические и физические свойства полимера определяют степень деградации. В то же время плавающий пластик загрязняется из-за оседания биомассы [12]. Биообрастание включает адсорбцию, иммобилизацию биомассы с последующим микро- и макрообрастанием. Бактерии служат первичными колонизаторами [13] [14], которые захватывают другие организмы, такие как грибы, диатомовые водоросли и т. д. [15]. Метаболическая активность присоединенной биомассы приводит к десорбции, адсорбции и фрагментации полимерной цепи или деградации остатков [16]. Другие факторы, такие как молекулярная масса, гидрофобность, температура, химическая структура, эластичность, переходное состояние и т.д., влияют на процесс деградации [17].

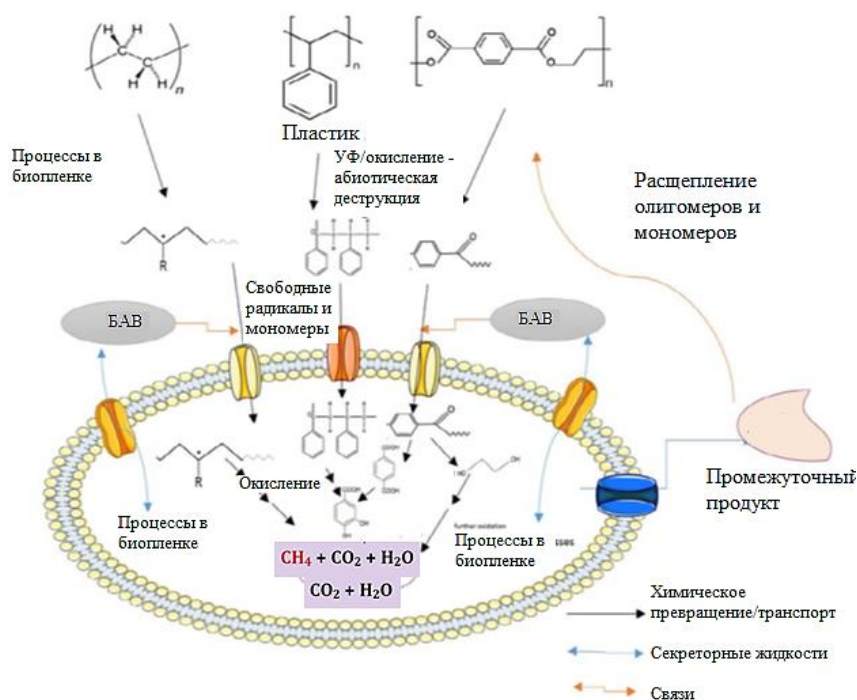


Рис. 8 – Механизм разрушения полимера под действием окружающей среды [18]

В таблице приведены методы получения полимерных электретов.

Способы получения полимерных электретов

Методы	Состояние	Преимущество	Недостаток
Коронная зарядка	В воздухе	Короткое время достижения желаемого поверхностного потенциала	Плохая боковая однородность
Мягкое рентгеновское облучение	В воздухе	Зарядка электретных пленок на боковых стенках и после процессов упаковки	Требуется высокая энергия (до десятков кэВ)
Контактная зарядка	Между жидкостями	Простой и распространенный метод	Тонкие слои воды (примерно 1–2 нм)
Термическая зарядка	На воздухе или в вакууме	Выполняться как при наличии, так и при отсутствии воздушных зазоров	Температура поляризации должна хорошо контролироваться.
Инжекция пучков частиц	В вакууме	Лучший контроль над плотностью заряда, глубиной заряда, боковым положением заряда и	Зарядите электретный слой толщиной $\geq 0,1$ см.

		распределением	
--	--	----------------	--

Из таблицы видно, что при воздействии трения, излучений, температуры, давления в объеме полимерного материала, в зависимости от его природы, индуцируются электрические заряды, создаются электреты. То есть при воздействии тех же факторов в меньших дозах, например, при воздействии климатических и эксплуатационных факторов может возникнуть тот же эффект.

В литературе показано [19], [20], что по степени электретности можно оценивать динамику деструкции полимеров в процессе микологических и климатических испытаний. При этом, в любом случае, необходимо учитывать распределение и величины зарядов на поверхности полимерного материала, так как результаты испытаний материалов в условиях адсорбции различных веществ и организмов могут сильно различаться, именно по причине разнозаряженности поверхности [21][22].

Заключение

Изменение поверхностного заряда на поверхности полимера значительно изменяет условия адсорбции ионов, механических частиц, аэрозолей, а также бактерий и спор грибов.

Адсорбция происходит в зависимости от величины и знака заряда поверхности.

Загрязнение поверхности приводит к увеличению вероятности развития биологии, увлажнению и биологической деструкции полимера.

Адсорбция ионов минеральных солей (хлоридов, сульфатов, нитратов и др.) создает химически активную среду на поверхности полимерного материала, что в значительной степени приводит к ее климатическому старению.

При проведении климатических и микологических испытаний полимерных материалов необходимо учитывать наличие зарядов в объеме и на поверхности - электретности материала.

Литература

1. Бугай Д.Е., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Ляпина Н.К., Рахманкулов Д.Л.О защитных свойствах некоторых аминов, кетосульфидов, ацеталей и их аналогов при ингибировании коррозии под напряжением строительной стали. Башкирский химический журнал. 1996. Т. 3. № 4. С. 59–63.

2. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 84–91.
3. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков. Пластические массы. 2016. № 3-4. С. 58–64.
4. Тюсенков А.С., Кононов Д.В., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Изменение коррозионной агрессивности воды при транспорте водонефтяной смеси по футерованному трубопроводу. Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2011. № 5. С. 89–95.
5. Ахияров Р.Ж., Навалихин Г.П., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Снижение коррозионной агрессивности водной фазы промышленных сред путем магнитогидродинамической обработки. Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13. № 2. С. 23–25.
6. Mitchell R, Gu JD, Roman M, Soukup S (1996). Hazards to space missions from microbial biofilms. In: Sand W (ed) DECHEMA Monographs, Biodet biodeg 133:3-16
7. Viktorov, AN, Novikova ND, Deshevaya, YA (1992) Microflora of the cabin of manned spacecraft and the problem of biological damage to the structural materials used in them. Space biology and aerospace medicine, Proceedings of IX All union conference.
8. Flemming HC (1998) Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. Polym Deg and Stab 59:309-315.
9. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор). Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). С. 100–107.
10. Zettler, E.R., Mincer, T.J. and Amaral-Zettler, L.A. (2013). Life in the “plastisphere”: microbial communities on plastic marine debris. Environmental Science and Technology, 47: 7137-7146. <https://doi.org/10.1021/es401288x>.
11. Gewert, B., Plassmann, M.M. and MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. Environmental Science: Processes & Impacts, 17: 1513-1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>.
12. Van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., Van Franeker, J.A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F., Law, K.L. (2015). A global inventory of small floating plastic debris. Environmental Research Letters, 10: 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>.
13. Tourova T.P., Sokolova D.S., Nazina T.N., Gruzdev D.S., Laptev A.B. PHYLOGENETIC DIVERSITY OF MICROBIAL COMMUNITIES FROM THE SURFACE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE MATERIALS EXPOSED TO DIFFERENT WATER ENVIRONMENTS. Microbiology. 2020. Т. 89. № 1. С. 96–106.

14. Tourova T., Sokolova D., Nazina T., Grouzdev D., Kurshev E., Laptev A. BIODIVERSITY OF MICROORGANISMS COLONIZING THE SURFACE OF POLYSTYRENE SAMPLES EXPOSED TO DIFFERENT AQUEOUS ENVIRONMENTS. Sustainability. 2020. T. 12. № 9. С. 3624.
15. Selim, M.S., Shenashen, M.A., El-Safty, S.A., Higazy, S.A., Selim, M.M., Isago, H. and Elmarakbi, A. (2017). Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings. Progress in Materials Science, 87: 1-32. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.02.001>.
16. Harrison, J.P., Sapp, M., Schratzberger, M. and Osborn, A.M. (2011). Interactions between microorganisms and marine microplastics: a call for research. Marine Technology Society Journal, 45: 12-20. <https://doi.org/10.4031/MTSJ.45.2.2>.
17. Balasubramanian, V., Natarajan, K., Hemambika, B., Ramesh, N., Sumathi, C.S., Kottaimuthu, R. and Rajesh Kannan, V. (2010). High-density polyethylene (HDPE)- degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. Letters in Applied Microbiology, 51: 205-211. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2010.02883.x>.
18. X. Li, Y. Wang, M. Xu, Y. Shi, H. Wang, X. Yang, H. Ying, Q. Zhang. Polymer electrets and their applications// Applied polymer science First published. 2020, N 12. Art. 50406. <https://doi.org/10.1002/app.50406>
19. Qiu, X. Patterned piezo- and ferroelectricity of poled polymer electrets / X. Qiu // J. of Appl. Phys. 2010. V. 108. № 2. P. 404–424.
20. Новиков, Г.К. Подвижность носителей заряда в полимерных и слюдяных электретах / Г.К. Новиков, В.В. Федчишин // Известия ВУЗов, Физика. 2014. № 12. С. 26–30.
21. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов. Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2 (80). С. 36–57.
22. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А., Белова Н.А. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки. Нефтяное хозяйство. 2016. № 1. С. 118–121.

УДК 539.4; 538.9; 539.56; 621.7

**НАДЕЖНОСТЬ И РЕСУРС СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ
В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ:
СИСТЕМО-СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД**

RELIABILITY AND RESOURCE OF COMPLEX TECHNICAL SYSTEMS
IN EXTREME CLIMATIC CONDITIONS: SYSTEM-STRUCTURAL
APPROACH

В.И., Лепов, V.I. Lerov, lerov@iptpn.usn.ru, д.т.н., ИФТПС СО РАН, ФИЦ
ЯНЦ СО РАН, г. Якутск, Россия

А.В. Григорьев, A.V. Grigoriev, griegor1212@mail.ru, к.т.н., ИФТПС СО
РАН, ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутск, Россия

В.С. Ачикасова, V.S. Achikasova, ach_vs@mail.ru, ИФТПС СО РАН, ФИЦ
ЯНЦ СО РАН, г. Якутск, Россия

V.P. Larionov Institute of Physico-Technical Problems of the North SB RAS,
Federal Research Center «Yakut Scientific Center SB RAS» (IPTPN SB RAS)

Аннотация:

Дан анализ системно-структурного подхода к разработке методов оценки и повышения надежности и ресурса сложных технических систем, на основе многоуровневого и многомасштабного моделирования процессов накопления повреждений и разрушения материалов и элементов конструкций в экстремальных условиях окружающей среды, включая низкие температуры, криолитозону, динамические механические нагрузки, агрессивные среды, ограниченное обслуживание и ремонт.

Ключевые слова:

системно структурный подход, сложная техническая система, надежность, ресурс, многоуровневое моделирование, экстремальные условия

Abstract:

The analysis of the system-structural approach to assessment and methods for improving of the reliability and lifetime of complex engineering systems on the base of multilevel and multiscale modeling of the processes of accumulation of damage and fracture of materials and members in extreme environmental conditions, including low temperatures, permafrost, static and dynamic

mechanical loads, aggressive environments, limited maintenance and repair, is given.

Keywords:

system-structural approach, complex engineering system, reliability, service life, multilevel modeling, extreme environment

Введение

Обеспечение надежности эксплуатации сложных технических систем в экстремальных климатических условиях Арктики и Субарктики, характерных для северных и центральных районов Республики Саха (Якутия), тесно связано с решением задач своевременной диагностики и мониторинга технического состояния, развития методик натуральных испытаний и физического эксперимента, комплекса методов неразрушающего контроля элементов конструкций и узлов машин, алгоритмов вычислительного эксперимента, расчетных средств оценки и продления ресурса.

Важность решения проблемы обеспечения целостности, надежности, безопасности, а также продления остаточного ресурса сложных технических систем, таких как объекты тепловой и ядерной энергетики, химической промышленности, наземного, надводного, воздушного транспорта, космической техники, промышленной и гражданской инфраструктуры, трубопроводов и резервуаров нефти и газа в регионах с экстремальными условиями эксплуатации обусловлена также высокой вероятностью катастрофических разрушений, вызванных процессами постепенной деградации структуры и свойств материалов, применяемых на Севере и в Арктике.

Как часть обеспечения целостности сложных технических систем, безопасности и надежности магистральных трубопроводных систем и резервуарных парков в процессе их длительной эксплуатации в арктических и северных регионах, является одной из наиболее важных для страны научно-технических задач. Обеспечить гарантированную безопасность металлоконструкций в экстремальных условиях (высокий уровень рабочих напряжений, низкие температуры, высокий запас упругой энергии деформации и др.) возможно только на основе совершенствования и создания единой научной концепции обеспечения высокого уровня надежности и хладостойкости металлоконструкций, включая их сварные соединения.

Основные принципы многоуровневого моделирования разрушения конструкций из материалов с микроструктурой и фазовыми переходами

Многомасштабные методы численного моделирования [1-4] стали популярным инструментом оперирования на нескольких масштабах, и позволили уменьшить степени свободы на основе организации локальных автономных вычислений. Более того, эти методы позволяют получить строгие макроскопические уравнения для многомасштабных задач без разделения решения и строгих ограничений. Сама концепция многомасштабного моделирования появилась в последние десятилетия для описания задач симуляции механического, физического или химического поведения в уровне сплошного тела на основе информации, получаемой из численных моделей на более тонких масштабных уровнях в системе, не прибегая к эмпирическим конститутивным моделям. Было разработано большое количество методов, использующих множество подходов для связывания пространственных и временных шкал [5-8].

Одной из ключевых концепций многомасштабного моделирования в последние годы является применение различных методов сокращения сложности таких моделей, в частности, применением специальных численных методов для снижения сложности решения физических задач и задаваемых степеней свободы. Однако следует сделать некоторые терминологические замечания. Многоуровневый подход применяется в системном анализе, и связан с понятием уровней (не обязательно чётко разграниченных по масштабам пространства или времени) системы (от греч. целое, составленное из частей; соединение), или совокупности элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, образующих определённую целостность, единство [8]. В данной работе имеется ввиду сложная техническая система (СТС), или человеко-машинная система, например, транспортная, состоящая трубопроводов, станций, резервуаров, операторов, и т.д., или энергетический комплекс, тепловая электростанция.

Отсюда видны и различия методов многомасштабного моделирования и системно-структурного многоуровневого подхода. Последний как более общий обосновывает разработку методов и моделей, облегчающих анализ и разработку новых технических и человеко-машинных систем, слабо подверженных воздействию неблагоприятных внешних факторов, включая низкие температуры и сезонные колебания климата, а также позволяющих обеспечить целостность и единство, работоспособность и ресурс сложных технических систем, конструкций инфраструктуры в условиях глобального изменения климата и возрастания роли человеческого фактора.

Следующим принципом, требующимся при построении моделей накопления повреждений и разрушения в рамках системно-структурного подхода, является переход количества в качество. Он включает в себя и теорию фазовых переходов I, II и более высоких порядков (см. рис.1).

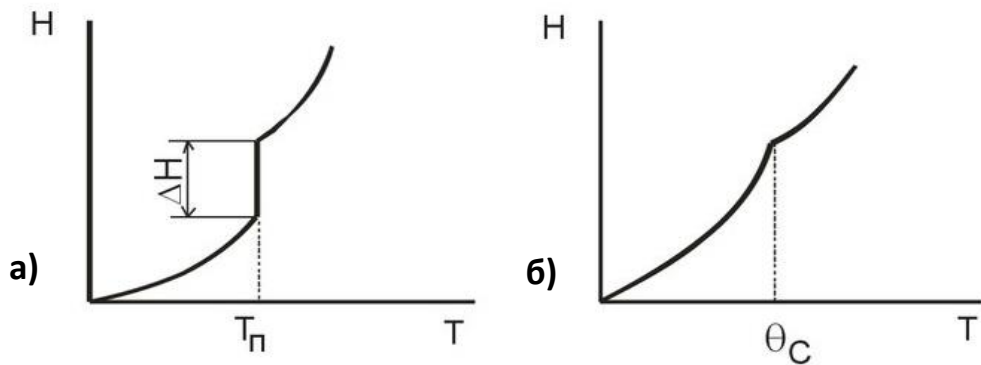


Рис.1. Схема фазового перехода а) I рода; б) II рода

Согласно теории фазовых переходов Ландау и флуктуационной теории, при фазовом переходе I рода энтальпия и удельный объём (плотность) изменяются скачками при температуре перехода $T_{п}$. Разница в энтальпии двух фаз ΔH – теплота фазового перехода. При фазовом переходе II рода скачками изменяются только производные по температуре энтальпии (теплопроводность) и удельного объёма (теплоёмкость). Предположительно фазовым переходом второго или более высокого порядка является и низкотемпературный вязко-хрупкий переход (ВХП), характеризующий смену микроскопического механизма разрушения с вязкого на хрупкий в металлах и сплавах в основном с ОЦК и ГПУ кристаллическими решетками при понижении температуры и/или увеличении скорости испытаний. Также выяснилось, что механизм водородного (замедленного коррозионного) охрупчивания весьма сходен с ВХП и может быть описан сходными кинетическими уравнениями [9].

Явление ВХП исследовалось с начала XX века, когда хрупкое разрушение конструкций стало основным препятствием увеличения габаритов изделий. А.Ф. Иоффе считал причиной низкотемпературного ВХП повышение предела текучести материала σ_T при неизменном или незначительном повышении предела прочности $\sigma_{кр}$ при понижении температуры испытаний, и ввёл первую критическую температуру хрупкости, или порог хладноломкости $T_{кр}$ (рис.2а). Анализируя микромеханизмы разрушения при ВХП, Н.Н. Давиденков для выделения областей хрупкого и вязкого излома на образцах выделяет на диаграмме деформирования области хрупкого и вязкого отрыва, ограниченные кривыми fd и db , соответственно (рис.2б). Я.Б. Фридман вносит вклад в теорию ВХП, разделяя хрупкую деформацию срезом от вязкого отрыва, строя диаграмму нагружения в координатах инвариантов касательных τ_1 и нормальных σ_1 напряжений. При достижении кривой нагружения 1 линии bd разрушение носит хрупкий характер (рис.2в).

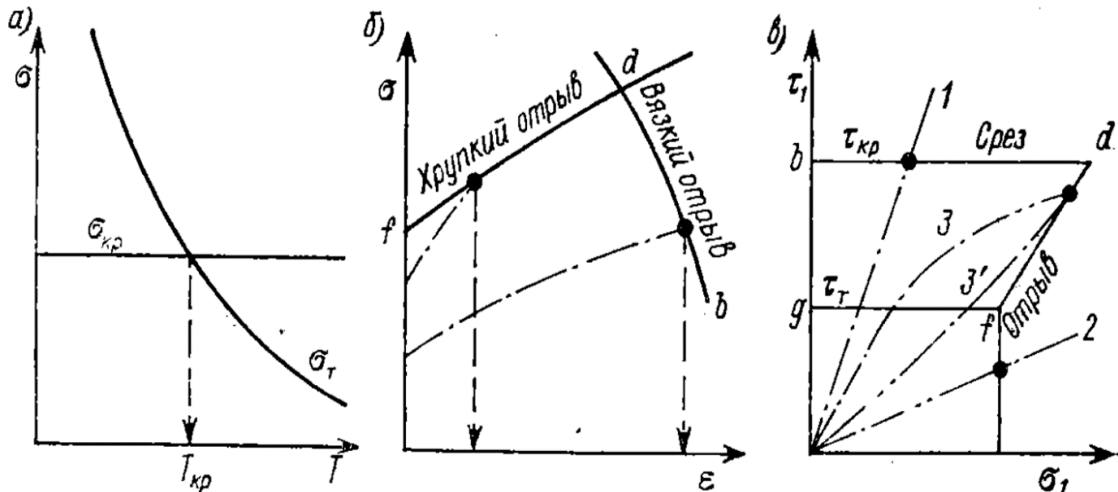


Рис.2. Схемы вязко-хрупкого перехода: а) по А.Ф. Иоффе (1924 г.), б) по Н.Н. Давиденкову, в) по Я.Б. Фридману.

Кривая нагружения 2 соответствует вязкому характеру излома. К смешанному типу изломов приводят кривые 3 и 3'. Однако обнаружилось противоречие данной модели с экспериментальными данными, которое не могло быть объяснено в рамках механики.

В настоящее время уточнена природа и выявлена кинетика низкотемпературного ВХП. Гипотеза о ВХП как изменении характера решеточных связей с ионных на ковалентные сменилась представлением о структурном фазовом переходе II или III рода, в целом приводящем к изменению внутренней симметрии фононно-дислокационной системы, и снижению энергии активации процесса разрушения [10].

Из принципов относительности, или многоуровневости, и перехода количества в качество вытекает и третий, иерархичности структуры и свойств, или системный, лежащий в основе теории систем и системного подхода в целом. На нижнем, атомарном или молекулярном, уровне структуры материалов важным является принцип тождественности частиц в квантовой механике. Также при моделировании в материаловедении учитываются законы сохранения в самых различных формулировках – от самой простой в формулировке Ломоносова-Лавуазье-Майера до наиболее общей в теореме Нётер: любой симметрии системы соответствует свой закон сохранения (массы, энергии, движения, импульса, заряда и др.).

Стохастическое моделирование роста трещин на различных масштабах

Математическое и численное моделирование процессов трещинообразования и разрушения материалов с целью оценки и прогноза их длительной прочности, а также надежности и ресурса изделий из них, эксплуатирующихся в том числе и в экстремальных климатических условиях, требует знания структуры и механизмов накопления повреждений на различных масштабных уровнях.

Хотя в последние десятилетия наибольшее распространение получили КЭ-модели макроскопического уровня, наглядно демонстрирующие процессы, происходящие при деформировании и разрушении образцов, деталей и узлов [11-13], а также специализированные конечно-разностные модели, в основном теплофизических и мультифизических процессов [14-16], их основным недостатком остаётся трудоёмкость учёта реальной структуры материалов, границ разделов, фазовых переходов, проблемы невозможности динамического пересчёта решения при изменении формы.

Поэтому в ряде случаев представляется оправданным применение дискретных стохастических моделей [2,3,17,18], основанных либо на тех же фундаментальных закономерностях, либо на их дискретных аналогах с учетом распределений. При этом структура материала [19,20] естественным образом входит в основу расчета. В основном такие модели применяются на мезо- и микроскопическом масштабе [21], в вершинах магистральных и вторичных микротрещин, на уровне микропор и дислокаций.

Для испытаний образцов из поврежденного металла, бетона с органическим наполнителем, твердого дерева, кирпича (реголита), применялось стандартное механическое оборудование с использованием видеозаписи. Оценка структурных составляющих производилась металлофизическими методами, анализом морфологии излома, в частности, с помощью оптического микроскопа «Неофот», электронных растрового “Hitachi TM-3030” и мультимикроскопа СММ-2000. Такие материалы, как бетон и дерево, могут применяться в широком климатическом диапазоне, включая регионы Арктики, а типа реголита – при строительстве лунных баз.

В отличие от вязких материалов, таких как металлы и полимеры, в хрупких композитах на основе бетона или в каменной породе рост трещин подчиняется другим закономерностям. Например, рядом авторов построены модели разрушения горных пород и хрупких материалов можно воспользоваться динамической моделью накопления микротрещин, включающей условие необратимости разрушения Бейли и критерием концентрационного разрушения образования трещин, основанном на теории перколяции [25]:

$$N'(t) = N^*/\tau, \int_0^{\pi} N' dt = N^*, \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{1}{l^3 \sqrt{N}} = e, \dots \dots \dots (2)$$

где N^* - средняя концентрация микротрещин, накопленная в образце при его разрушении, которая может описывать накопление структурных повреждений, действие напряжения и зависимость температуры от

времени, m^{-3} ; l - средний линейный размер микротрещины, м; $e = 2,718$ - среднее расстояние между трещинами в образце единичного объема, средний размер которого составляет l (согласно перколяционной теории).

На рис.3 показаны результаты компьютерной визуализации роста трещины по модифицированной согласно кинетического подхода (1)-(2) стохастической модели разрушения с максимальным содержанием органической фибры. Скорость трещины, полученная для различных концентраций фибры, увеличивалась при росте содержания волокна, что соответствует экспериментальным данным (Табл.1) [8,25].

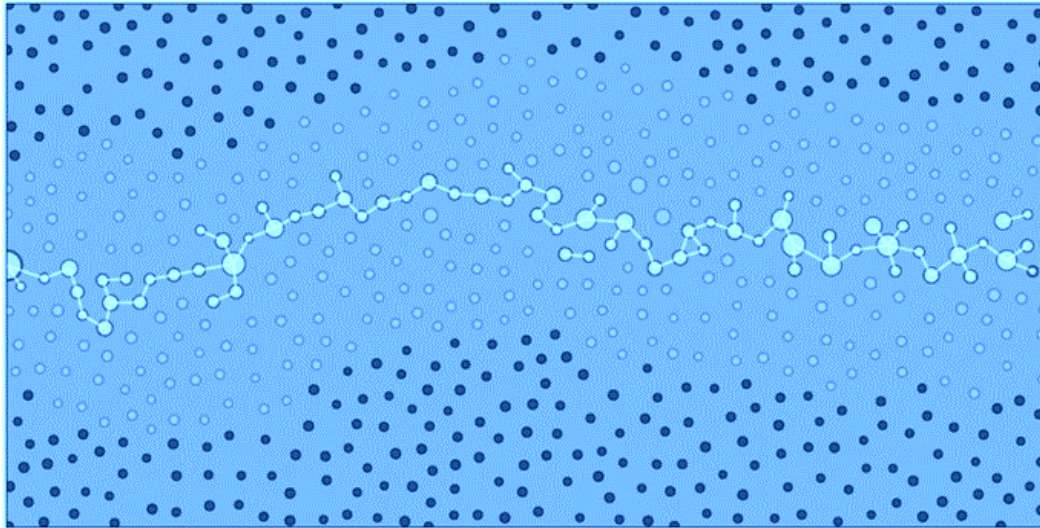


Рис.3. Двумерная визуализация роста мезоскопической трещины в пористом бетоне с максимальным содержанием органической фибры 1.5%.

Таблица 1. Скорость трещины согласно стохастической модели, м/с

Образец	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
$V, m/s$	12.0	17.6	24.8	30.5	33.7	42.4	46

Для моделирования дезинтеграции лунного грунта (реголита) ультразвуковым ударником использовалась модель визуализации роста трещин, используемая в основном для задач растрескивания вязко-хрупких гетерогенных сред. Для выявления закономерностей разрушения хрупких пород необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования, но в ряде случаев модель может быть применена и для разрушения скальных пород и грунтов с трещинами или порами, как предельного состояния гетерогенных материалов с очень низкой вязкостью (рис.4) [26]. При моделировании разрушения таких материалов было выявлено резкое падение скорости роста трещины при снижении уровня напряжений (КИН) ниже критического (табл.2). Для данного типа породы ниже определенной интенсивности напряжений роста трещины не происходит (или происходит очень медленно, как на Рис.4б), а стабильный рост наблюдается только в определенном диапазоне значений,

превышение которого приводит к полному хрупкому разрушению структуры трещин.

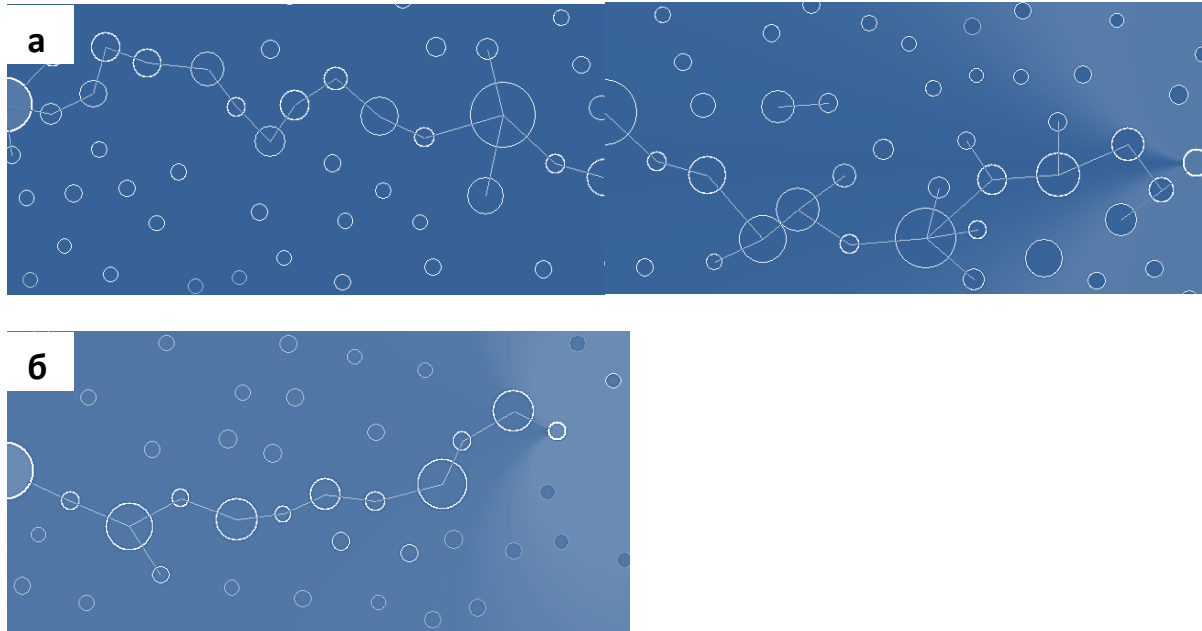


Рис.4. Результаты визуализации роста трещины в реголите при K_I , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{-0,5}$: а) 7.5, слева - на начальном этапе, справа - при разрушении; б) 4.0.

Таблица 2. Расчетная скорость роста трещины в реголите согласно стохастической модели

$K_I, \text{МПа}\cdot\text{м}^{-0,5}$	7,93	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
$v_{cr}, \text{м/с}$	0,42	0,29	0,24	0,12	0,076	0,04	0,011	0,002	<0,0001

Выводы и рекомендации

Надежность и ресурс сложных технических систем, процессы накопления в них повреждений и разрушение элементов конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях окружающей среды, рассмотрены на основе многоуровневого системно-структурного подхода. В отличие от многомасштабного моделирования, многоуровневый метод позволяет абстрагироваться от пространственного масштаба и оперировать с множествами, включая разновременные и мультифизические модели, и не только строить единые аналитические соотношения, но и обеспечивать

сшивки различных уровней численными методами. Многоуровневое моделирование применено для физического и численного моделирования кинетики разрушения перспективных для экстремальных условий эксплуатации материалов, например, модифицированного органического фиброй бетона, устойчивого к сейсмическим воздействиям, и для плотных грунтов в условиях отсутствия влаги, например, лунного реголита. Удовлетворительное согласие с экспериментальными данными позволяет рекомендовать построение моделей на основе многоуровневого системно-структурного подхода для сложных технических систем, конструкций, опорных сооружений, эксплуатирующихся в экстремальных климатических условиях.

Список литературы

1. Hughes, T. J. R. Multiscale phenomena: Green's functions, the Dirichlet-to-Neumann formulation, subgrid scale models, bubbles and the origins of stabilized methods // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 1995, 127, 387-401.
2. Лепов В.В., Архангельская Е.А., Иванова А.А., Лепова К.Я. Многоуровневое иерархическое эволюционное моделирование процессов разрушения материалов // *Вычислительные технологии.* 2008. Т. 13. № 3. С. 315.
3. Lepov V. Multiscale modelling of damage and fracture processes in nanomaterials // *Journal of Physics: Conference Series.* 2011. Т. 291. № 1. С. 012031.
4. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Деформируемое твердое тело как нелинейная иерархически организованная система // *Физическая мезомеханика,* 2011. - 3(14). - С.7-26.
5. Weinan, E., Engquist, B. & Huang, Z. Y. Heterogeneous multiscale method: a general methodology for multiscale modeling // *Phys. Rev. B* 2003, 67, 092101.
6. D Wang, L. et al, The fracture mechanism of softwood via hierarchical modelling analysis. *J Wood Sci* 65, 58 (2019). doi.org/10.1186/s10086-019-1837-x
7. Fish, J., Wagner, G.J. & Keten, S. Mesoscopic and multiscale modelling in materials. *Nat. Mater.* 20, 774-786 (2021). URL: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00913-0>
8. Лепов В.В., Бисонг С.М., Голых Р.Н. Многоуровневый подход к моделированию процессов разрушения материалов с субмикроструктурой, применимых в условиях Арктики и Субарктики // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики,* 2023. - 28(1). – С.156-171.
9. Lepov V. V., Arkhanel'skaja Ekaterina, Achikasova Valentina. Kinetics of brittle fracture in metals under the influence of hydrogen // *Procedia*

- Structural Integrity, 2019. - 20. - P.24-29.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.12.110>
10. Ачикасова В.С., Лепов В.В. Низкотемпературный вязкохрупкий переход и внутреннее трение // Природные ресурсы Арктики и Субарктики, 2015, С.1-15.
 11. Морозов Е.М. ANSYS в руках инженера. Механика разрушения. М.: Ленанд, 2014. 456 с.
 12. Lee, Ryan. ABAQUS for Engineers: A Practical Tutorial Book. Independently Published, 2018. 241 p.
 13. Logg, Anders, and Mardal, Kent-Andre. Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method. The FEniCS Book. Springer, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-23099-8
 14. Пермяков П. П., Аммосов А. П. Математическое моделирование техногенного загрязнения в криолитозоне. Новосибирск: Наука, 2003. 224 с.
 15. Курушин А.А. Решение мультифизических СВЧ задач с помощью САПР COMSOL. М.: One-Book, 2016. 376 с.
 16. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.Х., Никоненко В.В. Математическое моделирование физико-химических процессов в среде COMSOL Multiphysics 5.2. С.-П.: Лань, 2017. 288 с.
 17. Broberg V.K. Crack and Fracture. London: Academic Press, 1999. 752 p.
 18. Лепов В.В., Ачикасова В.С., Иванова А.А., Лепова К.Я. Структурный подход к многомасштабному моделированию эволюционных процессов в материалах с внутренней микроструктурой // Наука и образование, 2015. № 4 (80). С. 82-87.
 19. Лепов В.В., Иванов А.М., Логинов Б.А., Беспалов В.А., Ачикасова В.С., и др. Механизм разрушения наноструктурированной стали при низких температурах // Российские нанотехнологии, 2008. Т. 3. № 11-12. С.149-157.
 20. Лепов В.В. Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020;86(6):36-39.
 21. Lepov V.V., Petrov N.A., Prokhorov D.V., Pavlov N.V., Zakharov V.E. Concept of Integrity, Reliability and Safety of Energy and Transport Systems for Cold Climate Regions // E3S Web Conf. 2020;209:05009.
 22. Lou, C., Xu, J., Wang, T. et al. Microstructure and pore structure of polymer-cement composite joint sealants. Sci Rep 11, 1427 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81088-9>
 23. Bisong M.S., Lepov V.V., Landrine T. Physico-mechanical characteristics and multiscale stochastic modeling of cement mortar reinforced with oil palm mesocarp fibers // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. - 2022. - Vol.88(5). - P. 62-70.

24. Нижина Т.А., Балюков А.С. Экспериментально-статистические модели свойств модифицированных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов // Magazine of Civil Engineering. 2016. - 2. - P.13-25. DOI: 10.5862/MCE.62.2
25. Bisong M.S., Lepov V.V., Landrine T. Physico-mechanical characteristics and multiscale stochastic modeling of cement mortar reinforced with oil palm mesocarp fibers // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. - 2022. – 88(5). – P.62-70.
26. Лепов В. В., Бисонг С. М., Голых Р. Н. Многоуровневый подход к моделированию процессов разрушения материалов с субмикроструктурой, применимых в условиях Арктики и Субарктики. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2023;28(1):156-171.

УДК 541.64: 678.8

КЛИМАТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ И СИЛОКСАНОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

Е.О. Валевин¹, к.т.н.; В.О. Старцев¹, д.т.н.;
М.Р. Павлов¹, к.т.н.; А.А. Скирта¹

CLIMATIC RESISTANCE OF POLYSULFIDE AND SILOXANE SEALANTS

E.O. Valevin, O.V. Startsev, M.R. Pavlov, A.A. Skirta

valevineo@viam.ru

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

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

Аннотация

Представлены экспериментальные результаты длительных натуральных климатических испытаний авиационных полисульфидных и полисилоксановых герметизирующих материалов марок ВИТЭФ-1Б, ВГМ-Л, ВИКСИНТ У-20-99 и ВГФ-2М. Испытания проведены в открытых условиях влажного тропического климата г. Ваньнин (о. Хайнань, КНР) и умеренно тёплом климате Геленджика. Для анализа причин снижения эластичности и прочности использованы результаты аналогичных испытаний в условиях Москвы, Флориды, Аризоны, Вьетнама.

Ключевые слова:

герметики, прочность, эластичность, твердость, вулканизация, деструкция, климатическое старение, солнечная радиация

Abstract

Experimental results of long-term full-scale climatic tests of aviation polysulfide and polysiloxane sealing materials of VITEF-1B, VGM-L, VIKSINT U-20-99 and VGF-2M grades are presented. The tests were carried out in open conditions in the humid tropical climate of Wanning (Hainan Island, China) and in the moderately warm climate of Gelendzhik. To analyze the reasons for the decrease in elasticity and strength, the results of similar tests in

the conditions of Moscow, Florida, Arizona, and the Vietnamese tropics were used.

Keywords:

sealers, strength, elasticity, hardness, vulcanization, degradation, climatic aging, solar radiation

Введение

Герметизирующие материалы играют важную роль для ряда конструктивных элементов авиационной, машиностроительной и другой техники, обеспечивающей непроницаемость соединений отдельных узлов или всей конструкции, работающей в различных средах и при разных температурах [1]. Сравнение результатов изменений свойств материалов в процессе климатических испытаний, полученных с разных станций, дает возможность оценить особенности поведения того или иного материала в зависимости от климатических условий эксплуатации материалов в изделиях.

Современные авиационные герметики предназначены для эксплуатации авиационной техники в любых климатических условиях [2]. Необходима экспериментальная проверка стойкости наиболее востребованных марок герметизирующих материалов не только к низким и высоким температурам, топливам, агрессивным жидкостям [3–5], но и к влажности, солнечной радиации, атмосферным аэрозолям и осадкам [6, 7]. Поэтому при разработке материалов проявляется повышенное внимание к определению их климатической стойкости. Например, для полидиметилсилоксановых герметиков серии ВИКСИНТ изучено 10-летнее воздействие влажных субтропиков при экспонировании образцов на открытых атмосферных стендах и в неотапливаемом складе [8]. Показано, что прочность и эластичность этих материалов при длительном воздействии внешних факторов ухудшаются. Однако при удачном подборе их рецептуры и состава можно добиться стабильности механических показателей.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования в работе были выбраны герметики марок ВИТЭФ-1Б, ВГМ-Л, ВИКСИНТ У-20-99 и ВГФ-2М.

Полисульфидный герметик ВИТЭФ-1Б по данным [9] представляет собой грибостойкий материал, слабо набухающий в воде и авиационном топливе, способный обеспечивать поверхностную и внутришовную герметизацию заклепочных, сварных и болтовых соединений в интервале температур от –60 до 130 °С в воздушной среде и в керосине.

Полисульфидный ленточный герметик ВГМ-Л применяется для внутришовой герметизации клепаных и болтовых соединений,

работающих в среде воздуха, авиационного топлива, минерального масла в интервале температур от -60 до 120 °С [7, 10].

Силоксановый герметик ВИКСИНТ У-20-99 представляет собой герметик работающий во всеклиматических условиях в интервале температур от -60 до 300 °С [6]. Этот материал предназначен для герметизации и защиты элементов электроники, резьбовых и телескопических соединений, эксплуатирующихся при температурах до 250 °С; а также в качестве ремонтного материала для элементов изделий, защищенных кремнийорганическими герметиками типа ВИКСИНТ, Эластосил и ВГО [5].

Фторсилоксановый герметик ВГФ-2М, в отличие от аналога ВГФ-2, содержит антисептическую добавку, благодаря чему имеет повышенную стойкость к микроорганизмам в воздухе, топливах и маслах в интервале температур от -60 до 250 °С [10]. Герметик не вызывает коррозии алюминиевых, магниевых сплавов и нержавеющей сталей [10].

Образцы перечисленных материалов выдерживали 1 и 3 года на открытых стендах в приморской атмосфере умеренно тёплого климата Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (ГЦКИ ВИАМ)) и в аналогичных условиях тропического климата. Для этого использована климатическая станция в г. Ваньнин на острове Хайнань на берегу Южно-Китайского моря. Климатические условия Геленджика [11] и г. Ваньнин [12] представлены в табл. 1.

Таблица 1

Климатические показатели Геленджика [11] и климатической станции г. Ваньнин [12]

Наименование климатического показателя	Значение показателей	
	Геленджик*	Ваньнин**
Среднегодовая температура воздуха, °С	14,8	24,2
Среднегодовая относительная влажность воздуха, %	73	86
Годовое суммарное количество осадков W , мм	665	1 515
Годовое число дней с осадками D , сут	108	124
Годовое суммарное количество солнечного сияния S , ч	2 375	2 026
Годовая величина суммарной солнечной радиации Q , МДж/м ²	4 960	4 826

* г. Геленджик: 45 град. северной широты и 38 град. восточной долготы;
** г. Ваньнин: 19 град. северной широты и 110 град восточной долготы.

В исходном состоянии и после 1 и 3 лет натурной экспозиции в перечисленных материалах измеряли условную прочность при растяжении σ_t , относительное удлинение при разрыве ϵ_t по ГОСТ 21751 и твердость по Шору А H по ГОСТ 263. Для этого использовали по 5 параллельных образцов и определяли среднее значение показателей, коэффициенты вариации которых не превышали 12 %.

Результаты испытаний

В табл. 2 представлены сведения о коэффициенте сохранения условной прочности при растяжении $k_{\sigma t} = \sigma_t / \sigma_{t0}$ исследованных герметиков после экспозиции в г. Геленджике и г. Ваньнин в течение 1 и 3 лет. Здесь σ_t – условная прочность при растяжении, измеренная после старения, σ_{t0} – условная прочность при растяжении в исходном состоянии.

Таблица 2

Коэффициенты сохранения условной прочности при растяжении авиационных герметиков после экспозиции в 8 климатических регионах.

Место экспозиции	Время старения, мес	Коэффициент сохранения условной прочности при растяжении $k_{\sigma t} = \sigma_t / \sigma_{t0}^*$			
		ВИТЭФ-1Б	ВГМ-Л	ВИКСИНТ У-20-99	ВГФ-2М
Геленджик	12	1,08	1,19	0,94	0,72
	36	1,2	1,03	1,18	0,82
Ваньнин (Хайнань)	12	1,0	0,94	1,10	0,88
	36	1,35	0,94	1,35	1,24
Москва	36	1,05	0,83	1,14	0,79
Флорида	12	0,96	1,11	1,19	0,80
	36	0,90	1,17	0,82	1,04
Аризона	36	1,05	1,06	0,89	0,68
Дам Бай (Нячанг)	12	1,2	1,40	1,21	0,79
	20	1,0	1,37	1,25	0,96
Кон Зо (Хошимин)	12	1,25	1,4	1,25	0,64
	20	1,15	1,26	1,18	1,0
Хоа Лак (Ханой)	12	1,15	1,37	1,11	1,11
	20	1,15	1,26	1,36	0,86

* Условная прочность при растяжении в исходном состоянии, МПа:
2,5 (ВИТЭФ-1Б); 3,2 (ВГМ-Л), 3,3 (ВИКСИНТ У-20-99), 2,6 (ВГФ-2М)

После экспозиции герметиков на открытых стендах в 8 климатических зонах коэффициент $k_{\sigma t}$ герметика ВИТЭФ-1Б увеличился на 5–35 %, и только в климатических условиях Флориды и Аризоны уменьшился на 5–10%. В другом полисульфидном герметике ВГМ-Л также

произошло возрастание $k_{от}$ до 40 %. Лишь после испытаний в Москве произошло уменьшение этого показателя на 17%, что может быть связано с особенностями климатического воздействия в зоне умеренно холодного климата.

Условная прочность при растяжении силиконового герметика ВИКСИНТ У-20-99 также проявила тенденцию к росту за исключением 36-месячного воздействия климата Флориды и Аризоны. Для фторсиликонового герметика ВГФ-2М отмечено преимущественное снижение $k_{от}$.

Для проверки гипотезы о том, что одним из наиболее воздействующих факторов на изменение свойств герметиков в открытых климатических условиях является солнечное излучение, были проанализированы значения относительного удлинения при разрыве ϵ_t и твердости по Шору А в зависимости от дозы солнечной радиации Q (табл. 3), средняя готовая величина которой для изученных мест экспонирования взята из работ [13, 14].

Таблица 3

Относительное удлинение при разрыве и твердость по Шору А авиационных герметиков в исходном состоянии и после экспозиции в 8 климатических регионах

Место экспозиции	Время старения, мес	Доза солнечной радиации, ГДж/м ²	Отн. удл., % / твердость по Шору А, усл.ед			
			ВИТЭФ-1Б	ВГМ-Л	ВИКСИНТ У-20-99	ВГФ-2М
Исходный	0	0	180/55	190/61	225/42	110/53
Москва	36	12,9	82/70	116/80	153/57	116/61
Геленджик	12	5,0	162/64	192/74	225/42	–
	12	5,0	83/74	195/66	203/63	82/60
	36	15,0	77/70	122/75	158/47	112/63
	36	15,0	108/67	110/62	157/58	200/45
Ваньнин (Хайнань)	12	5,7	153/64	123/76	200/52	–
	12	5,7	96/70	124/71	187/65	110/52
	36	17,1	139/63	156/72	100/62	137/54
Флорида	12	6,6	141/64	173/80	146/49	–
	36	19,7	56/68	98/65	95/73	130/55
Аризона	36	24,1	83/71	116/68	95/73	145/48
Дам Бай (Нячанг)	12	6,4	149/66	136/72	155/45	–
	12	6,4	76/72	138/72	155/60	60/75
	20	10,7	62/70	127/70	151/60	60/75
Кон Зо (Хошимин)	12	6,2	82/73	141/74	154/57	60/76
	20	10,3	69/69	116/71	147/60	60/72
Хоа Лак (Ханой)	12	4,6	65/75	130/70	190/61	102/76
	20	7,7	67/72	139/71	157/61	85/62

Увеличение дозы солнечной радиации, воздействующей на полисульфидные герметики ВИТЭФ 1Б (рис. 1) и ВГМ Л (рис. 2) снижает их эластичность и повышает твердость. Уменьшение относительного

удлинения при разрыве составляет 30–60 % при увеличении твердости на 20–35 %.

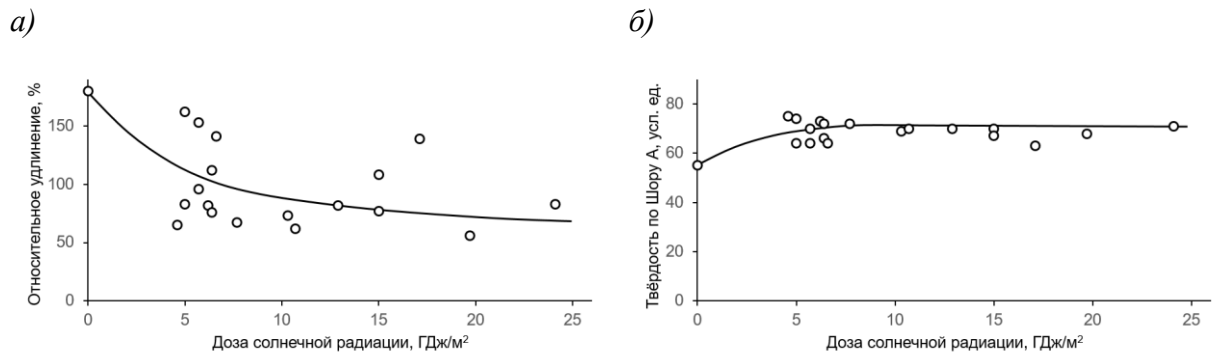


Рис. 1 – Изменение относительного удлинения при разрыве (а) и твёрдости по Шору А (б) герметика ВИТЭФ-1Б от дозы суммарной солнечной радиации при экспонировании в 8 климатических зонах

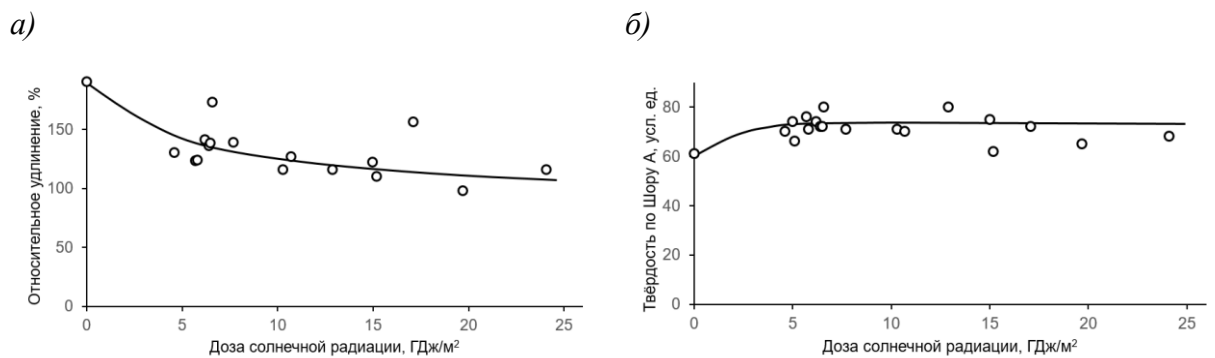


Рис. 2 – Изменение относительного удлинения при разрыве (а) и твёрдости по Шору А (б) герметика ВГМ-Л от дозы суммарной солнечной радиации при экспонировании в 8 климатических зонах

Монотонное снижение относительного удлинения при разрыве ϵ_r и возрастание твердости H с увеличением дозы солнечной радиации наблюдается также для полисилоксанового герметика ВИКСИНТ У-20-99 (рис. 3).

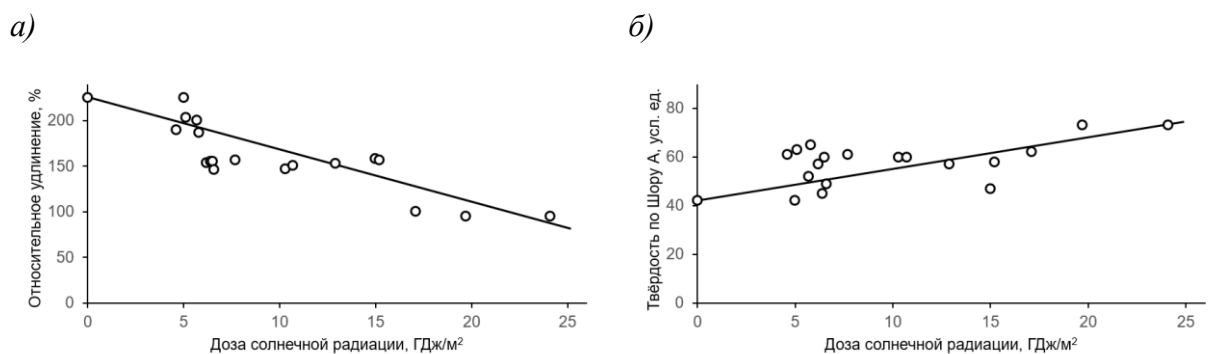


Рис. 3 – Изменение относительного удлинения при разрыве (а) и твёрдости по Шору А (б) герметика ВИКСИНТ У-20-99 от дозы суммарной солнечной радиации при экспонировании в 8 климатических зонах

Для фторсилоксанового герметика ВГФ 2М (рис. 4) на начальной стадии климатических испытаний преобладают процессы дополнительной сшивки, вызывающие закономерное снижение ϵ_t и возрастание твердости. Однако при $Q > 5 \text{ ГДж/м}^2$, вне зависимости от температуры и влажности воздушной среды различных климатических зон, эластичность материала восстанавливается. Возможной причиной является разрушение поперечных связей сетчатого полимера под действием солнечной радиации.

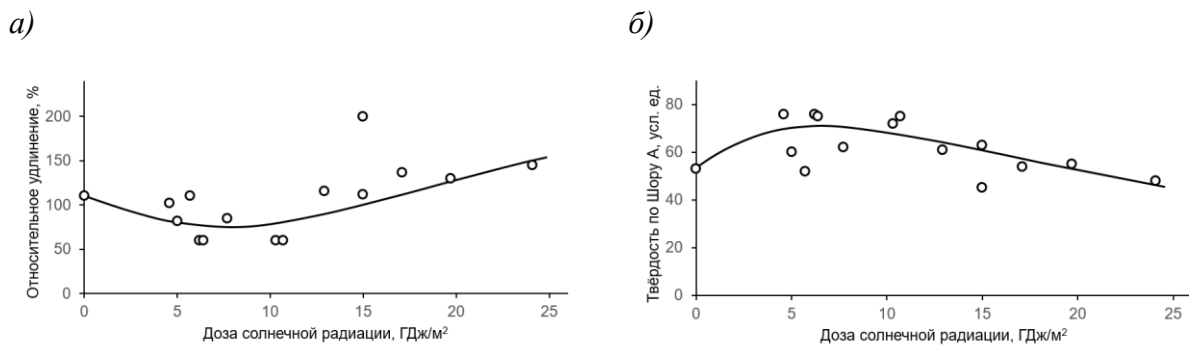


Рис. 4 – Изменение относительного удлинения при разрыве (а) и твёрдости по Шору А (б) герметика ВГФ-2М от дозы суммарной солнечной радиации при экспонировании в 8 климатических зонах

Как показывают рис. 1–4, солнечная радиация способствует превращениям, типичным для полисульфидных и силоксановых герметиков, аналогично результатам работ [15–23]. Ультрафиолетовая компонента солнечной радиации активизирует процессы сшивки и деструкции сетчатых полимеров. При этом уменьшение эластичности эластомеров коррелирует с увеличением их твердости, что показано на примере ВИТЭФ-1Б и ВИКСИНТ У-20-99 на рис. 5.

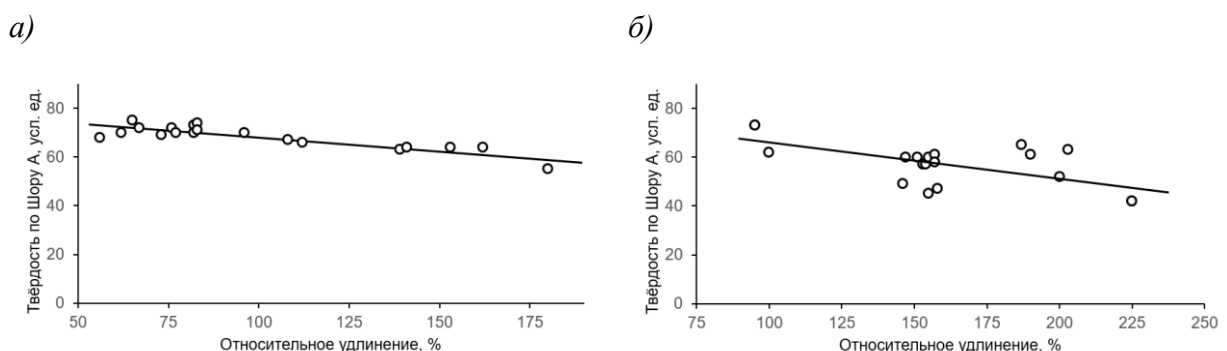


Рис. 5 – Корреляция между относительным удлинением при разрыве и твёрдостью по Шору А герметиков ВИТЭФ-1Б (а) и ВИКСИНТ У-20-99 (б), изменяющихся при экспонировании в 8 климатических зонах в течение 1–3 лет

Выводы

В условиях различных климатических зон солнечная радиация является основной причиной физико-химических превращений в полисульфидных и полисилоксановых герметиках, вызывающих изменение их прочности и эластичности. Для получения более подробных сведений об изменении степени поперечного сшивания целесообразны дополнительные климатические испытания и измерения температуры стеклования и модулей упругости в высокоэластическом состоянии методами динамического механического анализа, информативность которых обоснована в работах [3, 24]. Проведенные испытания показывают, что повышение климатической стойкости этих материалов достигается вариациями состава и использованием наполнителей и стабилизирующих добавок.

Необходимо отметить, что полученные результаты показывают сохраняемость свойств герметизирующих материалов при воздействии внешних климатических факторов, но не дают полной информации о поведении материалов в изделии при дополнительном воздействии эксплуатационных факторов (повышенных рабочих температур, агрессивных сред, вибрации и т. п.).

Особенности климатического старения авиационных герметиков, рассмотренные в настоящей работе, могут быть учтены при разработке рецептуры и технологии изготовления новых герметизирующих [25], эластомерно-тканевых материалов [26], разнообразных защитных оболочек [27] для обоснования надежной эксплуатации в самых разнообразных климатических условиях.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Литература

1. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 309–314.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Старцев О.В., Барановская Н.Б., Соловей В.В., Шашина Т.И., Савенкова А.В. Исследование морозостойкости авиационных герметиков // Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы, 1987. С. 39–46.

4. Никитина А.А., Соловей В.В. Топливостойкие герметики // *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков*. М.: ВИАМ, 1994. С. 374–378.

5. Савенкова А.А., Тихонова И.В., Требукова Е.А. Тепломорозостойкие герметики // *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков*. М.: ВИАМ, 1994. С. 432–439.

6. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45.

7. Краснов Л.Л., Елисеев О.А., Кирина З.В., Венедиктова М.А., Роговицкий В.А. Исследование и модификация термостойкого герметизирующего состава и разработка технологии изготовления ленточного герметика на его основе // *Труды ВИАМ*. 2017. № 4. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-8-8.

8. Савенкова А.В., Барановская Н.Б., Меркулова В.М. Влияние факторов климатического старения на свойства кремнийорганических герметиков // *Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы*. 1987. С. 46–49.

9. Смирнов Д.Н., Зайкев Е.И., Елисеев О.А. Маслобензостойкий герметик со специальными свойствами на основе полисульфидного олигомера // *Труды ВИАМ*. 2014. № 11. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-7-7.

10. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 309–314.

11. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

12. Zhang X., Liu M., Lu F., Liu M., Sun Z., Tang Z. Atmospheric Corrosion of 7B04 Aluminum Alloy in Marine Environments // *Corrosion Science and Technology*. 2018. Vol. 17, No 1. P. 6–11.

13. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях тропического климата Северной Америки // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2018. № 3–4. С. 61–70.

14. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9. Ст. 08. URL: [http://www.viam-](http://www.viam-works.ru)

works.ru (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.

15. Савенкова А.В., Барановская Н.Б., Меркулова В.М. Влияние факторов климатического старения на свойства кремнийорганических герметиков // Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. 1987. С. 46–49.

16. Wang Y., Meng J. Effect of thermo-oxidative ageing on aviation polysulfide sealants // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 152–154. P. 28–33.

17. Xie J., Zhou Y., Zhao Y., Mo R. Review of aging and corrosion of aircraft integral fuel tank sealing materials // International Journal of Materials Science and Applications. 2022. Vol. 11, No 5. P. 102–108.

18. Chang H., Wan Z., Chen X., Wan J., Luo L., Zhang H., Shu S., Tu Z. Temperature and humidity effect on aging of silicone rubbers as sealing materials for proton exchange membrane fuel cell applications // Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 104. P. 472–478.

19. De Lollis N.J., Montoya O. Outdoor aging of adhesive sealants. US, Sandia Labs., Albuquerque, N. Mex, 1971. 131 p.

20. Lerchenthal H., Rosenthal I. Changes in some characteristics of polysulphide-based joint sealants in accelerated aging tests // Matériaux et Constructions. 1972. Vol. 5, No 5. P. 323–330.

21. Oldfield D., Symes T. Long term natural ageing of silicone elastomers // Polymer Testing. 1996. Vol. 15, No 2. P. 115–128.

22. Vaccari J.A. Silicone rubbers resist heat, cold, weathering, chemicals // Materials Engineering. 1973. Vol. 4. P. 40–48.

23. Sam Williams R., Lacher S., Halpin C., White C. Evaluating cyclic fatigue of sealants during outdoor testing // In book «Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives» / Ed. by J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin, R.A. Dickie. NY. Springer. 2009. P. 129–151.

24. Startsev O. V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // Mechanics of Composite Materials. 2020. Vol. 56, No 2. P. 227–240.

25. Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления // Труды ВИАМ. 2023. № 7. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.

26. Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.

27. Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Донских И.Н., Морозова В.С. Влияние эксплуатационных факторов на свойства тканепленочного материала для воздухопроводов низкого давления системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // Труды ВИАМ. 2023. № 4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-118-127.

УДК 582.284.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОМИЦЕТОВ-КОНТАМИНАТОВ УМЕРЕННОГО И УМЕРЕННО ТЁПЛОГО КЛИМАТА НА СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Кривушина¹, к.б.н.; В.О. Старцев¹, д.т.н., А.М. Коган¹

THE STUDY OF THE INFLUENCE OF MICROMYCETES-CONTAMINATES OF MODERATE AND MODERATELY WARM CLIMATES ON THE PROPERTIES OF PAINT COATINGS

А.А. Krivushina¹, V.O. Startsev¹, A.M. Kogan¹
admin@viam.ru

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

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

Аннотация

Проведены испытания четырёх типов образцов лакокрасочных покрытий на грибостойкость по 3 методу ГОСТ 9.049 с применением 11-ти штаммов микромицетов, выделенных с материалов в г. Москва и г. Геленджик. Отмечено изменение декоративных свойств эмалей после 3 месяцев активного роста микромицетов на поверхности образцов, изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, не отмечено. Показано, что изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом выше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Наибольшее воздействие на изменение цвета лакокрасочных покрытий отмечено для штаммов *Acremonium sp. viam193*, *Aspergillus niger viam195* и *Penicillium citrinum viam142*; наибольшее воздействие на изменение блеска - *Acremonium sp. viam193*, *Arthrimum phaeospermum viam139*, *Penicillium rugulosum viam144*, *Aspergillus niger viam195*.

Ключевые слова:

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

Abstract

Four types of paint coating samples were tested for fungal resistance according to method 3 of GOST 9.049 using 11 strains of micromycetes isolated from materials in Moscow and Gelendzhik. A change in the decorative properties of the enamels was noted after 3 months of active growth of micromycetes on the surface of the samples; no changes in the protective properties, including corrosion damage, were noted. It has been shown that the color change of coatings VE-69 and EP-140 with red pigment is higher than for coatings of similar enamels with gray pigment. The greatest effect on changes in the color of paintwork coatings was noted for strains of *Acremonium* sp. viam193, *Aspergillus niger* viam195 and *Penicillium citrinum* viam142; greatest effect on gloss change - *Acremonium* sp. viam193, *Arthrinium phaeospermum* viam139, *Penicillium rugulosum* viam144, *Aspergillus niger* viam195.

Keywords:

biodeterioration, fungal resistance, paint and varnish coatings, microbiological resistance, microorganisms, mold fungi, polymer materials.

Введение

Биоповреждения полимерных материалов, в том числе лакокрасочных покрытий, наносят большой ущерб их внешнему виду и свойствам. Данный тип биоповреждений встречается довольно часто, особенно микробиологические повреждения лакокрасочных покрытий, т.е. повреждения, вызванные ростом и развитием различных микроорганизмов, в частности, микроскопических грибов и бактерий. Характерные признаки микробиологических повреждений лакокрасочных покрытий – 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].

Микробиологические повреждения 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 влияния активного роста микроорганизмов, выделенных в условиях двух разных климатических зон, на лакокрасочные покрытия в лабораторных условиях.

Материалы и методы

Для испытаний образцов лакокрасочных покрытий использовали культуры микромицетов, выделенные на предыдущем этапе нашей работы, с образцов материалов после экспозиции на площадках МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик).

Лакокрасочные покрытия испытывали по третьему методу ГОСТ 9.049, образцы инокулировали водной суспензией спор микромицетов с добавлением водорастворимых минеральных солей и сахарозы. При этом 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, как и в первом этапе работы, 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. Инокулированные образцы покрытий помещали в специальные камеры, которые поддерживают заданную температуру и влажность. В камерах образцы проходили экспозицию в течение заданного времени при температуре 29 ± 2 °С 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 3 месяца.

Оценка свойств ЛКП проводилась в соответствии со стандартными методиками, принятыми в лакокрасочной промышленности [20]: метод определения блеска покрытий (ГОСТ 31975–2013); метод определения цветового различия (ГОСТ Р 52490–2005).

Результаты и обсуждение

На предыдущем этапе работы исследовали воздействие микроорганизмов на образцы лакокрасочных покрытий ЭП-140 и ВЭ-69 по методу 2 ГОСТ 9.049 в течение 45 суток (1,5 месяца). Для испытаний были применены 5 штаммов микромицетов, выделенных с материалов в условиях МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и 6 штаммов микромицетов, выделенных с материалов в условиях ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик), список приведён в табл. 1.

Таблица 1

Штаммы микромицетов, используемые в исследовании.

№	№ штамма	Вид гриба	Место выделения
1	viam193	<i>Acremonium sp.</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
2	viam138	<i>Alternaria alternata</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
3	viam139	<i>Arthriniium phaeospermum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
4	viam194	<i>Aspergillus flavus</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
5	viam195	<i>Aspergillus niger</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
6	viam197	<i>Aspergillus sp.</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
7	viam196	<i>Aspergillus terreus</i>	МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва)
8	viam141	<i>Epicoccum nigrum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
9	viam142	<i>Penicillium citrinum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
10	viam143	<i>Penicillium rubrum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)
11	viam144	<i>Penicillium rugulosum</i>	ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик)

На данном этапе работе время эксперимента было увеличено в два раза, в качестве методики был выбран способ с наиболее «жесткими» условиями воздействия на образцы, т. е. метод 3 ГОСТ 9.049. 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). В результате испытаний для всех образцов испытываемых марок покрытий отмечен балл грибостойкости – 5, поскольку на всех образцах наблюдали развитие грибов при котором мицелий и спороношения покрывали более 25–50 % всей поверхности образцов. Это свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов.

Исследования изменений цвета образцов лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов в течение 3 месяцев представлены на рисунках 1–4.

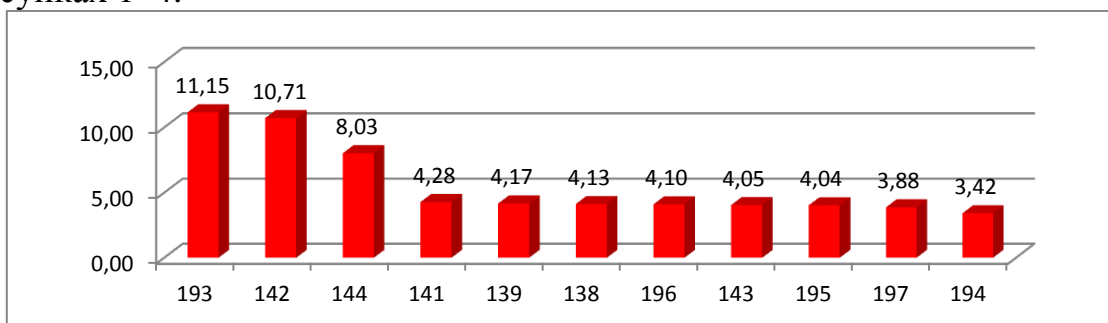


Рис. 1 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

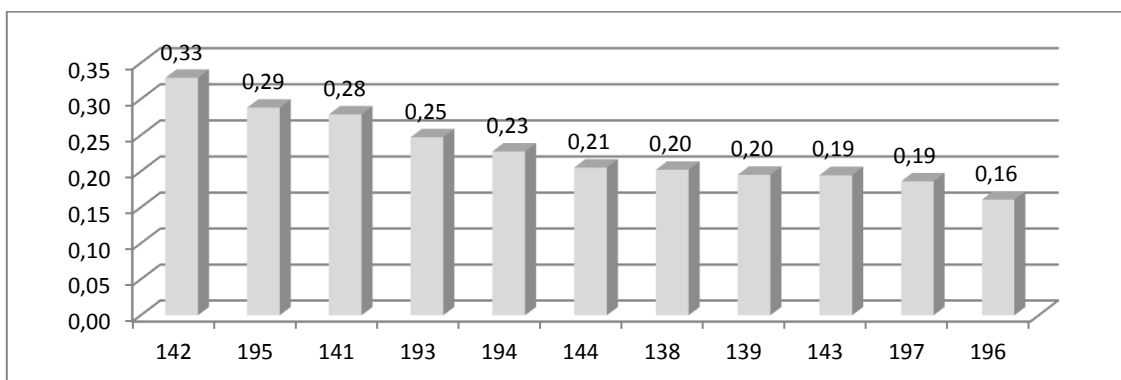


Рис. 2 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

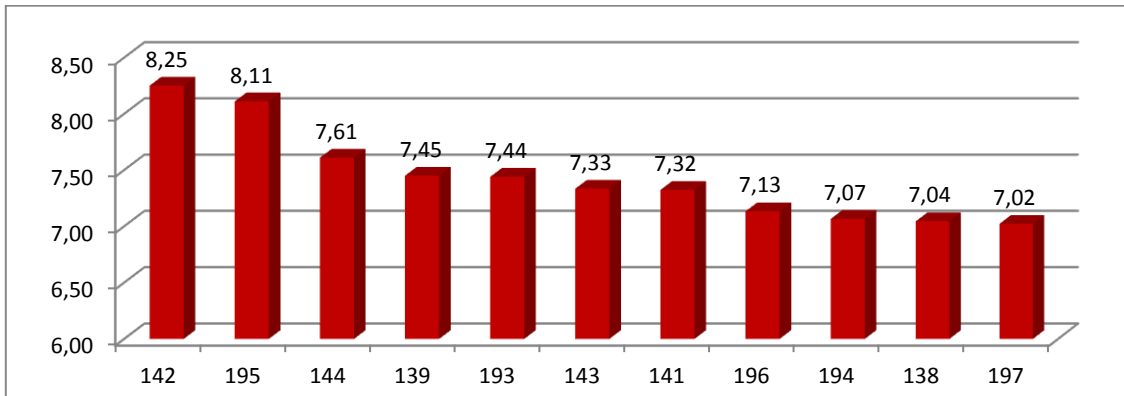


Рис. 3 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

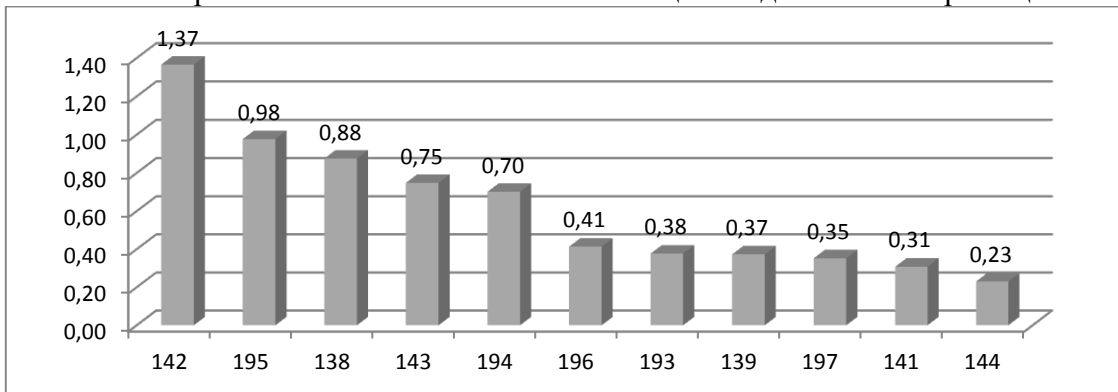


Рис. 4 – Цветовое различие ΔE (усл. ед.) лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

Исследования изменений блеска образцов лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов в течение 3 месяцев представлены на рисунках 5–8.

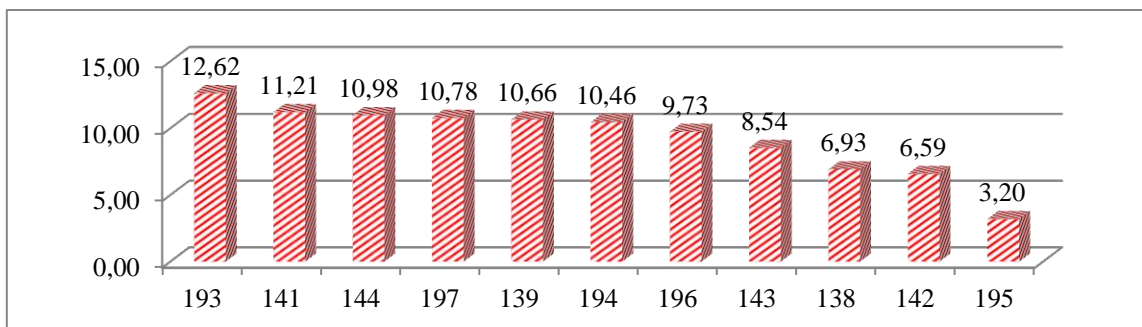


Рис. 5 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

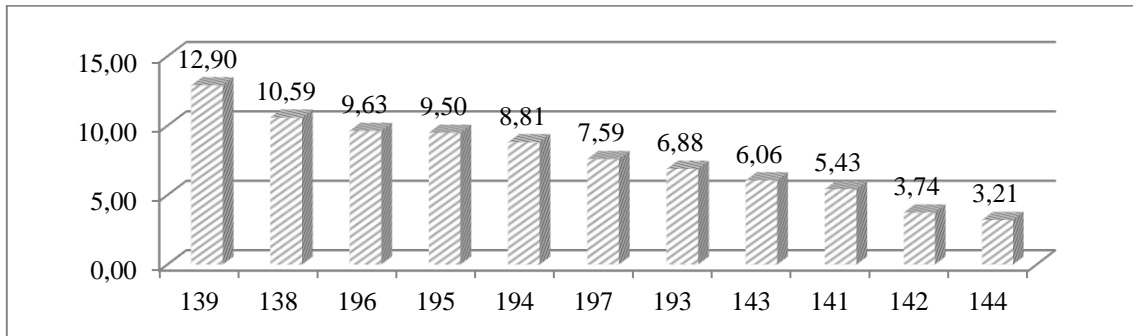


Рис. 6 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

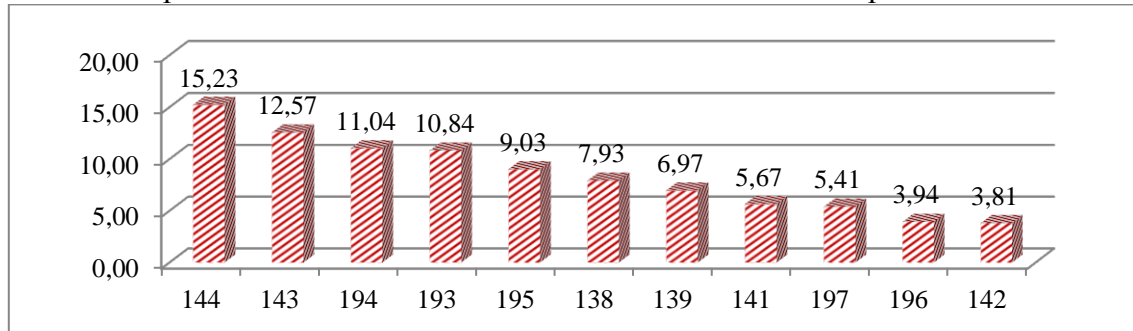


Рис. 7 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

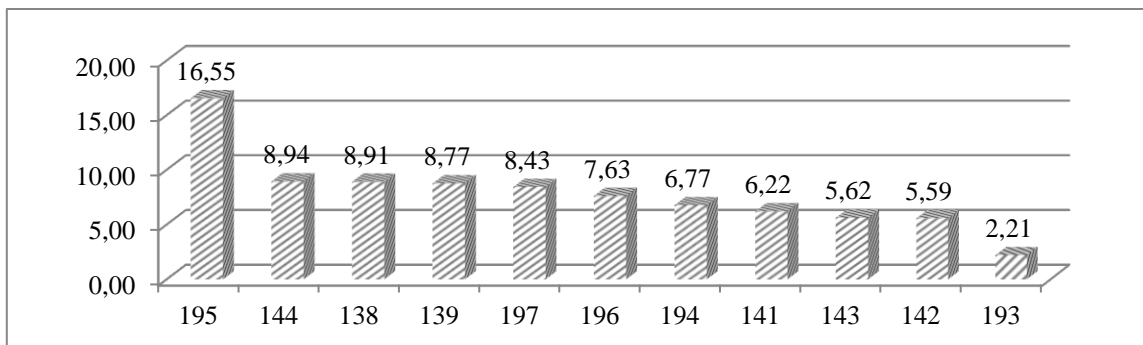


Рис. 8 – Изменение блеска лицевой стороны лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 3-х месяцев воздействия микромицетов

Как видно из диаграмм на рисунках 1-4, 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 ВЭ-69 красного цвета со средним значением 11,15 усл. ед., минимальное – у эмали ВЭ-69 серого цвета со средним значением 0,16 усл. ед.

Наибольшее изменение блеска принадлежит эмали ЭП-140 серого цвета со средним значением 16,55 и эмали ЭП-140 красного цвета со средним значением 15,23.

Наибольшие изменения цвета лакокрасочных покрытий отмечены после роста на поверхности образцов трёх штаммов: *Acremonium sp. viam193*, *Aspergillus niger viam195* и *Penicillium citrinum viam142*. Причем

микровицеты оказывают активное воздействие на изменение цвета эмалей как с серым, так и с красным пигментом. Наибольшему изменению блеска образцов способствовали штаммы *Acremonium sp. viam193*, *Arthrimum phaeospermum viam139*, *Penicillium rugulosum viam144*, *Aspergillus niger viam195*.

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 загрязненной алюминиевой подложке к воздействию грибов. Изменение декоративных свойств незначительное.

Исследования стойкости покрытий эмалей марки ВЭ-69 и ЭП-140, разработанной в НИЦ «Курчатовский институт» - 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. После длительных испытаний (3 месяца) по методу 3 ГОСТ 9.049, с применением 11 штаммов микровицетов, выделенных в г. Москва и г. Геленджик, отмечен активный рост микровицетов (5 баллов) на всех испытанных покрытиях, что свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов.

2. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 после 3 месяцев воздействия активного роста микровицетов не выявило каких-либо изменений на всех образцах.

3. Изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, после 3 месяцев воздействия активного роста микровицетов на образцах покрытий эмали ВЭ-69 и ЭП-140 не отмечено.

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 цветовое различие лицевой стороны наблюдается у эмали ВЭ-69 красного цвета со средним значением 11,15 усл. ед., минимальное – у эмали ВЭ-69 серого цвета со средним значением 0,16 усл. ед. Наибольшее изменение блеска принадлежит эмали ЭП-140 серого цвета со средним значением 16,55 и эмали ЭП-140 красного цвета со средним значением 15,23.

5. Среди микромицетов наибольшее воздействие на изменение цвета лакокрасочных покрытий отмечено для штаммов *Acremonium sp. viam193*, *Aspergillus niger viam195* и *Penicillium citrinum viam142*; наибольшее воздействие на изменение блеска - *Acremonium sp. viam193*, *Arthrinium phaeospermum viam139*, *Penicillium rugulosum viam144*, *Aspergillus niger viam195*.

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

Литература

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. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2016. № 4. С. 97–105.

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

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

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. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2014. № 12. С. 12.

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. URL: <http://www.viam-works.ru>. 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. 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 669.857'12'781:621.745.56

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СОДЕРЖАЩИХ РЗМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ РАСПЫЛЕНИЯ РАСПЛАВА ПОТОКОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА

В.В. Савин¹, д.ф.-м.н.; А.О. Марухин¹; И.А. Пастухов¹;
Э.К. Погосян¹; Л.А. Савина¹, к.т.н.; И.О. Стасюк¹, к.т.н.

CORROSION RESISTANCE OF FUNCTIONAL POWDER MATERIALS CONTAINING REM OBTAINED BY QUENCHING FROM A LIQUID STATE ACCORDING TO THE TECHNOLOGY OF SPRAYING THE MELT WITH AN INERT GAS STREAM

V.V. Savin¹, Doctor of Physical and Mathematical Sciences; A.O. Marukhin¹;
I.A. Pastukhov¹; E.K. Poghosyan¹; L.A. Savina¹, Candidate of Technical Sciences; I.O. Stasyuk¹, Candidate of Technical Sciences.

VVSavin@kantiana.ru, marukhin.artem.o@gmail.com, ipastukhov@outlook.com, edmondpoghosyan@yandex.ru, LSavina@kantiana.ru, stasyuk57@mail.ru

¹ ФГАОУВО «БФУ им. И. Канта», 236001, Россия, Калининград, А. Невского, 14

¹ Immanuel Kant Baltic Federal University, 14 A. Nevsky Street, Kaliningrad, 236001, Russia

Аннотация

Материалы с повышенным содержанием РЗМ (Fe – Nd – В; сплавы, содержащие интерметаллиды типа LaNi₅). Способ получения, функциональные свойства, коррозионная стойкость.

Ключевые слова:

закалка из жидкого состояния, порошковые материалы, постоянные магниты, абсорбенты водорода, электрохимические катализаторы

Abstract

Materials with a high content of REM (Fe – Nd – В; alloys containing intermetallides of the LaNi₅ type). Method of preparation, functional properties, corrosion resistance.

Keywords:

quenching from a liquid state, powder materials, permanent magnets, hydrogen absorbents, electrochemical catalysts

Введение и постановка проблемы

В настоящее время наиболее востребованными порошковыми материалами с повышенным содержанием РЗМ являются сплавы для постоянных магнитов и сплавы, содержащие интерметаллиды типа LaNi_5 , для электрохимических источников тока, топливных элементов, порошковых катализаторов и абсорбентов водорода.

К материалам, которые используются для производства высокоэнергетических постоянных магнитов, предъявляется ряд обязательных требований, включая: высокая остаточная индукция (B_r); большая коэрцитивная сила (H_c); достаточная температурная стабильность и необходимая коррозионная стойкость.

Наиболее перспективными магнитными материалами, отвечающими оптимальному требованию по соотношению «цена-свойства», последние несколько десятилетий неизменно остаются сплавы системы Fe–Nd–B и спеченные порошковые магниты на их основе [1, 2].

В тот же период не уменьшается практический интерес к сплавам системы Ni(Co)-La-Al, как перспективному материалу для безкадмиевых металлгидридных электрохимических аккумуляторов для изделий специального назначения (пожара- и взрывобезопасность, работоспособность в климатических условиях Арктики) [3–6].

Безусловно, проектирование новых изделий с такими функциональными материалами, должно ориентироваться на максимальные физико-химические свойства применяемого материала. Но это не противоречит другому утверждению: для достижения проектных характеристик готового изделия свойства материала должны быть не максимальными, а оптимальными. Причем, с учетом стоимости материала и изделия из него. В отношении применяемого метода ЗЖС, таковой является технология распыления струи расплава потоком инертного газа (ГЗ - газовое распыление, GA – Gas Atomization) или любой другой распыляющей средой, которая обеспечивает дезинтеграцию струи расплава на капли и гарантирует защиту сплава от окисления [7, 8].

Применение ЗЖС методом ГР позволяет получить порошковый материал – «газораспыленный порошок» (ГРП), – заданного химического и фракционного составов, который обладает повышенной коррозионной стойкостью при длительном хранении (до 10 лет) в естественных условиях и при этом сохраняет свои технологические свойства [8]. Исключение из технологического передела набора операций (выплавка слитка, его дробление и измельчение), которые совмещаются с процессом ЗЖС,

существенно упрощает технологический цикл, повышает его воспроизводимость и существенно снижает себестоимость.

Возможность при ЗЖС методом ГР управлять формой и дисперсностью порошка, в том числе получать коррозионностойкий ГРП сферической формы, делают технологию конкурентоспособной, а такой ГРП – перспективным материалом для реализации аддитивных и наплавочных технологий.

Однако вопрос коррозионной стойкости ГРП РЗМ-содержащих сплавов остается принципиальным как при его переработке в магнитное изделие, так и при непосредственном использовании в изделиях электрохимических источников тока, металлгидридных абсорбентов водорода или порошковых катализаторов.

Материалы и методы исследований

В работе были использованы следующие методы исследований: рентгеновский фазовый анализ (модернизированная установка ДРОН-3 с Cu- и Co-излучением); металлографические исследования (станция сканирования на базе анализатора фрагментов микроструктуры твердых тел SIAMS-800 для панорамных приложений, включая металлографический микроскоп OLYMPUS BX-51 и SIAMS Drive System); дифференциальный термический анализ (NETZSCH 204 F1 Phoenix);

ЗЖС ГР выполнены на установке УРЖМВ-3 (УкрНИИ Спецсталь, Запорожье) с использованием газа-энергоносителя (технологический аргон с добавлением специальных газовых пассивирующих присадок) среднего давления ($\leq 1,2$ МПа) и форсунки распыления типа «Сопло Лавалья».

В качестве легирующих элементов использовали вещества, относящиеся к типу «химически чистые».

Сорбционные свойства ЗЖС ГРП и порошков из слитка оценивались на лабораторной установке по методу Стиверста. Навеска порошка составляла (50 ± 1) г. В зависимости от состава порошка проводилась его активация. Водород в систему подавался под давлением (3.0 ± 0.1) атм. Из металлгидридного аккумулятора на основе сплава Ni-La-Al. Количество поглощенного водорода оценивалось по остаточному давлению в системе. Объем системы выбирался постоянным и составлял (5.50 ± 0.02) л. Поправка Ван-дер-Ваальса составляла: $a = 0.248 \times 10^{14}$ Па \times см²/моль, $b = 26.6$ см³/моль.

В работе рассмотрены два основных состава ЗЖС ГРП системы Fe-Nd-B (стехиометрия в ат.%): тройной сплав Fe₇₈Nd₁₅B₇ и легированный сплав Fe₇₃Nd₁₅B₈Co_{0,5}Al_{1,0}Mo_{1,5}(Dy, Tb)_{1,0}.

Гистерезисные свойства порошков измерялись на вибрационном магнитометре VSM-250 в полях с напряжённостью до 2 Тл при комнатной температуре (НИТУ «МИСиС»). Погрешность определения удельной

намагниченности не превышала $0,003 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, коэрцитивной силы – $0,005 \text{ кА/м}$.

Полученные результаты и их обсуждение

Физико-технической количественной характеристикой любого метода ЗЖС должна быть плотность отводимого теплового потока на единицу поверхности охлаждаемого тела. Однако определение последней связано с экспериментальными трудностями. Проще определяется скорость охлаждения, пропорциональная плотности теплового потока [9]

Теоретические расчеты температуры ЗЖС-образца и скорости его охлаждения $V_{\text{охл}}$ от времени для заданных теплофизических характеристик выполнены в [9–11]. Главным препятствием использования расчетных результатов является отсутствие экспериментальных данных о значениях коэффициента теплоотдачи. Трудность преодолевают сопоставлением теоретических и экспериментальных данных, на основании чего для случаев ЗЖС и различных материалов определяют средний коэффициент теплоотдачи, что с точностью до порядка позволяет оценить по среднему медианному диаметру порошка скорость охлаждения ЗЖС ГРП.

Инженерные расчеты для $V_{\text{охл}}$ при ЗЖС методом газового распыления расплава предложены в [9] и выполнены для легированных сплавов на Fe(Co,Ni)-основе в [10]. Для процесса реализуемого на установке УРЖМВ-3 (УкрНИИ Спецсталь) через сопло “Лавалья” потоком аргона, имеющем скорость $V_r \approx 300 \text{ м/с}$ и температуру $T_r \approx 300 \text{ К}$, в зависимости от среднего диаметального (меридианного) размера производимого порошка (D_m) реализуются $V_{\text{охл}}$, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Скорость охлаждения газораспыленного порошка ($V_{\text{охл}}$) сплавов на Fe(Co,Ni)-основе в зависимости от их среднего меридианного размера (D_m)

D_m , мкм	1000	100	10	1
$V_{\text{охл}}$, К/с	$10^3 \dots 10^4$	$10^4 \dots 0,5 \times 10^5$	$10^5 \dots 10^6$	$0,5 \times 10^6$

Указанные величины вполне согласуются с оценками $V_{\text{охл}}$ при газовом распылении, полученными другими авторами [13, 14]. В работе [14] приводится следующее выражение для $V_{\text{охл}}$ частиц с размером, меньше 100 мкм:

$V_{\text{охл}} = K \times D_M^{-1,5} \times V_r^{0,5} \times (T - T_r)^\delta$, где $\delta = (\rho_r^{0,5} \times \lambda_r^{0,67} \times C_r^{0,33}) / (\rho_L \times C_L \times \mu_r^{0,17})$
 $V_{\text{охл}}$ – скорость охлаждения порошинки (капли), К/с; K- константа, зависящая от условий процесса; D_M – средний размер частицы, м; V_r – скорость газа-энергоносителя, м/с; T – температура частицы, К; T_r – температура газа, К; C_r – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении, Дж/кг×К; ρ_r – плотность газа, кг/м³; λ_r – теплопроводность газа, Вт/м×К; μ_r – вязкость газа, Па×с; C_L – удельная теплоемкость расплава при

постоянном давлении, Дж/(кг×К); ρ_L – плотность расплава, кг/м³.

При распылении Ni с использованием газа-энергоносителя Ar, N₂ и He константа "K" соответственно равна 2,5; 3,5 и 7,2 [14].

Достижимые переохлаждения определяют скорость зарождения и роста кристаллов и влияют на затвердевание переохлажденного расплава.

При ЗЖС структура сплава формируется в условиях движения границы кристаллизующихся фаз, поэтому важно знать составы фаз у движущегося фронта кристаллизации. Это можно выполнить в рамках кинетического рассмотрения процесса кристаллизации многокомпонентной системы и посредством построения на этой основе кинетических диаграмм кристаллизации сплава [15].

На основании полученных экспериментальных данных теоретически, методом компьютерного моделирования, исследована возможность реализации в межзеренных прослойках порошковых сплавов условий (скорости охлаждения) достаточной для затвердевания расплава с образованием аморфного состояния. Анализировался симметричный случай для системы коаксиально вложенных сфер разных размеров и разных толщин. В начальный момент времени один шар при температуре T_0 помещается в полый шар с той же начальной температурой. Между ними существует совершенный тепловой контакт. Внешняя поверхность наружного шара на протяжении всего процесса поддерживается при постоянной температуре, равной нулю. Решение находится операционным методом, с использованием условий (1) – (5):

$$\frac{\partial [rT_1(r,t)]}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 [rT_1(r,t)]}{\partial r^2} \quad (t > 0; 0 < r < R_1), \quad (1)$$

$$\frac{\partial [rT_2(r,t)]}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 [rT_2(r,t)]}{\partial r^2} \quad (t > 0; 0 < r < R_2), \quad (2)$$

$$T_1(r, 0) = T_0, T_2(r, 0) = T_0, \quad (3)$$

$$T_1(R_1, t) = T_2(R_1, t), K_\lambda \frac{\partial T_1(R_1, t)}{\partial r} = \frac{\partial T(R_1, t)}{\partial r}, \quad (4)$$

$$T_2(R_2, t) = 0; T_1(0, t) = 0 \quad (5)$$

Компьютерные расчеты для реальных теплофизических характеристик сплавов (плотность – 8,9 г/см³, удельная теплоемкость – 633 Дж/(кг×К), коэффициент теплопроводности – 112 Вт/(м×К), коэффициент теплопроводности – $1,988 \times 10^{-5}$ м²/с для многокомпонентного сплава на Ni-основе (стехиометрии Ni70Co20Fe10) для внешней сферы диаметром 100 мкм и внутренней сферы с толщиной стенки 1 мкм (что соответствует толщине реальной межзеренной границе ГРП фракции 120...240 мкм) дает скорость охлаждения до 10⁵ К/с. Такая скорость охлаждения в сплавах системы ПМ-РЗМ в условиях ЗЖС уже достаточна для его аморфизации [12]. Реалистичность сделанных допущений о геометрии постановки задачи наглядно демонстрирует металлографическая структура ГРП фракции (+120, –240) мкм приведенная на рис. 1.



Рис. 1 – Металлографическая структура ГРП фракции (+120, –240) мкм тройного сплава стехиометрии Fe₇₈Nd₁₅B₇

Рассмотрение сферически несимметричных моделей (рис. 1, частица справа) приводит к изменению скоростей охлаждения не более, чем на один порядок, что принципиально не меняет полученных в работе результатов.

Таким образом, проведенные исследования влияния геометрии и физико-химических особенностей расположения межзеренных прослоек в ГРП объектах позволяет говорить, что при данном способе ЗЖС реализуются условия, обеспечивающие скорость охлаждения достаточную для аморфного затвердевания тонких межзеренных пространств в сплаве ГРП. Формирование подобного структурно-фазового состояния в ГРП объясняет специфику их физико-химических свойств, включая гидридообразующую способность и коррозионную стойкость.

В работе представлены результаты комплексных исследований структурно-фазового состояния в материале и функциональных свойств из ЗЖС ГРП сплавов системы Fe–Nd–B и Ni(Co)-La(Mm)-Al(Mn, Zr) разного химического и фракционного составов.

Такой выбор исследуемых образцов обусловлен известными фактами, полученными в более ранних наших работах [5, 8, 16, 17–25].

На рис. 2 приведены результаты дифференциального термического анализа (ДТА) порошков фракции (+2, –10 мкм), полученных механическим измельчением (МИ) РЗМ-содержащих сплавов системы Fe–Nd–B в планетарной шаровой мельнице РМ100 (в толуоле, стакан и шары из нержавеющей стали) из слитка (а) и ЗЖС ГРП (б). Перед исследованиями на ДТА МИ-порошки подвергались сушке (4 час, 40±5 °С, форвакуум).

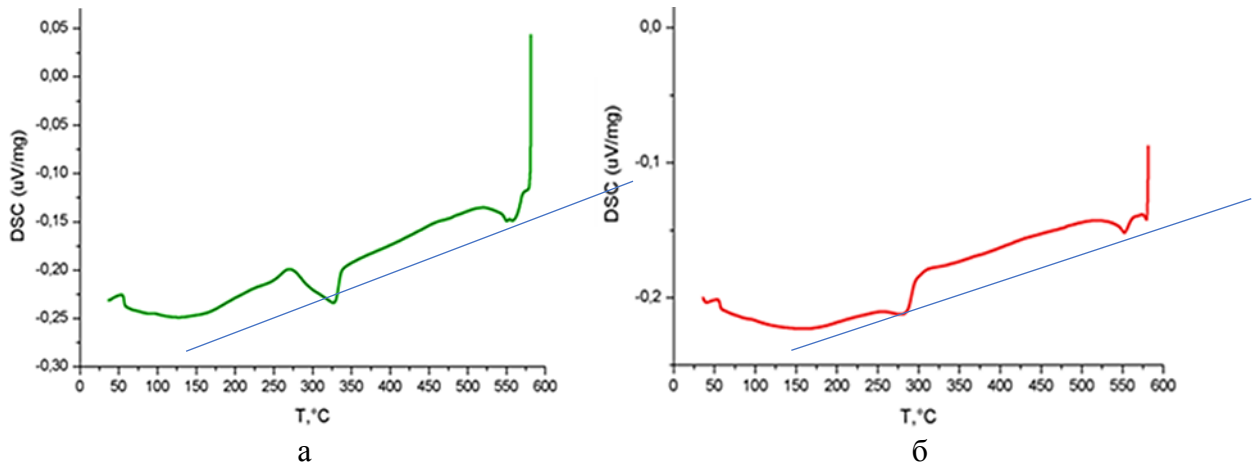


Рис. 2 – ДТА (20 К/мин, аргон) порошка (+2, –10 мкм, навеска 1,0 г) сплава системы Fe-Nd-B, полученного механическим измельчением в шаровой планетарной мельнице (PM100), из слитка (а) и ЗЖС ГРП (того же состава, фракция +100, –240 мкм)

Анализ проведен в среде технического аргона при скорости нагрева 5 К/мин в Al-тигле. Масса исследованного порошка составляла $(1,0 \pm 0,01)$ г. Анализ показывает, что калориметрические эффекты начинаются сразу при отжиге МИ-порошков и испытывают дополнительные особенности в области магнитного фазового перехода ($280 \div 350$ °С) и плавления тройной эвтектики ($510 \div 560$ °С). Особо следует отметить пониженную окислительную способность (усредненный наклон при прямолинейной аппроксимации экспериментальных кривых в области температур $100 \div 500$ °С) МИ-порошка из ЗЖС ГРП (б) по сравнению с МИ-порошком из слитка (а): $\approx 1 \times 10^{-5}$ uV/mg \times К и $\approx 3 \times 10^{-3}$ uV/mg \times К, соответственно. Наблюдаемый экспериментальный результат наглядно подтверждает повышенную стойкость (почти в 3 раза) ЗЖС ГРП РЗМ-содержащих сплавов к газовой коррозии по сравнению их литым сплавом (даже в механически измельченном состоянии).

Для количественной оценки средних значений магнитной жесткости ЗЖС ГРП тройного и легированного сплавов системы Fe-Nd-B, которые и формируют функциональные свойства, были проведены измерения их магнитных свойств, на вибрационном магнитометре VSM-250 в полях до 2,4 Тл при комнатной температуре. Погрешность определения удельной намагниченности (S_s) не превышала $0,003$ А \times м²/кг, коэрцитивной силы (jH_C) – $0,005$ кА/м. Измерения проводились на ГРП фракции (+120, –240) мкм в исходном состоянии. Масса порошкового образца составляла 500 ± 10 мг. Результаты измерений приведены на рис. 3 для нелегированного (а) и легированного (б) ГРП. В обоих случаях исследованные ГРП обладают магнитной жесткостью, которая определяется остаточной намагниченностью (S_r), коэрцитивной силой (jH_C) и формой петли размагничивания. Для легированного и нелегированного ГРП указанные величины соответственно равны: $S_r = 31,19$ и $38,69$ А \times м²/кг; $^jH_C = 224,1$ и $233,4$ кА/м или $2,816$ и $2,933$ кЭ.

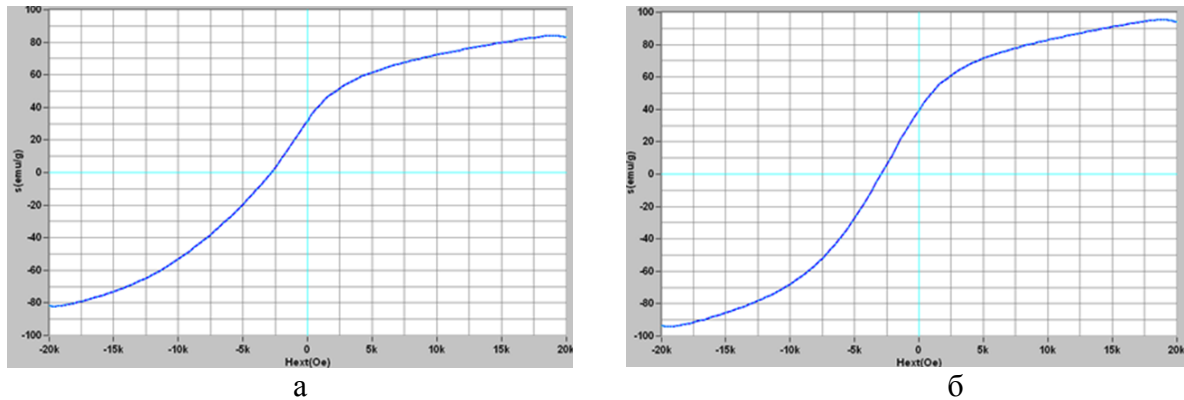


Рис. 3 – Размагничивающая ветвь петли гистерезиса ГРП фракции (+120, –240) мкм в исходном состоянии для нелегированного (а) и легированного (б) сплавов

Приведенная усредненная оценка анизотропии магнитных свойств ЗЖС ГРП сплавов системы Fe-Nd-B формируется из индивидуальных свойств массива порошинок. Поэтому в работе проведены магнитные измерения на одной порошинке фракции (+120, –240) мкм.

Исследования выполнены методом СКВИД–магнитометрии. Измерения магнитного гистерезиса (при комнатной температуре) проводили на СКВИД-магнетометре MPPMS 5XL Quantum Design. Данный магнетометр позволял измерять магнитный момент образца при изменении внешнего магнитного поля от –50 кЭ до +50 кЭ. Отдельная порошинка закреплялась на немагнитном держателе в виде пластины с размерами (5,0×5,0×0,1) мм из монокристаллического кремния с ориентировкой [110] с помощью полимерного клея. Результаты измерений приведены на рис. 4. Синие точки – измерение вдоль выбранной ориентации. Оранжевые точки – перпендикулярно выбранной ориентации. Рисунок 4б демонстрирует результат, что имеется отклонение, свидетельствующее о наличии в любой произвольно выбранной ЗЖС ГРП определенного несовпадения среднего суммарного магнитного момента зерен фазы Fe₁₄Nd₂B, вызванного определенной их ориентировкой в ГРП рис. 4, с.

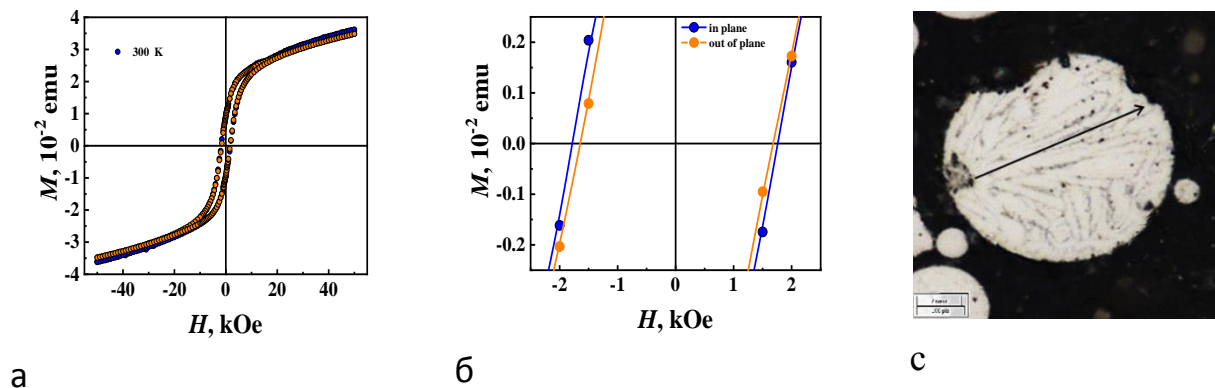


Рис. 4 – Измерение гистерезисных свойств отдельной порошинки (размером 200 мкм) ЗЖС ГРП сплава Fe-Nd-B (СКВИД магнетометр MPPMS 5XL Quantum Design при комнатной температуре) вдоль ориентировки и перпендикулярно (а, б) отдельной порошинки (с)

Особо следует отметить, что приведенные результаты получены на ЗЖС ГРП, которые были изготовлены в 2005 году и хранились в естественных складских условиях. Полученный результат наглядно демонстрирует, что ЗЖС ГРП сплавов системы Fe-Nd-B сохраняют свои функциональные и технологические свойства при хранении в закрытой таре в естественной атмосфере при нормальных условиях длительное время (более 10 лет).

Схожие результаты были получены для ЗЖС ГРП сплавов системы Ni(Co)-La(Mm)-Al(Mn, Zr) применительно к их абсорбционным свойствам. В табл. 2 приведены результаты фракционного и фазового анализа исследованных сплавов в зависимости от технологических параметров.

Таблица 2.

Характеристики	ЗЖС ГРП металлгидридный сплав на базе соединения Ni ₅ La			
	1	2	3	4
	Ni : La: Al	Ni : Co : La : Al	Ni : Mm:Al :Mn	Ni: Co: Mm :La :Al : Mn : Zr
Состав	4.1:1:0.5	2.5 : 2.4 : 1 : 0.1	4.3:1:0.2:0.5	3.5:0.7:0.8:0.15:0.4:0.4:0.005
Атом.%	75.0:16.7:8.3	42.7:40.0:16.7:1.6	72,0:16.1:4.2:7.7	58.33:11.67:13.29:2.54:6.67:0.83
Вес.%	63.4:33.4:3.2	34.1:32.9:32.3:0.7	60.3:32.0:1.5:6.2	49.6:10.0:26.4:5.0:2.6:5.3:1.1
Фракц., мкм	Содержание кислорода (вес%) в ГРП в зависимости от фракционного состава			
-50	≤0.20	≤0.16	≤0.20	≤0.20
+280	≤0.08	≤0.06	≤0.10	≤0.12
в слитке	≤0.06	≤0.06	≤0.08	≤0.10
Фракц., мкм	Весовая доля (%) фракции в общей массе ГРП			
циклон	8.3	7.8	8.1	7.6
- 50	10.2	9.6	10.0	9.4
+50, -100	14.7	14.1	14.4	14.0
+100, -160	20.6	19.8	20.4	19.9
+160, -200	6.5	6.9	6.4	6.8
+200-280	12.0	12.6	12.2	12.8
+280, -315	3.7	3.9	3.8	4.0
+315, -400	5.0	5.3	5.1	5.4
+400, -630	10.7	10.8	11.1	10.7
+630	8.2	9.2	8.4	9.4
Фракц., мкм	Фазовый состав в ГРП соответствующей фракции:			
+100, -160	A5B+(*)	A5B+(*)	A5B+(*)	A5B+(*)
+200, -280	A5B+(*)	A5B+(*)	A5B+(*)	A5B+(*)
слиток	A5B+(*)	A5B+(*)	A5B+(*)	A5B+(*)
Примечание: * Следы ГЦК- фазы				

Режимы активации и сорбционные характеристики, исследованных ЗЖС ГРП приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сорбционные свойства ГРП	Номер сплава ЗЖС ГРП			
	1	2	3	4

Режимы активации*: температура, °C время, мин	250±10 30	250±10 60	280±10 80	280±10 120
ГРП фракции, (мкм):	Сорбционная емкость (вес. %) в зависимости от фракционного состава			
-50	1.6±0.1	1.3±0.1	1.5±0.1	1.6±0.1
+100, -160	1.5±0.1	1.5±0.1	1.4±0.1	1.6±0.1
+160, -200	1.7±0.1	1.6±0.1	1.6±0.1	1.6±0.1
+200, -280	1.6±0.1	1.5±0.1	1.5±0.1	1.5±0.1
порошок из слитка				
+100, -280	1.5±0.1	1.4±0.1	1.4±0.1	1.5±0.1
Количество циклов, N	Потеря сорбционной емкости (%) после N циклов			
10	1	1	1	1
100	3	2		4
300	6	5	8	6
Стехиометрия образующегося гидрида	A ₅ BH _{6,8}	A ₅ BH _{5,6}	A ₅ BH _{6,5}	A ₅ BH _{6,7}
Микроструктура	Зеренная структура, разделенная межзеренной прослойкой			
Примечание: * Отжиг в вакууме не ниже 0.6×10 ⁻³ Па; Мм-мишметалл производства ПО ПХЗ состава (вес.%): La=20...25, (Nd+Pr)=15, Ce=48...55, Dy=0.5...1.0, Y=4...5, Sm=1.0...1.5				

Выполненные исследования на сплаве состава стехиометрии Ni_{4,5}LaAl_{0,5} показали, что ЗЖС ГРП из него имеют свойства, сопоставимые с порошком из слитка (см. таб. 3). При этом режимы активации "облегчаются": одинарный цикл в течение 0.5 часа против 2.5 часов для порошка из слитка.

Промышленный характер использованной установки ГР (высота колоны распыления более 6 м, применение форвакуумных насосов) предполагал повышенное содержание кислорода в ГРП. Исследования выявили, что в ЗЖС ГРП фракции +280 мкм содержание кислорода не превышает 0.08 вес.%, что сопоставимо с его количеством в слитке (см. табл. 2).

Максимальная сорбционная емкость, определенная по методу Стиверста, пересчитывалась на стехиометрию соответствующего гидрида A₅BH_x и по данным рентгенографического анализа (см. табл. 4) сопоставлялась для ГРП различной фракции и с литературными данными известными для гидрида Ni₅LaH_x [26]. Результаты сравнений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Стехиометрический состав и характеристика образца сплава	Водородсорбционные свойства сплавов системы Ni(Co)-La(Mm)-Al*	
	Водородная емкость, вес. %	P диссоциации, МПа
Слиток Ni _{4,5} LaAl _{0,5}	1,65±0,05	1,6.....1,8
ГРП Ni _{4,1} LaAl _{0,5}	1,65±0,05	1,5.....1,9
ГРП Ni _{2,5} Co _{2,4} LaAl _{0,1}	1,55±0,05	1,4....1,8
ГРП Ni _{4,3} MmAl _{0,2} Mn _{0,5}	1,50±0,05	1,7....2,0
ГРП Ni _{3,5} Co _{0,7} Mm _{0,8} La _{0,2} Al _{0,4} Mn _{0,4}	1,60±0,05	1,5....1,7
Слиток Ni ₅ Mm	1,60±0,05	1,7.....2,0
Слиток Ni _{4,5} MmMn _{0,5}	1,40±0,05	0,06.....0,2

Слиток Лавеса)	Zr _{0,7} Ti _{0,3} Mn ₂	(Фаза	1,40±0,05	0,02....0,2
Примечание: * Исследовали ЗЖС ГРП средневзвешенного состава (+10, - 630 мкм)				

Выводы и обсуждение

Выполненные исследования и представленные результаты конкретизируют и расширяют имеющиеся представления о формировании магнитных свойств в материале сплавов системы Fe-Nd-B, изготовленного методом ЗЖС. Как минимум полученные результаты доказывают, что в ЗЖС ГРП тройных и легированных сплавов системы Fe-Nd-B при фракционном составе (+120, -640) мкм, межзеренная граница имеет размер приближающийся к 1 мкм и заполнена тройной эвтектикой (на основе неодима и смеси боридов Fe₁₄Nd₂B + Fe₄Nd_{1,1}B₄) с единичными включениями неметаллических фаз (шлаки) и интерметаллических соединений типа фаз Лавеса, μ , σ и других родственных им соединений Франка - Каспера.

Граница (поверхность) частиц материала одновременно выполняет три роли. Во-первых, является барьером для рекристаллизационного взаимодействия зерен из разных гранул. Во-вторых, является основным объемом, где концентрируется жидкофазная составляющая спекаемого материала. В-третьих, является стоком и источником технологических примесей, в том числе неметаллических (кислород, азот, водород). Первая составляющая – преимущественно определяет оптимальную (конечную) зеренную макроструктуру спеченного материала. Вторая составляющая – определяет формирование межзеренной границы, массоперенос основных компонент и технологических примесей между спекаемыми объемами (гранулами), формирование микро- и нано-структуры внутри гранул и на их границе. Третья составляющая, влияет на обе первые. Причем может как усиливать их протекание, так и стабилизировать, например, по механизму концентрационного переохлаждения. Совокупным результатом одновременно протекающих этих трех процессов является структурно-фазовое состояние спеченного материала, которое и определяет весь комплекс его функциональных и технологических свойств. Доминантной составляющей указанного сложного процесса выступает процесс перекристаллизации в ЗЖС ГРП РЗМ-содержащих сплавах при температурах, когда в материале присутствует незначительное количество (до 6 об. %) жидкофазной составляющей.

Предложенная технология позволяет изготавливать ЗЖС ГРП функциональных сплавов, содержащих до 40 вес. % РЗМ. Такие порошковые материалы имеют сфероидальную форму и повышенную коррозионную стойкость в естественной атмосфере при нормальных условиях.

Метод апробирован для производства ЗЖС ГРП магнитных сплавов системы Fe-TM1-TM2-Nd-REM-B и металлгидридных абсорбентов водорода на основе соединения LaNi_5 .

Сведения о финансовой поддержке

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20157 (<https://rscf.ru/project/22-19-20157/>) и гранта в форме субсидии из бюджета Калининградской области № 14-С/2023.

Литература

1. Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y. «New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)». - *Journal of Applied Physics* (1984). 55 (6): 2083–2087. doi:10.1063/1.333572.
2. Nozawa Y., Iwasaki K., Igarashi Y. and other «Effect of additive elements of magnetic properties of Die-Upsent Nd-Fe-B-magnets». *J. Japan Inst. Metals*. 1988. V52, N9. P. 899–905.
3. Савина Е.Е. «Теоретические и прикладные аспекты создания герметичного никель-металлогидридного аккумулятора» // Дисс., к.х.н., специальность 02.00.05 – электрохимия, ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, 2010.
4. Тарасов Б.П. (RU), Каган К.Л. (RU), Фурсиков П.В. (RU), Фокин В.Н. (RU), Арбузов А. А. (RU), Володин А. А. (RU) «Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом»//Патент: RU (11) 167 781(13) U1. Опубликовано: 10.01.2017 Бюл. № 1.
5. Ю.М. Солонин, В.В. Савин, С.М. Солонин, В.В. Скороход, Л.Л. Коломиец, Т.И. Братанич et al. «Gas atomized powders of hydride-forming alloys and their application in rechargeable batteries». - *Journal of Alloys and Compounds* (253:594-597) V. 253–254 (1997), P. 594–597, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03035-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03035-6).
6. Касимцев А.В. «Способ получения обратимого водородсорбирующего сплава (варианты) // Патент: RU (11) 2 351 534(13) С1//Опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10.
7. Yamamoto M., Inoue A., Masumoto T. «Production of Nd-Fe-B Alloys Powders Using High-Pressure gas atomization and their hard Magnetic properties». - *Metallurgical Transactions A*. 1989. V20A. P. 5–11.
8. Savin V.V., Ternovoy Yr.F., Borkovskih V.A., Nedolya A. V. «Manufacture of gas- atomized of Fe-TM-Nd- REM-B alloys and magnets from them». *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996. V. 157/158. P. 49–50.
9. Терновой Ю.Ф. Разработка и экспериментальное обоснование теории и методов инженерных расчетов параметров технологии получения порошков легированных сталей и сплавов распылением расплава:

диссертация на соиск. уч. степ. докт. тех. наук, УкрНИИ Спецсталь. - Запорожье, 1992.

10. Савин В.В., Костенко Е.Ю. Кристаллохимия промежуточных фаз и аморфных сплавов на основе переходных металлов: Монография. – Запорожье: Запорожский национальный университет, 2005. 346 с.

11. Брехаря Г.П. Формирование метастабильных состояний в металлических сплавах при закалке из жидкого состояния: дисс. уч.ст. д. ф.-м. н./ ЗГУ, Запорожье, 1991, 253 с.

12. Брехаря Г.П., Конев Н.Н., Немошкаленко В. В., Савин В.В. и др. «Способ получения порошковых постоянных магнитов». Авт. свид.: АС SU1782136AI. 1990.

13. Фукуда М., Фукуда Т. Технология получения порошков методом газового распыления// Join Assembl Eng., 1991, V. 7. N 3, p.107...110.

14. Сирота Н.И. О природе появления метастабильных состояний при кристаллизации// ЖТФ, 1968. Т. 18. С. 1136...1148.

15. Аптекарь И.Л., Каменецкая Д.С. О зарождение и росте кристаллов твердого раствора в переохлажденных двумерных жидкостях// Проблемы металловедения: Сб. ст., вып. 59, М., 1968. С. 64...68.

16. Брехаря Г. П., Васильева Е.А., Конев Н.Н., Савин В.В. и др. «Структура и магнитные свойства легированных Fe-Nd-B сплавов, закаленных из жидкого состояния». ФММ. 1990, N 1. С. 63–66.

17. V.V.Savin «The methods of diffraction analysis of the structure-phases transformation in magnetic alloys Fe-Nd-B system. - Materials Science Forum. – 1993. Vol. 133–136. P. 437–442.

18. Брехаря Г.П., Васильева Е.А., Гиржон В.В., Савин В.В. и др. «Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства постоянных магнитов Fe-Nd-B». - ФММ. 1993. Т. 76, Вып. 2. С. 129–133.

19. Borkovskikh V.A., Kostenko R.V., Kostenko E.Yr., Savin V.V. «Using hydrogen for the production of Fe-Nd-B system permanent magnets». - International J. of Hydrogen Energy. 1999. N.24. P. 263–267.

20. Brekharya, G.P., Savin, V.V., Bovda, O.M., (...), Shpak A.P. «Study of influence of copper and carbon on properties of the permanent magnets fabricated on the basis of a Fe76Nd16B8 alloy». Metallofizika i Noveishie Tekhnologii (Металлофизика и Новейшие технологии). 2006. Т. 28. № 3. С. 383–395.

21. Savin V.V., Semin V.A., Semina V.K. «FEATURES of AMORPHISATION ALLOYS of Fe-TM-Nd-REM-B SYSTEM AT MELT QUECHING by METHOD of MELT SPINNING and GAS ATOMIZATION». - V Intern. Conf. "Functional nanomaterials and high-pure substances". 2014, 6-10 October. Suzdal. - Abstracts: P. 98–99.

22. Sorokovikov Mikhail, Savin Valeriy, Suvorov Alexander, Savina Ludmila and Chaika Viktoriia «Investigation of the influence chemical and fractional compositions on the magnetic properties of the gas atomization

powder of the Fe-Nd-B system»// IOP Publishing International Conference on Applied Physics, Power and Material Science. - IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, Volume 1172, conference 1 (2019) 012025. doi:10.1088/1742-6596/1172/1/012025.

23. Mikhail Sorokovikov, Valeriy V. Savin, Ludmila A. Savina, V.A. Chaika, I.S. Zherebcov « Features of Amorphization of the Fe-TM-Nd-REM-B Alloys System at Melt Quenching by Gas Atomization». - Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. - ISSN: 2297-6620, (2019). Vol. 31. P. 51–55. doi:10.4028/www.scientific.net/ JMNM.31.1 © 2019 Trans Tech Publications, Switzerland.

24. Chaika V., Savin V., Sorokovikov M., Marukhin A., Martyushev A. «Effect of annealing on recrystallization of GAP particles of Fe-Nd-B system alloy». - IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 744 (2020) 012038 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/744/1/012038.

25. Savin V.V., Marukhin A.O., Osadchy A.V., Savina L.A., Chaika V.A. “Crystal chemistry of anisotropy magnetic properties gas atomization powders of an alloy of the Fe-Nd-B system”. CAMSTech-II 2021, (OPEN ACCESS IOP). Conf. Series: Materials Science and Engineering 1181 (2021) 012014, doi:10.1088/1757-899X/1181/1/012014.

26. Солонин Ю.М., Коломиец Л.Л., Скороход В.В. Сплавы сорбенты водорода для Ni-MH- источников тока //Препринт ИПМ НАН Украины. № 93-5. Киев, 1883. 63 с.

УДК 574.589:[57.045+57.047]

ФАКТОРЫ СРЕДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МАТЕРИАЛЫ В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

Г.Г. Матишов¹, академик; Н.И. Булышева¹, к.б.н.;
А.В. Клещенко¹, к.г.н.; К.С. Григоренко¹, к.г.н.;
Г.Ю. Глущенко¹

ENVIRONMENTAL FACTORS AND THEIR INFLUENCE ON
MATERIALS IN THE MIXING ZONE OF RIVER AND SEA WATERS

G.G. Matishov; N.I. Bulysheva; A.V. Kleshchenkov;
K.S. Grigorenko; G.Yu. Glushchenko

bulysheva@ssc-ras.ru

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», Россия*

¹*Federal State Budget Institution of Science «Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences», Russia*

Аннотация

На примере Азовского моря по результатам натурного эксперимента описаны факторы, оказывающие воздействие на материалы в зоне смешения морских и речных вод.

Ключевые слова:

климатические факторы, натурные испытания, эстуарные зоны, сообщества обрастания

Abstract

Using the Sea of Azov as an example, based on the results of a full-scale experiment, factors affecting materials in the estuarine zone are described.

Keywords:

climatic factors, field tests, estuarine zones, fouling communities

В настоящее время ведется разработка Стратегии развития бассейна Азовского моря, ставшего внутренним морем России, на основе которой будет составлен план по развитию приазовских регионов. Программа будет включать модернизацию имеющихся и строительство новых портов, объектов береговой инфраструктуры, а также развитие межрегионального водного сообщения. Необходимо учитывать, что конструктивные элементы инженерно-технических прибрежных сооружений и водный

транспорт будут подвергаться постоянному действию различных гидролого-гидрохимических и климатических факторов, оказывающих влияние на их свойства, прочность и долговечность. Помимо этого суда, конструкции и оборудование, находящиеся в естественных природных условиях, подвергаются влиянию еще и биофактора. Биодеструкция в водной среде – это процесс разрушения материала под влиянием жизнедеятельности гидробионтов.

Следует учитывать, что природное сочетание факторов нередко дает синергетический эффект, приводящий к усилению коррозионных процессов, выступающих причиной аварийных ситуаций [1]. С целью обеспечения безопасной эксплуатации водного транспорта и гидротехнических сооружений необходимо проводить натурные испытания (наиболее точный метод оценки климатической стойкости материалов и конструкций), отвечающие на вопрос об изменении свойств образцов под влиянием различных воздействий, с учетом продолжительности нахождения в тех или иных условиях [2].

Вопросам влияния факторов среды на свойства и стойкость материалов в морской среде уделяется достаточно внимания. Основные факторы хорошо изучены, описаны закономерности [1 и др.]. Однако, для каждого конкретного бассейна, набор ведущих факторов и их значимость (вес фактора) будут различаться.

Азовское море – это неполносоленый морской водоём эстуарно-шельфового типа, который характеризуется малой инертностью и быстрой реакцией на климатические колебания и антропогенные воздействия, что приводит к большой изменчивости его гидролого-гидрохимических характеристик. В тоже время, это удобный полигон для проведения исследований, характеризующийся динамичностью процессов и доступный для изучения практически во все времена года.

Длительное маловодье и изменение климата в Азово-Донском бассейне привели к изменению гидрологического режима, устойчивому росту солености моря с начала 2010-х годов, вследствие чего начались перестройки структуры гидробиологических сообществ [3].

Трансформация природной системы бассейна Азовского моря продолжается. Учитывая новые условия среды, а также планы по развитию прибрежной инфраструктуры, целесообразно проанализировать данные, полученные ранее в ходе натурных испытаний в прибрежной зоне Азово-Донского бассейна. Цель – описать региональные особенности факторов, оказывающих воздействие на материалы, погруженные в воду в неполносоленых морях и эстуариях. Результаты могут быть использованы при разработке протоколов последующих экспериментов, адекватного прогнозирования изменения свойств материалов и др.

Материалы и методы

Основой для настоящей работы послужили данные, полученные в ходе натурных испытаний, проведенных совместно ЮНЦ РАН и ГЦКИ ВИАМ - НИЦ «Курчатовский институт» в период 2018–2021 гг. в эстуарной зоне Азовского моря (зона смешения морских и речных вод). В статье представлено описание условий среды, результаты оценки стойкости материалов к факторам находятся в процессе опубликования.

Натурные испытания проводили на полигонах ЮНЦ РАН, расстояние между которыми составляло 3,2 км по прямой (рис. 1). Станция 1 – Береговая научно-экспедиционная база (БНЭБ) «Кагальник». Станция 2 – Гидрометеопост (ГМП) «Донской». На каждой точке на глубине 2 м были установлены стенды с образцами. При выборе материалов для проведения испытаний предпочтения отданы часто используемым на акватории проведения эксперимента. Экспериментальные пластины площадью 15×15 см были изготовлены из алюминиевых сплавов марок АМг6 и Д16 и углеродистых сталей марок 30ХГСА и Ст3. В качестве контрольных образцов использовали пластины из органического стекла марки АО-120. Пластины размещали в кассете на расстоянии не менее 15 см.

Длительность эксперимента – 31 месяц. В соответствии с планом исследований по истечению 1, 3, 6, 9 и 12, 24, 31 месяца экспозиции в воде при полном погружении часть образцов изымали, каждую пластину фотографировали с обеих сторон, помещали в отдельный контейнер с водой и доставляли в лабораторию ЮНЦ РАН для визуального осмотра и отбора проб обрастания. Отбор и обработка организмов-обрастателей осуществлялись по стандартным гидробиологическим методикам [4]. Далее пластины передавали в ГЦКИ ВИАМ - НИЦ «Курчатовский институт» для проведения комплексных исследований по оценке стойкости материалов к факторам среды.



Рис. 1 – Схема расположения станций

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

Параметры воздушной и водной среды фиксировали в автоматическом режиме с дискретностью 10 минут. Соленость измеряли кондуктометрическим способом и рассчитывали с помощью уравнения состояния морской воды УС-80 [5]. Проводились работы по измерению скоростей течений.

На участках экспозиции были установлены седиментационные ловушки. Собранный материал общей взвеси был обработан методом отмучивания, донный осадок высушен до воздушно-сухого состояния и взвешен на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Результаты и обсуждения

Традиционно факторы, влияющие на протекание процессов коррозии материалов, погруженных в воду, делят на: 1) абиотические (уровень минерализации, температура среды, рН, содержание кислорода, биогенные элементы, течения и т. д.); 2) биотические (структура сообществ организмов-обрастателей, состав продуктов жизнедеятельности водных и околоводных животных и др.) [1]. Следует отметить, что абиотические факторы воздействуют на экспериментальные пластины как непосредственно, так и опосредованно, через влияние на состав и структуру организмов-обрастателей.

В зоне смешения морских и речных вод к основным факторам воздействия на образцы, закрепленные на постоянной глубине, и формирующееся на них сообщество обрастания следует отнести:

- 1) химический состав воды в дельте Дона и на взморье с учетом сезонной динамики и сгонно-нагонных явлений;
- 2) размах вертикальных колебаний уровня воды по отношению к кронштадскому футштоку с учетом календарных дней при сгонах и нагонах;
- 3) температурный режим, ледовая обстановка;
- 4) взаимодействие водной поверхности с атмосферными потоками;
- 5) степень насыщения вод кислородом;
- 6) наличие растворенных взвешенных веществ.

Химический состав вод в устье Дона и на взморье характеризуется широким диапазоном изменчивости и зависит от чередования сгонов («верховок») и нагонов («низовок»). Следует отметить, что во время нагонов в дельту Дона перемещается зона смешения морских и речных вод. Вода приобретает черты смешанного ионного состава. В ней повышается общая минерализация, жесткость и содержание хлоридов. При сгонах водотоки дельты заполняются минерализованными грунтовыми водами, которые имеют сульфатно-натриевый состав [6]. За время проведения эксперимента 2018–2021 гг. зафиксирован ряд нагонов и

сгонов. Нагон величиной 2,2 м наблюдался 25 декабря 2018 г., при котором на Станции 2 уровень солености поднялся с 0,5 до 4,5 е.п.с. (единиц практической солености) за несколько часов. Помимо этого, в течение 3-х лет отмечалось еще 8 нагонов высотой от 1 до 2 м. За этот же период отмечалось 8 сильных сгонов. При экстремальных сгонах часть водотоков дельты превращалась в мелководные лагуны (глубиной 30–50 см), также осушалась прибрежная зона Таганрогского залива. В зимний период зоны осушки подвергаются воздействию отрицательных температур, что оказало дополнительное влияние как на элементы конструкций, так и на сформировавшиеся на них сообщества обрастания. В период с 15 по 26 ноября 2019 г. в реке Дон и Таганрогском заливе Азовского моря был зафиксирован экстремальный сгон. Падение уровня реки Дон на некоторых участках превышало 2 м. Температура воздуха в эти дни опускалась до -11°C . Стенды, на которых проводились дополнительные наблюдения по описанию сезонной динамики оседания гидробионтов, оказались в зоне падения уровня воды, частично оголились и подверглись воздействию отрицательных температур. При снятии образцов, находившихся в водоеме в течение одного месяца, 18 декабря 2019 г. на 7 из 10 пластин организмы макрозообентоса не были обнаружены. На обрастание, сформировавшееся на пластинах длительного срока экспозиции (11–12 месяцев) сгон в комплексе с отрицательными температурами оказали меньшее влияние, т.к. на образцах сформировалось многослойное сообщество. К тому же, пластины были частично покрыты осажденной взвесью

Значительные колебания уровня воды, приводящие к изменениям солености и смене доминирующих ионов, сохраняются и в настоящее время (рис. 2).

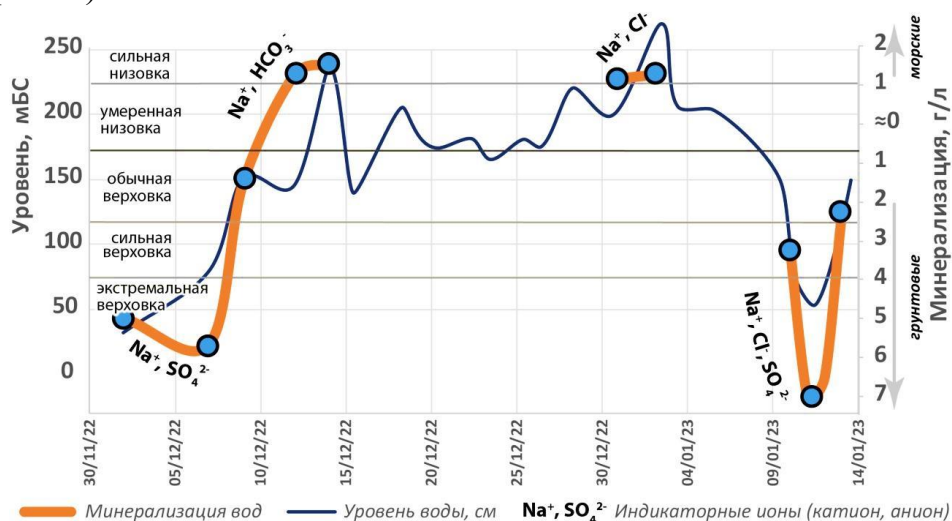


Рис. 2 – Изменения минерализации, уровня воды и индикаторных ионов в южных протоках дельты Дона с 02 декабря 2022 г. по 16 января 2023 г. [7]

Кроме того, знакопеременные колебания уровня в отдельные периоды формировали на исследуемых участках высокие скорости течений, что следует рассматривать как один из факторов, обуславливающий интенсификацию коррозии за счет разрушения слоя продуктов коррозии и притока кислорода, а также как фактор, влияющий на скорость оседания, рост и сукцессию сообществ организмов-обрастателей.

Помимо перечисленного выше, выявлена значительная роль нагонов и в поступление, и в осаждение взвеси на участках установки стендов. При этом в районе БНЭБ «Кагальник» в воде отмечены большие концентрации в воде взвешенных частиц крупных фракций по сравнению с ГМП «Донской»: мелкий алеврит в 1,8 раз, крупный алеврит и мелкий песок – в 4,7 раз, мелкий и средний песок – в 4,6 раз выше. Как известно, взвешенные в воде твердые частицы способствуют эрозии поверхности материалов, ускоряя коррозию [1].

Вне сгонно-нагонной активности скорость течения на Станции 1 редко превышала 0,5–0,8 м/с, на Станции 2 – неоднократно фиксировалась скорость более 1,2 м/с.

В ходе проведения эксперимента особое внимание было уделено изучению сезонного хода концентрации растворенного кислорода в воде, как одного из факторов, влияющих на коррозионную активность среды. Получены следующие значения: в весенний период на Станции 1 они составляли 13–14 мг/л, насыщение 103–105 %; на Станции 2 – 10–11 мг/л и насыщение 85–87 %. В летний период с ростом температуры воды концентрация кислорода снижалась на обеих станциях и достигала значений 5–9 мг/л (насыщение 66–96 %) на Станции 2 и 5–10 мг/л (насыщение 60–119 %) на Станции 1. В осенне-зимний период на Станции 1 отмечали невысокие концентрации кислорода – 6,8 – 7,3 мг/л (насыщение 67–78 %), что было связано с активным разложением отмирающих органических остатков в условиях пониженного водообмена с прилегающими участками русла.

Сезонный ход минеральных форм биогенных элементов в дельте Дона повсеместно характеризуется зимним максимумом и весенне-летним минимумом, при этом наибольшие внутригодовые колебания отмечены для минерального азота, менее выраженные – для соединений кремния [8].

Несмотря на значительную изменчивость природных условий, устьевые зоны характеризуются высокой биопродуктивностью.

В ходе исследований сообществ обрастания экспериментальных пластин за весь период выявлено 179 таксонов водорослей и цианопрокариот рангом ниже рода, 22 таксона макрозообентоса.

Структура сообществ, сформировавшаяся в течение 12 месяцев экспозиции, сохраняется на пластинах, находившихся в воде в течение 24 и 31 месяца. В начале наблюдений на образцах отмечали лишь

микрообрастания, состоящие из микробно-диатомовой пленки, затем появлялись пионерные макрообрастатели, которые позже замещались постоянными макроорганизмами-обрастателями (рис. 3).

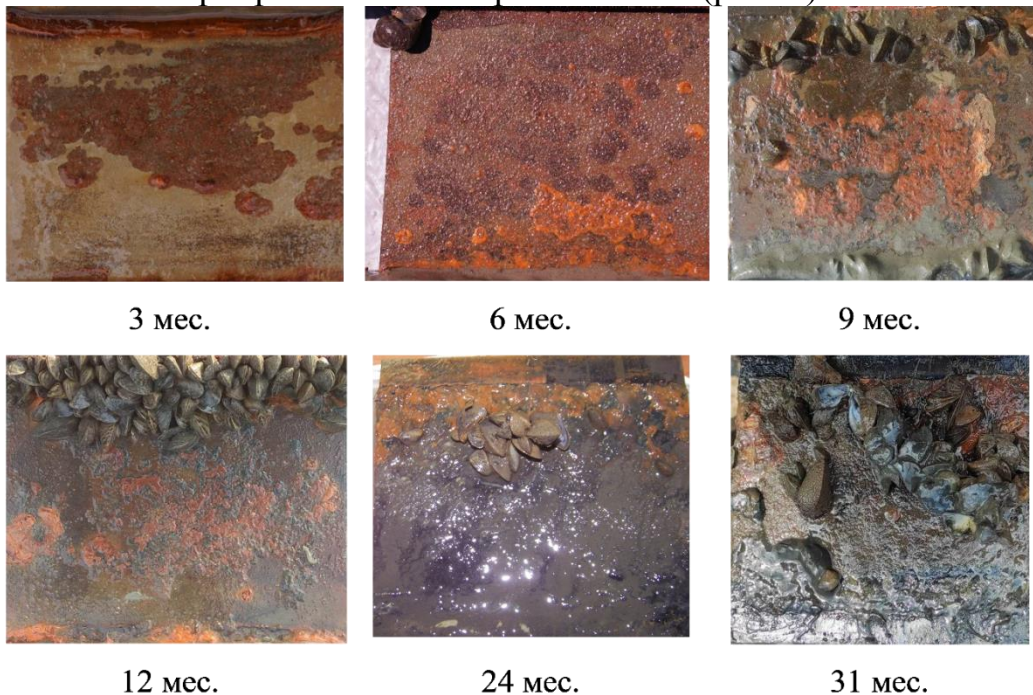


Рис. 3 – Формирование сообществ обрастания на образце 30XGSA, Станция 1, начало эксперимента – 19.12.2018 г.

Скорость развития сообществ обрастания была максимальной поздней весной, летом и осенью, и резко снижалась в позднеосенний и зимний периоды с «поправкой» на природные явления (сгонно-нагонные явления, резкие колебания термохалинной структуры и т. д.).

Несмотря на то, что начало эксперимента пришлось на холодное время года (зимний–ранневесенний период, $t_{\text{воды}}$ варьировала от 0 до +5° С), на пластинах нарастающего срока экспозиции уже на первом месяце отмечен микрофитоперифитон. На третьем месяце экспозиции зафиксировано его бурное развитие. Далее наблюдали таксономические перестройки в составе фитоперифитонного сообщества и резкий спад количественных показателей, связанные не только с сезонной сукцессией, но прессом фитофагов (преимущественно – макрообрастатели). По истечении 12 месяцев зафиксировано увеличение значений основных количественных характеристик фитоперифитона в 1,5–2 раза и их сохранение на том же уровне через двадцать четыре месяца (через 2 года несколько изменился видовой состав основных видов водорослей, они начали обильно развиваться на поверхности раковин моллюсков-обрастателей). На протяжении всего периода наблюдений на поверхности экспериментальных пластин присутствовали представители не только перифитонной и бентосной флоры, но и планктонной; в сообществе было отмечено преобладание диатомовых водорослей.

Заселение пластин макрообрастателями началось с образцов 30ХГСА, поверхность которых уже после 1 месяца экспонирования в воде покрылась продуктами коррозии, что увеличило шероховатость, а это в свою очередь способствовало закреплению на субстрате организмов макрозообентоса.

Мшанки, в массе отмеченные на образцах, экспонировавшихся в воде в течение 6 и 31 месяца месяцев, являются одними из наиболее опасных организмов-обрастателей для металлов, погруженных в воду, так как, плотно прикрепляясь к поверхности известковыми домиками, могут повреждать ее [1].

Моллюски *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), 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. При этом согласно опубликованным данным [9] сплошное сообщество обрастания является основной причиной торможения коррозионного процесса алюминиевых сплавов в прибрежной зоне.

В ходе эксперимента выявлено, что сообщество обрастания формировалось на всех типах образцов (стали, алюминиевые сплавы, оргстекло).

Следует отметить, что продолжающееся осолонение Азовского моря приводит к трансформации термохалинной структуры в Азово-Донском бассейне. Происходящие изменения снижают устойчивость экосистемы, что приводит к проникновению и натурализации чужеродных видов, в том числе и формирующих сообщества обрастания. В марте 2021 г. обнаружено обрастание водорослями рода *Spirogyra* Link, 1820, на рыболовных полиамидных сетях в восточной части Таганрогского залива Азовского моря [10]. Такое явление для водоема новое. Обнаруженный вид *Spirogyra* cf. *decimina* (Müll.) Kütz ранее не регистрировали на данной акватории. В сентябре 2021 г. зафиксировано проникновение в устье Дона усонного рака *Amphibalanus improvisus* (Darwin, 1854), одного из опасных видов-обрастателей, который способен утяжелять прибрежные конструкции. Так, потери при обрастании баянусами гидротехнических систем в Швеции были оценены в 1,5–5,5 млн долларов США [11].

Подводя итог, осмелимся утверждать, что устьевое взморье Дона – это природный полигон, где на небольшой площади сосредоточены водотоки, характеризующиеся сложным сочетанием гидролого-гидрохимических условий и высоким разнообразием организмов-обрастателей. Проведение натурных испытаний в Азово-Донском бассейне позволит подобрать наиболее стойкие материалы, которые могут быть использованы для модернизации и строительства объектов портово-прибрежной инфраструктуры. Экономически доказано, что

предотвращение аварий и катастроф обходится дешевле, чем ликвидация их последствий, поэтому крайне важно проводить натурные испытания материалов и мониторинг состояния конструкций, эксплуатирующихся в водной среде [12].

Работа выполнена в рамках ГЗ ЮНЦ РАН №№ госрегистрации 122011900153-9 и 123071900007-8.

Литература

1. 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.

2. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор) Часть 1. Испытания новых материалов // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). С. 114–122. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.

3. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Степаньян О.В., Клещенков А.В., Шохин И.В., Григоренко К.С., Московец А.Ю., Кириллова Е.Э., Глущенко Г.Ю., Саяпин В.В., Савикин А.И., Дашкевич Л.В. Внутривековая природная изменчивость в Приазовье и на Нижнем Дону: трансформация и перестройка экосистем // Труды Южного научного центра Российской академии наук. 2022. Т. 10. С. 16–54.

4. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.

5. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 296 с.

6. 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.

7. Матишов Г.Г., Григоренко К.С., Чеха М.М., Алешина Е.Г. Мониторинг гидрохимических преобразований на взморье Дона в реальном времени // Наука Юга России. 2023. Т. 19. № 2. С. 20–32. DOI: 10.7868/S25000640230204.

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

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. Матишов Г.Г., Глущенко Г.Ю., Ковалёва Г.В., Алёшина Е.Г., Мельников И.А. Развитие *Spirogyra* sp. на рыболовных сетях в Таганрогском заливе в условиях повышенной солености // Наука Юга России. 2021. Т. 17, № 3. С. 47–55. DOI: 10.7868/S25000640210306

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

12. Варченко Е.А., Курс М.Г. Натурные испытания металлических материалов в морской воде: ключевые подходы к оценке стойкости к коррозии и биоповреждению // Труды ВИАМ. 2017. № 11. DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-11-12-1.

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОЙ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ НАТУРНЫХ, УСКОРЕННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

И.М. Медведев¹; А.Е. Кутырев¹, к.х.н.; Е.В. Краснюк¹

INVEESTIGATION OF ALUMINUM ALLOY'S GALVANIC CORROSION DURING NATURAL AND ACCELERATED CORROSION TESTING AND ELECTROCHEMICAL ANALYSIS

I.M. Medvedev¹; A.E. Kutyrev¹; E.V. Krasnyk¹

medvedevim@viam.ru

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

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

Аннотация

Алюминиевые сплавы склонны к контактной коррозии при соединении с большинством металлических материалов, в первую очередь, нержавеющей стали. Действующие стандарты по контактной коррозии в РФ (ГОСТ 9.005-72, РТМ 2.145-91, ОСТ 90368-86) содержат только информацию о допустимых и недопустимых контактах в зависимости от среды, в которой соединение планируется к применению. Испытания образцов коррозионных пар с соответствующими методами защиты позволяет наиболее реалистично оценить возможность возникновения контактной коррозии и степень её интенсивности, однако, такие испытания требуют изготовления большого количества образцов и занимают длительное время. Электрохимические измерения позволяют за непродолжительное время оценить основные параметры материалов и их соединения, влияющие на контактную коррозию.

Ключевые слова:

контактная коррозия, моделирование, коррозионные испытания, электрохимия

Abstract

Aluminum alloys are susceptible to galvanic corrosion when connected to various metallic materials, first of all, stainless steels. Current national galvanic corrosion mitigation standards in Russia only contain information about connections that are allowed or not recommended depending on the application environment. The testing of galvanic couples provide the most reliable method to access the desirability of coupling or the efficiency of the protection systems employed. The main drawback of such tests is their length and large samples quantity. Electrochemical tests may be employed for the rapid assessment of galvanic corrosion possibility and influencing factors.

Keywords:

galvanic corrosion, modelling, corrosion testing, electrochemistry

Введение

Легирование алюминия медью, цинком, литием, магнием позволяет достичь высокой прочности при низкой плотности, что делает алюминиевые сплавы незаменимыми в ряде отраслей промышленности, в частности в авиационной промышленности [1]. При этом алюминиевые сплавы склонны к контактной коррозии при соединении с большинством металлических материалов, применяемых в авиационной промышленности, в первую очередь, нержавеющей стали [2]. Действующие стандарты по контактной коррозии как в РФ (ГОСТ 9.005-72), содержат только информацию о допустимых и недопустимых контактах в зависимости от среды, в которой соединение планируется к применению: атмосфера, морская и пресная вода. Опыт эксплуатации авиационной техники позволил наработать методы защиты от контактной коррозии, позволяющий в той или иной мере обеспечить отсутствие или существенное снижение интенсивности данного вида коррозии. Такой опыт отсутствует для новых материалов, также новые материалы и средства защиты не предусмотрены в действующих стандартах по контактной коррозии, поскольку ГОСТ 9.005 не пересматривался практически 50 лет. В частности отсутствует методический аппарат, позволяющий прогнозировать опасность протекания контактной коррозии и, соответственно, адекватности применения той или иной системы противокоррозионной защиты [3, 4]. При этом за рубежом разработаны как методики проведения электрохимических измерений для последующей оценки возможности возникновения контактной коррозии (ASTM G 82–98, ASTM G 71–81, ASTM F3044–14, MIL-STD-889D), так и методики и специализированное ПО для оценки допустимости контактом металлических материалов на основе результатов электрохимических

измерений (Corrosion Djinn —Corrdesa, США, Elsyca CorrosionMaster — Elsyca, Бельгия).

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.2 «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года [6].

Несмотря на то, что общие алгоритмы анализа электрохимических данных для оценки вероятности возникновения контактной коррозии хорошо известны, опубликованы в открытой печати [7–11] конкретные реализации являются коммерческим ПО. Наиболее известными реализациями являются Corrosion Djinn (Corrdesa, США) и Elsyca CorrosionMaster (Elsyca, Бельгия). Обе системы поставляются с готовыми наборами электрохимических данных для наиболее распространенных за рубежом металлических материалов и покрытий. Использование готовых баз невозможно из-за применения в отечественном авиастроении материалов с электрохимическими параметрами, отличными от зарубежных, необходимо накопление собственной базы. На указанные выше программные продукты могут применяться ограничения на экспорт. Следовательно, необходима самостоятельная разработка методического материала по оценке контактной коррозии алюминиевых сплавов и других металлических материалов на основе электрохимических измерений. Кроме того, результаты моделирования должны быть верифицированы натурными или ускоренными коррозионными испытаниями [12–15].

1. Методика и материалы

1.1 Алюминиевые сплавы и металлические материалы

В настоящей работе использованы наиболее широко применяемые в авиационной промышленности алюминиевые сплавы 1163АТ, В95пчТ2 в контакте с нержавеющей сталью марки 12Х18Н10Т, конструкционной сталью марки 30ХГСА, титаном марки ОТ4 — материалами, соединения которых наиболее широко встречается в конструкциях авиационной техники.

1.2 Электрохимические измерения

Электрохимические измерения выполнялись с использованием потенциостата-гальваностата с компьютерным управлением. Измерения проводились в ячейке с трёхэлектродной схемой подключения, электролитом служил нейтральный раствор 3 % NaCl. Площадь рабочего электрода составляла 1 см², платинированная сетка служила противоэлектродом, использовался хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом

измерений образец находился в электролите не менее 60 минут для стабилизации потенциала коррозии ($E_{\text{согг}}$). Потенциодинамическая поляризация выполнялась со скоростью сканирования 1 мВ/с; поляризация проводилась до -250 мВ относительно свободного потенциала коррозии $E_{\text{согг}}$ в катодном направлении, с последующим ростом до $+1,5$ В в анодном направлении.

1.3 Коррозионные испытания

Использовались пакеты для испытаний на контактную коррозию в соответствии с приложением № 5 ГОСТ 9.909-86. Для обеспечения плотного контакта анодной (алюминиевые сплавы) и катодной пластин (другие материалы) использовались болты, гайки и шайбы из нержавеющей стали, изоляция болта обеспечивалась с использованием термоусадочной трубки, а изоляция металлических шайб осуществлялась посредством полимерных шайб. Алюминиевые заготовки (анод) представляли собой пластины 110×65 мм, а металлические материалы (катод) — 70×25 мм.

Натурные коррозионные испытания проводили в приморской атмосфере умеренно теплого климата Черноморского побережья (г. Геленджик, филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ), а также в Московском центре климатических испытаний (промышленная атмосфера умеренного климата). Коррозионная агрессивность атмосферы для низкоуглеродистой стали по ГОСТ ИСО 9223 [16,17] испытательной площадки в Геленджике характеризуется как средняя (категория С3) и низкая (категория С2) в Москве. Образцы экспонировались на испытательном стенде, расположенном на расстоянии 20 м от береговой линии, под углом 45° к горизонту.

Ускоренные коррозионные испытания проводились в нейтральном соляном тумане согласно ГОСТ 9.401 метод Б.

2. Результаты и обсуждение

2.1 Натурные и ускоренные коррозионные испытания

По результатам натурных и ускоренных испытаний соединений установлена интенсивности контактной коррозии (рисунок 1 и 2):

Наибольшая — в соединении с конструкционной сталью 30ХГСА;

Наименьшая — в соединении с титаном ОТ4.

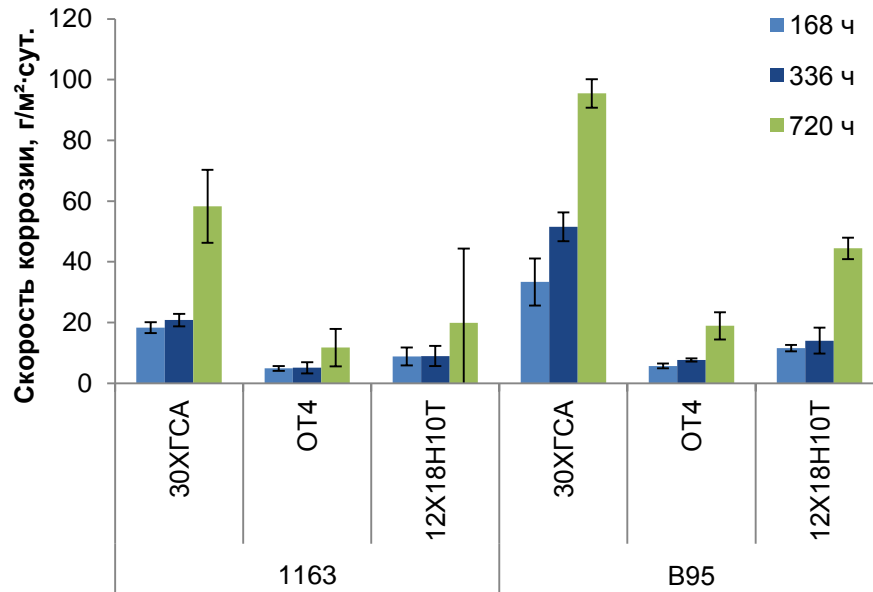


Рис. 1 – Скорость коррозии алюминиевых сплавов в соединениях при испытаниях в камере солевого тумана

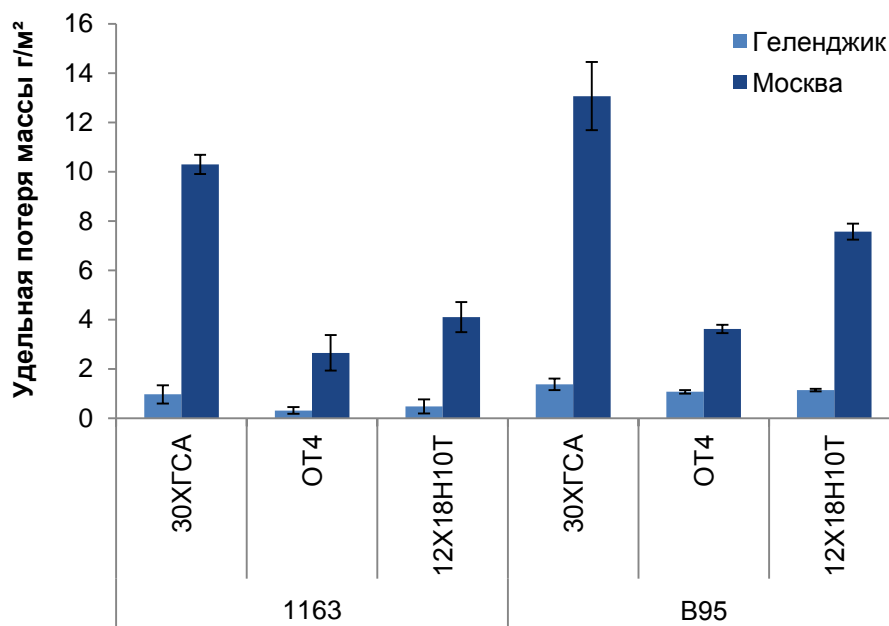


Рис. 2 – Удельная потеря массы алюминиевых сплавов в соединениях при испытаниях в камере солевого тумана

2.2 Электрохимические исследования

Получены следующие значения потенциалов (в порядке убывания): -0,08 В для титанового сплава OT4, -0,16 В для нержавеющей стали 12X18H10T, -0,53 В для алюминиевого сплава В-1469, -0,56 В для

алюминиевого сплава 1163, $-0,65$ В для конструкционной стали марки 30ХГСА, $-0,76$ В для алюминиевого сплава В95.

Из полученных результатов видно, что между исследуемыми алюминиевыми сплавами и нержавеющей сталью марки 12Х18Н10Т и титаном марки ОТ4 наблюдается существенное различие потенциалов более $0,5$ В, что свидетельствует о высоком риске контактной коррозии. Различие потенциалов алюминиевых сплавов и конструкционной стали марки 30ХГСА не превышает $0,2$ В, следовательно, риск развития контактной коррозии ниже.

На основе предварительного анализа потенциодинамических кривых (рис. 3 и 4) показано, что несмотря на близкие значения потенциалов титана ОТ4 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т, катодная ветвь для титана обладает большим углом наклона, что свидетельствует о лучшей поляризуемости в сравнении с нержавеющей сталью 12Х18Н10Т, из чего следует, что в соединении алюминиевый сплав-титан ожидается менее интенсивная коррозия в сравнении с соединением алюминиевый сплав-нержавеющая сталь.

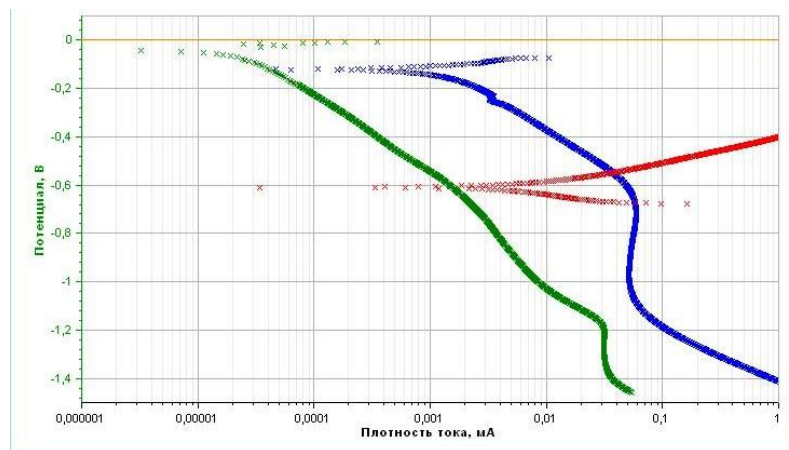


Рис. 3 – Потенциодинамические кривые исследуемых металлических материалов (зеленые точки – ОТ4, синие – 12Х18Н10Т, красные – 30ХГСА)

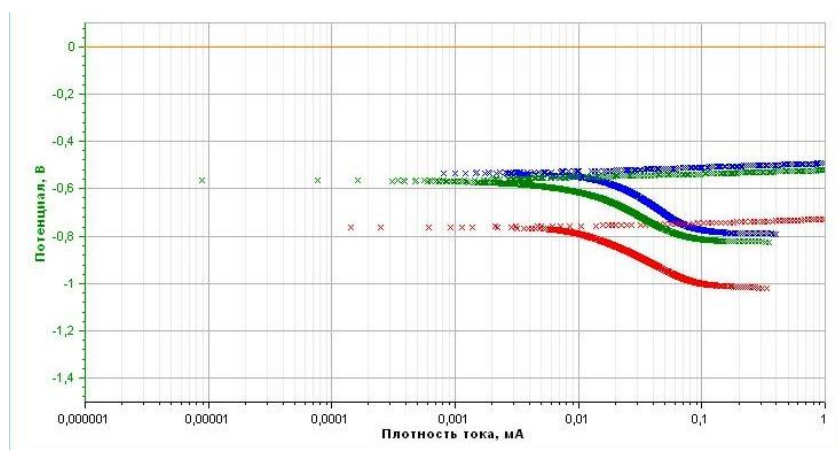


Рис. 4 – Потенциодинамические кривые исследуемых алюминиевых сплавов (синие – 1163АТ, красные – В95пчТ2)

На рисунке 5 показана зависимость между скоростью коррозии (удельным изменением массы) и разностью потенциалов контактирующих металлов. Очевидно что одна только разность потенциалов не определяет интенсивность контактной коррозии алюминиевых сплавов. Необходимо также учитывать эффекты поляризации и влияния оксидов железа (II), ускоряющих коррозионные процессы алюминиевых сплавов.

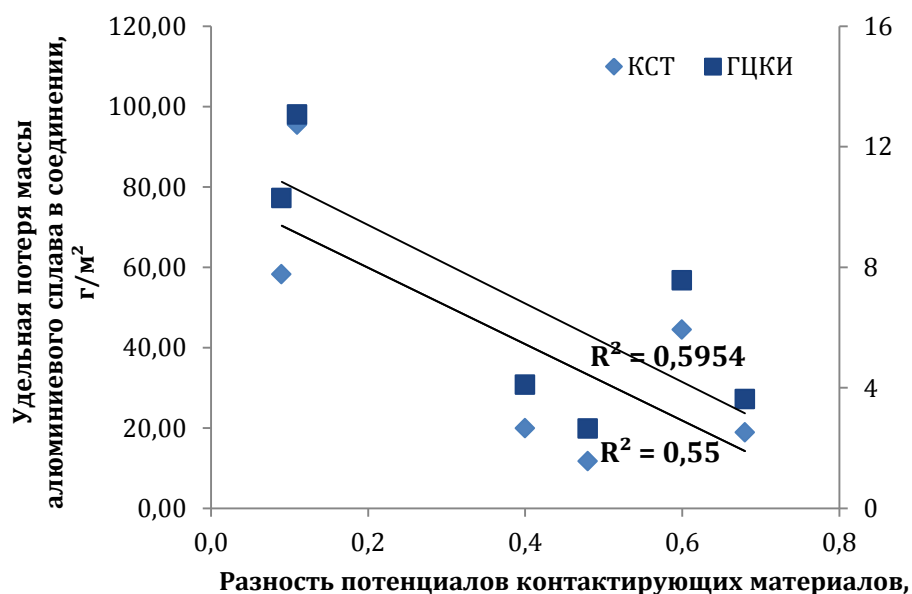


Рис. 5 – Зависимость между скоростью коррозии (удельным изменением массы) и разностью потенциалов контактирующих металлов

3. Выводы

Из-за широкого применения соединений алюминиевых сплавов в соединении с материалами, обладающими другим потенциалом коррозии, предотвращение контактной коррозии является актуальной задачей для авиационной промышленности и других отраслей машиностроения. За рубежом ведутся работы по интеграции расчета коррозионного тока в САД системы, позволяющие оценивать вероятность контактной коррозии в составе деталей. Одна только разность потенциалов не определяет интенсивность контактной коррозии алюминиевых сплавов. Необходимо также учитывать эффекты поляризации и влияния оксидов железа (II), ускоряющих коррозионные процессы алюминиевых сплавов. Необходима разработка методики по расчету коррозионного тока при контактной коррозии.

Литература

1. Козлова А.А., Кузнецова В.А., Козлов И.А., Наприенко С.А., Силаева А.А. Влияние длительных нагревов на свойства защитных покрытий для алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // *Авиационные материалы и технологии*, 2019. № 2. С. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80.

2. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники // *Металлург*. 2021. № 1. С. 62–70.

3. Демин С.А., Виноградов С.С. Ремонт химического оксидного покрытия на углеродистой стали // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-43-50.

4. Козлов И.А., Лещев К.А., Никифоров А.А., Демин С.А. Холодное газодинамическое напыление покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-3-10.

5. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*, 2020. № 1. С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.

6. Каблов Е.Н. *Материалы нового поколения* // *Защита и безопасность*, 2014. № 4. С. 28–29.

7. Yeum K.S., Devereux O.F. An Iterative Method for Fitting Complex Electrode Polarization Curves *CORROSION* (1989) 45 (6): 478–487. DOI: 10.5006/1.3582047.

8. Wang K., Li C., Li Y., Lu J., Wang Y., Luo X. Multi-physics analysis of the galvanic corrosion of Mg-steel couple under the influence of time-

dependent anisotropic deposition film *Journal of Magnesium and Alloys* (2021) 9 (3): 866-882. DOI: 10.1016/j.jma.2020.11.022.

9. Policastro S.A., Anderson R.M., Hangarter C.M. Analysis of Galvanic Corrosion Current between an Aluminum Alloy and Stainless-Steel Exposed to an Equilibrated Droplet Electrolyte *J. Electrochem. Soc.* 168: 041507. DOI: 10.1149/1945-7111/abf5a7.

10. Zhong X., Zhang G., Qiu Y., Chen Z., Guo X., Fu C. The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride *Corrosion Science* (2013) 66:14–15. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.040.

11. James R., Kim T.H., Narayanan R.M. Prognostic investigation of galvanic corrosion precursors in aircraft structures and their detection strategy, *Proc. SPIE 10169, Nondestructive Characterization and Monitoring of Advanced Materials, Aerospace, and Civil Infrastructure 2017*, 101690C (19 April 2017); DOI: 10.1117/12.2259797.

12. Palani S., Hack T., Deconinck J., Lohner, H. (2014). Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: An application to aluminium 2024-CFRP material combination. *Corrosion Science*, 78, 89–100. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2013.09.003.

13. Deshpande K.B. (2010). Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)–mild steel and AE44–aluminium alloy (AA6063) in brine solution. *Corrosion Science*, 52(10), 3514–3522. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2010.06.031.

14. Snihirova D., Höche D., Lamaka S., Mir Z., Hack T., Zheludkevich M.L. (2019). Galvanic corrosion of Ti6Al4V -AA2024 joints in aircraft environment: Modelling and experimental validation. *Corrosion Science*, 157, 70–78. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2019.04.036.

15. Ostapiuk M., Taryba M.G., Calado L.M., Bienias J., Montemor M.F. (2021). A study on the galvanic corrosion of a sol-gel coated PEO Mg-CFRP couple. *Corrosion Science*, 186, 109470. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2021.109470.

16. Абрамова М.Г. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов при испытаниях на станциях континентального и морского типа // *Авиационные материалы и технологии*. № 3 (60). 2020. С. 57–65. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-57-65.

17. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // *Авиационные материалы и технологии*. № 1 (54). 2019. С. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.

УДК: 539.46, 621.438

СНИЖЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ НА КЛИМАТ

О.Р. Латыпов¹; И.А. Голубев²; Ф.Б. Шевляков¹

REDUCING THE CLIMATE IMPACT OF INDUSTRIAL FLUTE GASES

O.R. Latypov¹; I.A. Golubev²; F.B. Shevlyakov¹

¹ФГОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

¹*Federal State Educational Institution of Higher Education «Ufa State Petroleum Technological University», UFA, Russia*

²ФГОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

Federal State Educational Institution of Higher Education «Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University», St.Petersburg, Russia

Аннотация

Разработан метод утилизации дымовых газов, входящих в их состав CO₂, SO₂, NO₂, паров воды и тепла с использованием процесса фотосинтеза микроводорослей рода *Chlorella*.

Ключевые слова:

декарбонизация, углекислый газ, климат, парниковый эффект, микроводоросли

Abstract

A method has been developed for the utilization of flue gases containing CO₂, SO₂, NO₂, water vapor and heat using the process of photosynthesis of microalgae of the genus *Chlorella*.

Keywords:

decarbonization, carbon dioxide, climate, greenhouse effect, microalgae

Введение

Безопасность эксплуатации воздушных судов, как и транспорта в целом, является основным приоритетом авиастроительной и других отраслей промышленности. Одним из факторов, составляющих безопасность, является защита металлических деталей от коррозии и коррозионного разрушения, полимерных деталей от старения и биоповреждения. Наиболее агрессивными коррозионными частицами атмосферы являются хлорид-ионы и сульфат-ионы, однако наряду с ними, усиленную коррозию и старение вызывают кислые газы (CO_2 , SO_2 , NO_2 и др.).

В частности, скорость коррозии горячего тракта авиационных двигателей определяется наличием хлорид-ионов в атмосфере. Хлорид-ион совместно с сульфат-ионом вызывают активную сульфидно-оксидную коррозию деталей с рабочей температурой выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. И, если сульфат-ионы образуются, в основном, в процессе сгорания топлива (1), хлорид-ионы попадают в двигатель только с аэрозолями атмосферы. Определение количества хлоридов, попадающих в газо-турбинный двигатель позволит оценить вероятность и интенсивность сульфидно-оксидной коррозии, прогнозировать время наступления коррозионных разрушений (2) и, таким образом, обеспечить безопасную эксплуатацию воздушного судна (3), (4), (5), (6).

Содержание в атмосфере коррозионно-активных частиц – хлорид-, сульфат-ионов и аммиака сильно варьируется в зависимости от источника этих ионов (7), (10).

Основным источником образования аэрозоля являются брызги морской воды, выбросы песка, вулканического пепла и промышленное загрязнение.

Если учесть, что промышленные выбросы осуществляются только на континентах, то состав атмосферы над океанами и морями сильно отличается от атмосферы над континентами. На наиболее населенных территориях более 80 % аэрозолей имеет антропогенное происхождение.

Сжигание ископаемого топлива для производства электроэнергии является крупнейшим фактором, способствующим антропогенному загрязнению углекислым газом на уровне сектора. Однако, поскольку общесекторальная политика часто слишком громоздка для реализации, некоторые исследователи рекомендовали сократить выбросы CO_2 на основе электроэнергии, ориентируясь на наиболее экстремальные источники выбросов в электроэнергетике каждой страны.

Преобладающее количество выбросов в северной части Земного шара обусловлено тем, что здесь – в Евразии и Северной Америке находится наибольшее количество промышленных производств, большое население и транспорт потребляет значительное количество энергоносителей, но здесь имеет место еще один важный фактор – это климатические особенности региона, определяющие потребность в длительном отопительном сезоне. Кроме того, климат влияет на все стороны жизни и энергопотребления людей, на работоспособность техники и промышленности (11). Это говорит о том, что политика, направленная на улучшение экологических показателей "сверхзагрязнителей", является эффективной стратегией перехода к системам безуглеродной энергетики должна учитывать климатические особенности региона, в котором требуется решать вопрос сокращения выбросов парниковых газов.

В любом случае (12), на производство электроэнергии эмитируется большее или меньшее количество CO_2 , как наиболее просто учитываемого антропогенного воздействующего на климат газа. Однако при производстве энергии выделяется не только углекислота, но и другие – табл. 1. (13) В любом случае, на производство электроэнергии эмитируется большее или меньшее количество CO_2 , как наиболее просто учитываемого антропогенного воздействующего на климат газа. Однако при производстве энергии выделяется не только углекислота, но и другие парниковые газы, к которым относятся водяной пар, углекислый газ, метан и озон (в порядке их оцениваемого воздействия на тепловой баланс) – табл. 1.

Таблица 1

Вклад газов в парниковый эффект

Газ	Вклад в парниковый эффект (%)	Концентрация в атмосфере
Водяной пар	36-72 %	Сильно варьируется
Углекислый газ	9-26 %	405,5±0,1 ppm[2]
Метан	4-9 %	1859±2 ppb[2]
Озон	3-7 %	Менее 1 ppm
Оксид азота	Менее 1 %	329,9±0,1 ppb[2]

Кроме парниковых газов существуют еще и парниковые частицы – аэрозоли, к которым, прежде всего, относится черный углерод – сажа, кокс, угольная пыль и другие частицы размером около 2,5 мкм. Эти

частицы относятся к короткоживущим климатическим загрязнителям (ККЗ), так как они достаточно быстро коагулируют с атмосферной влагой и оседают на поверхности земли. Если осаждение происходит на почву, то это не оказывает значительно влияния на климат, но если черные частицы оседают на поверхность снега и льда, начинается их интенсивное таяние. Отчасти именно поэтому мы видим значительное ускорение глобального потепления именно в Арктическом регионе.

Еще одним фактором глобального потепления антропогенного характера является прямой нагрев атмосферы выбрасываемым выхлопными и дымовыми трубами теплом. Любое оборудование имеет свой коэффициент полезного действия, то есть, все тепло, которое не преобразовано в электричество или другую полезную работу выбрасывается в атмосферу. Самый высокий КПД у гидроэлектростанций - 87 %. Тепловые станции и атомные электростанции – до 75 %. Ветро- и гелиоэлектростанции имеют КПД около 20 %. Необходимо отметить, что с точки зрения глобальной эмиссии парниковых газов меньшей эмиссией обладают ТЭЦ, так как при строительстве ГЭС эмитируется огромное количество парниковых газов, чем при сооружении нескольких ТЭЦ, тем более, что каждая ТЭЦ будет мощнее ГЭС (14). Следует отметить, что высокие КПД электростанций обеспечиваются утилизацией тепла на обогрев зданий и сооружений, но это происходит в зимнее время (в средней полосе) и значительную часть года в северных широтах. В южных и экваториальных широтах избыточное тепло не утилизируется и греет атмосферу.

Предпринимаемые попытки (15) приводят к получению дополнительной горячей воды, что, глобально, не решает проблему.

Результаты и обсуждение

Общеизвестный факт, что температура на Земле изменяется от среднегодовой -10 на полюсах, до $+25$ на экваторе. Если рассматривать два наиболее эффективных на сегодняшний день процесса утилизации CO_2 из атмосферы: сжижение и закачка в пласт и накопление в виде биомассы микроводорослей, то, учитывая термодинамику процесса, необходимо выбирать то или иное решение в зависимости от климатических особенностей региона.

При утилизации дымовых газов, содержащих до 30 % CO_2 в Арктике экономически целесообразно сжижать и закачивать в пласт углекислоту, процесс культивирования микроводорослей при таких температурах невозможен. В экваториальной зоне при среднегодовой температуре выше

+20 °С сжижение при температуре –70 °С экономически не целесообразно, так как при охлаждении объема CO₂ будет выброшено в атмосферу большее его количество. Здесь наиболее эффективно применение технологии наращивания биомассы микроводорослей.

Если рассмотреть эмиссию углекислого газа для процесса получения жидкого CO₂, то расчеты для промышленно выпускаемой установки (16) позволяющей получать 100 кг жидкого CO₂ в час затраты электроэнергии (без учета охлаждающей воды) составляют 10 кВт·ч электроэнергии. Необходимое количество теплоты для охлаждения 100 кг углекислого газа при теплоемкости 0,24 ккал/кг·град=1008 Дж/кг·град., при начальной температуре +20 °С Q=9,1 МДж, при –20 °С – 5,0 МДж. Энергозатраты установки в первом случае составят 36 МДж и 17 МДж. Учитывая, что средние выбросы по данным Международного энергетического агентства, составляет 400 г CO₂/кВт·ч, в процессе получения жидкого CO₂ в атмосферу, в зависимости от температуры окружающей среды, будет выброшено 4 кг CO₂. Если учесть энергозатраты на транспортировки и закачку в пласт, на диффузию CO₂ из пласта, то эмиссия еще увеличится.

Однако чем ниже температура окружающей среды, тем ниже затраты на сжижение и транспорт углекислого газа. При высоких температурах окружающей среды непосредственно перед закачкой в скважину необходимо ставить еще одну холодильную установку, чтобы компенсировать разогрев при транспортировке. Также необходимо учитывать, что улавливание дымовых газов сопряжено с необходимостью очистки газов от твердых примесей (сажи и золы), оксидов серы и азота, воды, что сопряжено с затратами не меньше, чем сам процесс сжижения CO₂. При сжижении, транспорте и закачке CO₂ образуется большое количество теплоты и влаги, выбрасываемой в атмосферу, что усиливает парниковый эффект.

Установка по утилизации промышленного углекислого газа с помощью жизнедеятельности хлореллы

Хлорелла – одноклеточная зеленая водоросль, широко распространенная в природе в пресной и соленой воде, а также в почве. Скорость размножения при оптимальных условиях: за сутки биомасса этих водорослей увеличивается в 5–10 раз.

Во всем мире сейчас проводится большое количество экспериментов по выращиванию хлореллы, именно с целью поглощения углекислого газа из дымовых труб. Так, в статье (17) исследована зависимость между парциальным давлением растворенного диоксида углерода (pCO₂) и поглощающей способности суспензии микроводоросли Хлорелла кесслери.

Штаммы микроводорослей

Многие исследования показали высокоэффективные способы получения устойчивых к CO_2 , устойчивых к щелочам и/или термотолерантных микроводорослей с высокой эффективностью фиксации CO_2 . Штаммы микроводорослей могут быть получены путем скрининга окружающей среды, путем случайного мутагенеза или путем генетической модификации. По данным исследований (18), (19) и др. построен график (рис. 1), на котором приведена эффективность различных штаммов микроводоросли рода Хлорелла.

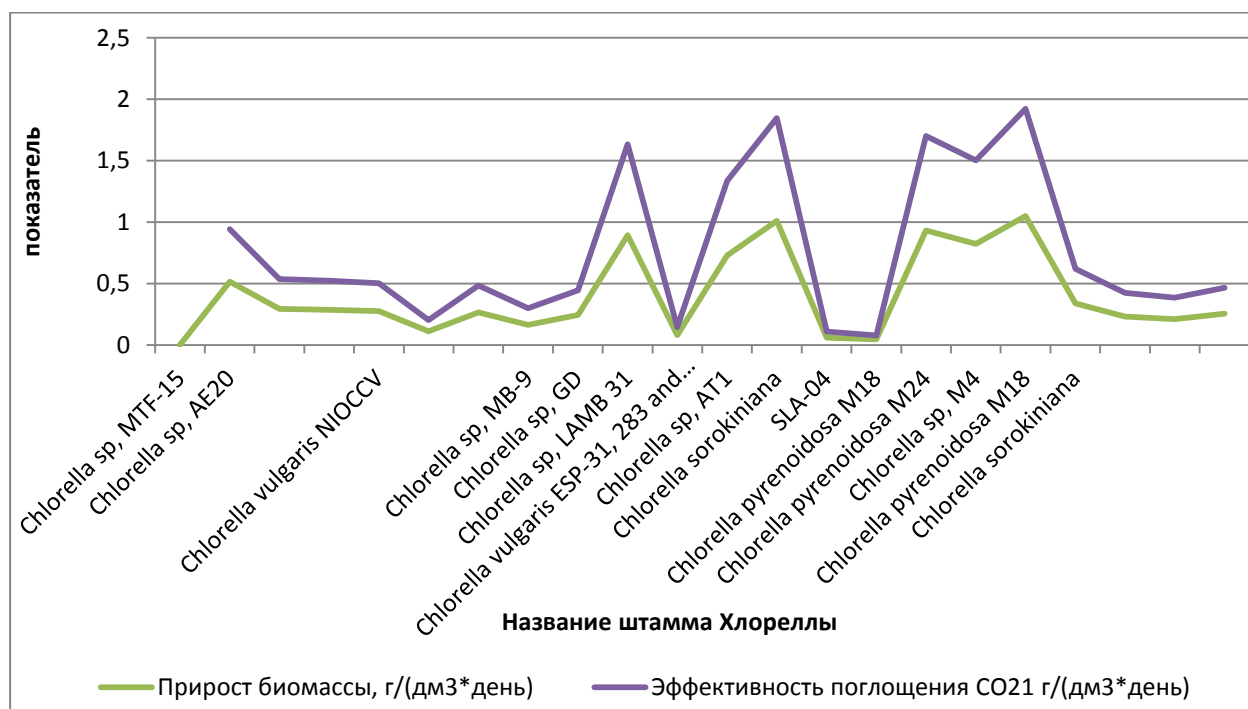


Рис. 1 – Эффективность поглощения CO_2 различными штаммами хлореллы

Из рис. 1 видно, что максимальный рост биомассы и поглощение углекислого газа проявляют штаммы *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella pyrenoidosa M18*, *Chlorella sp. M4*

Дымовые газы являются основным источником выбросов CO_2 на Земле, CO_2 в дымовых газах использовался в качестве источника углерода для выращивания микроводорослей в большинстве исследований (20), (21). Однако фиксация CO_2 из дымовых газов микроводорослями имеет ряд вопросов, которые необходимо решить, Например, изменениям pH культурального бульона (22), перегрев до температур выше $36\text{ }^\circ\text{C}$, попадание твердых частиц и ионов тяжелых металлов, когда

микроводоросли не могут адаптироваться к экстремальным условиям культивирования, Поэтому необходимо проводить скрининг микроводорослей на устойчивость к вредным факторам, На рис. 2 приведена эффективность различных штаммов хлореллы при поглощении углекислого газа из дымовых газов, видно, что максимальную эффективность проявляют штаммы *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella rupeoidosa* M18, *Chlorella* sp, M4, специально выведенные для данных условий культивирования.

Предлагаемое решение по удалению CO₂ из дымовых газов

Известно, что в течение 5 суток увеличение биомассы происходит в 11 раз, через 15 суток достигает максимума и увеличивается в 30 раз. То есть при содержании в воде 5 г хлореллы, через 5 суток будет 55 г, через 15 суток 150 г. (23).

При эмиссии среднестатистической ТЭЦ 500 г CO₂ на 1 кВт ч электроэнергии, ТЭЦ мощностью 1 ГВт выбрасывает в атмосферу 500 кг/час углекислого газа. Эффективность фотосинтеза *Chlorella vulgaris* составляет 5 %, то есть утилизация 500 кг углекислого газа должна осуществляться 10000 кг микроводоросли. Учитывая динамику роста, необходимо, чтобы количество хлореллы всегда превышало содержание CO₂. Если при утилизации 1 кг углекислого газа образуется 2 кг хлореллы, то в час должно образовываться до 1000 кг микроворосли (24).

Слой воды, содержащей водоросль не должен превышать 10 см для нормальной освещенности толщи водоросли. Следовательно слой водоросли в лотке 0,1 м при объеме водоросли (5 г на литр *10000 кг) 200 м³ должен составлять 2000 м² – 2 гектара – площадь поверхности лотков с хлореллой

В лотках необходимо постоянное перемешивание суспензии и организация ее постоянного движения к точке сбора избытка биомассы, что может быть осуществлено направлением потока углекислого газа под углом 45°. В направлении сбора и дополнительными скребками.

На темное время суток суспензия хлореллы требует дополнительного освещения УФ-лампами с потоком света не менее 10 килолюкс или на каждый квадратный метр необходимо установить светодиодную лампу мощностью 100 Вт, суммарная мощность должна составить 200 кВт.

Дымосос и компрессор для закачивания дымовых газов в лотки имеют суммарную мощность 10 кВт, блок осушки и очистки имеют мощность 20 кВт.

Таким образом, суммарная мощность установки по утилизации CO_2 составит максимально 230 кВт или эмиссия CO_2 составит 115 кг CO_2 при поглощении 1000 кг CO_2 – эффективность 85 %.

На схеме (рис. 2) представлены основные узлы установки по биоутилизации CO_2 хлореллой (25), (26)

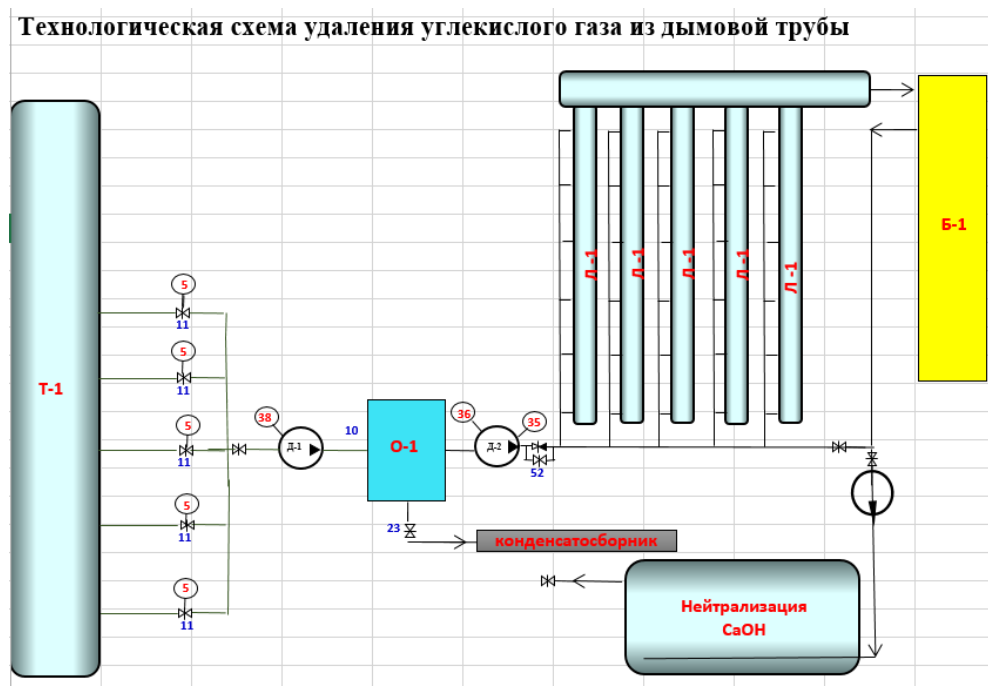


Рис. 2 – Схема утилизации CO_2 .

В соответствии с предлагаемой технологией (рис. 2) дымовые газы из дымовой трубы Т-1 через трубы с задвижками 11 и датчиками температуры 5, дымососом Д-1 подаются в блок очистки газов от пыли и сажи, окислов азота и серы О-1, после чего через систему капилляров очищенный газ подается в систему лотков Л-1. В лотках под действием ультрафиолета, избыток углекислого газа за счет реакций фотосинтеза превращается в биомассу хлореллы. Избыток хлореллы посредством скребков транспортируется в блок отжима и осушки хлореллы Б-1, а избыток углекислого газа нейтрализуется кальциевым молоком CaOH .

При использовании данной схемы можно утилизировать весь выделяемый в атмосферу углекислый газ без его дополнительной эмиссии при выработке энергии на работу блоков О-1, Б-1. Утилизация углекислого газа происходит за счет фотосинтеза и в дополнение получается товарный продукт для животноводства – суспензия хлореллы – высококалорийный, содержащий до 60 % белка субстрат.

Избыток воды, полученный после отделения хлореллы в Б-1 представляет собой слабоминерализованную воду, насыщенную естественным биоцидным ферментом хлореллы и может быть использована для подпитки водооборотных систем предприятия.

Избыток тепла дымовых газов будет использован на нагрев воды в лотках Л-1

Выводы

Несмотря на кажущуюся сложность выращивания микроводорослей для поглощения CO_2 в сравнении с закачиванием ее в пласт, в стране имеется большое количество квалифицированных специалистов в данной области. Поглощение CO_2 микроводорослью рода Хлорелла позволяет поглощать CO_2 с использованием энергии солнечного света, то есть при достаточном его количестве без выбросов дополнительного количества CO_2 .

Эта технология, как никакая другая зависит от климатических условий: в климате со среднегодовой температурой ниже 0°C , культивирование водоросли нецелесообразно, здесь единственно приемлемая технология – это сжижение и закачка в пласт CO_2 .

В умеренном климате в котором расположено наибольшее количество предприятий и городов Европы и России необходимо чередовать технологии, то есть в летнее время культивировать большие площади хлореллы, а в зимний – уменьшать площадь и часть CO_2 закачивать в хранилище.

Литература

1. Гурьянов А.И., Евдокимов О.А., Пиралишвили Ш.А., Веретенников С.В., Кириченко Р.Е., Иевлев Д.Г. Анализ особенностей перевода камеры сгорания газотурбинного двигателя на попутный газ и нефть / Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2015 № 2. С. 65–69.

2. Шапкин В.С., Лапаев А.В., Матвеев К.А., Горшков В.А., Богоявленский А.А. Расчетно-экспериментальная оценка сопротивления усталости обшивки фюзеляжа воздушного судна при коррозионном поражении/Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2021. № 2 С. 10–16.

3. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки / Р.Ж. Ахияров, А.Б. Лаптев, Д.А. Мовенко, Н.А. Белова // Нефтяное хозяйство. 2016. № 1. С. 118–121. EDN VOPCZR.

4. Медведев И.М., Никитин Я.Ю., Пузанов А.И., Лаптев А.Б. Методы испытаний жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). С. 93-100. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-93-100.

5. Загорских О.А., Лаптев А.Б. Повышение трещиностойкости жаропрочных никелевых сплавов при статическом нагружении в коррозионных средах // Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы: материалы VI Всерос. науч.-техн. конф. Москва, 2021. С. 138–147.

6. Куликов Г.Г., Трушин В.А., Абдулнагимов А.И., Ганеев А.А. Концепция мониторинга термонапряженного состояния и ресурса лопатки турбин авиационных ГТД / Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2016. № 1. С. 71–76.

7. Иноземцев А.А., Августиневич В.Г., Цатиашвили В.В. Прогнозирование эмиссионных характеристик на основе реакторной модели камеры сгорания // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2011. № 1. С. 45–50.

8. Гриневич А.В., Лаптев А.Б., Скрипачев С.Ю., Нужный Г.А. Матрица прочностных характеристик для оценки предельных состояний конструкционных металлических материалов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 67–74. 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74.

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

10. Филогенетическое разнообразие микробных сообществ с поверхности полиэтилентерефталатных материалов при экспозиции в водных средах / Т.П. Турова, Д.Ш. Соколова, Т.Н. Назина [и др.] // Микробиология. 2020. Т. 89, № 1. С. 99–110. DOI 10.31857/S0026365620010152. – EDN EYFQVD.

11. Don Grant, David Zelinka, Stefania Mitova. Reducing CO2 emissions by targeting the world's hyper-polluting power plants. Environmental Research Letters, 2021. Volume 16, Number 9 094022.

12. Kiehl, J. T.; Kevin E. Trenberth. Earth's Annual Global Mean Energy Budget (англ.) // Bulletin of the American Meteorological Society (англ.)рус. : journal. 1997. February (vol. 78, no. 2). P. 197–208. ISSN 0003-0007. doi:10.1175/1520-0477(1997)078<0197:EAGMEB>2.0.CO;2.

13. Белобородов С. С., Гашо Е. Г., Ненашев А. В. Возобновляемые источники энергии и водород в энергосистеме: проблемы и преимущества [Электронный ресурс]. Монография. СПб.: Научное издательство «Лань», 2021. 151 с. URL: <https://publishing.intelgr.com/archive/VIE-i-vodorod-v-energosteme.pdf>.

14. Ениватов А.В., Артемов И.Н., Савонин И.А. Оптимизация тепловой системы котельной с утилизатором тепла дымовых газов. Инженерный вестник Дона. 2018. №1. С. 4764. <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4764>.

15. Tourova T.P., Sokolova D.S., Nazina T.N., Grouzdev D.S., Laptev A.B. Phylogenetic diversity of microbial communities from the surface of polyethylene terephthalate materials exposed to different water environments // Microbiology (Moscow). 2020. Vol. 89. P. 96–106. <https://doi.org/10.1134/S0026261720010154>.

16. Utilization efficiency of artificial carbon dioxide and corn steam liquor by *Chlorella vulgaris* Biolife. 2015. Vol. 3. Issue 2. El-Sayed1, A.B. Battah M. G2 and Wehedy, E3

17. Chen H., Wang, J., Zheng Y., Zhan J., He C., Wang Q. Algal biofuel production coupled bioremediation of biomass power plant wastes based on *Chlorella* sp, C2 cultivation, Appl, Energy 2018, 211, 296–305, [Google Scholar] [CrossRef]

18. Yadav G., Karemore A., Dash S.K., Sen R. Performance evaluation of a green process for microalgal CO₂ sequestration in closed photobioreactor using flue gas generated in-situ, Bioresour, Technol, 2015, 191, 399–406, [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]

19. Li D., Wang L., Zhao Q., Wei W., Sun Y. Improving high carbon dioxide tolerance and carbon dioxide fixation capability of *Chlorella* sp, by adaptive laboratory evolution, Bioresour, Technol, 2015, 185, 269–275, [Google Scholar] [CrossRef]

20. Jain D., Ghonse S.S., Trivedi T., Fernandes G.L., Menezes L.D., Damare S.R., Mamatha S., Kumar S., Gupta V. CO₂ fixation and production of biodiesel by *Chlorella vulgaris* NIOCCV under mixotrophic cultivation, Bioresour, Technol, 2019, 273, 672–676, [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]

21. Chiu S.-Y., Kao C.-Y., Huang T.-T., Lin C.-J., Ong S.-C., Chen C.-D., Chang J.-S., Lin C.-S. Microalgal biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and sulfur dioxide from flue gas using *Chlorella* sp, cultures, Bioresour, Technol, 2011, 102, 9135–9142, [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]

22. Мамедова Ф.Т. Различные подходы к накоплению биомассы микроводорослей *Chlorella vulgaris* и к процессам её биокаталитической

трансформации. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук Московский Государственный Университет. 03.01.06 биотехнология (в том числе бионанотехнологии). М.: 2015 176 с.

23. Кругликова, Л.Л. Влияние фотометрических характеристик источника излучения на эффективность выращивания микроводоросли *Chlorella vulgaris* / Л.Л. Кругликова, Д.М. Савинова // Современные техника и технологии: Сборник докладов XX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14–18 апреля 2014 года / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Том 1. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2014. С. 135–136. EDN SPIZPX.

24. Утилизация углекислого газа с учетом климатических особенностей региона / О.Р. Латыпов, А.Б. Лаптев, Ф.Б. Шевляков [и др.] // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2023. № 2(142). С. 174-194. DOI 10.17122/ntj-oil-2023-2-174-194. EDN FGYVCV.

25. Технология декарбонизации топочных газов нефтеперерабатывающих предприятий / О.Р. Латыпов, А.Б. Лаптев, Ф.Б. Шевляков [и др.] // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2022. № 6. С. 231–263. DOI 10.17122/ogbus-2022-6-231-263. EDN VMAKKT.

УДК 543.42.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.Л. Федоров¹, к.т.н.; Е.С. Петухова¹, к.т.н.; А.Г. Аргунова¹, к.т.н.

STUDY OF POLYETHYLENE SURFACE EXPOSED TO UV RADIATION

A.L. Fedorov¹; E.S. Petukhova¹; A.G. Argunova¹

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

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

¹*Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, a separate subdivision of the Federal Research Center "Yakut Scientific Center SB RAS", Yakutsk, Russia*

Аннотация

В данной работе приводятся результаты исследования изменений на поверхности полиэтилена, вызванных воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения. Цель исследования заключается в оценке влияния УФ-излучения на структуру и свойства полиэтиленовой поверхности. Были проведены эксперименты с различными периодами воздействия УФ-излучения на образцы полиэтилена и последующим анализом полученных результатов.

Ключевые слова:

инфракрасная спектроскопия, полиэтилен, ультрафиолетовое излучение, краевой угол смачивания, электронная микроскопия

Abstract

This paper presents the results of a study of changes on the surface of polyethylene caused by exposure to ultraviolet (UV) radiation. The purpose of the study is to evaluate the effect of UV radiation on the structure and properties of the polyethylene surface. Experiments were carried out with different periods of exposure to UV radiation on polyethylene samples and subsequent analysis of the results.

Keywords:

infrared spectroscopy, polyethylene, ultraviolet radiation, contact angle, electron microscopy

Введение

В настоящее время повсеместное использование полимерных материалов, включая полиэтилен, в различных отраслях промышленности и бытовой сфере, требует более глубокого понимания их свойств и характеристик. Одним из важных аспектов исследований является изучение изменений, происходящих на поверхности полимера при воздействии различных факторов, включая ультрафиолетовое излучение.

Изменения поверхности полиэтилена под воздействием ультрафиолетового излучения могут привести к нежелательным последствиям, таким как потеря прочности, изменение физико-химических свойств, ухудшение внешнего вида и т. д., следовательно, эти изменения могут сильно сказаться на долговечности и функциональных характеристиках полиэтиленовых изделий. Исходя из этого, знание об изменениях, происходящих на поверхности полиэтилена при воздействии ультрафиолетового излучения, является ключевым фактором для эффективного применения этого материала в различных областях. Исследования в данной области не только позволят улучшить качество полиэтиленовых изделий, но и разработать новые методы и технологии, способствующие снижению негативных эффектов ультрафиолетового излучения на поверхностные свойства полимера.

В настоящей статье представлены результаты исследования поверхности полиэтилена, подвергнутого воздействию ультрафиолетового излучения. Зарегистрированы изменения химического состава, структуры и морфологии поверхности в зависимости от продолжительности экспонирования.

Объекты и методы исследования

Образцы в виде полосок были изготовлены из гранул полиэтилена высокой плотности (низкого давления) марки 273-83 ОАО «Казаньоргсинтез» методом экструзии на лабораторном пластикордере Brabender PL2200 (Германия) при температуре 180 °С и скорости вращения шнека 10–15 об/мин.

Экспонирование под УФ-излучением. В качестве источника УФ-излучения использовали лампу ДРТ-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 равно 25 см, таким образом образцы, закрепленные на проволоке, являющейся периметром окружности, располагались на расстоянии 25 см от лампы.

Для детального изучения и наблюдения за ходом изменений образцы подвергали воздействию УФ-излучения в течение 1, 2, 3, 6, 12, и 24 часов.

Определение потери массы. Не менее пяти образцов в виде плоских параллелепипедов размерами 20×20×2 были использованы для определения потери массы при УФ-экспонировании. Образцы с заранее измеренными массами подвергали воздействию УФ-излучения и по истечении заданных промежутков времени взвешивали их на аналитических весах с погрешностью 0,0001 г. После каждого взвешивания образцы возвращали на свое место в стенд в таком же положении и той же стороной к источнику излучения, как они располагались до извлечения. Изменение массы образца после каждого периода облучения в процентах потери массы вычисляли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 – масса образца до облучения; m_1 – масса образца после определенного периода облучения.

Определение краевого угла смачивания. Для определения этого показателя использовали дистиллированную воду. На поверхность образца с помощью механической микропипетки, установленной на штативе, с высоты 15 мм аккуратно наносили каплю. Далее получали снимок лежащей капли сбоку и в программе ImageJ, применяя инструмент “Angle tool”, измеряли угол смачивания, как показано на рис. 1. Для статистической достоверности проводили измерение не менее 5 капель с обеих сторон. Вычисление среднего значения и стандартного отклонения проводили в этой же программе.

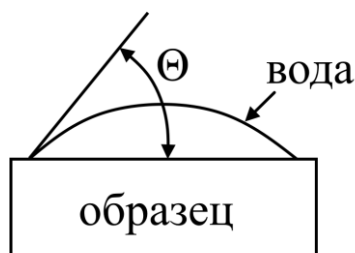


Рис. 1 – Схема измерения краевого угла смачивания (Θ)

Электронная микроскопия и элементный анализ. Поверхности образцов после облучения исследовали с помощью электронного микроскопа Hitachi TM4000 Plus, оснащенного энерго-спектральным анализатором, способным проводить элементный анализ. Условия получения снимков были следующие: напряжение 15 кВ, режим детекции обратно отраженных электронов (BSE), режим снятия заряда с образца (низкий вакуум).

ИК-спектроскопия. 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⁻¹, с разрешением 2 см⁻¹. Количество сканирований для получения одного усредненного спектра равнялось 32. Обработку спектров проводили в программе OMNIC.

Для количественной оценки тех или иных функциональных групп, были вычислены т.н. индексы по нижеследующим формулам:

$$\text{кетонный индекс} = \frac{I_{1716}}{I_{1368}},$$

$$\text{сложноэфирный индекс} = \frac{I_{1735}}{I_{1368}},$$

$$\text{лактонный индекс} = \frac{I_{1772}}{I_{1368}},$$

где I_{1716} – оптическая плотность пика при 1716 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям карбонильной группы в кетонах; I_{1735} – оптическая плотность пика при 1735 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах; I_{1772} – оптическая плотность пика при 1772 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям карбонильной группы в лактонах; I_{1368} – оптическая плотность пика при 1368 см⁻¹, который соответствует деформационным колебаниям метильных групп, связанных с третичным атомом углерода. Данный пик принят в качестве “внутреннего стандарта” для проведения нормализации спектров, т. к. ее интенсивность мало зависит от различных факторов, т. е. даже при процессах деструкции остается практически неизменной [1].

Результаты и их обсуждение

Потеря массы. Согласно данным из рис. 2, при облучении образцов ультрафиолетовым излучением наблюдается постепенное снижение их массы. Это связано с процессами деструкции материала, при которой некоторая часть макромолекул на поверхности разрушается и уменьшается их молекулярная масса настолько, что улетучивается в виде газообразных продуктов, таких как CO₂ [2, 3], CH₄, C₂H₄ [4] или летучих низкомолекулярных продуктов, таких как ацетон [5].

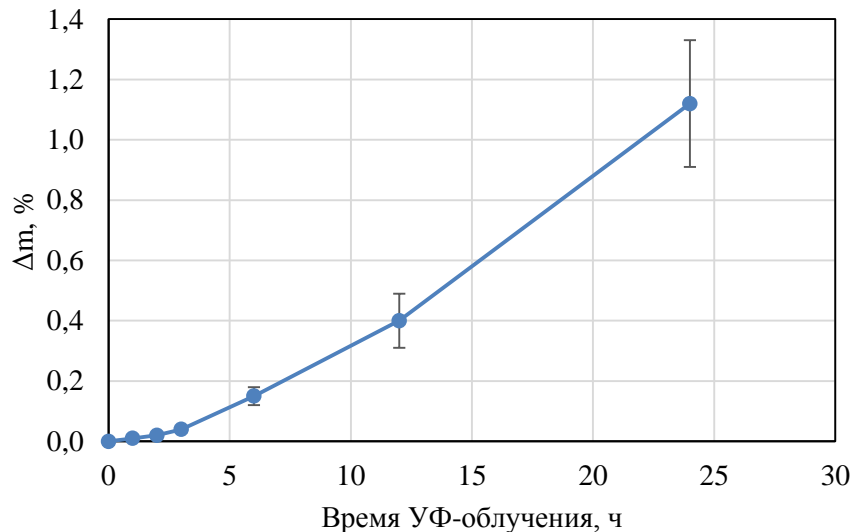


Рис. 2 – Потеря массы образцов в зависимости от времени УФ воздействия

Изменение краевого угла смачивания. Для косвенной оценки влияния УФ-излучения на свойства поверхности образцов, было проведено измерение краевых углов смачивания. Как видно из рис. 3, значения углов смачивания по мере увеличения продолжительности облучения постепенно уменьшаются, т. е. поверхность образцов становится более гидрофильной. Данное обстоятельство можно объяснить постепенным накоплением на поверхности образцов полярных функциональных групп, которые образуются в результате окислительной фотодеструкции, что будет ниже подтверждено результатами ИК-спектроскопии. Характер изменения кривой на рис. 3 указывает на то, что в какой-то момент накопление полярных групп либо прекращается, либо значительно снижается скорость их образования, о чем свидетельствует выход на плато после 6 ч облучения.

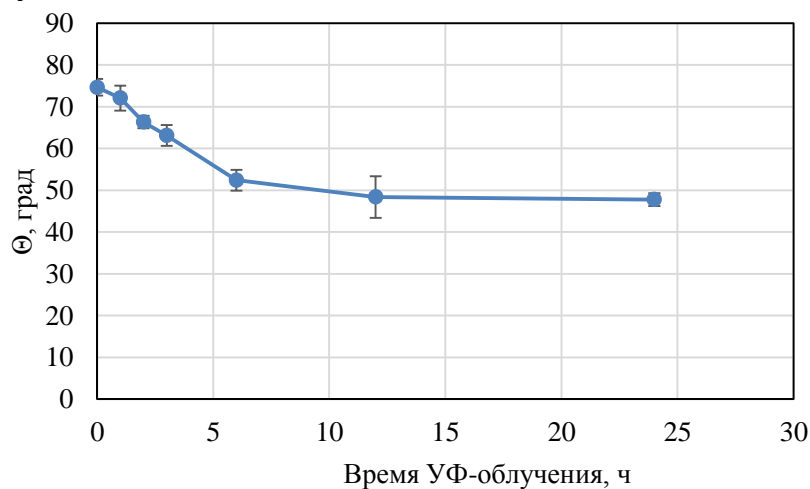


Рис. 3 – Значения углов смачивания образцов от времени УФ-облучения

Элементный анализ. Энерго-спектральный анализ поверхностей образцов показал повышение концентрации атомов кислорода по мере увеличения времени экспонирования (рис. 4), при этом после 6 ч опять же наблюдается некоторая ее стационарность независимо от времени. С другой стороны, следует допустить, что, возможно, снижения концентрации на самом не происходит, а «низкий» результат вызван лишь тем, что у образца после 24 ч экспонирования площадь поверхности образца, с которой производилось считывание для анализа, заметно снизилась из-за возросшей доли трещин, о чем будет обсуждено ниже, в части статьи, посвященной электронной микроскопии.

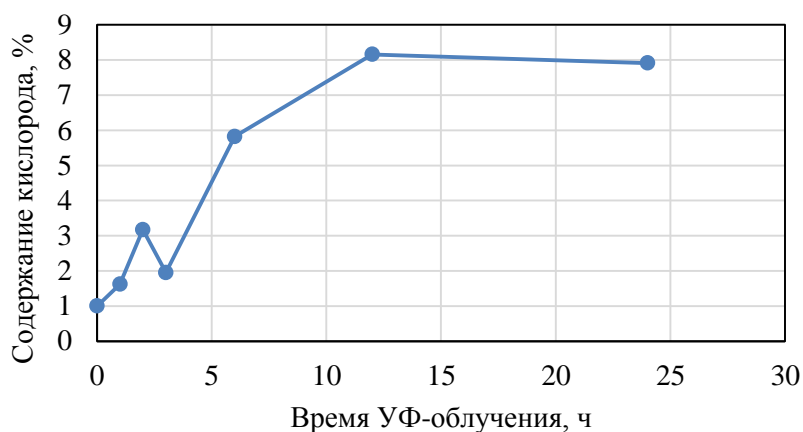


Рис. 4 – Содержание кислорода от времени УФ-воздействия по результатам энерго-спектрального анализа

ИК-спектроскопия. Наиболее информативным инструментом для анализа поверхностей образцов после УФ-облучения несомненно является ИК-спектроскопия, поскольку с ее помощью можно установить не только факт окисления поверхности, но и определить какие кислородсодержащие соединения образовались в результате окисления. На рис. 5 приводятся спектры образцов после разных периодов воздействия. Можно заметить появление новых пиков в областях $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ и $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. В данном случае, самой интригующей областью является область карбонильных групп $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. Если внимательно присмотреться к этой области, то можно заметить, что пик при 1716 см^{-1} является сложносоставным, т.е. состоит из нескольких, перекрывающихся друг с другом, пиков. Заметно, по крайней мере, три пика: 1716 , 1735 и 1772 см^{-1} , которые являются проявлением валентных колебаний карбонильной группы в кетонах, сложных эфирах и лактонах, соответственно [6].

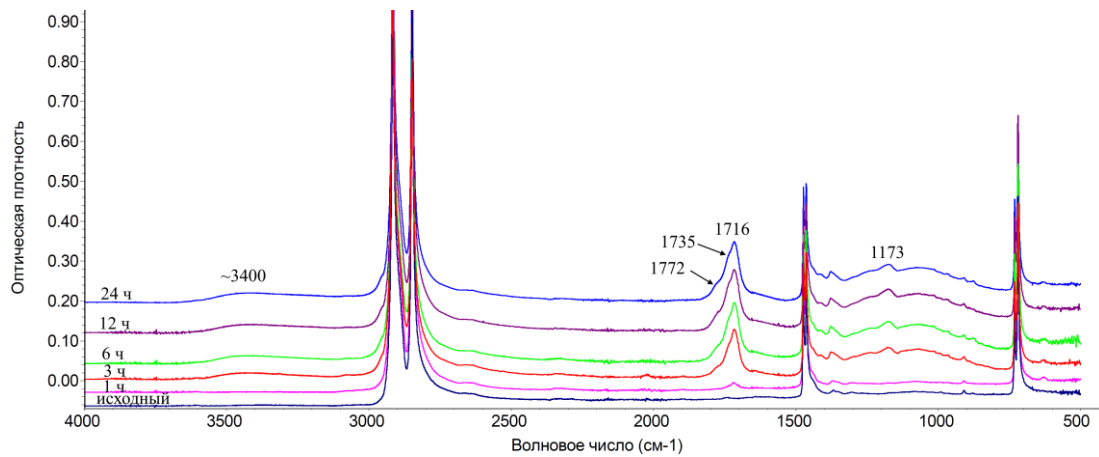


Рис. 5 – ИК-спектры образцов после УФ-облучения различной продолжительности

Для наблюдения за ходом эволюции образующихся на поверхности образцов соединений в зависимости от времени экспонирования были проведены вычисления индексов для представленных, в составе данного карбонильного пика, функциональных групп. Результаты приведены на рис. 6 в виде графика.

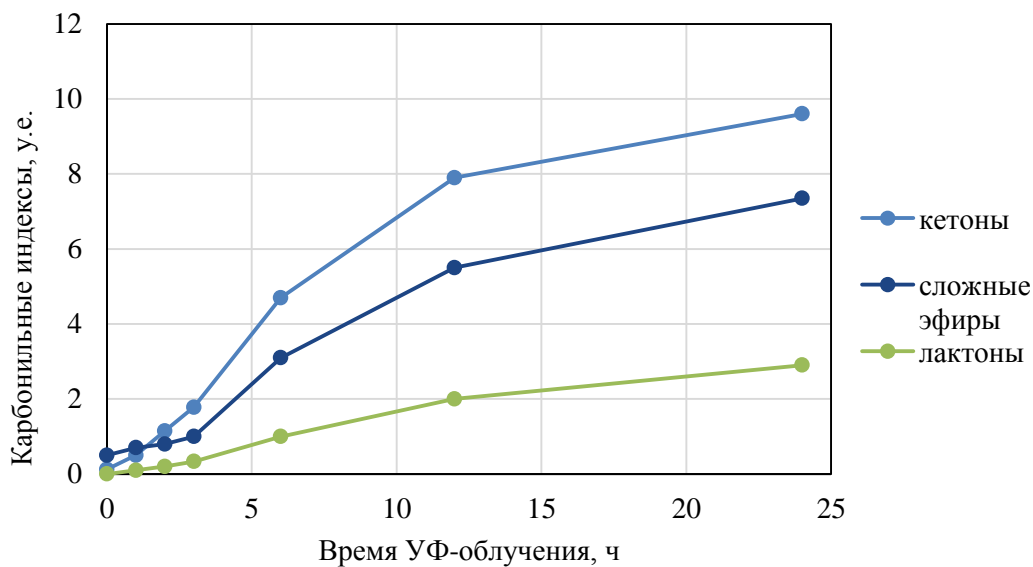


Рис. 6 – Карбонильные индексы для разных функциональных групп, образующихся на поверхности образцов в зависимости от времени УФ-облучения

Как можно удостовериться из рис. 6 ход кривых для всех функциональных групп одинаков – в начале облучения (0–3 ч) имеется индукционный период, в котором процессы образования этих соединений происходят не так быстро. Далее (3–12 ч) наблюдается быстрое повышение содержания карбонильных групп. В конечном сегменте (12–24 ч) можно заметить, что скорость образования карбонильных групп снижается. Такие же закономерности были зарегистрированы выше, когда наблюдали за изменением угла смачивания и накоплением атомов кислорода при элементном анализе.

Сравнивая кривые из рис. 6 между собой, можно сказать, что на начальном этапе образование кетонов протекает более охотно, скорость их накопления более высокая. Это объясняется тем, что кетоны образуются раньше, чем сложные эфиры и лактоны. Формирование сложных эфиров и лактонов происходит через образование кетонов и альдегидов [5].

Электронная микроскопия. Электронные снимки поверхностей образцов до облучения и после него представлены на рис. 7.

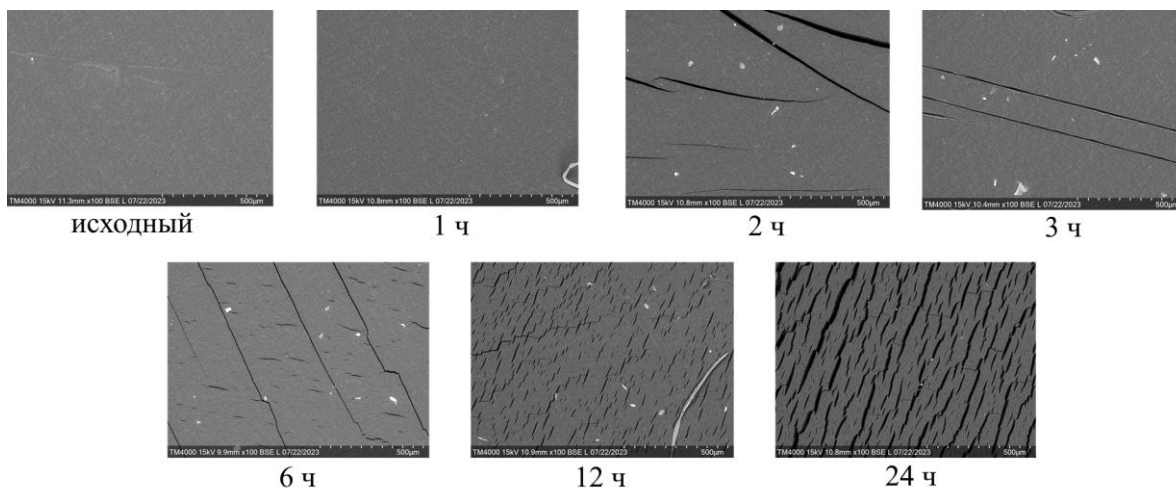


Рис. 7 – Микрофотографии поверхностей образцов после экспонирования под УФ-излучением, полученные методом растровой электронной микроскопии

Исходный образец имеет гладкую поверхность, без выраженных изъянов. То же наблюдается для образца после 1 часа экспонирования под УФ-излучением. После 2 ч облучения на поверхности образцов появляются большие трещины, которые, скорее всего, связаны с пробоподготовкой образцов, поскольку образцы для помещения в камеру микроскопа были вырезаны из кусков большего размера. Тем не менее, появление трещин при разрезании образцов является очевидным свидетельством того, что образцы начали претерпевать заметные изменения и стали хрупкими. После 6 ч облучения на поверхности образцов, наряду с большими трещинами, появляются мелкие трещины, ширина которых находится в пределах единиц микрометров. После 12 ч облучения мелких трещин стало заметно больше и ширина наибольших из них примерно равна 10 мкм. К 24 ч облучения ширина трещин достигла значений порядка 20–25 мкм. Факт расширения трещин хорошо согласуется с динамикой потери массы образцами и, вероятно, можно сделать предположение, что трещины расширяются не только за счет стягивания основного материала, по сценарию разрыва ткани, но и за счет улетучивания материала из зоны непосредственного края трещины, наподобие эрозии береговой линии.

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что процессы деструкции полиэтилена высокой плотности под воздействием ультрафиолетового излучения имеют несколько этапов: начальный период, т. н. индукционный, в течение которого свойства материала сильно не изменяются. Во втором периоде происходят наиболее сильные изменения, сопровождающиеся активным окислением поверхности и зарождением трещин. В третьем периоде скорость окисления несколько снижается, но развитие трещин продолжается и материал все так же продолжает подвергаться деструкции, демонстрируя практически экспоненциальную зависимость потери массы от времени экспонирования. Сделано предположение, что деструкция материала происходит преимущественно в зоне трещин.

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).

Также авторы выражают благодарность ГАУ ДО «Малая Академия наук Республики Саха (Якутия)» за предоставленную возможность в получении части данных с использованием научного оборудования учреждения и участникам Якутской межрегиональной исследовательской школы - 2023: Сергеевой Р., Плотниковой М., Давыдовой Е., Карамзину Я., Александровой А., Ларионовой Д., Мохначевской Н.

Литература

1. Hamzah M., Khenfouch M., Rjeb A., Sayouri S., Houssaini D. S., Darhour M., Srinivasu V. Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic investigation // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 948. P. 012010.
2. Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Suh, S. Degradation Rates of Plastics in the Environment // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. Vol. 8 (9). P. 3494–3511. doi:10.1021/acssuschemeng.9b06635.
3. Prakash B., Nurul T., Mohd Hasbi R., Gaanty Pragas M., Natanamurugaraj G. Effect of ultraviolet light on the degradation of Low-Density and High-Density Polyethylene characterized by the weight loss and FTIR // *Maejo International Journal of Energy and Environmental Communication*. 2019. Vol. 1 (2). P. 26–31. 10.54279/mijeec.v1i2.244915.

4. Royer S.-J., Ferrón S., Wilson S. T., Karl D. M. (2018). Production of methane and ethylene from plastic in the environment // PLOS ONE. 2018. Vol. 13 (8), e0200574. doi:10.1371/journal.pone.0200574.

5. Gardette M., Perthue A., Gardette J.-L., Janecska T., Földes E., Pukánszky B., Therias S. (2013). Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content // Polymer Degradation and Stability. 2013. Vol. 98 (11). P. 2383–2390. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.

6. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.

УДК 539.4:551.58

**ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Т.В. Коваль¹, О.В. Старцев¹, д.т.н.;

И.М. Велигодский¹, к.х.н.; Е.В. Двирная¹

INVESTIGATION OF NATURAL WEATHERING OF POLYMER
COATINGS BY DYNAMICAL MECHANICAL ANALYSIS

T.V. Koval¹, O.V. Startsev¹,

I.M. Veligodskiy¹, E.V. Dvirnaya¹

kovaltv@viam.ru

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

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

Аннотация

Показаны возможности применения динамического механического анализа для исследования климатической стойкости органических покрытий, применяемых с целью защиты поверхности металлических конструкций и полимерных композитных материалов. В работе показано, что переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние органических многослойных покрытий отражается в виде мультиплетных релаксационных максимумов в температурной зависимости модуля динамических потерь. Представлены результаты изменения динамических механических параметров на поверхности стеклопластика ВПС-48/7781 с нанесенной системой лакокрасочного покрытия, состоящей из

фторполиуританового покрытия ВЭ-69 и эпоксидного грунта ЭП-0215, после трех лет климатического старения в семи климатических зонах.

Ключевые слова:

динамический механический анализ, модуль потерь, фторполиуретановая эмаль, эпоксидный грунт, стеклопластик, температура стеклования, климатическое старение, α -переход

Abstract

The possibility of dynamical mechanical analysis application for studying the weathering resistance of organic coatings, used for the protection of metal and composite constructions, is shown. The transition from glass state to high elasticity state for the multilayer polymer coatings is expressed by the multiple relaxation maximums of a loss modulus as a function of temperature. The results of dynamical mechanical analysis are shown for the glass fiber reinforced plastic VPS-48/7781 coated by a multilayer coating, composed of VE-69 fluoropolymer top coat and EP-0215 epoxy base coat. The coated samples were subjected to three years of natural weathering in seven different environments.

Keywords:

dynamic mechanical analysis, loss modulus, fluoropolymer coating, epoxy coating, glass fiber reinforced plastic, glass transition temperature, natural weathering, α -transition

Введение

Органические покрытия на поверхности авиационной техники в процессе эксплуатации подвергаются воздействию различных факторов, которые неизбежно приводят к их постепенному разрушению. При старении полимерных материалов происходят изменения структуры химического состава покрытия, которые в свою очередь ведут к снижению физико-механических и защитных характеристик. В процессе деструкции уменьшаются размеры макромолекул и выделяются низкомолекулярные продукты распада [1].

Одной из наиболее сложных задач при разработке лакокрасочных материалов является защита авиационной техники от разрушающего воздействия окружающей среды, которая приводит их к неизбежному разрушению. Поверхность деталей из металлических сплавов и полимерных композиционных материалов подвергается сложному воздействию многих факторов: физических, химических и биологических.

Для исследования состояния покрытий на разных этапах климатических испытаний используют разнообразные показатели. Чаще всего проводят

контроль декоративных и механических характеристик. Оценивают блеск, цвет, меление, грязеудержание, проводят оценку прочности сцепления покрытия с подложкой, измеряют твердость и ударопрочность [2–4]. В покрытиях исследуют физико-химические и структурные превращения методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, конфокальной рамановской спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией, совмещенной с энергодисперсионным рентгеновским анализом, атомно-силовой спектроскопией, электрохимической импедансной спектроскопией и другими методами [5–10]. С помощью этих методов на молекулярном уровне выявляются эффекты фотоокисления, деструкции, гидролиза, доотверждения.

Однако, для оценки влияния накопленной влаги в полимерной матрице ПКМ после проведения натуральных испытаний возможно использовать метод динамического механического анализа.

4. Методика и материалы

4.1 Полимерные композиционные материалы

В данной работе проведено исследование стеклопластика марки ВПС-48/7781 с фторполиуретановым покрытием и без него. Данный материал выполнен на основе расплавленного эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и стеклоткани фирмы Porcher (арт. 7781). Стеклопластик ВПС-48/7781 представляет собой конструкционный материал, который предназначен для средненагруженных конструкций изделий авиационной техники.

4.2 Покрытие

Фторполиуретановая эмаль ВЭ-69 предназначена для защиты полимерных композиционных материалов, а также для антикоррозионной защиты конструкций из магниевых, алюминиевых сплавов и сталей. Данная эмаль может эксплуатироваться при температурах от -60 до $+120$ °С. Покрытие обеспечивает высокую атмосферостойкость до 20 лет, стойкость к топливным жидкостям, различным маслам и грибостойкость [11].

Эпоксидный грунт ЭП-0215 предназначен для грунтования поверхностей из сталей и сплавов, полимерных композиционных материалов. Грунт представляет собой двухкомпонентную систему из полуфабриката грунтовки + отвердитель АСОТ-2. Грунт ЭП-0215 обладает высокими физико-механическими и защитными свойствами. Его отличает стойкость к агрессивным средам, промышленной атмосфере, топливостойкость, а также данный состав способен выдерживать перепады температур от -60 до $+80$ °С.

4.3 Динамический механический анализ

Динамический механический анализ регистрирует упругие и вязкие характеристики образца при колебательной нагрузке в зависимости от температуры, времени и частоты. Исследование ДМА проводили на приборе Netzsch 242D. Измерения проводили с частотой 1 Гц в режиме трёхточечного изгиба в среде аргона в условиях непрерывного нагрева с заданной скоростью. Из полученных температурных зависимостей определяли температурный переход материала из стеклообразного состояния в высокоэластичное (α -переход). За температуру стеклования принимали пик максисума модуля потерь.

4.4 Климатические испытания

Климатические испытания образцов ПКМ с покрытием и без него проводили в 7 климатических зонах: приморская атмосфера умеренно теплого климата (г. Владивосток); приморская атмосфера умеренно теплого климата с мягкой зимой (г. Геленджик); приморская атмосфера умеренного климата (пос. Дальние Зеленцы); сельская атмосфера умеренного климата (г. Звенигород); промышленная атмосфера умеренного климата (г. Москва); приморская атмосфера теплого влажного климата (г. Сочи); очень холодный климат (г. Якутск). Средние (суммарные) значения основных климатических факторов при проведении натуральных климатических испытаний приведены в таблице 1.

Натурные испытания образцов ПКМ проводили в течение 3 лет. Образцы располагались вертикально на открытых испытательных стендах под углом 45° с ориентацией на Юг.

Таблица 1

Средние (суммарные) значения основных климатических факторов на испытательных площадках

Характеристика климата	Средняя температура	относительная влажность, %	Осадки, мм	Средняя скорость ветра, м/с	суммарной солнечной радиации, МДж/м ²	радиации (UVB), МДж/м ²
Приморская атмосфера умеренно влажного	5,2	64	705	3	3253	-

климата (г. Владивосток)						
Приморская атмосфера умеренно тёплого климата с мягкой зимой (г. Геленджик)	15,5	70	629,2	3,2	4865	16
Приморская атмосфера умеренного климата (экстремальный пункт – пос. Дальние Зеленцы)	1,9	80	472,2	6,6	2519	-
Сельская атмосфера умеренного климата (г. Звенигород)	5,6	78	902,8	2,1	4343	-
Промышленная атмосфера умеренного климата (г. Москва)	7,9	72	501,9	1,4	4343	15
Приморская атмосфера тёплого влажного климата (г. Сочи)	14,9	77	1518	1,4	5112	-
Очень холодный климат (г. Якутск)	-7,5	68	220,6	0	3516	-

После проведения экспозиции плиты ПКМ с покрытием и без него разрезали на образцы соответствующих размеров для проведения дальнейших испытаний с целью оценки влияния накопленной влаги в момент натуральных испытаний.

5. Результаты и обсуждение

5.1 Содержание влаги в образцах

Для определения содержания влаги в ПКМ после натурной экспозиции в течение 3 лет образцы подвергались сушке до стабилизации массы.

Результаты представленные на рис. 1, показывают, что содержание влаги во всех исследованных ПКМ незначительно зависит от зоны экспозиции. У образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 без покрытие содержание влаги находится в пределах 1,00 %. Если стеклопластик защищен системой ЛКП ВЭ-69+ грунт ЭП-0215, то его влагонасыщение за три года экспозиции в открытом климате составляет около 0,45 %.

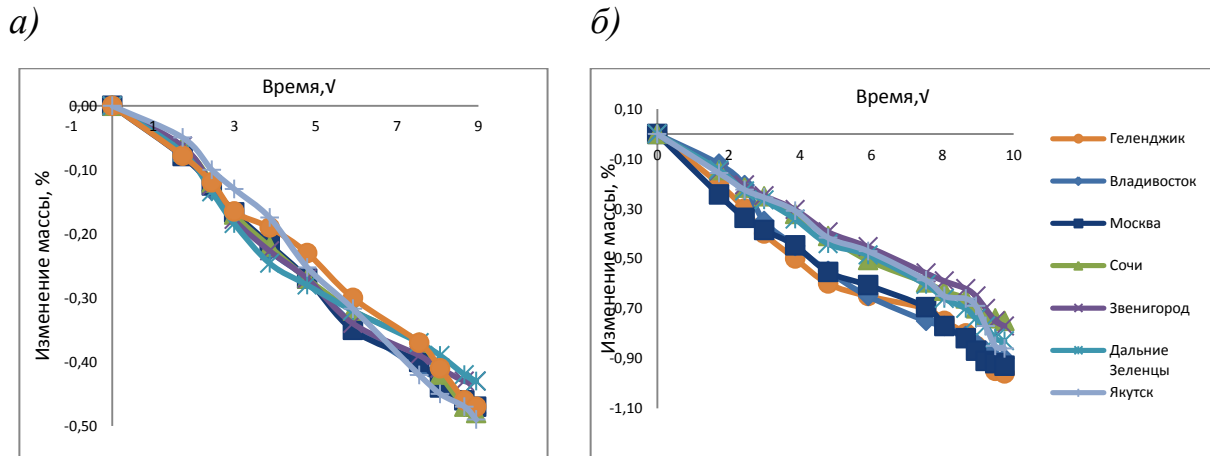


Рис. 1 – Десорбционные кривые образцов ПКМ после 3 лет климатических испытаний в разных климатических зонах: а) стеклопластик ВПС-48/7781 + эмаль ВЭ-69; б) стеклопластик ВПС-48/7781 без защитного покрытия

Для стеклопластика без защитного покрытия наблюдается практически в два раза большее содержание влаги в образцах после экспозиции, что свидетельствует о более низкой климатической стойкости и приводит к большим изменениям полимерной матрицы и температуры стеклования после натурной экспозиции.

По литературным данным [16] покрытие ВЭ-69 и грунт ЭП-0215 достаточно чувствительны к действию влаги. Они сорбируют до 1,5–2 % воды. Поэтому после снятия с натурных испытаний пластины стеклопластика были разрезаны на образцы размером 50x10x2 мм для проведения ДМА-измерений и разделены на 2 группы: без какого-либо кондиционирования, с содержанием влаги после климатической экспозиции, и после сушки при 60 °С до стабилизации массы. Количество десорбированной влаги контролировали взвешиванием на аналитических весах.

Динамический механический анализ позволяет подробно исследовать переход лакокрасочного покрытия из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход). Для этого были измерены температурные кривые модуля потерь $E''(T)$ стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 в исходном состоянии. Для исключения пластифицирующего влияния влаги образцы были высушены при 60 °С до стабилизации массы. Рисунок 2 демонстрирует существование низкотемпературной от 50±10 до 130±10 °С и высокотемпературной от 150 до 210 °С релаксационных областей у образцов стеклопластика на который была нанесена система ЛКП (эмаль+грунт).

Для идентификации температурных максимумов были проведены аналогичные измерения параллельных высушенных образцов, с поверхности которых были удалены слои эмали ВЭ-69 и эпоксидной грунтовки ЭП-0215. В этом случае наблюдается одна высокотемпературная область с максимумом модуля потерь при 178 ± 2 °С, обусловленная переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимерной матрицы стеклопластика ВПС-48/7781. Исходя из этого, низкотемпературная релаксационная область на рисунке 2 (зеленая и синяя температурные кривые) с широким максимумом модуля потерь $E''(T)$ обусловлена молекулярной подвижностью ЛКП.

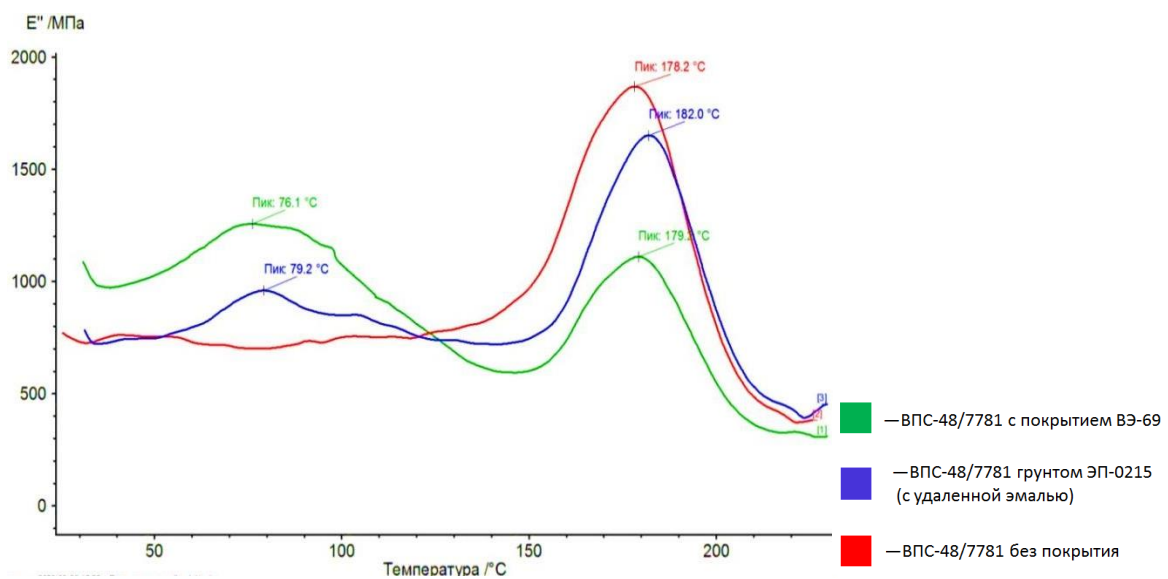


Рис. 2 – Температурные зависимости E'' высушенных образцов ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и грунтом ЭП-0215 в исходном состоянии

Чувствительность метода ДМА к присутствию тонких слоев покрытия (15–20 мкм) на поверхности стеклопластика оказалась достаточно высокой, что удалось обнаружить вклад эпоксидной грунтовки в температурное положение и форму низкотемпературного релаксационного максимума.

Данные показанные на рисунке 2 позволяют сделать следующий вывод. Широкий низкотемпературный пик модуля потерь образца стеклопластика ВПС-48/7781 с эмалью ВЭ-69 и эпоксидным грунтом ЭП-0215 (зеленая кривая) на рисунке 2 представляет собой суперпозицию трех релаксационных максимумов: α_1 при 76 ± 2 °С, α_2 при 85 ± 5 °С и α_3 при 110 ± 10 °С. Максимум α_1 является следствием перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние фторполиуретана ВЭ-69 (α_1 -перехода).

Второй и третий максимумы модуля потерь обусловлены аналогичным переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние эпоксидного грунта, который носит мультиплетный характер (α_2 -переход и α_3 -переход) из-за возможного микрофазового разделения макромолекул эпоксидной смолы и аминного отвердителя, которые входят в состав ЭП-0215 [12].

После 3 лет экспозиции на открытой площадке стеклопластика ВПС-48/7781, защищенного ЛКП, существенно изменились положение и форма низкотемпературных релаксационных максимумов. После воздействия всех 7 климатических районов переходы α_1 , α_2 , α_3 приобрели вид трех отчетливо разделяющихся пиков модуля потерь E'' . На рисунке 3 представлены зависимости $E''(T)$ высушенных образцов ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и грунтом ЭП-0215 в исходном состоянии и после 3 лет экспозиции.

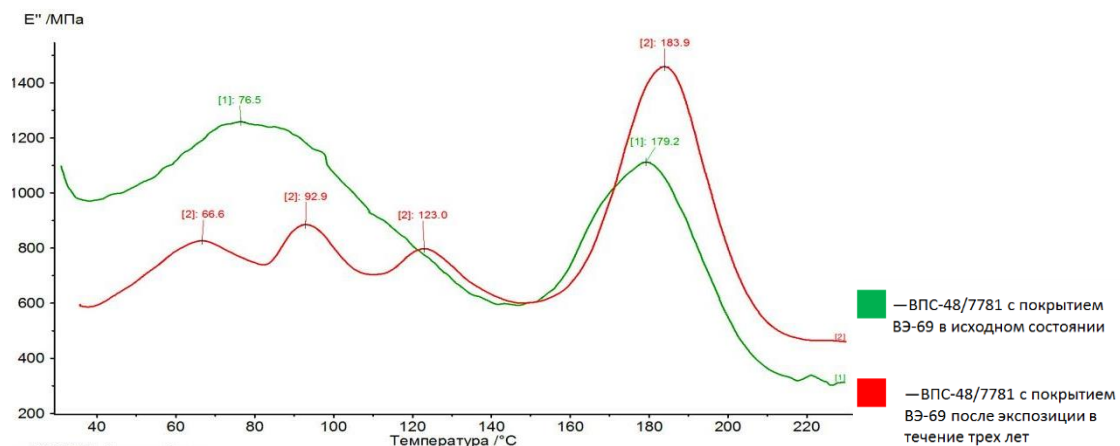


Рис. 3 – Температурные зависимости E'' высушенных образцов СП ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и грунтовкой ЭП-0215 в исходном состоянии (зеленая кривая) и после 3 лет экспозиции (красная кривая)

6. Выводы

С помощью методов ДМА можно определять температуру стеклования, модуль потерь степень сшивки и другие показатели ЛКП. Для контроля состояния полимерных покрытий можно использовать отдельные пленки или покрытия, нанесенные на слои металлических сплавов и полимерных композиционных материалов. Толщины 20–50 мкм уже достаточно, чтобы выявлять свойства покрытий.

Проведенные исследования фторполиуретанового покрытия ВЭ-69 и эпоксидной грунтовки ЭП-0215, нанесенных на СП ВПС-48/7781, выявили различия их температур стеклования в исходном состоянии и после 3 лет

экспонирования в 7 климатических зонах России. Показана принципиальная возможность оценки влияния климатических показателей на старение данного ЛКП, выявления пластифицирующего влияния влаги и доотверждения в процессе длительного климатического воздействия.

Метод ДМА перспективен для выявления механизмов старения ПКМ и существенно расширяет информационные возможности инфракрасной спектроскопии, электрохимической спектроскопии и других физических методов. Используемых в современной практике для исследования свойств ЛКП.

Литература

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 1. С. 34–40.
2. Старцев В.О., Хрулев К.А., Евдокимов А.А. Влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик эпоксидной эмали ЭП-140. // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 31–36.
3. Старцев В.О., Фролов А.С. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. №3. С.16–18.
4. Gao J., Li C., Lv Z., Wang R., Wu D., Li X. Correlation between the surface aging of acrylic polyurethane coatings and environmental factors. // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 362–369.
5. Cai G., Zhang H., Jiang D., Dong Z. Degradation of fluorinated polyurethane coating under UVA and salt spray. Part II: Molecular structures and depth profile. // Progress in Organic Coatings. 2018. V. 124. P. 25–32.
6. Manoli Z., Pecko D., Van Assche G., Stiens J., Pourkazemi A., Terryn H. Transport of Electrolyte in Organic Coatings on Metal. Paint and Coatings Industry. // From the edited volume Paint and Coatings Industry Edited by Faris Yilmaz 2019. Shapter 6.
7. Yang X.P., Vang C., Tallman D.E., Bierwagen G.P., Croll S.G., Rohlik S. Weathering degradation of a polyurethane coating. // Polymer Degradation and Stability. 2001. V. 74. P. 341–351.
8. Yang X.P., Li J., Croll S.G., Tallman D.E., Bierwagen G.P. Degradation of low gloss polyurethane aircraft coatings under UV and prohesion alternating exposures. // Polymer Degradation and Stability. 2003. V. 80. P. 51–58.

9. Huang H., Guo H., Feng Y. Study on UV-aging performance of fluorinated polymer coating and application on painted muds. // Mater. Res. Express. 2021. V.8. Article 015301.

10. Molina M.T., Cano E., Ramirez-Barat B. Testing protective coatings for metal conservation: the influence of the application method. // Heritage Science. 2023. V. 11. Article 94.

11. Л.В. Семенова, А.А. Козлова Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2013. № 4. С.8.

12. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов. // Труды ВИАМ. 2019. № 9. С. 68–75.

УДК 544.275.7

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ В СМЕСИ НА ФАЗОВУЮ СТРУКТУРУ И СТОЙКОСТЬ К ОЗОННОМУ ОКИСЛЕНИЮ

К.В. Сухарева¹; А.Д. Булучевская¹; Н.О. Беляева¹;
Н.Р. Сухарев²; А.А. Попов²

EFFECT OF ELASTOMER RATIO IN THE MIXTURE ON PHASE STRUCTURE AND STABILITY TO OZONE OXIDATION

K.V. Sukhareva¹; A.D. Buluchevskaya¹; N.O. Belyaeva¹;
N.R. Sukharev²; A.A. Popov²

sukhareva.kv@rea.ru, buluchevskayaan@gmail.com, nataly12022004@gmail.com,
niiikos007@gmail.com, popov.ana@rea.ru

¹*Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии», Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» Российской академии наук, Москва, Россия*

¹ *Higher School of Engineering «New materials and technologies», Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia*

² *Federal State Budgetary Scientific Institution «Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel» of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Аннотация

В настоящей работе исследовано влияние соотношений эластомеров в растворных смесях на формирование фазовой структуры и свойств композиций на основе бутилкаучука и этилен-пропилен-диенового каучука. В работе установлено влияние соотношений эластомеров в не вулканизированных смесях и их влияние на закономерности формирования фазовой структуры в многокомпонентных полимерных системах, изменение молекулярной подвижности и их влияние на озоностойкость. Инфракрасная спектроскопия ослабленного полного отражения с преобразованием Фурье была использована для анализа химической структуры поверхностей полимеров. Изучено влияние соотношения смесей

(массовые процентные соотношения 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 80/20 и 0/100) на фазовый состав и поверхностное окисление озоном.

Ключевые слова:

резиновые смеси, этилен-пропилен-диеновый каучук, бутилкаучук, стойкость к озоновому старению, НПВО-ИК спектроскопия

Abstract

In the present study, the effect of elastomer ratios in solution-based mixtures on the formation of the phase structure and properties of compositions based on butyl rubber, chlorobutyl rubber, and ethylene-propylene-diene rubber was investigated. This work determined the influence of the elastomer ratios in uncured blends and their impact on the patterns of phase structure formation in multicomponent polymer systems, alterations in molecular mobility, and their influence on ozone resistance. Attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy was employed to analyze the chemical structure of the polymer surfaces. The influence of blend ratio (mass percentage ratios of 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 80/20, and 0/100) on the phase structure and surface ozone oxidation was studied.

Keywords:

rubber blends, ethylene-propylene-diene rubber, butyl rubber, green strength, ozone aging resistance, ATR–FTIR spectroscopy

Введение

В резиновой промышленности главной задачей является создание композиционных материалов и резин с заданными свойствами путем применения комбинаций каучуков разной структуры, что позволяет в ряде случаев получать изделие с более ценным комплексом свойств: повышенным сроком службы и лучшими функциональными свойствами, чем из резин на основе одного из полимеров. Однако механические, термические, реологические и др. свойства смеси эластомеров сильно зависят от ее состояния совместимости. Большинство эластомерных смесей имеют различия в полярности и ненасыщенности. Также разная дисперсность наполнителей и других добавок в двух или более каучуках вызывают ухудшение аддитивных свойств смеси. При составлении полимерных композиций основное внимание уделяется, как правило, свойствам исходных компонентов и их содержанию в смеси. При этом не всегда прогнозируется фазовая структура, формирующаяся на стадии смешения полимеров друг с другом и различными компонентами резин, а также в процессе вулканизации. Одним из основных структурных параметров гетерогенных систем является соотношение компонентов в смеси [1, 2]. В первую очередь от него во многом зависит, какой из компонентов будет образовывать дисперсионную среду системы и,

следовательно, оказывать преимущественное влияние на формирование ее свойств. Структура и свойства композиционных материалов определяются не только свойствами индивидуальных компонентов и их соотношением, но и фазовой структурой композиции и межфазным взаимодействием на границе раздела. Установлено, что чем ближе по химической природе смешиваемые полимеры, тем больше сегментальная совместимость в межфазном слое и тем лучше диспергируются частицы полимера в полимерной матрице. Нахождение оптимальных соотношений смесевых систем может быть осуществлено лишь в результате изучения совокупности целого ряда показателей: степени набухания смесей, защитных характеристик по стойкости к агрессивным, опасным химическим веществам и физико-механических характеристик смесей [3–6]. Необходимость в такой комплексной оценке обуславливается тем, что изменение в ту или иную область соотношений эластомеров, улучшая один показатель, может отрицательно сказаться на другом показателе. Целью данной работы является изучение влияния соотношения эластомеров в смеси, полученной растворным способом на формирование фазовой структуры и свойств композиций на основе бутилкаучука (БК), хлорбутилкаучука (ХБК) и этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ).

Объекты и методы

В таблице 1 приведены основные характеристики применяемых эластомерных материалов.

Таблица 1

Общие характеристики используемых каучуков

Образец	Бутилкаучук	Этилен-пропилен-диеновый каучук
Марка	БК1675н	СКЭПТ-40
Температура стеклования, °С	–67 ... –70 °С	–53 °С
Вязкость по Муни	75	36–45

В качестве растворителя в рецептурах эластомерных защитных покрытий был использован ароматический растворитель толуол. Приготовление растворов каучуков и эластомерных композиций с помощью магнитных и верхнеприводных мешалок. Растворение каучуков в органическом растворителе осуществлялось при постоянном перешивании с помощью магнитной мешалки. Смешения компонентов в растворе осуществлялось с помощью верхнеприводной погружной мешалка LABTEX OS-20LT.

Анализ химического состава образцов проводили методом инфракрасной спектроскопии с преобразователем Фурье с помощью ИК-Фурье микроскопа средней области инфракрасного спектра Lumos Bruker (Германия). Спектры снимали при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $4600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с применением алмазного кристалла (ATR Platinum Diamond). Обработка спектров производилась с помощью программного обеспечения Bruker OPUS.

Результаты и их обсуждение

Данная работа рассматривает вопрос влияния технологического способа смешения и соотношения эластомеров в смеси и их влияния на закономерности формирования фазовой структуры многокомпонентных полимерных систем, изменения в процессах молекулярной подвижности в них и как следствие влияния на озонную стойкость полимерных систем. Необходимо отметить, что в спектрах НПВО отражены структура и состав тонкой поверхностной и приповерхностной области пленок смеси эластомеров (1–2 мк). Структура и состав в объеме могут существенно различаться вследствие неоднородности либо других эффектов. В виду того, что поверхность пленки может быть неоднородна по химическому составу для каждого образца пленки измерение проводилось как минимум три раза в различных участках с последующим усреднением результатов. Измеренные интенсивности пиков поглощения при этом различались менее чем на 0.5 %. ИК-НПВО спектры образцов смесей БК/СКЭПТ до и после озонирования приведены на рисунках 1–4.

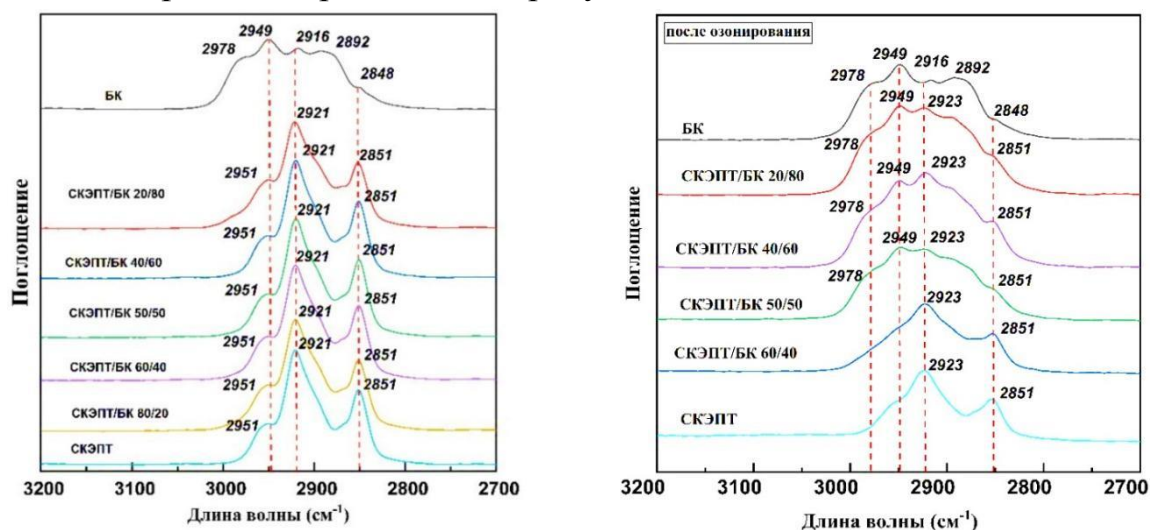


Рис. 1 – Спектры ИК-НПВО смесей эластомеров БК/СКЭПТ с соотношением эластомеров в смеси: 100/0; 80/20; 60/40; 50/50; 40/60; 20/80; 0/100 в области $3200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ до озонирования (слева) и после озонирования (справа)

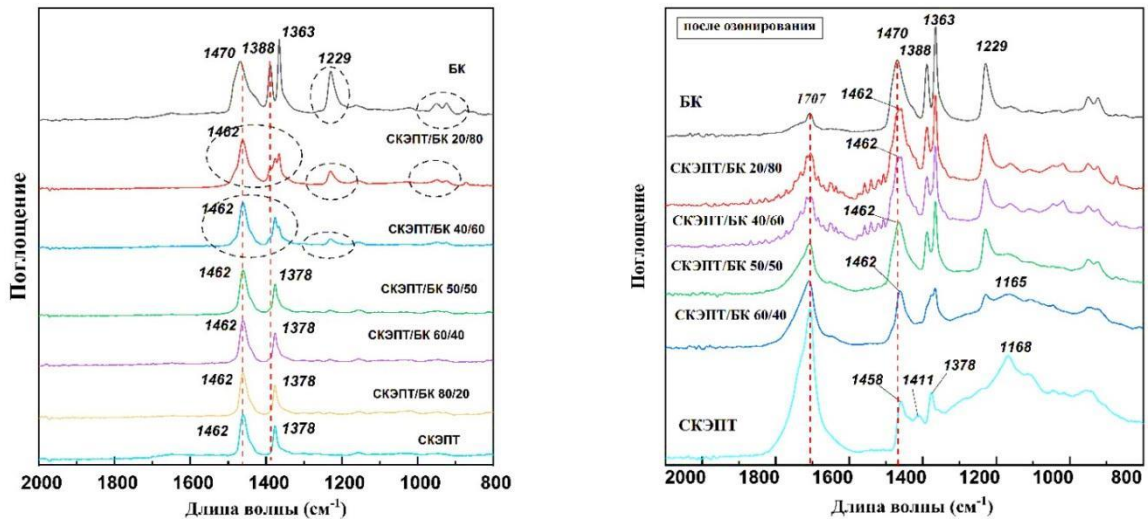


Рис. 2 – Спектры ИК-НПВО смесей эластомеров БК/СКЭПТ с соотношением эластомеров в смеси: 100/0; 80/20; 60/40; 50/50; 40/60; 20/80; 0/100 в области 2000–800 см⁻¹ до озонирования (слева) и после озонирования (справа)

Анализ спектра исходного бутилкаучука показал, что в области валентных колебаний присутствуют полосы поглощения при 2978, 2949, 2916, 2892 и 2848 см⁻¹, относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям С-Н групп СН₂ и СН₃ бутилкаучука. В области деформационных колебаний 1600–800 см⁻¹ присутствует полоса поглощения 1470 см⁻¹, соответствующая асимметричным деформационным колебаниям СН₃ группы и две полосы поглощения на 1388 и 1363 см⁻¹, относящиеся к симметричным деформационным колебаниям СН₃. В спектре исходного образца СКЭПТ наблюдаются полосы поглощения на 2951, 2921 и 2851 см⁻¹, при этом пики более ярко выраженные и сдвинуты в высокочастотную область по сравнению с БК. В области деформационных колебаний 1600-800 см⁻¹ в образцах БК присутствуют полосы поглощения на 1470, 1388, 1363, 1229, 951, 922 см⁻¹.

При анализе спектров поглощения всех смесевых композиций БК/СКЭПТ в области деформационных колебаний 1600–800 см⁻¹ наблюдается смещение полосы поглощения с 1470 см⁻¹ для чистого БК на более низкочастотную полосу 1462 см⁻¹, характерную для исходного образца СКЭПТ при добавлении в смесь 20 % СКЭПТ. При анализе дублета на 1388–1363 см⁻¹ наблюдается его планомерное сужение в единичный пик на полосе поглощения 1378 см⁻¹ в смеси СКЭПТ/БК при содержании СКЭПТ более 40 %. В ИК-спектре смеси СКЭПТ/БК 20/80 и СКЭПТ/БК 40/60 в области деформационных колебаний еще можно наблюдать полосы поглощения обоих полимеров (1363, 1229, 951, 922 см⁻¹). Таким образом, при сравнении спектров смесевых композиций со спектрами исходных каучуков БК и СКЭПТ уже при содержании в смеси 20% СКЭПТ начинается процесс обращения фаз в системе (смещение длин волн валентных колебаний)

Спектральная картина, указывающая на то, что обращение фаз завершено и непрерывная фаза в смесях СКЭПТ/БК формируется СКЭПТ, наблюдается при содержании СКЭПТ в смеси от 40 %.

Образцы исходных каучуков БК и СКЭПТ, а также смесей эластомеров БК/СКЭПТ с различным соотношением эластомеров в смеси были подвергнуты стадии глубокого озонирования полимерных пленок смесей в ненапряженном состоянии путем выдержки в эксикаторе, в который подавался поток озono-кислородной смеси из озонатора ($C_{O_3} = 0,03$ ммоль/л, время экспонирования = 48 ч, поток озона 65 л/ч).

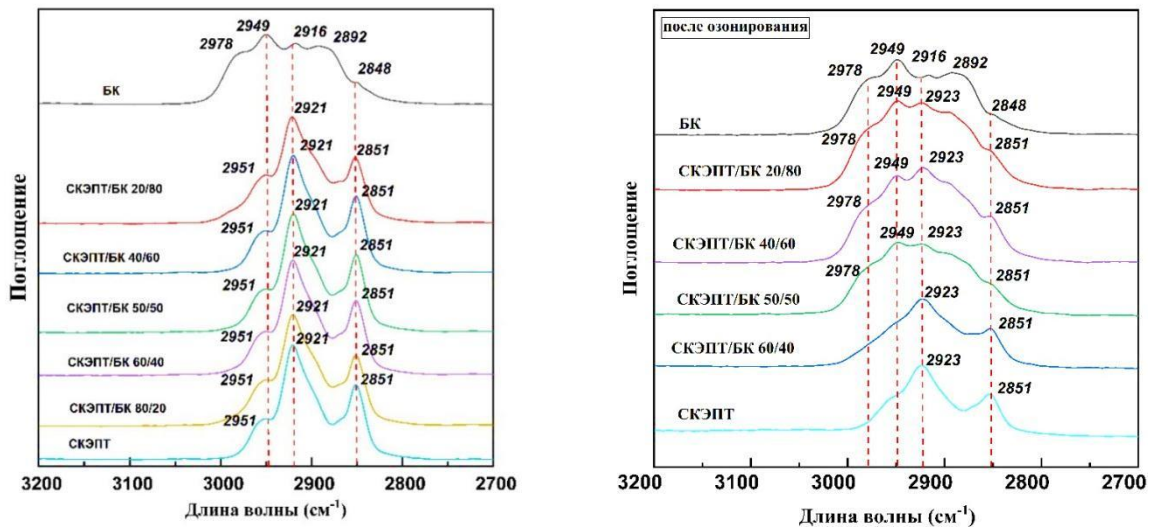


Рис. 3 – Спектры ИК-НПВО смесей эластомеров БК/СКЭПТ с соотношением эластомеров в смеси: 100/0; 80/20; 60/40; 50/50; 40/60; 20/80; 0/100 в области 3200–2700 cm^{-1} до озонирования (слева) и после озонирования (справа)

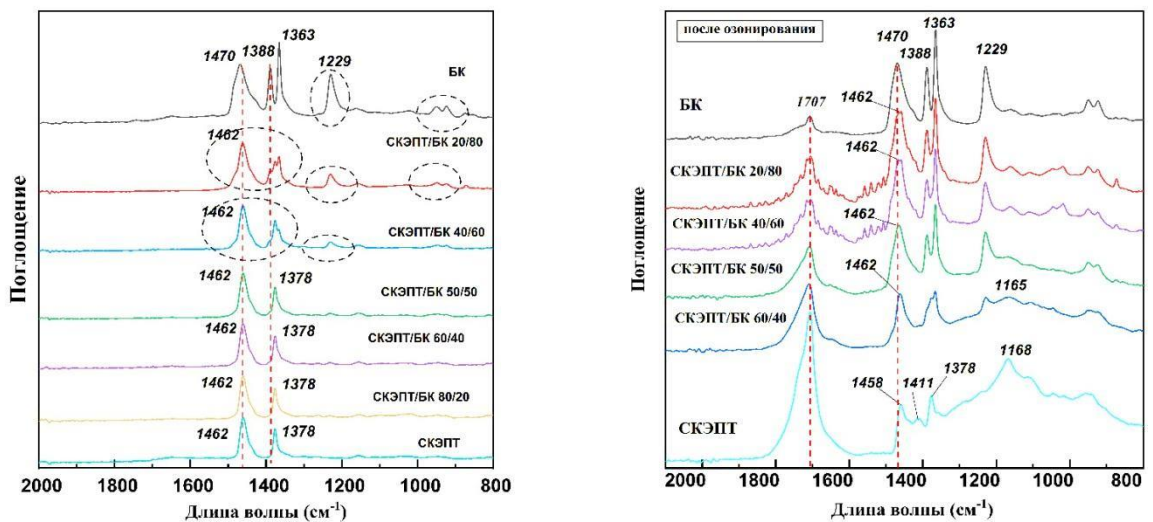


Рис. 4 – Спектры ИК-НПВО смесей эластомеров БК/СКЭПТ с соотношением эластомеров в смеси: 100/0; 80/20; 60/40; 50/50; 40/60; 20/80; 0/100 в области 2000–800 cm^{-1} до озонирования (слева) и после озонирования (справа)

Сравнительный анализ ИК-НПВО в области валентных колебаний спектров смесей БК/СКЭПТ до и после стадии глубоко озонирования выявил следующие закономерности: до озонирования анализ области валентных колебаний указывал на то, что дисперсионная среда в смесях СКЭПТ/БК как минимум в поверхностном слое формируется фазой СКЭПТ уже при содержании последнего в количестве 20%, однако после стадии озонирования вероятно в следствие деструкции поверхности пленок наблюдается инверсия фазового состава. Преимущественно поверхность пленки состоит из БК, который вероятно меньше деструктирует под воздействием озона чем СКЭПТ. Таким образом, при глубокой озонной деструкции, по-видимому, наблюдается деструкции в первую очередь фазы СКЭПТ, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных полимерных фракций, способных к диффузии в межфазной слой. Продукты деструкции диффундирует в межфазный слой, освобождая поверхностный слой для БК. Анализ ИК-спектров смесей СКЭПТ/БК после стадии озонирования в области $1600-800\text{ см}^{-1}$ выявил также следующие изменения в химической структуре образцов: у всех образцов наблюдается появление интенсивного сигнала на полосе поглощения 1707 см^{-1} , соответствующего кислородсодержащей группе $\text{C}=\text{O}$. Анализ отношения оптических плотностей полос поглощения 1707 см^{-1} и 2923 см^{-1} выявил переходное состояние, соответствующую составу смеси с 20 % БК, при котором степень окисления образцов снижается в 3 раза по сравнению с исходным образцом СКЭПТ. В образцах СКЭПТ и СКЭПТ/БК 80/20 наблюдается появление широкой полосы поглощения на 1168 см^{-1} , которую можно отнести к $\text{C}-\text{O}$ валентным колебания.

Заключение

Комплекс физико-механических и химических свойств смеси полимеров зависит в первую очередь от природы непрерывной фазы в связи с чем определение химической природы непрерывной фазы представляется важным этапом в анализе фазовой структуры смеси. Основой для такого анализа может служить в целом любое свойство, заметно зависящее от природы непрерывной фазы. В данной работе в качестве таких свойств были выбраны кинетика озонной деструкции по накоплению кислородсодержащих групп в ИК НПВО спектрах пленок. Несмотря на то, что смеси БК и СКЭПТ считаются хорошо совместимыми при любых соотношениях эластомеров в системе без ухудшения физико-механических свойств вулканизатов, а также характеризуются хорошей совулканизацией и практически одинаковыми скоростями вулканизации, было выявлено присутствие в области обращения фаз экстремума падения когезионной прочности, а также стойкости к озонной деструкции. Установлены соотношения каучуков, при которых достигается максимальная стойкость к озонной деструкции. Таким образом в смеси

СКЭПТ и БК, как и во всякой коллоидной системе при изменении соотношения компонентов происходит обращение фаз. Важно отметить, что морфология и фазовое распределение в бинарных эластомерных системах значительно связаны с процессом смешения и исходной вязкостью фаз и в итоге определяют физико-механические свойства бинарных смесей полимеров. В силу того, что СКЭПТ и БК мало отличаются в значениях полярности, на границе раздела их фаз наблюдается незначительное межфазное натяжение.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Исследования проводились с применением оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

Литература

1. Vayyaprontavida Kaliyathan A. et al. Rubber–rubber blends: A critical review // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2020. Vol. 36, № 3. P. 196–242.
2. Deepalekshmi P. et al. *Advances in Elastomers: Their Blends and Interpenetrating Networks-State of Art, New Challenges and Opportunities*. 2013. P. 1–9.
3. Doma A.S. et al. Compatibilization of Vulcanized SBR/NBR Blends using Cis-Polybutadiene Rubber: Influence of Blend Ratio on Elastomer Properties // *European Journal of Engineering and Technology Research*. 2019. Vol. 3, № 12. P. 135–143.
4. Sirqueira A.S., Soares B.G. Compatibilization of Natural Rubber/EPDM Blends by Anhydride- and Mercapto- functionalized Copolymers // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2007. Vol. 46, № 4. P. 639–650.
5. Ali Z. et al. Morphology development and compatibilization effect in nanoclay filled rubber blends // *Polymer (Guildf)*. 2010. Vol. 51, № 20. P. 4580–4588.
6. Essawy H.A. et al. Compatibilization of NBR/SBR blends using amphiphilic montmorillonites // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2014. Vol. 46, № 6. P. 514–526.

УДК 539.3.539.4:620.19

ВЛИЯНИЕ ОСАДКОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ ОБРАЗЦОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОТКРЫТЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В.О. Старцев¹, д.т.н.; О.В. Старцев¹, д.т.н.; Т.О. Зеленева¹; А.М. Варданян¹

INFLUENCE OF PRECIPITATION ON CHANGES IN THE MASS OF SAMPLES POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS IN OPEN CLIMATIC CONDITIONS

V.O. Startsev¹, Dr.Tech.Sc.; O.V. Startsev¹, Dr.Tech.Sc.;

T.O. Zeleneva¹, A.M. Vardanyan¹.

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

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

Аннотация

Исследовано влияние погодных условий на влагосодержание 14 марок авиационных стеклопластиков и углепластиков при экспонировании образцов на открытых стендах в условиях умеренно теплого климата. На временных зависимостях массы обнаружены локальные минимумы, соответствующие летним месяцам, в течение которых доминирует десорбция влаги из объема образцов. В зимние месяцы масса нарастает. На эти сезонные изменения массы накладываются суточные скачки, обусловленные росами и дождями, и падения массы, вызванные десорбцией влаги под действием солнечных нагревов. Рассмотрено влияние армирующих наполнителей, химического строения и наномодифицирования полимерных связующих, нанесения защитного лакокрасочного покрытия, на влагосодержание и среднюю величину скачков исследованных материалов.

Ключевые слова:

стеклопластик, углепластик, климатическое старение, влагосодержание, сезонность, суточные скачки, сорбция, лакокрасочное покрытие, наномодификатор.

Abstract

The effect of weather conditions on the moisture content of 14 grades of aviation fiberglass and carbon fiber reinforced plastics was studied when samples were exposed on open stands in a moderately warm climate. On the time dependences of the mass, local minima were found corresponding to the summer months, during which moisture desorption from the volume of the samples dominates. In the winter months, the mass increases. These seasonal changes in mass are superimposed by diurnal jumps due to dews and rains, and mass drops caused by desorption of moisture under the influence of solar heating. The influence of reinforcing fillers, chemical structure and nanomodification of polymeric binders, application of a protective paint and varnish coating, on the moisture content and the average value of the jumps of the studied materials is considered.

Keywords

GFRP, CFRP, climatic aging, moisture content, seasonality, sorption, paint coating, nanomodifier.

Введение

Стеклопластики, углепластики, органопластики и другие полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термореактивных связующих [1], используемые в авиационной технике, должны обладать высокой эксплуатационной стойкостью. Для этого они подвергаются разнообразным агрессивным воздействиям в лабораторных [2] или открытых климатических условиях [3–6] с обязательным контролем относительных коэффициентов сохраняемости механических показателей $k_R = R_t/R_0$, где R_t – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_t, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b), межслойном сдвиге (σ_s, G), измеренные на различных этапах испытаний; R_0 – исходные значения соответствующих показателей [7].

Температурно-влажностной режим (суточные и сезонные колебания температуры и относительной влажности воздуха) является наиболее значимым фактором климатического воздействия на показатели R_t [3–5]. При сопоставлении свойств ПКМ, экспонированных в различных климатических зонах установлено [8, 9], что атмосферная влага пластифицирует полимерные матрицы ПКМ и активирует их дополимеризацию и деструкцию, изменяя коэффициенты k_R в широких пределах.

Исследованиями многих авторов показано, что в процессе экспонирования в ПКМ накапливается влага, количество которой зависит от условий испытаний, продолжительности воздействия и состава ПКМ [3–10]. Например, за 10 лет пребывания образцов в тропиках, субтропиках и умеренном климате среднее влагосодержание w в органопластиках составило 2,1–2,3 %, а в углепластиках от 0,5 до 1,8 % [5]. Аналогичные значения w выявлены в работах [3, 4, 7–9]. В работе [10] рассмотрено влияние условий испытаний на влагосодержание эпоксидного углепластика XAS/913. Материал экспонировался в 6 климатических зонах: Порт-Харткорд (Нигерия), Шлезвиг (Германия), Вудбридж (Англия), Сингапур, Гуам (США), Бахрейн. Проанализированы среднемесячная температура и относительная влажность воздуха в местах испытаний. По первому закону Фика определен коэффициент диффузии влаги. Указаны среднемесячные уровни w , которые изменялись в пределах от 1,2 до 1,6 %. На основе уравнения Аррениуса и второго закона Фика проведены расчеты среднемесячного уровня влагосодержания на различной глубине от поверхности. Показано, что в зависимости от условий экспонирования флуктуации w в поверхностном слое изменяются в широких пределах: от 1,3 до 1,9 % (Шлезвиг) или от 0,9 до 1,3 % (Бахрейн). Относительную влажность воздуха считают доминирующим фактором воздействия на уровень влагосодержания.

Влага, сорбированная ПКМ, ухудшает их механические показатели [7–10]. Однако молекулы воды представляют собой летучий пластификатор [8, 9, 11, 12], и при десорбции H_2O из объема тестируемых образцов полностью или частично восстанавливаются их показатели R_r . Эта общая закономерность обратимого пластифицирующего воздействия влаги на ПКМ подтверждается результатами, представленными в табл. 1.

После выдержки отдельно отвержденных полимеров [13–16], углепластиков [16–20], стеклопластиков [14, 16, 18, 19, 21, 22], органопластиков [9, 23] в воде [13, 14, 16, 17, 23], во влажной атмосфере [22], в открытых климатических условиях [9, 15, 18, 19, 21], в полетах самолета [20] относительные коэффициенты сохраняемости механических показателей k_R существенно уменьшаются. Для отдельных материалов значения k_R становятся менее 0,5 [9] и даже достигают значений 0,3–0,4 [9, 14]. После сушки образцов коэффициенты k_R заметно повышаются, так как исключается пластификация влагой полимеров и полимерных матриц ПКМ. Эта закономерность распространяется не только на деформационно-прочностные показатели ПКМ [9, 13–18, 21], но и на физические характеристики материалов, такие как коэффициент линейного термического расширения [23], температура стеклования [19, 20], толщина пластины (набухание) [22] (табл. 1).

Поэтому на всех стадиях испытаний ПКМ авиационного назначения сведения о величине сорбированной влаги имеют большое значение, так как обеспечивают возможность не только обосновать роль влаги в протекании необратимых физико-химических превращений, но и контролировать степень обратимого пластифицирующего воздействия [7, 9, 11, 15–22].

В работе [4] прямыми измерениями было определено, что в открытых климатических условиях увеличение массы накапливающих влагу образцов углепластика Т300-5209 маскируется потерями массы из-за удаления деструктированного поверхностного слоя. Авторы работы [24] показали, что при 10-летнем экспонировании углепластика AS4/3501-6 на 5 климатических станциях Австралии и Малайзии приращение массы образцов составило около 0,2 %, тогда как образцы, защищенные от солнечного облучения, поглощали 0,7–0,9 % H₂O. Последовательными периодическими взвешиваниями пластин эпоксидоропластика Textron 5521 F/4, испытанного в Квинсленде (Австралия) [25], было определено, что масса образцов при экспонировании на открытом стенде ниже, чем при испытаниях под навесом. Причиной являлось испарение влаги при нагреве солнечным излучением.

Таблица 1

Влияние сорбированной влаги, накопленной при внешних воздействиях, на свойства ПКМ и отдельно отвержденных полимерных матриц

Материал	Предыстория	Количество сорбированной воды, %	Показатель R^* , единица измерения	Значение показателя в исходном состоянии	Коэффициент сохранения показателя $k_R = \frac{R_T}{R_0}$		Источник
					Без сушки	После сушки	
Эпоксидный полимер Prime 20LV	1000 часов выдержки в воде при 60°C	2,8	σ_t , МПа	120	0,83	0,90	[13]
			E_t , ГПа	3,7	0,76	0,88	
Эпоксидный полимер DGEBA/ТНРА	28 суток в морской воде при 30° С	0,75	σ_t , МПа	82,0	0,33	0,91	[14]
			σ_b , МПа	136	0,30	0,87	
Стеклопластик на основе DGEBA/ТНРА		0,44	σ_t , МПа	493	0,90	0,97	
			σ_b , МПа	487	0,62	0,62	
Эпоксид Этал-247/Этал-45М	5 месяцев климатического старения	0,69	σ_t , МПа	37,5	0,95	1,08	[15]
Акриловый полимер Elium 190	12 месяцев в морской воде при 60°C	1,9	σ_t , МПа	55	0,83	0,97	[16]
			E_t , МПа	3200	0,85	1,0	

Стеклопластик [$\pm 45^\circ$] на основе акрилового полимера Elium 190	18 месяцев в морской воде при 60°C	0,7	σ_t , МПа	120	0,58	0,92	
			E_t , МПа	8,0	0,60	0,78	
Углепластик [$\pm 45^\circ$] на основе акрилового полимера Elium 190	12 месяцев в морской воде при 60°C	0,8	σ_t , МПа	105	0,8	0,94	
			E_t , ГПа	9,7	0,68	0,87	
Углепластик на основе ERL 2256	Выдержка в воде 11 лет при RT	16,0	σ_s , МПа	79,9	0,61	0,71	[[17]]
Органопластик Органит 10Т	8 лет экспозиции в теплом влажном климате	4,3	σ_t , МПа	740	0,85	0,92	
			σ_b , МПа	470	0,87	0,96	
Органопластик Органит 11Т	4 года экспозиции в теплом влажном климате	3,5	σ_t , МПа	620	0,73	0,79	[9]
			σ_b , МПа	470	0,70	0,85	
Органопластик Органит 7ТКС	7 лет экспозиции в теплом влажном климате	3,6	σ_t , МПа	878	0,45	0,54	
			σ_b , МПа	469	0,37	0,62	
Стеклопластик СТ-69-15П	2 года климатического старения	1,1	σ_b , МПа	615	0,65	0,81	[21]
Стеклопластик на основе ЭСФ-2ТА	33 месяца под навесом в условиях умеренно теплого климата	0,29	σ_b , МПа	457	0,54	0,86	[18]
			E_b , ГПа	22,8	0,72	0,88	
Углепластик ВКУ-49	6 месяцев экспозиции в условиях умеренно теплого климата	0,65	σ_c , МПа	401	0,88	1,0	
			σ_b , МПа	953	0,90	1,0	
Органопластик СВМ/ЭДТ-69н	1 месяц выдержки в воде при 40°C	3,5	$\alpha \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	2,1	3,4	1,0	[23]
Углепластик ВКУ-27л	3 года экспонирования на открытых атмосферных стендах в умеренно теплом климате	0,28	T_g , °C	228	0,96	1,01	[19]
Углепластик ВКУ-39		0,47		193	0,91	0,99	
Стеклопластик ВПС-47/7781		0,24		200	1,06	1,13	
Стеклопластик ВПС-48/7781		0,43		216	0,78	0,88	

Углепластик ВКУ-46		0,46		187	0,90	0,99	
Углепластик Narmco 5208	18 лет эксплуатации Boeing B-737-200	0,83	$T_g, ^\circ\text{C}$	220	0,88	0,99	[20]
Стеклопластик КМКС-1.80.Т10	120 суток при относительной влажности 98% температуре 60°C	3,4	$d, \%$	100	1,04	1,0	[22]
			$G, \text{ГПа}$	7,5	0,57	0,81	
* Пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b), сдвиге (σ_s), измеренные при комнатной температуре (RT); коэффициент линейного термического расширения (α), температура стеклования полимерной матрицы (T_g), толщина пластины (d).							

После года экспонирования среднее влагосодержание составило 0,6 %, однако этот показатель снижался до 0,4 % в месяцы с меньшим количеством осадков и возрастал до 0,9 % в дождливые сезоны. Аналогичные скачки влагосодержания наблюдались и в более сухом климате Тиндэла (от 0,1 до 0,6 % при среднем уровне 0,25 %).

Суточные и сезонные колебания температуры и относительной влажности воздуха существенно затрудняют моделирование влагопереноса в ПКМ. На фоне медленного увеличения влагосодержания при многолетней экспозиции ПКМ в климатических условиях хорошо выражены сезонные экстремумы w [4, 21, 25–27]. В зимние месяцы в углепластике Т300-5208 накапливалось 0,8 % влаги, в летние месяцы из-за десорбции величина w уменьшалась до 0,5 % [4]. Подобные различия (1,0 и 0,26 %) наблюдались в первый год натурной экспозиции стеклопластика СТ-69Р-15П [21], боропластика Textron 5521 F/4 [25], трубчатых панелей и фланцев, изготовленных из ПКМ [26]. В пластинах углепластика на основе цианэфирного связующего с добавками наночастиц, экспонированных в умеренном климате [27] в осенне-зимний период накапливалось 0,6 % H_2O , а в летние месяцы прирост массы составлял только 0,2 %.

Анализ причин, вызывающих изменение массы авиационных ПКМ в открытых климатических условиях, представлен в работе [28]. Показано, что температура поверхности образцов углепластика на основе эпоксидного связующего Sусот 977-2 в условиях теплого влажного климата под воздействием солнечного излучения перегревается до 30 °С, вызывая уменьшение относительной влажности воздуха вблизи поверхности до 30 % [29, 30] и десорбцию влаги из поверхностного слоя углепластика. Суточные скачки массы образцов углепластика по результатам множественных измерений составляют 0,02–0,04 % [31]. Температурный режим образцов ПКМ с хорошей точностью моделируется

мультилинейной зависимостью [32], в которой используются значения температуры и относительной влажности воздуха, плотность потока солнечной радиации, скорость ветра и другие стандартные метеорологические характеристики, контролируемые при климатических испытаниях ПКМ. В результате суточные и сезонные колебания относительной влажности воздуха сопровождаются колебаниями массы образцов [28], которые аппроксимируются моделью фиковского влагопереноса с учетом потерь от деструкции при фотоокислении. Расчеты влагосодержания в конструктивных элементах из ПКМ, проведенные в [33], показали колебания w с периодичностью 1 год и уменьшение этого показателя для пластин с черным покрытием из-за повышенной десорбции влаги при нагревах солнечным излучением.

Еще одной важной причиной изменения влагосодержания в пластинах и конструктивных образцах ПКМ, которая не учитывается в работах [4, 25, 28, 31, 33], является влияние дождей, количественно проанализированное в работах [26, 27]. Масса конструктивно-подобных образцов, изготовленных из углепластика и стеклопластика, скачкообразно возрастала, если их взвешивание производилось в течение суток после выпадения осадков в условиях умеренно тёплого климата [26]. Аналогичные скачки массы были обнаружены в углепластике, экспонированном в умеренном климате [27].

В связи с этим целью настоящей работы является углубленное исследование влияния сезонности и атмосферных осадков на изменение массы ПКМ авиационного назначения, экспонированных в условиях умеренно тёплого и умеренного климата, в том числе для углепластика на основе наномодифицированного цианэфирного связующего.

Материалы и методы

Для исследования влияния дождей на влагосодержание ПКМ в условиях умеренно тёплого климата, среднегодовые параметры которого указаны в [7], использована группа стеклопластиков и углепластиков, предварительно экспонированных на открытых стендах в течение 1–4 лет. Перечень материалов, состав, продолжительность предшествующего экспонирования и источники информации об их климатической стойкости ([1, 7, 19],[34–42]) указаны в табл. 2. Масса пластин ПКМ контролировалась ежесуточно (5 раз в неделю, исключая выходные дни) в течение 12 месяцев для определения скачков массы на фоне сезонной стадии десорбции влаги, выявленной в работах [26–28]. Для нескольких материалов продолжительность испытаний была увеличена до 1,5 лет (табл. 2).

В условиях умеренного климата [7] было проведено 24-месячное экспонирование плит углепластика на основе углеродного наполнителя ВТкУ-2.200 из волокон SYT45 и цианэфирного связующего ВСЦ-14 с добавками углеродных наночастиц (астраленов) [43] в количестве 0,0,5 и 3 мас. %. Использовали два режима испытаний: «экспонирование» и «экспонирование и термоциклирование», имитирующее режим взлета и посадки самолета. Для этого 5 раз в неделю плиты углепластика, экспонируемые на открытом атмосферном стенде, переносились на 1 час в камеру холода с температурой -60°C , а затем нагревались при 65°C в течение 1 часа. За 24 месяца климатических испытаний было создано 480 термоциклов и выполнено 444 измерения массы. Методика измерения влагосодержания ПКМ и обработки полученных результатов рассмотрены в [44]. Использовали аналитические весы с ценой деления 0,0001 г и классом точности I.

Таблица 2

Перечень ПКМ, испытанных на воздействие дождей в условиях умеренно тёплого климата

№	Марка	Связующее	Наполнитель	Срок экспонирования, мес	Потери массы, %		Средняя высота скачка \dot{H} , %	Средне-квадратичное отклонение, %	Источники
					после 168 суток	после 365 суток*			
Углепластики									
1	КМКУ-3м.150.P14535.45	ВСК-14-3	3м.150.P14535.45	24	0,59	0,66	0,18	0,054	[1]
2	ВКУ-39	ВСЭ-1212	Ткань арт. 3692	24	0,49	0,53	0,19	0,063	[7,19,34]
3	ВКУ-39 + ВЭ-69			24	0,19	0,23	0,22	0,080	
4	ВКУ-45Ж	ВСЭ-34	Т-700GC 12К	47	0,19	0,28	0,10	0,039	[35]
5	ВКУ-45/УМТ-3К.РТН		Ткань ВТкУ-5	10	0,34	0,70/1,10	0,11	0,049	[36]
6	ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН		Жгут УМТ-12К.ОЖН	10	0,25	0,40/0,50	0,10	0,061	[37]
7	ВКУ-45/3692		Ткань арт. 3692	46	0,21	0,29	0,10	0,041	[35,38]
8	ВКУ-46	ВСЭ-3М	Жгут НТС-45	47	0,50	0,67	0,26	0,085	[7,19,39]
9	ВКУ-48	ВСТ-	Ткань арт.	47	0,15	0,18	0,12	0,043	[40]

		1210	3692						
Стеклопластики									
10	ВПС-48/7781	ВСЭ-1212	Ткань арт. 7781	24	0,38	0,60	0,25	0,087	[7,19,41]
11	ВПС-48/7781+ ВЭ-69			24	0,15	0,18	0,18	0,070	
12	ВПС-53/120	ВСЭ-34	Ткань тип 120-14	10	0,28	0,44/0,80	0,11	0,048	[37]
13	ВПС-53/Р-400		Ровинг РВМПН-10-400	47	0,83	0,90	0,48	0,120	[35,42]
14	ВПС-53/Р-1200		Ровинг РВМПН-10-1200	47	0,68	1,30	1,10	0,200	
* Знаменатель — после 550 суток экспонирования									

Результаты испытаний

Влияние режимов испытаний наномодифицированного углепластика в открытых условиях умеренного климата

На рис. 1 представлены зависимости процентного относительного изменения массы w образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 без наномодификатора и с содержанием частиц астралена 0,5%, 3,0% от продолжительности натурального экспонирования без термоциклирования

$$w = \frac{M - M_0}{M_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где M – массы пластины после выдержки в открытых климатических условиях в течение времени τ , M_0 – начальная масса пластины.

Базовые линии на зависимостях $w(\tau)$ получены аппроксимацией измеренных значений массы образцов полиномом 6 степени по алгоритму, изложенному в [45]. Выявленные базовые линии демонстрируют проявление сезонной неэквивалентности: в осенне-зимний период наблюдается рост массы плит из-за преобладания сорбции влаги, в весенне-летний — снижение из-за ее десорбции. Например, для образцов углепластика без наномодификатора в летние месяцы первого года экспонирования $w = 0,64\%$, а в зимний период этот показатель уменьшился вдвое (рис. 1, а). Подобные зависимости наблюдались при испытаниях конструктивно подобных образцов ПКМ в работе [26].

На зависимостях $w(\tau)$ наблюдаются скачки массы, причина которых очевидна и рассмотрена в работах [26, 27, 44] – в день измерений или в день, предшествующий измерению, пластины углепластика находились под влиянием осадков. Для определения скачка использован критерий, аналогичный сегменту Кука [46]:

$$D_i = \frac{\sum_{j=1}^n (\hat{y}_j - \hat{y}_j(i))^2}{p \sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y}_j)^2} \quad (2)$$

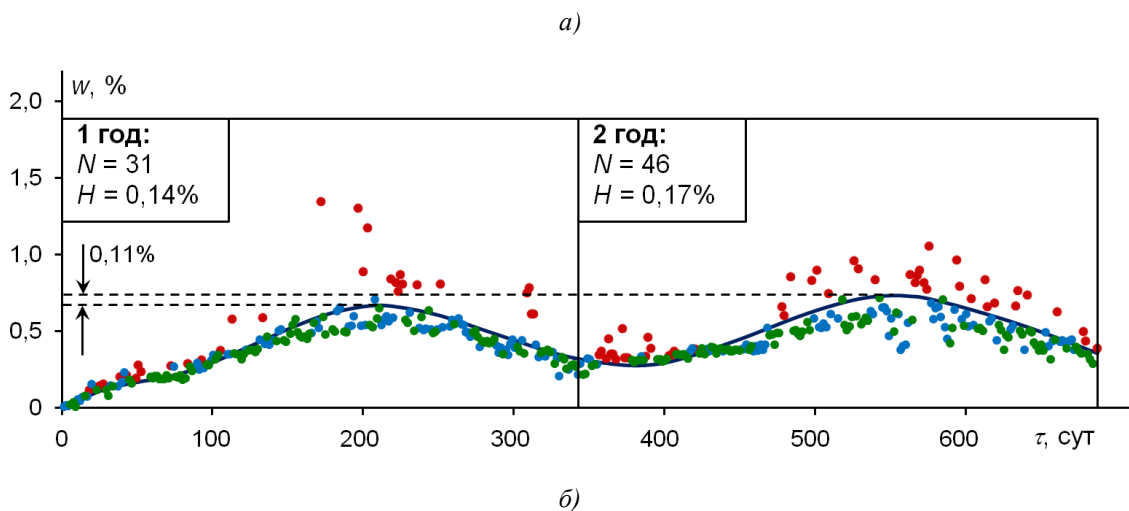
где y_j – значение j -го наблюдения; \hat{y}_j – значение модели, построенной по всей выборке, получаемое для j -ого наблюдения; $\hat{y}_j(i)$ – значение модели, построенной по выборке без i -го наблюдения, получаемое для j -го наблюдения; p – количество параметров модели.

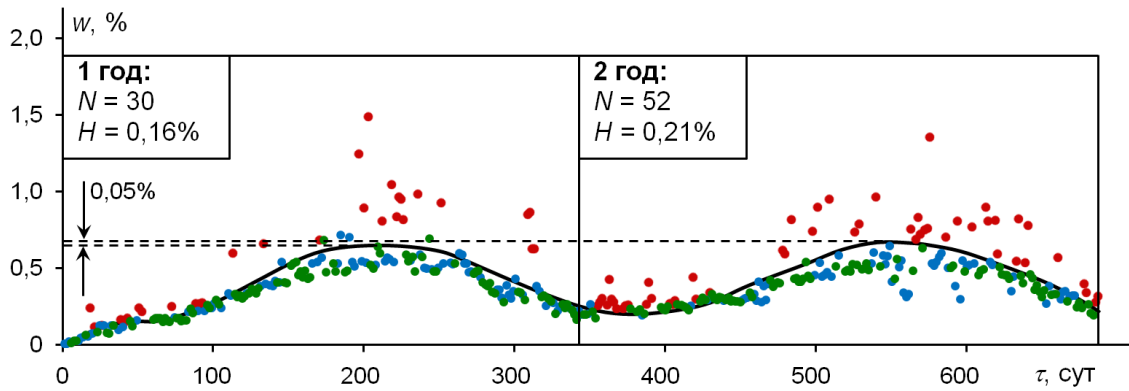
Критерием скачка являлось условие

$$D_i < \frac{4}{n}, \quad (3)$$

где n – количество наблюдений.

За 24 месяца испытаний было зафиксировано 222 дня с осадками, однако скачки массы H_i появлялись лишь в те дни, когда фиксировался уровень осадков $RF_i > 0,4$ мм [44].





а)

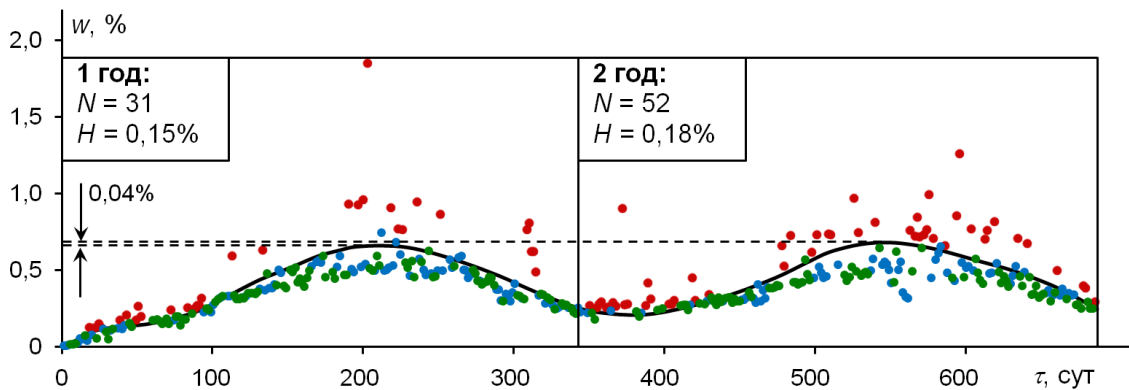


Рис. 1 – Зависимость относительного изменения массы плит углепластика без термоциклирования без (а), с 0,5 % (б) и 3,0 % наномодификатора от продолжительности натурального экспонирования:

- — скачки массы, связанные с дождем, определенные по критерию (2);
- — дни, когда зафиксированы осадки, на скачок массы не определен;
- — дни, когда осадков не было;
- — аппроксимация полиномом шестой степени

В первый год натуральных испытаний было обнаружено по 31 скачку массы в пластинах углепластика без наномодификатора и с содержанием наночастиц $v = 0,5\%$ и $v = 3,0\%$ как в режиме стандартного экспонирования, так и в сочетании с термоциклами. Все эти скачки обусловлены осадками. Во второй год количество скачков массы увеличивается – до 46–52 при натурном экспонировании и до 44–57 при натурном экспонировании и термоциклировании.

Наблюдается также рост среднего значения скачка \dot{H} : при натурном экспонировании этот параметр увеличивается с 0,14–0,16% до 0,17–0,21%, а при натурном экспонировании и термоциклировании с 0,13–0,18% до 0,18–0,22%. Возрастание числа скачков массы и их средней высоты \dot{H} при увеличении продолжительности экспонирования является

количественным доказательством развития микроповрежденности поверхности. Необходимо отметить, что значения \dot{H} для углепластика ВТКУ-2.200/ВСЦ-14 имеют ту же величину, что и ПКМ КМУ-4Э-2М, КМКУ-2М.120.Э0,1, КМКС-2М.120.Т10, при дождях в условиях умеренно теплого климата [26].

Проведенный анализ скачков массы позволил определить влияние добавок астралена на климатическую стойкость углепластика по критерию «влажонасыщение». При $v = 3,0\%$ значение w_{max} во второй год стандартного экспонирования уменьшается от 0,75 до 0,57 %, а при сочетании с термоциклами от 0,73 до 0,50 % (табл. 3). Таким образом, добавка астралена в связующее ВСЦ-14 способствует стабилизации углепластика при влажнонасыщении в натуральных условиях умеренного климата.

Изменение массы авиационных углепластиков и стеклопластиков при экспонировании в открытых условиях умеренно теплого климата

На рис. 2 показаны типичные примеры изменения массы углепластиков ВКУ-45/УМТ-3К.РТН и ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН при экспонировании в умеренно теплом климате в течение 550 суток. Выявлено медленное экспоненциальное уменьшение массы образцов, обусловленное деструкцией полимерной матрицы ВСЭ-34 [35]. Подобное уменьшение массы образцов наблюдалось в ряде ПКМ [4, 24–27]. На аппроксимирующей кривой флуктуирующих значений изменения массы отчетливо выражены локальные минимумы, соответствующие летним месяцам, в течение которых доминируют процессы десорбции влаги из объема образцов. В зимние месяцы масса образцов нарастает. Такое чередование локальных минимумов и максимумов с периодичностью 12 месяцев наблюдалось ранее в работах [21, 25–27] и подробно проанализировано в [28].

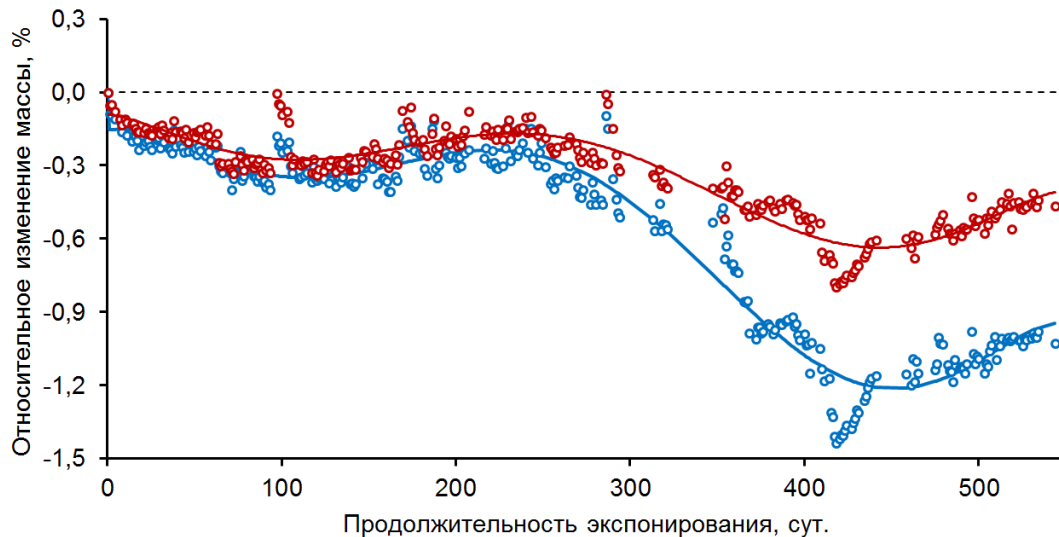


Рис. 2 – Зависимость относительного изменения массы плит углепластиков от продолжительности натурального экспонирования:

- — ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН);
- — ВКУ-45/УМТ-3К.РТН;

сплошная линия — аппроксимация полиномом 6 степени

Рис. 2 иллюстрирует общую закономерность изменения массы образцов ПКМ, находящихся в открытых климатических условиях: на сезонные изменения массы накладываются суточные скачки, обусловленные дождями и росами, и краткосрочные падения массы, вызванные десорбцией влаги под действием солнечных нагревов (отклонения от базовой линии). Эти эффекты проявляются в поверхностных слоях стеклопластиков и углепластиков [47]. Наблюдаемые суточные изменения массы «синфазны» с вероятностью, близкой к единице. На рис. 3 приведен пример суточного относительного изменения массы H 4 марок ПКМ в течение 30 суток экспонирования. Из всей совокупности проведенных взвешиваний 14 марок ПКМ (выполнено 4230 измерений) в зависимости от погодных условий предшествующих суток в день измерений фиксируется или прирост или убыль массы для всех материалов. Менее 5 % несовпадений отмечаются несущественными значениями $H \leq 0,01$ %.

Проведенные исследования показали, что измерение и анализ сезонных и суточных скачков массы дает ценную информацию для обоснования механизмов климатического старения ПКМ. Сравнение показывает (табл. 2), что потери массы за 365 суток наблюдений для углепластика на основе связующего ВСЭ-34 зависят от состава углеродного наполнителя и изменяются от 0,28 до 0,70 %. Замена

стеклоткани на стеклоровинг в этом же связующем еще в большей степени влияет на потери массы в серии стеклопластиков ВПС-53 и повышает это показатель от 0,44 до 1,3 % (табл. 2).

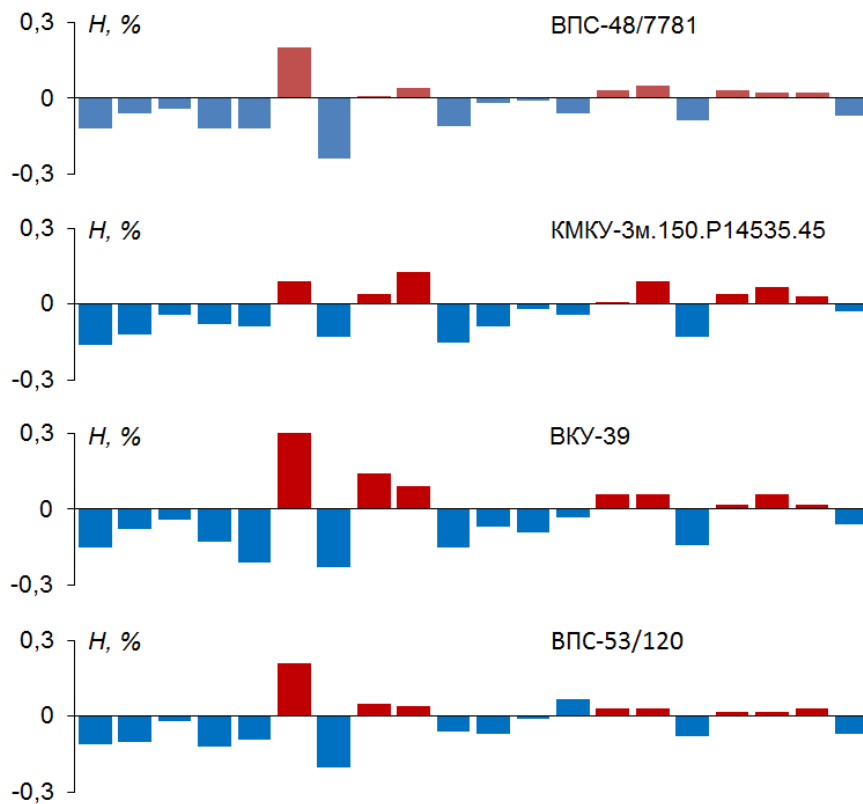


Рис. 3 – Суточное изменение относительного изменения массы 4 марок ПКМ в течение 30 суток экспонирования

Сведения, полученные в данной работе, помогают понять специфическую функцию лакокрасочных покрытий (ЛКП) в защите от агрессивных климатических воздействий. Известно, что ЛКП повышают стойкость ПКМ к воздействию влаги. Например, стеклопластик на основе эпоксидного связующего RIM135/137 за 100 сут выдержки в дистиллированной воде при 80 °С поглощал 5,7 % H_2O и уменьшал показатель σ_t от 280 до 120 МПа [48]. Тот же стеклопластик с защитным покрытием в указанных условиях уменьшил w до 3,7 %, благодаря чему замедлилось падение σ_t . Подобное уменьшение влагосодержания наблюдалось в стеклопластике на основе эпоксидного связующего LY5052, помещенном в воду, нагретую до 50 °С [49]. После 2 месяцев выдержки достигалось максимальное сорбционное равновесие, которое составило 4,2 % в незащищенном стеклопластике и только 1,2–1,5 % H_2O в образцах, покрытых ЛКП.

С учетом этих сведений рассмотрим влияние ЛКП на скачки массы двух изученных ПКМ (табл. 2). На рис. 4 показаны зависимости относительного изменения массы w от продолжительности экспонирования в умеренно теплом климате углепластика марки ВКУ-39 без покрытия и с ЛКП ВЭ-69. На рис. 5 представлены аналогичные зависимости для стеклопластика ВПС-48/7781. Полимерной матрицей ВКУ-39 и ВПС-48/7781 является расплавное связующее ВСЭ-1212, состоящее из эпоксидного дианового олигомера на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил)пропана марки ЭД-20, эпоксидного олигомера на основе резорцина УП-637 и новолачной смолы ЭН-6 [7]. Используемая фторполиуретановая эмаль ВЭ-69 [52] не только обеспечивает заданный декоративный внешний вид углепластиков и стеклопластиков, но и лучше других ЛКП на основе эпоксидных, акриловых, уретановых пленкообразующих защищает поверхность ПКМ от воздействия температуры, влаги и солнечного облучения [53, 54].

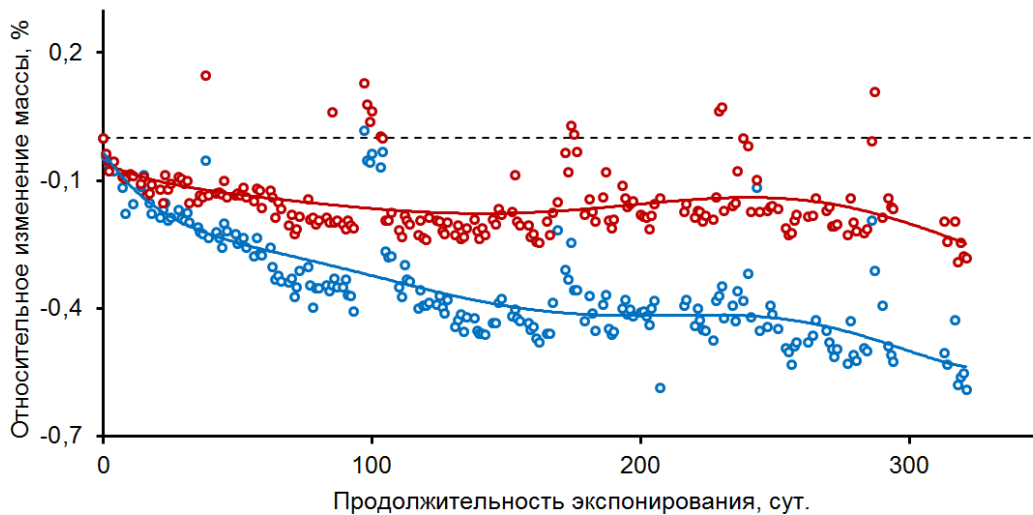


Рис. 4 – Зависимость относительного изменения массы плит углепластиков от продолжительности натурального экспонирования:

○ — ВКУ-39 с ЛКП ВЭ-69;

○ — ВКУ-39;

сплошная линия — аппроксимация полиномом 6 степени

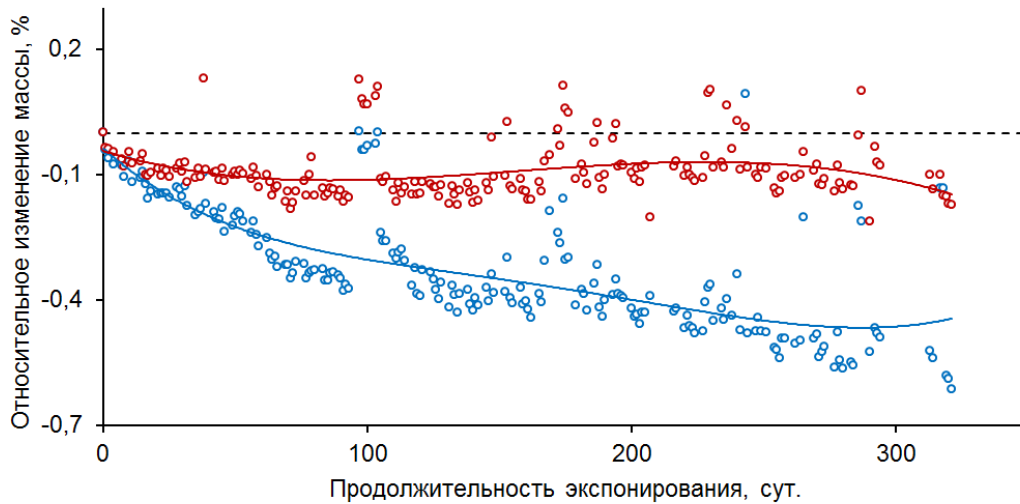


Рис. 5 – Зависимость относительного изменения массы плит стеклопластиков от продолжительности натурального экспонирования:

- — ВПС-48/7781 с ЛКП ВЭ-69;
- — ВПС-48/7781;

сплошная линия — аппроксимация полиномом 6 степени

Сопоставление относительного изменения масс плит ВКУ-39 и ВПС-48/7781 от продолжительности испытаний на рис. 4 и 5 и в табл. 2 показывает хорошее соответствие с результатами работ [50, 51]. Плиты этих материалов к началу измерений скачков массы уже были выдержаны в течение 24 месяцев в открытых климатических условиях и за последующие 12 месяцев показали практически одинаковые потери массы на уровне 0,53–0,60 % (табл. 2). Как показано в работах [26–28], такие потери обусловлены сезонной десорбцией накопленной влаги. В случае защиты ВКУ-39 и ВПС-48/7781 покрытием ВЭ-69 сезонная убыль массы уменьшается до 0,18–0,23 %, то есть, вне зависимости от наполнителя ЛКП одинаково эффективно препятствует десорбции влаги из объема образцов углепластиков и стеклопластиков. При этом покрытие практически не влияет на среднюю высоту скачков \dot{H} , которая составляет 0,16–0,25 % (рис. 4, 5).

Исследования показали, что в углепластике на основе связующего ВСЭ-34 отмечается самый низкий уровень средней высоты скачков $\dot{H} = 0,1$ %, который не зависит от типа и состава углеродного наполнителя (табл. 2). В стеклопластике на основе этого же связующего ВСЭ-34 наблюдается иная закономерность. Замена стеклоткани на стеклоровинг увеличивает \dot{H} на порядок (от 0,1 до 1,1 %).

Таким образом, потери массы, средняя высота скачков массы, среднеквадратичные отклонения суточных приростов и снижений массы дают ценную информацию о влиянии состава ПКМ на их устойчивость к воздействию дождей и суточных и сезонных изменений погоды. Тем самым обоснован еще один ценный методический подход для моделирования и прогнозирования атмосферостойкости ПКМ в рамках стратегии развития климатических испытаний, предусмотренных Стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года [55].

Заключение

Авиационные ПКМ на основе терморезистивных связующих при длительном воздействии в открытых климатических условиях необратимо ухудшают свои механические показатели вследствие деструкции и накопления микроповреждений. Дополнительное снижение механических показателей связано с пластификацией связующих, которая носит обратимый или частично обратимый характер.

Поэтому для достоверной оценки работоспособности конструктивных элементов из ПКМ требуется вести непрерывный контроль влагосодержания в реальных условиях эксплуатации.

Общей закономерностью, выявленной для 14 марок углепластиков и стеклопластиков, является монотонное уменьшение массы образцов при экспонировании в открытых климатических условиях из-за деструкции полимерных матриц.

На кинетических кривых изменения массы образцов отчетливо выражены локальные минимумы, соответствующие летним месяцам, в течение которых доминируют процессы десорбции влаги из объема образцов. В осенне-зимние месяцы с повышенной влажностью и дождями выявлены локальные максимумы из-за преобладающей сорбции влаги.

На сезонные изменения массы накладываются суточные скачки, обусловленные дождями и росами, и краткосрочные падения массы, вызванные десорбцией влаги под действием солнечных нагревов.

Сведения о потерях массы образцов, средней высоты скачков, среднеквадратичного отклонения флуктуаций массы от аппроксимированных базовых зависимостей дают ценную информацию о влиянии состава, использованных лакокрасочных покрытий, добавок наномодификатора на стойкость ПКМ к дождям, суточным и сезонным изменениям погоды в открытых климатических условиях.

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

Литература

1. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов. М.: ВИАМ, 2021. 528 с.
2. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.M. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. NPL Report DEPC MPR 016, 2005. P. 84.
3. Gibbins M.N., Hoffman D.J. Environmental exposure effects on composite materials for commercial aircraft. NASA Contractor Report 3502, 1982. P. 87.
4. Pride R.A. Environments effects of composites for aircraft // CTOL Transport Tech. Conf. Hampton, Virginia. 1978. P. 239–258.
5. Dexter H.B., Baker D.J. Flight service environmental effects on composite materials and structures // Advanced Performance Materials. 1994. Vol. 1, No 1. P. 51–85.
6. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валева Е.О., Хасков М.А. Влияние климатического старения на свойства высокотемпературных углепластиков. // Труды ВИАМ. 2021. № 2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-39-51.
7. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ. 2018. № 9. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
8. Roylance D., Roylance M. Weathering of fiber-reinforced epoxy composites // Polymer Engineering & Science. 1978. Vol. 18, No 4. P. 249–254.
9. Startseva L.T. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics. // Mechanics of Composite Materials. 1994. Vol. 29. P. 620–626.
10. Collings T.A. The effect of observed climatic conditions on the moisture equilibrium level of fibre-reinforced plastics // Composites. 1986. Vol. 17, No 1. P. 33–41.

11. Kini U.A., Shettar M., Suresh S., Gowrishankar M.C. Effect of different types of water soaking and re-drying on mechanical properties of glass fiber-epoxy composites. // Cogent Engineering. 2023. Vol. 10. Article 2165018.

12. Chateauminois A., Chabert B., Soulier J.P., Vincent L. Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: artifact and reality // Polymer Composites. 1995. Vol.16. P. 288–296.

13. Quino G., Pellegrino A., Tagarielli V.L., Petrinic N. Measurements of the effects of pure and salt water absorption on the rate-dependent response of an epoxy matrix // Composites Part B: Engineering. 2018. Vol. 146. P. 213–221.

14. Bian L., Xiao J., Zeng J., Xing S. Effects of seawater immersion on water absorption and mechanical properties of GFRP composites // Journal of Composite Materials. 2012. Vol. 46, No 25. P. 3151–3162.

15. Низин Д.Р., Низина Т.А., Селяев В.П., Канаева Н.С. Обратимое и необратимое изменение свойств полимерных материалов в процессе натурального климатического старения // Умные композиты в строительстве. 2022. Т. 3, № 1. С. 18–29.

16. Davies P., Le Gac P.Y., Le Gall M. Influence of Sea Water Aging on the Mechanical Behaviour of Acrylic Matrix Composites // Applied Composite Materials. 2017. Vol. 24, No 1. P. 97–111.

17. Mazor A., Broutman L.J., Eckstein B.H. Effect of long-term water exposure on properties of carbon and graphite fiber reinforced epoxies // Polymer Engineering & Science. 1978. Vol. 18, No 5. P. 341–349.

18. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. № 5. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.

19. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ. 2021. № 5. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

20. Tomblin J.S., Salah L., Hoffman D., Miller M. Teardown Evaluation of a Decommissioned Boeing 737-200 Carbon Fiber-Reinforced Plastic Composite Right-Hand Horizontal Stabilizer. Final Report DOT/FAA/AR-12/1. 2013. P. 100.

21. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Барботько С.Л., Николаев Е.В.

Методические особенности проведения и обработки результатов климатических испытаний полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2013. № 1. С. 37–41.

22. Startsev O. V., Prokopenko K.O., Litvinov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dement'eva L.A. Study of thermohumid aging of aircraft fiberglass plastic // Polymer Science. Series D. 2010. Vol. 3, No 1. P. 58–61.

23. Старцев В.О., Кротов А.С., Суранов А.Я., Старцев О.В. Спектрометрическая обработка результатов dilatометрических измерений полимерных композиционных материалов // Материаловедение. 2009. № 11. С. 11–15.

24. Vodichka R., Nelson B., van der Berg J., Chester R. Long-term environmental durability of F/A-18 composite material. Melbourne, Australia: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 1999. P. 18.

25. Vodichka R. Environmental exposure of boron-epoxy composite material. DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., Melbourne, Australia, DSTO-TN-0309. 2000. 23 p.

26. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.

27. Старцев В.О., Валевин Е.О., Варданян А.М., Нечаев А.А. Оценка стабильности авиационных углепластиков к атмосферным осадкам // Материалы V Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». Москва, 2021. С. 60–72.

28. Замула Г.Н., Колесник К.А. Термовлажностная аналогия в задачах прочности композитных конструкций. // В сборнике: Прочность конструкций летательных аппаратов. Сборник статей научно-технической конференции «Прочность конструкций летательных аппаратов». Жуковский, 2017. С. 275–281.

29. Unnam J., Tenney D. Analytical prediction of moisture absorption/desorption in resin matrix composites exposed to aircraft environments // 18th Structural Dynamics and Materials Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1977. P. 227–235.

30. Bosen J.F. An approximation formula to compute relative humidity from dry bulb and dew point temperatures // Monthly Weather Review. 1958.

Vol. 86, No 12. P. 486.

31. Сальников В.Г. Исследование влагопоглощения авиационных углепластиков в условиях теплого влажного климата // *Monitoring Systems of Environment*. 2021. № 2. С. 46–53.

32. Bijl P., Heikkilä A., Sytjälä S., Aarva A., Poikonen A. Modelling of sample surface temperature in an outdoor weathering test // *Polymer Testing*. 2011. V. 30. P. 485–492.

33. Колесник К.А. Моделирование влагонасыщения полимерных композитов в реальных климатических условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4. С. 77–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-77-86.

34. Мишуров К.С., Мишкин С.И. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-39 // *Труды ВИАМ*. 2016. № 12. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-8-8.

35. Коваль Т.В., Велигодский И.М., Громова А.А. Исследование пластифицирующего влияния влаги на свойства ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-34 после 5 лет экспозиции в различных климатических зонах // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116.

36. Гусев Ю.А., Твердая О.Н., Громова А.А. Углепластик на основе связующего с низкой температурой отверждения и углеродной равнопрочной ткани // *Труды ВИАМ*. 2017. № 6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-6-6.

37. Тимошков П.Н., Колобков А.С., Курносков А.О., Гончаров А.А. Препреги на основе расплавных связующих и ПКМ нового поколения на их основе для изделий авиационной техники // *Материалы V Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения»*. Москва. 2021. С. 7–20.

38. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2017. № 6. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7.

39. Коваль Т.В., Велигодский И.М., Громова А.А. Изменение свойств

связующего ВСП-3М в составе углепластика ВКУ-46 после длительного климатического старения // Клеи. Герметики. Технологии.2022. № 11. С. 134–148.

40. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6-7. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.

41. Велигодский И.М., Коваль Т.В., Курносков А.О., Мараховский П.С. Исследование климатической стойкости образцов стеклопластика после натурной экспозиции в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. 2022. № 11. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148.

42. Антипов В.В., Котова Е.В., Серебренникова Н.Ю., Петрова А.П. Клеевые связующие и клеевые препреги для алюмополимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2018. № 5. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-44-54.

43. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 277–286.

44. Старцев В.О., Нечаев А.А. Влагоперенос в цианэфирном углепластике при ускоренных и натуральных климатических испытаниях // Материалы XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат». Москва. 2022. С. 214–226.

45. Sarkissian E. The Levenberg-Marquardt Algorithm for Solving the Nonlinear Least Squares Problem: Theory, Implementation and Application. Los Angeles: California State University, 2001. 227 p.

46. Cook R.D. Detection of influential observation in linear regression // Technometrics. 1977. Vol. 19, No 1. P. 15–18.

47. Springer G.S. Moisture content of composites under transient conditions // Journal of Composite Materials. 1977. Vol. 11, No 1. P. 107–122.

48. Kim Y.-H., Park J.-M., Yoon S.-W., Lee J.-W., Jung M.-K., Murakami R.-I. The Effect of Moisture Absorption and Gel-coating Process on the Mechanical Properties of the Basalt Fiber Reinforced Composite // International Journal of Ocean System Engineering. 2011. Vol. 1, No 3. P. 148–154.

49. Pavan R.M.V., Saravanan V., Dinesh A.R., Rao Y.J., Srihari S., Revathi A. Hygrothermal effects on painted and unpainted glass/epoxy

composites - Part A: Moisture absorption characteristics // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2001. Vol. 20, No 12. P. 1036–1047.

50. Dexter H.B., Baker D.J. Worldwide flight and ground-based exposure of composite materials. // NASA Conference Publication. 1984. P. 17–49.

51. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program. Nasa Technical Paper 3468, 1994. P. 54.

52. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А., Семенова Л.В. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, № 1. С. 96–102.

53. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 315–327.

54. Андреева Н.П., Скирта А.А., Николаев Е.В. Исследование сохраняемости свойств лакокрасочных покрытий авиационного назначения при воздействии климатических факторов в атмосферных условиях // Многофункциональные лакокрасочные покрытия. 2018. С. 29–38.

55. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологии их переработки на период до 2030 года. // Авиационные материалы и технологии. 2012.

УДК 574.5:62-757.7

**МИКРООБРАСТАНИЕ КАК ФАКТОР БИОРАЗРУШЕНИЯ
ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО
СОСТАВА**

Л.Л. Смирнова¹, к.б.н.; А.А. Кошкаров¹

MICROFOULING AS A FACTOR OF BIODEGRADATION OF
ANTIFOULING COATINGS OF DIFFERENT COMPOSITION

L.L. Smirnova¹, A.A. Koshkarov¹

inik48@inbox.ru, koshcarov@inbox.ru,

¹ФГБУ "Институт природно-технических систем", Севастополь, Россия
FSBSI "Institute of Natural and Technical Systems", Sevastopol, Russia

Аннотация

Приведены некоторые методологические подходы при морских стендовых испытаниях противообрастаемых покрытий и отборе проб их поверхностного слоя для изучения особенностей его биоразрушения физико-химическими методами.

Ключевые слова:

противообрастаемые покрытия, микрообрастание, гетеротрофные бактерии, R-спектроскопия

Abstract

Some methodological approaches for marine bench tests of antifouling coatings and sampling of their surface layer to study the features of its biodegradation by physico-chemical methods are given.

Keywords:

antifouling coatings, microfouling, heterotrophic bacteria, R-spectroscopy

Введение

На металлических и неметаллических поверхностях, погруженных в морскую воду, оседают и начинают развиваться морские гидробионты, сообщество которых называется обрастанием (перифитоном) [1–4]. Обрастание поверхностей различного химического состава является биотической сукцессией, начинается с микрообрастания (микрופерифитона) и в процессе оседания и развития спор

макроводорослей, личинок беспозвоночных продолжается формированием макрообрастания (макроперифитона). Макрообрастание подводной части морских судов различного назначения и борьба с ним относятся к актуальным проблемам судостроения. Для защиты от макрообрастания разрабатываются новые лакокрасочные материалы (ЛКМ), содержащие биоцидные и альтернативные безбиоцидные компоненты, модифицированные композитные материалы с учетом климатических особенностей и изменяющихся физико-химических параметров морской среды южных и арктических морей [5–7]. При их разработке, подборе и уточнении компонентного состава проводятся различные лабораторные экспериментальные работы с использованием искусственной морской воды и отдельных видов организмов-обрастателей [8]. Однако, для выбора наиболее перспективных противообрастаемых композиций с различным механизмом действия на расселительные, ювенильные формы личинок-обрастателей обязательно проводят их испытания в морских прибрежных акваториях (стендовые испытания). Только результаты таких испытаний являются основным критерием эффективности составов, предназначенных для окраски подводной части различных судов, и заключительным этапом на пути создания современных противообрастаемых покрытий.

В морских прибрежных акваториях поверхность противообрастаемых покрытий в первую очередь колонизируют морские микроорганизмы: бактерии различных физиологических групп, доминируют гетеротрофные бактерии (ГБ), микроводоросли, цианобактерии, микромицеты, простейшие [9–11]. Они формируют биопленку макрообрастания – сообщество перифитонных микроорганизмов (СПМ). В результате жизнедеятельности ГБ разрушают оседающий детрит и некоторые компоненты органической основы противообрастаемой поверхности. В биопленке макрообрастания накапливаются различные метаболиты микроорганизмов и формируется ее химический и биотический состав. Отмечено, что на поверхности эффективных противообрастаемых покрытий СПМ развивается весь период их защиты от макрообрастания, который должен быть не менее 5 лет.

Оседание беспозвоночных и развитие сообщества макрообрастания на поверхности опытных противообрастаемых составов при морских стендовых испытаниях свидетельствует о потере ими эффективности. Основной целью таких испытаний является не только выбор перспективных составов, но и определение возможных причин, которые нарушают механизм работы обросших поверхностей. Поэтому при изучении СПМ необходимо определять не только видовое разнообразие, количественный состав микроорганизмов, но и уделять внимание на особенности процессов биоразрушения органической основы противообрастаемой композиции. В основном, это нарушение

химического строения ее полимерных составляющих, накопление продуктов метаболизма в биопленке микроорганизма, влияющих на потерю эффективности противообрастаемых поверхностей [12].

Нами предлагаются некоторые особенности подготовки экспериментальных образцов защитных покрытий для морских испытаний и изучения изменений химического состава как биопленок микроорганизма, так и поверхностного микрослоя противообрастаемых покрытий, созданных по *SMT* (Soluble Matrix Type Paints); *Non-Stick* (антиадгезионные на силиконовой основе) и *Selfpolishing* (самополирующиеся) технологиям.

Материалы и методы исследования

Подготовка образцов противообрастаемых покрытий к морским стендовым испытаниям. Изучение эффективности новых противообрастаемых составов, прошедших лабораторные испытания, проводится в прибрежных морских акваториях. Для таких испытаний готовятся экспериментальные окрашенные образцы размером 100x50 мм или большего размера. Следует отметить, что окраска образцов из оргстекла или других полимерных материалов только экспериментальным противообрастаемым составом при испытаниях в море дает ограниченную информацию об его эффективности и возможности дальнейшего использования в судостроении и судоремонте. Потому что для защиты подводной поверхности металлических корпусов различных кораблей и судов, используются многослойные лакокрасочные защитные покрытия. Они, в основном, состоят из грунтовки, нанесенной на металлическую поверхность, антикоррозионной краски по которой наносится противообрастаемая краска или эмаль. Поэтому для получения надежных результатов экспериментальные металлические образцы необходимо окрашивать по полной схеме: грунтовка, антикоррозионная краска, совместимая с разработанным противообрастаемым составом, который наносится последним поверхностным слоем. Поверхностный слой полученного покрытия, находящийся на границе раздела «морская вода – окрашенная поверхность», должен не только защищать от макрообрастания, но и иметь хорошую адгезию к антикоррозионной краске, не пропускать морскую воду к окрашенной металлической поверхности, что может вызвать ее коррозию рис. 1.



Рис. 1 – Вздутие покрытия и появление ржавчины в результате слабой адгезии эпоксидно-каучукового состава к антикоррозионному слою

Изучение биопленки микрообрастания. В морской среде СПМ участвует в процессах биоразрушения органической матрицы покрытий [12, 13] и влияет на оседание и метаморфоз личинок беспозвоночных. Скорость нарастания массы биопленки микрообрастания, снятой с поверхности противообрастаемого покрытия ХВ-5153 (SMT технология) с помощью скальпеля через различные промежутки времени при стендовых испытания в Севастопольских бухтах, показана в табл.1.

Таблица 1

Изменение массы микрообрастания на поверхности эффективной противообрастаемой краски ХВ-5153 (апрель 2020 г.– апрель 2021 г.)

Продолжительность испытания в море, сут	Вес сухой слизистой пленки с поверхности краски, мг/см ^{2*}
20	$4,10 \cdot 10^{-2}$
90	$3,36 \cdot 10^{-1}$
120	$4,04 \cdot 10^{-1}$
180	$8,091 \cdot 0^{-1}$
270	$8,96 \cdot 10^{-1}$
360	$9,82 \cdot 10^{-1}$

* После снятия с поверхности образца биопленка микрообрастания высушивалась при T 60 °C

Увеличение массы биопленки СПМ может влиять на выщелачивание биоцидных добавок и механизм действия биметаллических наночастиц на поверхности противообрастаемых антиадгезионных составов. Кроме того, эффективность действия покрытий снижает микробиогенное отложение продуктов метаболизма СПМ – аморфных карбонатных соединений,

кальцита и кварца, что отмечается в исследованиях [14]. Физико-химические условия, которые формируются на границе раздела «биопленка микрообрастания – морская вода», экранируют поверхность противообрастаемого покрытия и могут нарушать механизм его работы. Изучение биотического состава биопленки микрообрастания в основном проводят в ее смывах в стерильную морскую воду «методом тампонов» [9]. Смывы необходимо делать с одной и той же площади (или со всей поверхности) и обязательно, как с одной, так и с другой стороны экспериментального образца. В бактериальной составляющей СПМ доминируют грамотрицательные ГБ, основные биодеструкторы органической матрицы различных противообрастаемых составов. Их численность удобно определять «чашечным методом» [9]. Определение численности ГБ на красках, изготовленных по SMT-технологии показало, что после 50–60 сут испытаний в прибрежных акваториях Севастопольских бухт она стабилизируется на уровне 10^4 – 10^5 кл/см² с небольшими флуктуациями, сопровождающими деструкционную активность ГБ. Отложение неорганических соединений биогенного происхождения экранирует поверхность покрытия, создает неоднородности в его составе и нарушает противообрастаемые свойства современных составов, рис. 2.



Рис. 2 – Неравномерное оседание обрастателей, связанное с неоднородным химическим составом поверхностного слоя антиадгезионных составов

Биопленка микрообратания регулирует поступление к поверхности покрытия морской воды, в ней накапливаются метаболиты СПМ, влияющие на величину рН, которая на составах (SMT-технология) ниже, чем в морской воде и изменяется в диапазоне от 7,55 до 8,00 ед. рН.

Физические методы изучения состава поверхностного слоя противообрастаемых композиций. Под влиянием химических и микробиологических факторов морской среды происходят изменения в

молекулярной структуре органических компонентов матрицы покрытий в результате разрушения С–С связей, гидратации и ионизации функциональных групп. Такие изменения позволяет изучать метод ИК-спектроскопии, в диапазоне длин волн: λ 600–4000 см⁻¹ [12, 15].

Метод R-спектроскопии обеспечивает контроль за изменением химического состава поверхностного микрослоя противоположаемой композиции после различных сроков экспозиции в море.

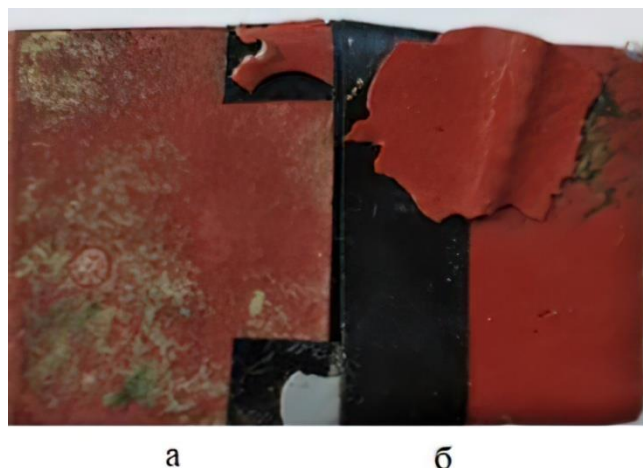


Рис. 3 – Подготовка поверхности покрытия для срезов поверхностного слоя с обросшего (а) и чистого (б) участков для R-спектроскопии

На рис. 3 показан выбор различных участков антиадгезионного противоположаемого состава на силиконовой основе (Non-Stick-технология) для анализа после 16 мес испытания на морском стенде.

Проведенный анализ показал, что на участке, потерявшем эффективность, в районе домиков амфибалянусов (рис. 3, а) отмечено пониженное содержание Си и отсутствие Zn (эти элементы введены в противоположаемый состав в виде акрилатов) и неравномерное распределение по поверхности двухкомпонентной наннотруктуры (Al–Fe), снижающей коэффициент трения покрытия с антиадгезионным механизмом действия.

Выводы и рекомендации

Отбор эффективных противоположаемых композиций, для их последующего производства и использования в судостроении и судоремонте, проводится только после проведения морских стендовых испытаний. По результатам проведенных нами теоретических и практических исследований предложены методологические дополнения к таким испытаниям:

1) При подготовке экспериментальных образцов используются металлические пластины, которые окрашиваются по общепринятой в судостроении схеме: грунтровка – антикоррозионное покрытие –

исследуемый противообрастаемый состав. Предлагаемый подход позволяет оценить не только эффективность защиты от обрастания, но и физические свойства экспериментального противообрастаемого покрытия: адгезию, пористость, устойчивость к механическим воздействиям.

2) Необходимость проведения химического контроля состава биопленки микрообрастания, который влияет на тенденцию изменения величины pH, растворимость биоцидных добавок (SMT и Selfpolishing технологии).

3) Перспективность физико-химического контроля поверхностного слоя противообрастаемых покрытий, особенно теряющих эффективность, методами ИК-спектроскопии и R-спектроскопия, что позволит оперативно корректировать обнаруженные недостатки составов, созданных по Non-Stick и Selfpolishing технологиям.

Литература

1. Зевина Г.Б. Биология морского обрастания. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994. 135 с.

2. Раилкин А.И. Колонизация твердых тел бентосными организмами. СПб: Изд-во СПб. Ун-та, 2008. 427 с.

3. Протасов А.А. Перифитон как экологическая группировка гидробионтов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. 2010, № 3. С. 40–56.

4. Полтаруха О.П. Об изучении сукцессии сообщества обрастания на противообрастающих покрытиях // Экол. моря. 2000. Вып. 52. С. 39–43.

5. Анисимов А.В., Михайлова М.А., Уварова Е.А. Необрастающее покрытие с низкой поверхностной энергией на основе эпоксидного пленкообразующего и кремнийорганических модификаторов // Тр. Крыловского Гос. научного центра. 2018. Спец. Вып.1. С. 114–120. DOI:10.24937/542-324-2018-1-S-I-114-120.

6. Раилкин А.И., Отвалко Ж.А., Коротков С.И., Фомин С.Е., Кулева Н.В. Концепция экологически безопасной защиты от морского обрастания и ее разработка с использованием каучук-эпоксидных покрытий // Морской биол. журнал. 2017, Т. 2 (33). С. 40–52. DOI: 10.21072/mbj.2017.02.3.04.

7. Chambers L.D, Stokes K.R, Walsh F.C., Wood R.J.K. Modern approaches to marine antifouling coatings // Surface & Coatings Technology. 2006. 201. pp. 3642–3652. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.08.129.

8. Испытания в лабораторных условиях. Обсерватория экологической безопасности СПбГУ. [Электронный ресурс] – <https://hiNews.ru/technology/rossijskieuchyonye-sozdali-effektivnyuyu-zashhitu-sudov-ot-bioobrastaniya.html>.

9. Горбенко Ю.А. Экология морских организмов перифитона. Киев: Наук. Думка, 1977. 160 с.

10. Dobretsov S., Thomason J.C. The development of marine biofilms on two commercial non-biocidal coatings: a comparison between silicone and fluoropolymer technologies // *Biofouling*. 2011. V. 27, № 8. pp. 869–880. DOI: 10.1080/08927014.2011.607233.

11. Копытина Н.И., Андреева Н.А., Сизова О.С., Мосунов А.А., Евстегнеев В.П., Бочарова Е.А. Комплексы грибов на пластинах, покрытых противообрастающей краской, модифицированной наннчастицами // *Биология внутренних вод*. 2023, № 4. С. 464–472. DOI: 10.31857/S0320965223040137.

12. Смирнова Л.Л. Методология изучения обрастания в прибрежных акваториях Черного моря и экспедиционных исследованиях в Индийском и Атлантическом океанах. Севастополь: ИПТС. 2021. 155 с. DOI:10.33075/978-5-6047088-1-1.

13 Бобкова А.Н. Сезонные изменения структуры и биохимического состава микроперифитона // *Гидробиол. журн*. 1990. 26, № 2. С. 33–37.

14. Горбенко Ю.А., Крышев И.И. Статистический анализ динамики морских экосистем микроорганизмов. Киев: Наук. Думка, 1985. 144 с.

15. Мосунов А.А., Евстегнеев В.П., Сизова О.С., Головченко И.В., Завьялова О.С., Полупан Е.С., Дульчак Ю.Р. Исследование методами инфракрасной спектроскопии защитных покрытий кораблей с биметаллическими наннчастицами // *Актуальные вопросы физики и биофизики. Научный журнал*. 2020. Т. 5, № 4. С. 730–733.

УДК 620.193.21:691.771

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АВИАЦИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПРИМОРСКОЙ АТМОСФЕРЕ УМЕРЕННО ТЕПЛОГО И ВЛАЖНОГО ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

В.О. Старцев¹, д.т.н.; Е.О. Валевин¹, к.т.н.;

А.А. Скирта¹, О.В. Старцев¹, д.т.н.; А.М. Коган¹

CORROSION RESISTANCE OF AIRCRAFT ALUMINUM ALLOYS IN THE COASTAL ATMOSPHERE OF A MODERATELY WARM AND HUMID TROPICAL CLIMATE

V.O. Startsev¹, E.O. Valevin¹,

A.A. Skirta¹, O.V. Startsev¹, A.M. Kogan¹

vostartsev@viam.ru

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

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

Аннотация

Исследованы результаты коррозионной стойкости авиационных алюминиевых сплавов, подвергнутых воздействию окружающей среды в течение двух лет. Эксперимент проводился в условиях приморской атмосферы умеренно тёплого климата Геленджика и тропического климата города Ваньнин на острове Хайнань, КНР. Коррозионные повреждения в атмосфере Геленджика соизмеримы с коррозионными повреждениями на острове Хайнань и не влияют на предел прочности и текучести исследованных материалов, но снижают относительное равномерное удлинение некоторых сплавов.

Ключевые слова:

алюминиевые сплавы, коррозия, натурные испытания, хлориды

Abstract

The study examines the results of a study of the corrosion resistance of aircraft aluminum alloys exposed to the environment for two years. The experiment was carried out in the coastal atmosphere of the moderately warm climate of Gelendzhik and the tropical climate of the city of Wanning on Hainan Island, China. The corrosive aggressiveness of the Gelendzhik atmosphere is comparable to the corrosive aggressiveness of a tropical station. The resulting corrosion lesions do not affect the tensile strength and fluidity of the materials studied, but reduce the relative uniform elongation of some alloys.

Keywords:

aluminum alloys, corrosion, environment tests, chlorides

Введение

В последние два десятилетия Геленджикский центр климатических испытаний им. Г.В. Акимова ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт» (ГЦКИ ВИАМ) занимается исследованием и развитием теории и практики атмосферной коррозии [1, 2]. Использование методов многофакторного анализа, примеры которых приведены в [4], помогает определить роль хлоридов как основного фактора развития коррозии на берегу морей [1, 2, 5]. Показано [5], что увеличение концентрации хлоридов на поверхности алюминиевого сплава путем периодического распыления аэрозолей морской воды на поверхность образцов существенно ускоряет процесс коррозии по сравнению с испытанием на открытой площадке ГЦКИ ВИАМ, чья коррозионная активность определена в [3].

Для сравнения коррозии в прибрежной морской атмосфере умеренно теплого климата Геленджика и тропического климата была выбрана климатическая станция Юго-Западного научно-исследовательского инженерно-технологического института (СИТИТ) в Ваньнине на юге острова Хайнань на южном побережье Китайского моря (КНР) [6, 7]. Сравнительная характеристика климата Геленджика и климатической станции города Ваннин представлена в таблице 1.

Город Ваннин, будучи одной из прибрежных зон Китая с повышенной коррозионной активностью как для сталей, так и для алюминиевых сплавов, отличается своей агрессивной атмосферой и кислотными дождями с большим количеством хлоридов и сульфатов. Прямыми экспериментами [5, 11] было доказано, что повышенное содержание хлоридов и сульфатов в ГЦКИ ВИАМ может интенсифицировать коррозию алюминиевых сплавов.

Таблица 1

Характерные показатели климата Геленджика [8]

и климатической станции SRITE в г. Ваньнин (КНР) [6]

Наименование климатического показателя	Значение показателей	
	Геленджик*	Ваньнин**
Среднегодовая температура воздуха T_{cp} , °C	14,9	24,1
Среднегодовая относительная влажность воздуха ϕ , %	72	85
Продолжительность увлажнения поверхности при $\phi > 80\%$ TOW, ч	3112	6023
Годовое суммарное количество осадков W , мм	664	1514
Годовое число дней с осадками D , сут	107	123
Годовое суммарное количество солнечного сияния S , ч	2373	2025
Годовая величина суммарной солнечной радиации Q , МДж/м ²	4961	4825
Среднегодовое количество выпадения хлоридов Cl^- , мг/м ² ·сут	34	12,7
Среднегодовое количество выпадения SO_2 , мг/м ² ·сут	3,2	6,1
Среднегодовая скорость ветра, м/с	3,0	2,3
Среднее значение pH осадков	6,5	5,0
* г. Геленджик: 45 град. северной широты и 38 град. восточной долготы; ** г. Ваньнин: 19 град. северной широты и 110 град восточной долготы		

Целью исследования является анализ коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в приморской атмосфере умеренно теплого и в условиях влажного тропического климата за 2-летний период натуральных испытаний.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследования отобраны алюминиевые сплавы авиационного назначения, химический состав и свойства которых представлены в [11]: Д16АТ, В95пчТ2, 1163АТ, 1441Т1, В-1579М, АМГ-6.

Перед началом испытаний по ГОСТ 11701 измерены 3 механических показателя: предел прочности σ_b , предел текучести σ_f и относительное равномерное удлинение δ .

Анализ шероховатости и съемку поверхности образцов с помощью зонда проводили на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе, в результате которого в памяти компьютера сохраняется информация о топографии поверхности образца, который можно исследовать в 2D- и 3D-режимах, измеряя высоту рельефа, наличие неровностей и исследование шероховатости, объекты на поверхности в направлениях X, Y, Z.

Для фиксации химического состава на участках коррозионных разрушений сплавов после экспонирования определяли элементный состав методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) с помощью растрового электронного микроскопа, в состав которого входит энергодисперсионный спектрометр с ускоряющим напряжением 25 кэВ и током пучка 3,5 нА. Методика ЭЗМА, хорошо зарекомендовавшая себя при исследовании коррозии стали в Черноморской воде [12], также использовалась в данном исследовании.

Сравнение скорости коррозии типовых металлов в условиях ГЦКИ ВИАМ и г. Ваньнин

Скорость коррозии типовых металлов А5м, Ц0, М1, Ст3 после 1 года натурной экспозиции в двух климатических зонах была определена по ГОСТ 9.908 и результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2

Скорость коррозии типовых металлов в климатических условиях

Геленджика и г. Ваньнин

Металл	Скорость коррозии после 1 года экспозиции, мг/м ² ·сут		Коэффициент ускорения P_B/P_G	Коррозионная категория	
	Геленджик P_G	г. Ваньнин P_B		Геленджи к	г. Ваньни н
А5м	2,8	4,8	1,7	С3	С3
М1	79,2	92,4	1,2	С5	С5
Ст3	825	2940	3,6	С3	С5
Ц0	23,2	47,4	2,0	С3	С4

Коррозионная агрессивность атмосферы, определенная по ISO 9223 (табл. 2), дополняет оценки работ [8] для умеренно теплого климата Геленджика и для тропического климата [9]. Даже при одинаковых категориях С3 по А5м и С5 по М1 скорость коррозии в г. Ваньнин выше в 1,2–1,7 раза. Увеличение коррозионной категории по Ц0 (от С3 до С4) и по Ст3 (от С3 до С5) повышает скорость коррозии в 2–3,6 раза.

Дополнительным подтверждением более высокой коррозионной активности атмосферы в Ваньнине является результат сравнения коррозионной ширины насечек Δl на поверхности стали 30ХГСА с защитным акриловым покрытием АС-1115. Через 1 год экспозиции в Ваньнине значение Δl достигло 8,8 мм вместо 1,1 мм после аналогичной экспозиции в Геленджике.

Сравнение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в условиях ГЦКИ ВИАМ и г. Ваньнин

Результаты климатического воздействия двух географических регионов на коррозию алюминиевых сплавов показаны в таблице 3.

Таблица 3

Влияние экспонирования в климатических условиях Геленджика

и г. Ваньнин на скорость коррозии и глубину питтингов алюминиевых сплавов

Сплав	Скорость коррозии, г/м ² ·сут *		Глубина питтингов, мкм **	
	Геленджик	г. Ваньнин	Геленджик	г. Ваньнин
В95пчТ2	0,015	0,016	140/200	90/190
В-1579М	0,0075	0,0038	120/190	110/170
1441Т1	< 0,001	< 0,001	20/30	7/10
АМГ-6	< 0,001	< 0,001	11/25	6/14
* После 1 года экспозиции.				
** После 1 года экспозиции (числитель), после 2 лет экспозиции (знаменатель).				

Показания анализа микроструктуры поверхности говорят о том, что для сплавов В95пчТ2 и В-1579М после 2 лет выдержки в Геленджике

и г. Ваньнин наблюдается схожая морфология поверхности с характерными питтингами и расслаивающей коррозией до 170–200 мкм. Изображение профилей поверхности этих сплавов представлены на рис. 1.

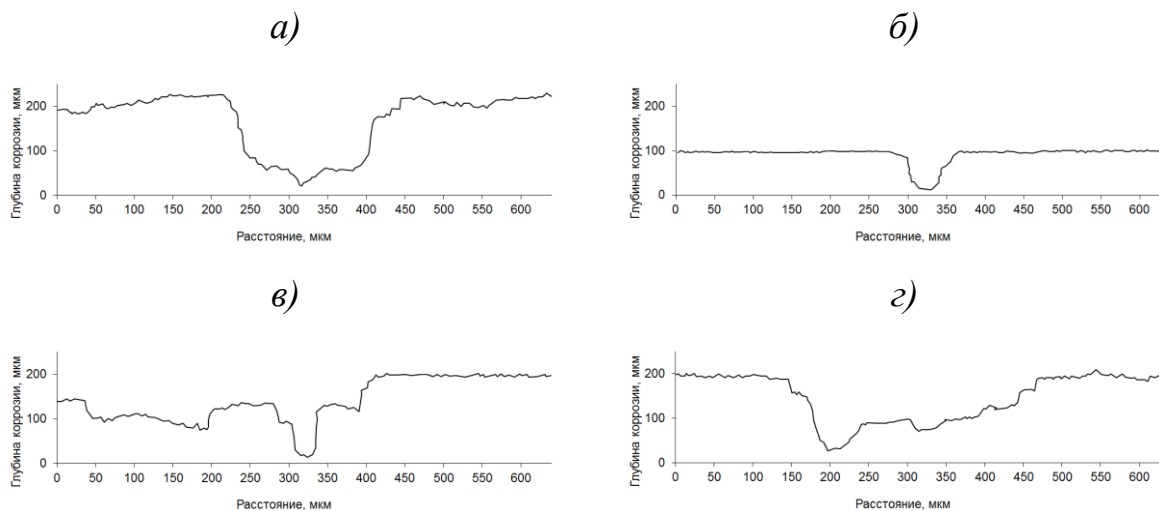


Рис. 1 – Профиль поверхности в области питтингов образцов алюминиевых сплавов В95пчТ2 (а, б) и В-1579М (в, г) после 2 лет экспонирования в Геленджике (а, в) и г. Ваньнин (б, г)

Пятна коррозии размером 0,5–1,5 мм со слоем продуктов коррозии распределены по всей поверхности образца. Хотя тропическая атмосфера более агрессивна (табл. 1, 2), скорость коррозии сплава В-1579М в Геленджике оказалась вдвое выше, чем в Ваньнине. Поверхность сплавов 1441Т1 и АМГ-6 после 2-летнего старения в обеих климатических зонах практически не изменилась, за исключением отдельных углублений до 10–30 мкм. Далее представлены результаты исследования локального химического состава сплава методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) для выяснения причин более выраженной коррозионной активности атмосфер Геленджика. На рис. 2 показан пример использования этого метода для сплава 1163АТ.

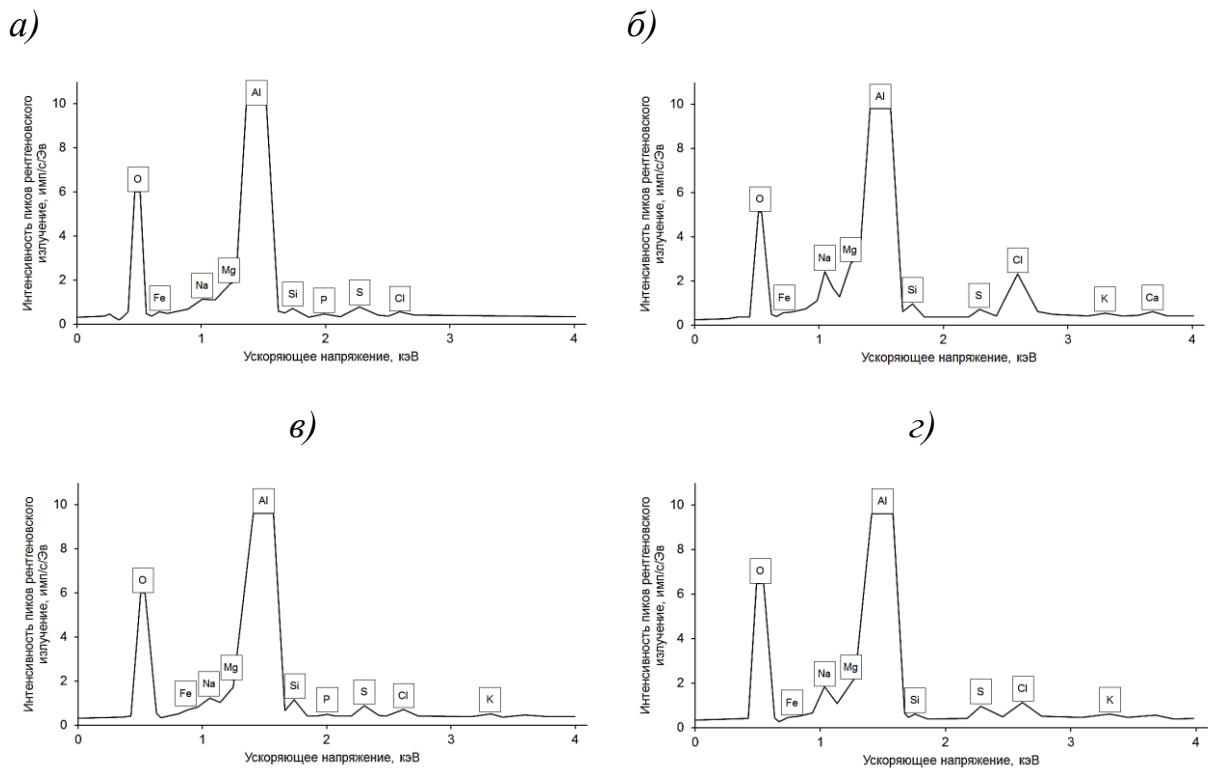


Рис. 2 – Спектры характеристического рентгеновского излучения корродированной поверхности сплава 1163АТ после: а – 1 года экспонирования в г. Ваньнин, б – 1 года экспонирования в Геленджике, в – 2 лет экспонирования в г. Ваньнин, г – 2 лет экспонирования в Геленджике

В исходном состоянии измерения методом ЭЗМА отмечают наибольшее содержание алюминия и следов кислорода. В химическом составе сплава после климатических испытаний (рис. 2) также преобладает алюминий с такими элементами, как Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, O. Кроме основных элементов, содержащихся в алюминиевых сплавах (Al, Mg) на образцах отмечены рефлекссы, относящиеся к Na, S, Cl, O, то есть к элементам, входящим в продукты коррозии. Вместе с этим значительно возрастает содержание кислорода и хлора.

С началом коррозии, матрица α -Al подвергнется анодному растворению. Процесс реакции выглядит следующим образом: анодный процесс: $Al \rightarrow 3e \rightarrow Al^{3+}$, тогда как, катодный процесс представляет собой $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ (реакция поглощения кислорода) и $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (реакция выделения водорода). Далее Al^{3+} и OH^- вступают во вторичную реакцию с образованием $Al(OH)_3$. В результате образуется инертная пленка оксида алюминия Al_2O_3 , что делает алюминиевый сплав пассивированным.

Если морская атмосфера обогащена хлором, то он также участвует в электрохимической реакции: $Al(OH)_3 + Cl^- \rightarrow Al(OH)_2Cl + OH^-$, $Al(OH)_2Cl + Cl^- \rightarrow Al(OH)Cl_2 + OH^-$, и $Al(OH)Cl_2 + Cl^- \rightarrow AlCl_3 + OH^-$.

Полученные закономерности выявляют уменьшение содержания хлоридов и скорости коррозии при удалении от морской акватории. Поэтому глубина питтинговой и межкристаллитной коррозии, наблюдаемая после воздействия, в Геленджике больше, чем в Ваньнине. Несмотря на высокую температуру и относительную влажность тропической атмосферы, высокое содержание хлоридов в Геленджике способствует увеличению скорости коррозии. Из-за более высокого среднегодового количества осадков в городе Ваньнин большую часть хлоридов и сульфатов, отложившихся на поверхности образца, смывается осадками.

Сравнение прочностных показателей алюминиевых сплавов после экспозиции в условиях ГЦКИ ВИАМ и г. Ваньнин

Результаты измерения предела прочности σ_b , предела текучести σ_f и относительного равномерного удлинения δ алюминиевых сплавов, представленных в работе, в исходном состоянии и через 1 год и 2 года выдержки в открытых условиях Геленджика и Ваньнина представлены в таблице. 5.

Механические свойства сплавов Д16АТ и 1163АТ за указанное время выдержки в Геленджике остались на исходных значениях (изменение менее 6 %). Через 2 года в Ван Нине механические параметры также остались на исходных значениях, за исключением значений относительного удлинения, которое для сплава Д16АТ уменьшилось на 17 %, а для сплава 1163АТ - уменьшилось на 23 %.

Подобные данные испытаний получены для сплавов В95пчТ2 и В-1579М, где после 2 лет экспозиции в обеих климатических зонах показатели σ_t и σ_f сохранились на начальных значениях. Однако для сплава В-1579 обнаружено снижение δ до 35 % после выдержки в Геленджике и г. Ваньнин из-за изменения характера разрушения вследствие поверхностных дефектов (питтинговая коррозия) [5].

Таблица 5

Влияние экспонирования в климатических условиях Геленджика и г. Ваньнин на изменение механических показателей исследованных алюминиевых сплавов

Материал	Показатель P , единица измерения	Исходное значение	После экспозиции*	
			Геленджик	г. Ваньнин
Д16АТ	Временное	450	465/455	456/449

1163АТ	сопротивление, МПа, ГОСТ 11701	438	438/436	437/439
В95пчТ2		520	517/520	520/523
В-1579М		427	427/413	427/430
Д16АТ	Предел текучести условный, МПа, ГОСТ 11701	315	332/316	319/316
1163АТ		298	298/296	294/298
В95пчТ2		446	437/450	480/450
В-1579М		315	332/315	318/315
Д16АТ	Относительное удлинение, %, ГОСТ 11701	20,8	21,8/20,2	19,5/17,3
1163АТ		26,9	26,6/25,8	26,4/20,7
В95пчТ2		14,7	13,8/14,5	13,3/15,2
В-1579М		13,2	11,2/9,0	9,7/8,6
* В течение 1 года (числитель), в течение 2 лет (знаменатель)				

Такие же изменения механических показателей были обнаружены для сплава 7075 в работе [13]. После 12 месяцев натурной экспозиции в г. Ваньнин наблюдалось уменьшение σ_t на 3,2 %, а δ на 58 % из-за динамического развития коррозии и образования питтингов и межгранулярных трещин.

Развитие коррозии на поверхностях алюминиевых сплавов в открытых климатических условиях требует повышенного внимания не только к механическим свойствам корпуса, тяг, рам и других узлов и агрегатов авиационной техники, но и состоянию границы раздела слоистых систем. Вследствие чего комплексное исследование алюминиевых сплавов в климатических условиях различной агрессивности помогает выявить опасные виды коррозионных повреждений и компоненты, повышающие их коррозионную стойкость.

Выводы

Несмотря на повышение уровня среднегодовой температуры и относительной влажности, сильная коррозионная активность тропической климатической станции Ваньнин соизмерима с коррозионной активностью атмосферы Геленджика, поскольку стенды ГЦКИ расположены непосредственно на побережье Черного моря, что увеличивает степень воздействия морских хлоридов и сульфатов.

Представленные алюминиевые сплавы обладают высокой стойкостью к коррозии в течение 2 лет воздействия тропической атмосферы г. Ваньнин и умеренно теплого морского климата Геленджика.

По всей поверхности сплавов В95пчТ2 и В-1579М распространены пятна коррозии размером до 1,5 мм, на которых развивается питтинговая и расслаивающая коррозия размером до 170–200 мкм. Результаты исследования локального химического состава сплавов подтверждают увеличение содержания кислорода и хлора в продуктах коррозии.

Возникающие коррозионные поражения не влияют на предел прочности и предел текучести, однако понижают относительное равномерное удлинение при растяжении сплавов В-1579М и В95пчТ2.

Более детальное сравнение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в прибрежной атмосфере умеренно жаркого и влажного тропического климата будет представлено после увеличения срока испытаний до 3-5 лет.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

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

Литература

1. 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.

2. 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.

3. Вапиров Ю.М., Жирнов А.Д., Мищенко Е.Н., Каримова С.А., Панин С.В., Добрянская О.А., Тарараева Т.И. Применение расчетных методов определения скорости коррозии для оценки коррозионной агрессивности атмосферы // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 1–6.

4. Kamrunnahar M., Urquidi-Macdonald M. Prediction of corrosion behavior using neural network as a data mining tool // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No 3. P. 669–677.

5. Курс М.Г., Кутырев А.Е., Фомина М.А. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при лабораторных и натурных испытаниях // Труды ВИАМ. 2016. № 8. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 30.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-10-10.

6. Zhang X., Liu M., Lu F., Liu M., Sun Z., Tang Z. Atmospheric Corrosion of 7B04 Aluminum Alloy in Marine Environments // Corrosion

Science and Technology. 2018. Vol. 17, No 1. P. 6–11.

7. Zhang T., Zhang T., He Y., Zhang S., Ma B., Gao Z. Long-term atmospheric aging and corrosion of epoxy primer-coated aluminum alloy in coastal environments // *Coatings*. 2021. Vol. 11, No 2. Article 237.

8. Курс М.Г., Ветрова Е.Ю. Коррозионная агрессивность атмосферы и климатическая стойкость металлических материалов в различных регионах РФ // *Мат. III Всерос. Науч.-технич. Конф. "Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов"*. М.: ВИАМ, 2018. С. 128–143.

9. Dong J., Han E., Ke W. Introduction to atmospheric corrosion research in China // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007. Vol. 8, No 7–8. P. 559–565.

10. 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.

11. Лаптев А.Б., Кравцов В.В. Коррозия алюминиевых сплавов: учебное пособие / под общ. Ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2021. 320 с.

12. 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. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 30.06.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-94.

13. Xiang L., Tao J., Xia X., Zhao Z., Chen Q., Su Y., Chai S., Zheng Z., Sun J. Impact of Marine Atmospheric Corrosion on the Microstructure and Tensile Properties of 7075 High-Strength Aluminum Alloy // *Materials*. 2023. Vol. 16, No 6. Article 2396.

УДК 62-757.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИООБРАСТАНИЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ В
ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ АКВАТОРИИ БАРЕНЦЕВА МОРЯ**

Г.В. Подлесная¹, к.т.н.; П.Ю. Масич¹;
А.Г. Волков¹; М.А. Бадмаев¹

INVESTIGATION OF THE BIOFOULING PROCESS OF PAINT
COATINGS IN THE NATURAL CONDITION OF THE BARENTS SEA

G.V. Podlesnaya¹; P.Y. Masich¹;
A.G. Volkov¹; M.A. Badmaev¹

info@corpkometa.ru

¹АО «Корпорация космических систем специального назначения «Комета»
¹ «Space system corporation special purpose «Comet»

Аннотация

Работа посвящена экспериментальным исследованиям морского обрастания материалов. Испытания образцов материалов проводятся с целью оценки эффективности полимерных покрытий и различных типов лакокрасочных покрытий с противообрастающими свойствами в акватории Баренцева моря.

Ключевые слова:

обрастание, противообрастающие покрытия, организмы-обрастатели, лакокрасочные материалы, полимерные материалы.

Abstract

The work is devoted to experimental studies of marine fouling of materials. Tests of samples of materials are carried out in order to evaluate the effectiveness of polymer coatings and various types of paint coatings with antifouling properties in the Barents Sea.

Keywords:

fouling, antifouling coatings, fouling organisms, paint and varnish materials, polymer materials.

Введение

Известно, что все предметы, погруженные в воду в любой части Мирового океана, с разной скоростью покрываются слизистой пленкой бурого или темно-серого цвета, которую образуют разнообразные морские микроорганизмы (в основном, бактерии и диатомовые микроводоросли). Слизистая пленка – продукт их жизнедеятельности – со временем утолщается, и в ней поселяются простейшие организмы (в том числе фораминиферы), водоросли-макрофиты и личинки макроорганизмов обрастаний (гидроидов, моллюсков, мшанок и др.). Сообщества обрастателей развиваются поэтапно, в направлении смены доминирующих видов, пока не достигнет оптимального в данных условиях равновесного состояния (климаксного сообщества). Этот процесс называется сукцессией (последовательной сменой сообществ обрастателей). Обрастание приводит к увеличению веса объекта обрастания и усиливает коррозию металлической основы за счет выделяемых продуктов жизнедеятельности обрастателей [1].

Объекты и методы исследования

Организации проведения экспериментальных исследований по оценке обрастания материалов методом натуральных испытаний, предусматривает проведение натуральных испытаний в 2 этапа (1 этап – 5 месяцев, 2 этап – 15 месяцев), в толще воды на глубине 60 м в Кольском заливе.

Испытаниям подвергались два комплекта металлических образцов с различными типами лакокрасочных и полимерных покрытий и без покрытия (всего 20 образцов: 16 образцов с четырьмя видами покрытий и четыре образца без покрытия), размещенных в 2-х испытательных кассетах. Образцы (размерами 250×350×2 мм) предназначены для оценки стойкости к обрастанию при их длительном размещении на глубине 60 метров при температуре воды в диапазоне от -1°С до +5°С.

Продолжительность этапов испытаний:

- этап 1 (кассета №1) – 5 месяцев,
начало испытаний – 01.06.2021, окончание испытаний 26.10.2021;
- этап 2 (кассета №2) – 15 месяцев,
начало испытаний – 01.06.2021, окончание испытаний 01.09.2022.

Испытательная кассета представляет собой параллелепипед и обеспечивает прочное горизонтальное крепление 10 образцов для проведения испытаний на обрастание в море на глубине. Конструкция кассеты обеспечивает отсутствие электрохимической коррозии между материалами кассеты и образцов за счёт применения резиновых прокладок. Материал испытательной кассеты – сталь хромоникелевая. Кассета с установленными образцами представлена на рисунке 1.

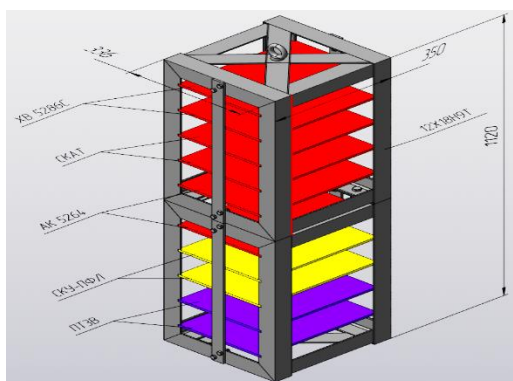


Рис. 1 – Внешний вид кассеты для испытаний образцов материалов

Для проведения исследований были выбраны следующие лакокрасочные материалы:

- противообрастающая эмаль марки ХВ-5286С – данный материал функционирует на основе так называемой SMT-технология (Souble Matrix Type Paints);
- противообрастающая эмаль марки «Скат» - данный материал функционирует на основе так называемой технологии самополирующихся противообрастающих покрытиях Selfpolishing (ТВТ-free) [2];
- противообрастающая эмаль марки АК-5264 - данный материал функционирует на основе так называемой технологии самополирующихся противообрастающих покрытиях Selfpolishing (ТВТ-free) [2];
- полиуретановое покрытие марки СКУ-ПФЛ-100;
- неокрашенный титановый сплав марки ПТ-3В.

В таблице 1 представлены исследуемые лакокрасочные и полимерные материалы.

Таблица 1

Исследуемые лакокрасочные и полимерные материалы

№	Наименование образца	Система покрытия	Подложка
1	Противообрастающее покрытие на основе эмали ХВ-5286 ТУ 2313-021-27524984-2001	Грунт. ВЛ-02 - 1 слой; Эмаль ЭП-1236 - 2 слоя; противообрастающая эмаль ХВ-5286 С - 1 слой	Металлическая пластина АМг6
2	Противообрастающее покрытие на основе эмали «Скат» ТУ 2313-194-56271024-2003	Грунт. ВЛ-02 - 1 слой; Эмаль ЭП-1236 - 2 слоя; эмаль Скат - 1 слой	Металлическая пластина АМг6
3	Противообрастающее покрытие на основе эмали АК-5264 ТУ 20.30.12.130-002-92607997-2018	Грунт. ВЛ-02 - 1 слой; Эмаль ЭП-1236 - 1 слой; Эмаль АК-5264 - 2 слоя	Металлическая пластина АМг6
4	Титановый сплав без покрытия	-	Пластина ПТ-3В
5	СКУ-ПФЛ -100 ТУ 2294-003-46898377-2001	Слой СКУ-ПФЛ-100 – толщина 300мкм	Металлическая пластина АМг6

В таблице 2 представлена комплектность образцов кассеты № 1 и № 2.

Таблица 2

Комплектность образцов в кассетах № 1 и № 2

№	Наименование образца	Номер образцов в кассете	Количество образцов, шт.
Кассета № 1			
1	Стандартное противообрастающее покрытие марки ХВ-5286С	1-2	2
2	Противообрастающее покрытие марки «Скат»	3-4	2
3	Противообрастающее покрытие марки АК-5264	5-6	2
4	Титановый сплав ПТ-3В	33-34	2
5	СКУ-ПФЛ-100	7-8	2
Кассета № 2			
1	Стандартное противообрастающее покрытие ХВ-5286С	9-10	2
2	Противообрастающее покрытие марки «Скат»	11-12	2
3	Противообрастающее покрытие марки АК-5264	13-14	2
4	Титановый сплав ПТ-3В	35-36	2
5	СКУ-ПФЛ-100	15-16	2

Результаты и обсуждения

Результаты эксперимента 1-го этапа испытаний, продолжительностью 5 месяцев.

Испытаниям подвергались образцы материалов:

- противообрастающее ЛКП марки ХВ-5286С;
- противообрастающее ЛКП марки «Скат»;
- противообрастающее покрытие ЛКП марки АК-5264;
- титановый сплав ПТ-3В;
- полиуретан СКУ-ПФЛ-100.

При визуальном осмотре без средств увеличения все пластины оказались достаточно чистыми (свободными от обрастаний), несмотря на экспозицию в море в летний период, когда происходит размножение большинства видов морских беспозвоночных, и оседание личинок организмов-обрастателей наиболее вероятно. Незначительное увеличение веса пластин может быть отмечено, в основном, за счет осевшего на пластины наилка (состоящего из морской взвеси – детрита) и налипших частиц постороннего мусора (находящегося в районе причала).

Однако в результате обследования поверхности пластин с использованием бинокулярного микроскопа обнаружены представители 5 групп беспозвоночных обрастателей с известковым скелетом. Размер подавляющего большинства отмеченных организмов не превышал 1 мм.

- Foraminifera;
- Heteranomiasquamula;
- Mytilusedulis;
- Сидячие полихеты семейства Spirorbidae;
- Bryozoa

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено:

– биомасса обрастания на образцах всех испытывавшихся материалов, размещенных на глубине 60 м в акватории Баренцева моря, за 5 месяцев экспозиции достигает от 50 до 100 г/м²;

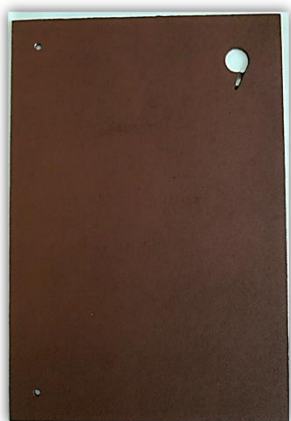
– наилучший результат (минимальное обрастание) – продемонстрировали пластины с лакокрасочным покрытием «Скат», на втором месте - пластины с лакокрасочным покрытием АК-5264. Их обрастание включает представителей только двух из пяти групп обрастателей: фораминифер и гетероаномий.

– для пластин с лакокрасочным покрытием ХВ-5286С, СКУ-ПФЛ и титанового сплава ПТ-3В отмечено обрастание 5 группами из 5 обнаруженных организмов, включая спирорбид и мшанок (пластина ЛКП ХВ-5286С), а также мидий (пластины СКУ-ПФЛ и ПТ-3В).

Результаты эксперимента 2-го этапа испытаний, продолжительностью 15 месяцев.

Экспериментальные пластины экспонировались 15 месяцев (с 1-го июня 2021 по 1-е сентября 2022 г.) в толще воды на глубине 60 м. Пластины были установлены в горизонтальном положении в кассете друг над другом с расстоянием 100мм между пластинами, с использованием резиновых прокладок между образцом и кассетой.

На рисунках 2-2.1, 3-3.1, 4-4.1, 5-5.1, 6-6.1 представлены фотографии образцов до натуральных испытаний и после 15 месяцев нахождения в толще воды на глубине 60 м.



До испытаний

Рис. 2 – Пластина № 9

покрытая эмалью марки ХВ-5286С



После испытаний

Рис. 2.1. Пластина № 9

покрытая эмалью марки ХВ-5286С



До испытаний

Рис. 3 – Пластина № 11

покрытая эмалью марки «Скат»



После испытаний

Рис. 3.1 – Пластина № 11

покрытая эмалью марки «Скат»



До испытаний

Рис. 4 – Пластина № 13

покрытая эмалью марки АК-5264



После испытаний

Рис. 4.1 – Пластина № 13

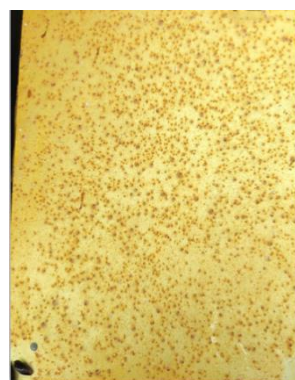
покрытая эмалью марки АК-5264



До испытаний

Рис. 5 – Пластина № 15

покрытая СКУ-ПФЛ-100



После испытаний

Рис. 5.1 – Пластина № 15

Покрытая СКУ-ПФЛ-100



До испытаний

Рис. 6 – Пластина № 35

Титановый сплав ПТ-3В



После испытаний

Рис. 6.1 – Пластина № 35

Титановый сплав ПТ-3В

Результаты взвешивания образцов после 15 месяцев испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты взвешивания образцов после 15 месяцев испытаний

Образец	Значение массы до испытаний, гр	Значение массы после испытаний, гр
Система лакокрасочных покрытий с эмалью марки «ХВ-5286С»		
9	523	565
10	521	540
Система лакокрасочных покрытий с эмалью марки «Скат»		
11	580	570
12	583	580
Система лакокрасочных покрытий с эмалью марки «АК-5264»		
13	648	640
14	589	590
Титановый сплав ПТ-3В без покрытия		
35	801	808
36	777	780
Для полимерного покрытия марки «СКУ-ПФЛ-100»		
15	530	540
16	532	530

По весовым данным из таблицы 3 зафиксирован наибольший прирост массы образцов пластин № 9, 10 за счет оседания на пластины биологических субстанций.

После извлечения из воды образцы обследованы в лабораторных условиях с целью изучения обрастания. Подсчет организмов-обрастателей проводился в соответствии с нормативной документацией в баллах на каждой стороне отдельно.

В таблице 4 представлены результаты обрастания.

Таблица 4

Результаты обрастания в баллах

Номер п/п	Номер образца	Дата начала испытаний	Система окрашивания	Дата осмотра	Состояние покрытия	Степень обрастания	Балл
1	9 Верхняя сторона	01.06.2021	ВЛ-02 ЭП-1236 ХВ-5286С	01.09.2022	Пленка в виде осевшего наилка	Обрастание менее 1 % поверхности	5
	9 Нижняя сторона				Покрытие с видимыми невооруженным взглядом изменениями	Обрастание более 89% поверхности	1
2	11 Верхняя сторона	01.06.2021	ВЛ-02 ЭП-1236 СКАТ	01.09.2022	Пленка в виде осевшего наилка	Обрастание менее 1 % поверхности	5
	11 Нижняя сторона				Покрытие без видимых изменений	Обрастание менее 1 % поверхности	5
3	13 Верхняя сторона	01.06.2021	ВЛ-02 ЭП-1236 АК-5264	01.09.2022	Пленка в виде осевшего наилка	Обрастание менее 1 % поверхности	5
	13 Нижняя сторона				Покрытие без видимых изменений	Обрастание менее 1 % поверхности	5
4	15 Верхняя сторона	01.06.2021	Полимерное покрытие СКУ-ПФЛ-100	01.09.2022	Пленка в виде осевшего наилка	Обрастание менее 1 % поверхности	5
	15 Нижняя сторона				Покрытие с видимыми невооруженным взглядом изменениями	Обрастание более 63% поверхности	1
5	35 Верхняя сторона	01.06.2021	Титановый сплав ПТ-3В	01.09.2022	Пленка в виде осевшего наилка	Обрастание менее 1 % поверхности	5
	35 Нижняя сторона				Покрытие с видимыми невооруженным взглядом изменениями	Обрастание более 76% поверхности	1

Покрытие, степень обрастания которого оценивается баллом от 1 до 4, считается неудовлетворительным, 5 – удовлетворительным. По результатам, представленным в таблице 4 видно, что наиболее обросшими оказались нижние стороны пластин.

После извлечения из воды образцы обследованы в лабораторных условиях с целью изучения обрастания. Подсчет организмов-обрастателей

проводился на каждой стороне отдельно вдоль периметра пластин, на ширину 7,5 см (доступной для просмотра с помощью бинокулярного микроскопа МБС-10) при максимальном увеличении в 56 раз, на площади (875 см²).

В результате обследования поверхности пластин с использованием бинокулярного микроскопа обнаружены выросшие из осевших на поверхность пластин личинок следующие организмы-обрастатели с известковым скелетом:

1. **Heteranomiasquamula** – вид двустворчатых моллюсков;
2. **Bryozoa** (Мшанки) - колониальные беспозвоночные;
3. **Spirorbidae**(спирорбиды) - сидячие полихеты семейства;
4. **Serpulidae**(серпулиды) - сидячие полихеты семейства;
5. **Foraminifera** –мелкие одноклеточные животные;
6. **Balanus** - усоногие рачкибалянусы;
7. **Mytilusedulis** – двустворчатые моллюски;
8. **Hydroidea** - Стелющаяся гидрориза;

Количественные результаты проведенного исследования экспериментальных пластин представлены в таблице 5.

Таблица 5

Среднее число особей организмов-обрастателей с известковым скелетом, рассчитанное на площадь 0,1 м²

Животные - обрастатели	Пластина №				
	9 Противо- обрастающая эмаль марки ХВ-5286С	11 Противо- обрастающая эмаль марки Скат	13 Противо- обрастающая эмаль марки АК-5264	15 Полиурета- новое покрытие СКУ-ПФЛ	35 Титановый сплав ПТ-3В без покрытия
H.squam	14729	+	+	13840	20765
Bryozoa	535	-	-	275	1432
Spirorbidae	838	-	-	550	111
Serpulidae	156	-	-	-	+
Foraminifer	285	+	+	4715	-
Balanus	+	-	-	115	-
Mytilus	10	-	-	15	5
Hydroidea	-	-	-	+	+
Spongia	-	-	-	50	-

Обозначения: «-» – отсутствуют, «+» – единично присутствуют

Исходя из количественных данных, представленных в таблице 5, наилучшие показатели (отсутствие макрообрастателей) продемонстрировали пластины № 11 (противообрастающая эмаль марки «Скат») и № 13 (противообрастающая эмаль марки АК-5264). Наибольшее обрастание – пластина № 9 (противообрастающая эмаль марки ХВ-5286С), наибольшее биоразнообразие обрастателей – пластина № 15 (Полиуретановое покрытие СКУ-ПФЛ-100).

В таблице 6 представлены сравнительные данные по обрастанию микроорганизмами с известковым скелетом, рассчитанное на площадь 0,1 м² 1-го и 2-го этапа испытаний.

Таблица 6

Сравнительные данные по обрастанию микроорганизмами с известковым скелетом 1-го и 2-го этапа испытаний

№ пластины	Суммарное количество особей организмов-обрастателей с известковым скелетом
1-й этап (продолжительность испытаний 5 месяцев)	
Пластина 1 покрытая противообрастающей эмалью марки ХВ-5286С	2017
Пластина 3 покрытая противообрастающей эмалью марки «СКАТ»	34
Пластина 5 покрытая противообрастающей эмалью марки АК-5264	65
Пластина 7 покрытая полиуретановым покрытием СКУ-ПФЛ-100	701
Пластина 33 из титанового сплава ПТ-3В без покрытия	139
2-й этап (продолжительность испытаний 15 месяцев)	
Пластина 9 покрытая противообрастающей эмалью марки ХВ-5286С	16553
Пластина 11 покрытая противообрастающей эмалью марки «СКАТ»	71
Пластина 13 покрытая противообрастающей эмалью марки АК-5264	83
Пластина 15 покрытая полиуретановым покрытием СКУ-ПФЛ-100	19560
Пластина 35 из титанового сплава ПТ-3В без покрытия	22313

Из результатов, приведенных в таблице 6 видно, что обрастание по количеству осевших микроорганизмов пластины № 9, покрытой противообрастающей эмалью марки ХВ-5286С, увеличилось \approx в 8,3 раз, обрастание пластины № 15, покрытой полиуретановым покрытием СКУ-ПФЛ-100, увеличилось \approx в 28 раз, обрастание пластины № 35 из титанового сплава ПТ-3В без покрытия увеличилось \approx в 160 раз.

Наилучшие результаты показали пластины № 11, покрытая противообрастающей эмалью марки «Скат» и № 13, покрытая

противообрастающей эмалью марки АК-5264, обрастание которых по количеству осевших микроорганизмов, практически не увеличилось.

На рисунке 7 представлены фотографии организмов-обрастателей.

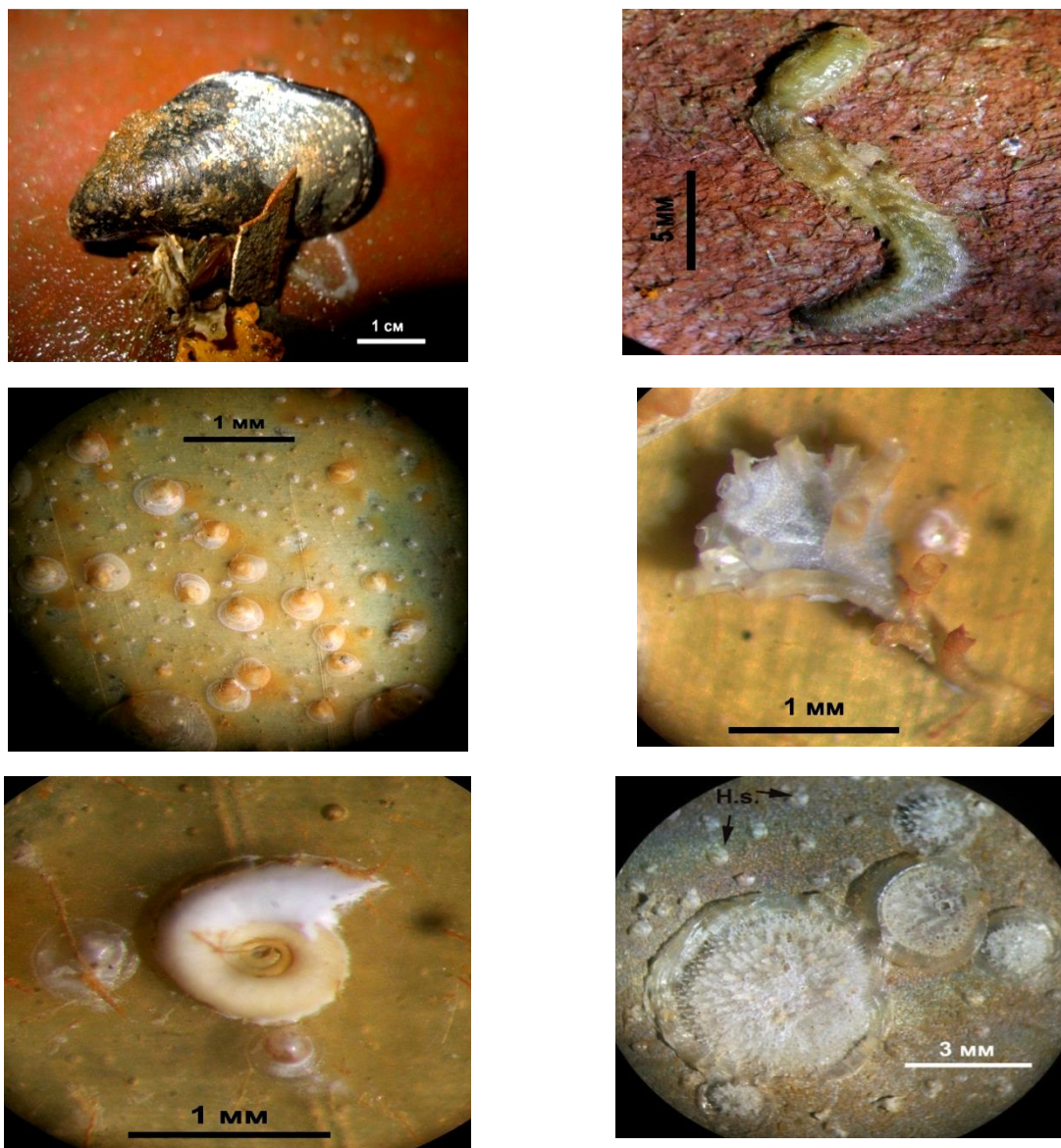


Рис. 7 – Фото организмов-обрастателей

Выводы

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено:

– биомасса обрастания на образцах всех испытывавшихся материалов, размещенных на глубине 60 м в акватории Баренцева моря, за 15 месяцев экспозиции достигает от 10 до 100 г/м²;

– наилучший результат (минимальное обрастание) – продемонстрировали пластины с лакокрасочным покрытием марки «Скат» и АК-5264. Их обрастание включает представителей только 2 из 7 групп обрастателей: фораминифер и гетероаномий.

– для пластин с лакокрасочным покрытием ХВ-5286С, СКУ-ПФЛ и титанового сплава ПТ-3В отмечено обрастание от 5 до 7 групп из 7 обнаруженных организмов-обрастателей с известковым скелетом, включая спирорбид и мшанок.

– эмаль ХВ-5286С, рекомендованная нормативной документацией, продемонстрировала неэффективность использования для защиты от обрастания стационарных объектов, т.к. этот материал предназначен для защиты от обрастания судов (движущихся объектов).

Литература

1. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии, Карпов В.А. и др. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2006.
2. Технология судовых покрытий, А.С. Дринберг, Т.В. Калинская, И.А. Уденко, М.: ООО «Издательство ЛКМ-Пресс», 2016. 672 с.

УДК 621.357.74

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ЦИНК-ОЛОВО

Л.И. Закирова¹; С.В. Заварзин¹, к.х.н.; С.А. Демин¹, к.т.н.

DETERMINATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF GALVANOTHERMAL COATING OF SYSTEM ZINC-TIN

L.I. Zakirova¹; S.V. Zavarzin¹, Ph.D.; S.A. Demin¹, Ph.D.

lily.zakirova@gmail.com, lab7@viam.ru

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

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

Аннотация

На сегодняшний день для защиты от коррозии углеродистых сталей в качестве основного защитного покрытия применяется кадмиевое. Согласно СанПиН 1.2.3685-21, соединения кадмия имеют первый класс опасности, поэтому необходима его замена в технологических процессах на более экологичное покрытие. В качестве решения возможно применение гальванотермического покрытия системы цинк-олово, которое представляет собой многослойное покрытие, состоящее из слоев цинка и олова, для формирования которого проводится термообработка. Термообработка позволяет получить структуру с высокой защитной способностью, что показывают результаты натуральных и ускоренных испытаний. Поэтому целью данной работы является определение характера защитного действия гальванотермического покрытия системы цинк-олово на стали 30ХГСА электрохимическими методами.

Ключевые слова:

цинковое покрытие, кадмиевое покрытие, гальванотермическое покрытие системы цинк-олово, сталь 30ХГСА, защитная способность

Abstract

Today for corrosion protection of carbon steels as the main protecting cover is cadmic. According to SanPiN 1.2.3685-21, compounds of cadmium have first class of danger therefore its replacement in technological processes on more harmless covering is necessary. As the decision application of galvanotermichesky covering of system zinc-tin, which represents the multi-layer coating consisting of layers of zinc and tin, for which forming to be carried out heat treatment is possible. Heat treatment allows receiving structure high protective ability that results natural and accelerated tests show. Therefore the purpose of this work is determination of nature of protective action of galvanotermichesky covering of system zinc-tin on steel 30HGSA electrochemical methods.

Keywords:

zinc coating, cadmium coating, galvanothermal coating of the zinc-tin system, 30HGSA steel, protective ability

Введение

Цинковые и кадмиевые покрытия широко используются для предотвращения коррозии деталей из низколегированных углеродистых сталей. Металлическое покрытие с более отрицательным по водородной шкале потенциалом (анодное) обеспечивает длительную защиту стали даже при наличии дефектов в покрытии.

В условиях морской атмосферы цинковые покрытия неэффективны ввиду их низкой коррозионной стойкости (далее по тексту – КС) и непродолжительной защитной способности (далее по тексту – ЗС). Поэтому для защиты стальных изделий, эксплуатируемых в морской атмосфере, используют кадмиевые покрытия. Кадмий и его соли являются токсичными и экологически опасными. Регламент № 1907/2006 Европейского Парламента и Совета от 18.12.2006 относительно регистрации, оценки, разрешения и ограничения химикатов (REACH) ограничивает рынок кадмийсодержащих продуктов.

В связи с токсичностью соединений кадмия и недостаточной коррозионной стойкостью цинка возникла необходимость в применении покрытий сплавами. В конце XX века предлагались покрытия из сплавов на основе цинка (цинк-никель, цинк-олово, цинк-кобальт и др.) [1-5], которые обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем покрытия чистым цинком.

Технология нанесения сплавов требует повышенной культуры производства, т.к. имеется сильно выраженная зависимость качества покрытий от плотности тока, температуры и степени перемешивания электролита, продолжительности процесса, сложности профиля поверхности деталей, расположения деталей в ванне и от параметров анодного процесса. В литературе имеются сведения о возможности

повышения КС и продолжительности действия ЗС цинковых покрытий модификацией их с помощью введения подслоев других металлов, например, никеля или олова, перед цинкованием. Предполагается, что последующая термодиффузионная обработка позволяет сформировать диффузионный межфазный слой для повышения адгезии между слоями и улучшения защитных свойств покрытия в целом.

Так, в патенте США № 6613452 от 02.09.2003 г. [6] предложено многослойное покрытие, обеспечивающее защиту металла основы (например, стали) от коррозии и водородного охрупчивания. Покрытие состоит из двух слоёв: первый слой, например, никелевый, по электрохимическим свойствам близок к металлу основы в данной среде, а второй содержит минимум 50 мас. % металла, анодного по отношению к металлу основы, например, цинка. Для формирования диффузионного межфазного слоя между слоями покрытия предусмотрено проведение термической обработки. По данной технологии образуется тонкий слой сплава (около 2 мкм) между слоями покрытия. ЗС покрытия определяется верхним слоем цинка при существенной пористости слоёв никеля и его сплава с цинком и соответствует 300...310 ч в КСТ. Недостатками двухслойного никель-цинкового покрытия являются незначительная взаимодиффузия никеля и цинка, приводящая к образованию недостаточной толщины межфазного слоя, значительной пористости, интенсивной локальной коррозии цинкового слоя покрытия и, в итоге, к разрушению основы – углеродистой стали.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан способ нанесения защитного покрытия гальванотермическим способом, согласно которому на цинковое покрытие наносится иммерсионное оловянное покрытие (0,5 мкм), затем проводится термообработка (ТО) при 150 °С, в результате чего на поверхности цинкового покрытия образуется тонкий слой (0,2 мкм) сплава, обладающего повышенными защитными свойствами. По данной технологии получается неравномерное распределение компонентов по толщине покрытия – тонкий слой сплава менее 1 мкм формируется на поверхности покрытия. Покрытие по своей ЗС превышает кадмиевое покрытие только в начальный период эксплуатации до появления следов «белой» коррозии, то есть до начала коррозии самого покрытия. Полная ЗС покрытия определяется цинком, слегка усиленным тонким слоем фазы эвтектического сплава, и соответствует 350...400 ч в КСТ [7], что значительно уступает ЗС кадмиевого покрытия.

Для замены токсичного кадмия необходимо покрытие, которое сочетает низкую токсичность и высокую ЗС.

Материалы и методы

В качестве замены кадмия возможно применение гальванотермического покрытия системы цинк–олово, которое

представляет собой многослойное покрытие, состоящее из слоев цинка и олова, количество слоев может быть от двух до четырех. Технология нанесения представляет собой типичный процесс нанесения гальванических покрытий, включающий операции: подготовку поверхности, обезжиривание, активацию, послойное нанесение цинкового и оловянного покрытий и после нанесения проведение термообработки для окончательного формирования гальванотермического покрытия [8].

На рисунке 1 представлено сравнение защитной способности гальванотермического и кадмиевого покрытия. Кадмиевое покрытие весьма устойчиво при ускоренных коррозионных испытаниях в камере соляного тумана (КСТ), однако, длительное экспонирование в течение трех лет показало образование продуктов коррозии стали, в том числе при натуральных условиях приморской атмосферы умеренно теплого климата г. Геленджик (ГЦКИ) – через 4,5 г [9–12].

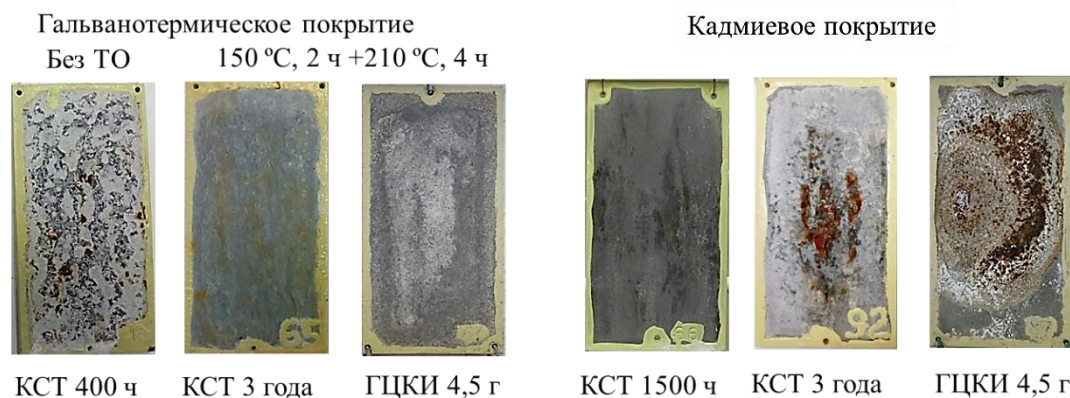


Рис. 1 – Сравнение защитной способности гальванотермического и кадмиевого покрытия

Гальванотермическое покрытие после нанесения имеет слоистую структуру, которая не обеспечивает высокую защитную способность. Проведение ТО позволяет получить структуру с высокой защитной способностью, что показывают результаты натуральных и ускоренных испытаний [9, 13, 14].

Для определения характера защитного действия гальванотермического покрытия системы цинк-олово на стали 30ХГСА электрохимическими методами необходимо было решить следующие задачи:

1. Определение стационарного потенциала ($E_{ст}$) образцов из стали 30ХГСА с различными гальваническими покрытиями в 3 % растворе хлорида натрия.

2. Определение величины потенциала тока коррозии $E_{кор}$ и плотности тока коррозии $i_{кор}$ путем регистрации потенциодинамических кривых.

3. Исследование процессов, протекающих при коррозии гальванотермических покрытий, при помощи анодных поляризационных кривых.

Результаты и обсуждение

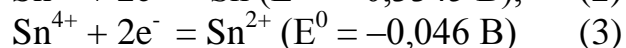
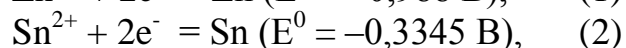
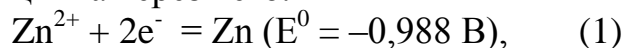
Определение стационарных потенциалов образцов из стали 30ХГСА без покрытия и с различными гальваническими покрытиями показало, что потенциал стали без покрытия составляет минус 0,56 В (табл. 1).

Таблица 1

Результаты электрохимических измерений, $E_{ст}$

Покрытие	Стационарный потенциал $E_{ст} \pm 0,02$, В
Сталь 30ХГСА (без ПК)	-0,56
Олово	-0,47
Цинк	-1,04
Кадмий	-0,76
Гальванотермическое (без ТО)	-0,98
Гальванотермическое (150 °С, 2 ч +210 °С, 4 ч)	-1,00

Значение потенциала оловянного покрытия положительнее потенциала стали, а значения цинка и кадмия отрицательнее стали, что говорит о том, что олово защищает сталь катодно, а цинк и кадмий – анодно. Полученные значения $E_{ст}$ для гальванотермических покрытий оказались близки и лежали в области $-0,99 \pm 0,03$ В по хлор серебряному электроду (ХСЭ), что соответствует потенциалу пары Zn(II)/Zn (реакция (1)). Наличие внешнего оловянного слоя без ТО и с ТО не приводило к значительному смещению $E_{ст}$ в положительную область, чего можно было ожидать, исходя из величины потенциалов пар Sn(II)/Sn и Sn(IV)/Sn(II) (реакции (2) и (3)). Данный факт является следствием пористой структуры гальванического оловянного покрытия, а также, возможно, диффузии цинка через него.



Измерения потенциала $E_{ст}$ образцов с гальванотермическими покрытиями были исследованы путем регистрации потенциодинамических кривых в области $E_{ст} \pm 300$ мВ. После представления полученных данных в полулогарифмических координатах (рис. 2) кривые были обработаны с помощью уравнения Тафеля [15]. В результате для каждого образца были

определены величины потенциала коррозии $E_{кор}$ и плотности тока коррозии $i_{кор}$ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты электрохимических измерений, $E_{кор}$ и $i_{кор}$

Покрытие	Потенциал коррозии $E_{кор} \pm 0,02, В$	Плотность тока коррозии $i_{кор}, мА/см^2$
Гальванотермическое (без ТО)	-0,99	0,01
Гальванотермическое (150 °С, 2 ч +210 °С, 4 ч)	-0,97	1,68

Полученные значения $E_{кор}$ оказались близки к $E_{ст}$. Это может свидетельствовать об обратимости протекающих на электроде процессов. Представленные данные подтверждают, что определяющим значение потенциала процессом является окисление цинка по реакции (1). Наблюдается зависимость между наличием термообработки и величиной плотности тока коррозии $i_{кор}$, которая характеризует скорость протекающих на электроде процессов (рис. 2).

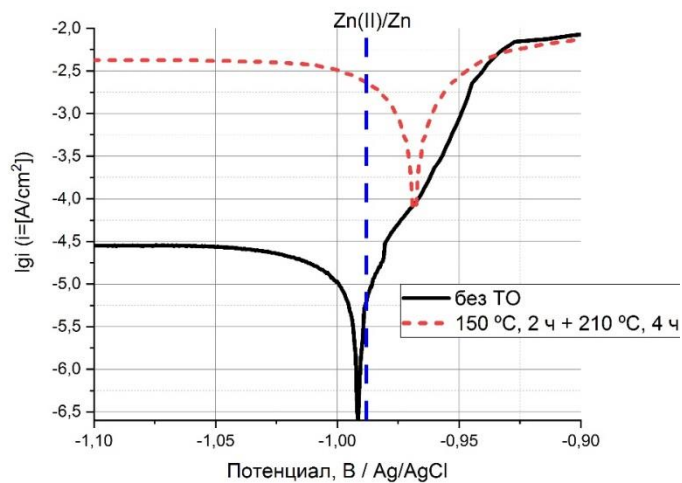


Рис. 2 – Потенциодинамические кривые в полулогарифмических координатах образцов с ГТП. Скорость развертки потенциала $dE/dt = 0,167 мВ/с$, направление – в область положительных потенциалов

Наличие ТО приводило к интенсификации коррозионных процессов. Наименьшая величина $i_{кор}$ наблюдалась на образце с гальванотермическим покрытием без ТО (табл. 2, рис.2), что может быть связано с тем, что цинк образует плотный слой, полностью изолирующий слой олова. Несмотря на то, что сам цинк не является устойчивым в данных условиях, скорость его собственной коррозии достаточно мала. Наличие на поверхности пористого оловянного слоя или его диффузия к поверхности в ходе ТО

приводит к образованию гальванической пары цинк/олово (обогащенная оловом фаза), что способствует гальванической коррозии.

С целью уточнения процессов, протекающих при коррозии ГТП, были получены анодные поляризационные кривые. Регистрация начиналась при потенциале 1,25 В (по ХСЭ) и заканчивалась при потенциале 0 В (по ХСЭ) или при достижении предельной плотности тока минус 200 мА/см². Полученные кривые представлены на рис. 3.

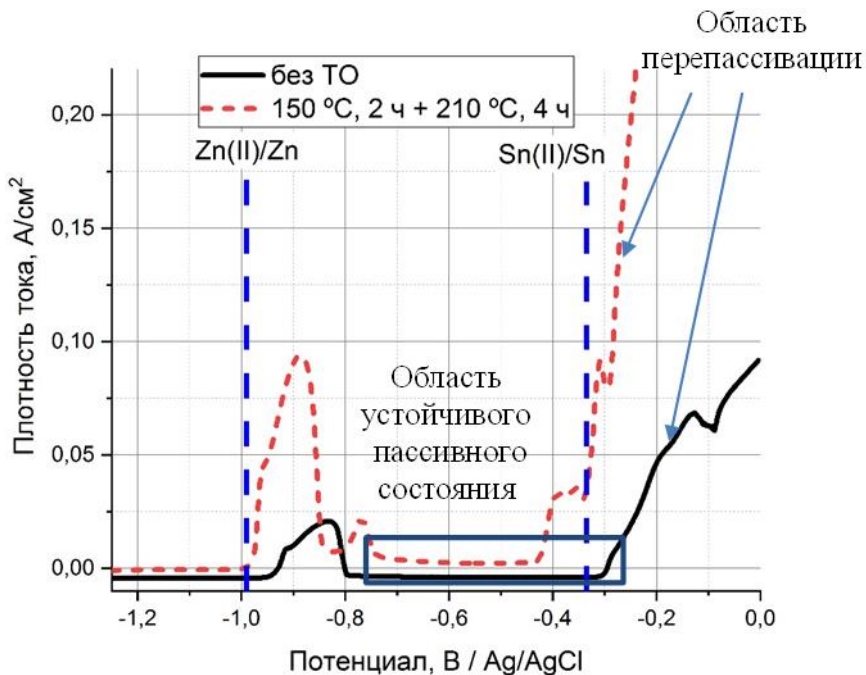


Рис. 3 – Анодные поляризационные кривые образцов с ГТП. Скорость развертки потенциала $dE/dt = 1$ мВ/с, направление – в область положительных потенциалов

Проведенные исследования показывают, что первый пик соответствует процессу анодного окисления цинка в поверхностном слое. ТО приводила к увеличению интенсивности и смещению пика анодного окисления цинка. При дальнейшей развертке потенциала в анодную область происходит пассивация поверхности, и дальнейшее растворение происходит при достижении потенциала, соответствующего реакции (2). Дополнительные пики, вероятно, соответствующие процессам растворения твердых растворов Sn-Zn или интерметаллидных соединений. При потенциалах более 300 мВ (по ХСЭ) во всех случаях наблюдалось резкое увеличение плотности тока, приводящей к полному растворению покрытия. Потенциалы растворения $E_{пер}$, полученные путем экстраполяции линейного участка увеличения плотности тока на нулевое значение плотности тока (табл. 3), для всех покрытий и режимов ТО оказались между потенциалами пар Sn(II)/Sn и Sn(IV)/Sn(II), что говорит о том, что основной реакцией растворения олова является реакция: $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ ($E^0 = -0,3345$ В).

Таблица 3

Результаты электрохимических измерений, $E_{\text{пер}}$

Покрытие	Потенциал перепассивации, $E_{\text{пер}} \pm 0,02, \text{ В}$
Гальванотермическое (без ТО)	-0,27
Гальванотермическое (150 °С, 2 ч +210 °С, 4 ч)	-0,31

Выводы

Значения стационарных потенциалов образцов из стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями лежат в области $-0,99 \pm 0,03 \text{ В}$ по ХСЭ, что соответствует потенциалу пары Zn(II)/Zn .

Значения потенциала коррозии оказались близки к стационарным потенциалам, что говорит о превалирующем процессе анодного растворения. Полученные электрохимические характеристики показали, что термообработка приводит к уменьшению коррозионной стойкости покрытий.

Защитная способность исследованных гальванотермических покрытий определяется в начальный момент времени его анодным характером по отношению к подложке, затем – замедлением диффузии кислорода через покрытие за счет обогащенных оловом фаз.

Исследование процессов, протекающих при окислении гальванотермических покрытий, при помощи анодных поляризационных кривых показало, что термообработка приводит к увеличению интенсивности и смещению первого пика анодного окисления цинка. При дальнейшей развертке потенциала в анодную область происходит пассивация поверхности, и дальнейшее растворение происходит при достижении потенциала, соответствующего реакции $\text{Sn}^2 + 2e^- = \text{Sn}$ ($E^0 = -0,3345 \text{ В}$).

Электрохимические исследования подтверждают анодный характер защиты гальванотермического покрытия системы цинк-олово в среде хлоридов.

Литература

1. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. М.: Машиностроение. 1985. Т.1. 240 с.
2. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1986. 112 с.
3. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. Гальванотехника. М.: Металлургия. 1987. С. 484–485.

4. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость. // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3. С. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.

5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн. 2. С. 340–341.

6. Corrosion resistant coating system and method. Pat. 6613452 US; publ. Sent. 02,2003.

7. Никифоров А.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Термоиммерсионное покрытие цинк + олово контактное // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 8. С. 34–41.

8. Способ получения защитного покрытия; пат. 2606364 Рос. Федерация; опубл. 10.01.2017. (Каблов Е.Н., Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И.).

9. Виноградов С.С., д-р техн. наук, Никифоров А.А., Закирова Л.И., Вдовин А.И. Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов. // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 5. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-21-29.

10. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-242-263.

11. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Дёмин С.А. Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 2. С. 13–25.

12. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. № 6. С. 70–81.

13. Закирова Л.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Мовенко Д.А., Лаптев А.Б. Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 11. С. 39–48. DOI:10.31044/1813-7016-2021-0-11-39-48.

14. Закирова Л.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Мовенко Д.А., Лаптев А.Б. Особенности формирования диффузионного слоя Sn-Zn-Fe на границе гальванотермического покрытия системы цинк-олово и стали 30 ХГСА с высокой защитной способностью // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4. С. 61–71. DOI:10.18577/2713-0193-2022-0-4-61-71.

15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1983. 238 с.

УДК 629.331:620.193.1

УСКОРЕННЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ АВТОМОБИЛЕЙ LADA

Д.Г. Рузаев¹, к.т.н.; Г.А. Подлипов¹; А.А. Неупокоев¹;
А.Р. Шишкин¹, к.т.н.; Р.Р.Илалов¹; С.В. Чунин¹; О.П.Чернышов¹;
А.А. Зверев¹; Ю.А. Ерекешев¹; И.В. Глухова¹
Dmitriy.Ruzaev@vaz.ru, Gennadiy.Podlipnov@vaz.ru, Irina.Glukhova@vaz.ru

ACCELERATED CORROSION TESTS OF LADA VEHICLES

D.G. Ruzaev¹; G.A. Podlipnov¹; A.A. Neupokoev¹;
A.R. Shishkin¹; R.R. Ilalov¹; S.V. Chunin¹; O.P. Chernyshov¹;
A.A. Zverev¹; Yu.A. Erekeshev¹, I.V. Glukhova¹

¹АО «АВТОВАЗ»

¹AVTOVAZ JSC

Аннотация

Для всесторонней оценки коррозионной стойкости кузовов автомобилей и эффективности защитных покрытий необходимо проводить ускоренные коррозионные испытания в условиях, максимально приближенных к условиям эксплуатации. Для этой цели проводятся динамические коррозионные испытания автомобилей в условиях специализированного полигона, комбинирующие периодическое нахождение в камере с соляным туманом и в климатической камере, с пробегом по дорогам с различными типами покрытий, а также имеющих специальные участки с водными и соляных бродами, щебёночно-пылевыми участками.

Ключевые слова:

динамические коррозионные испытания, коррозионная стойкость, сквозная коррозия, гарантия, технические решения, антикоррозионная защита автомобиля

Abstract

In order to assess the vehicle bodies corrosion resistance and the effectiveness of protective coatings comprehensively, it is necessary to provide accelerated laboratory tests under conditions as closed as possible to the operating conditions. Dynamic vehicles corrosion tests are carried out for this purpose in a specialized landfill, combining periodic presence in a chamber with

salt fog and in a climatic chamber, with mileage on roads with various types of coatings, as well as having special areas with water and salt fords, crushed stone and dust areas.

Keywords:

dynamic corrosion tests, corrosion resistance, penetration corrosion, warranty, technical solutions, vehicle anticorrosion protection

Введение

Обеспечение требуемой коррозионной стойкости деталей и узлов автомобиля является важнейшим фактором обеспечения конкурентоспособности любого автомобиля. Как правило, все автомобилестроители, говоря об антикоррозионной гарантии, оперируют двумя терминами:

– гарантия от сквозной коррозии, т.е. возникновение сквозных перфораций/отверстий в металлических панелях кузова, где развитие коррозии идет изнутри панели/скрытой полости автомобиля;

– гарантия сохранения внешнего вида ЛКП и других видимых для потребителя зон автомобиля.

Минимальные требования по антикоррозионной гарантии автомобиля зависят от конкретного рынка продажи и класса автомобиля и определяются из принципа минимальной достаточности, т.к. их обеспечение требует дополнительных технических решений, приводящих к увеличению себестоимости автомобиля, и, как следствие, увеличение цены для конечного потребителя.

С этой точки технико-экономического обоснования и коммерческой привлекательности для покупателя в России, странах СНГ и ряда других регионов считается достаточным обеспечение 6-летней гарантии. Поэтому данный уровень антикоррозионной защиты является целевым значением для разрабатываемых моделей LADA. Модели зарубежных автопроизводителей, предназначенные для продажи на этих рынках, также имеют подобный уровень защиты и гарантию от сквозной коррозии не менее 6 лет, для обеспечения конкурентоспособности с другими автопроизводителями.

Технические решения, направленные на обеспечение антикоррозионной защиты автомобиля и его отдельных систем, в значительной степени влияют на его конечную себестоимость. Поэтому поиск и выбор наиболее оптимальных и сбалансированных технических решений является одной из основных задач АО «АВТОВАЗ» при разработке новых проектов автомобилей LADA.

Для решения этой задачи существует несколько направлений:

- оптимизация конструкции коррозионно-нагруженных зон автомобиля для исключения застойных участков и полостей скопления конденсата;

- использование сталей с различными видами защитных покрытий;
- технологические решения для обеспечения гарантированного доступа материалов в труднодоступные зоны при подготовке поверхности и нанесении катафорезного покрытия;
- применение высокоэффективных герметизирующих и защитных материалов (герметики, защитные мастики для днища, восковые составы для обработки внутренних скрытых сечений и т.д.)

Проведение испытаний

При разработке нового проекта автомобиля важнейшим элементом проверки степени достижения требуемого уровня антикоррозионной защиты является проведение испытаний. До последнего времени в АО «АВТОВАЗ» для этой цели предусматривалось три уровня оценки:

1) лабораторные, ускоренные коррозионные испытания материалов и покрытий на отдельных образцах в нейтральном соляном тумане для металлических защитных покрытий и циклические испытания ЕСС1, применяемые для проверки защитной способности лакокрасочных покрытий;

2) ускоренные циклические коррозионные испытания окрашенного кузова в коррозионной камере по методике VDA 621-415, где проверяются конструкторские решения, технологическое исполнение и применяемые для защиты кузова материалы;

3) комбинированный тест: дорожные испытания автомобиля с периодическим заходом в коррозионную камеру через 5 тыс. км пробега общей продолжительностью 96 часов за весь срок испытаний в агрессивной среде. В камере обеспечивается среда нейтрального соляного тумана согласно ГОСТ 9.401, ГОСТ 9.308 м.1, ASTM B117, D 17 1058.

В целом, данный подход позволял нам выявить конструктивные и технологические недостатки новой модели и успевать организовать работу по их устранению до начала товарного производства и гарантировать обеспечение как минимум 6-летней гарантии от сквозной коррозии в серийной жизни.

Но у данного подхода есть ряд недостатков, которые приводят к снижению точности и воспроизводимости получаемых результатов.

При проведении статических испытаний окрашенного кузова в коррозионной камере не учитываются динамические нагрузки на автомобиль со стороны дороги, которые могут привести к растрескиванию защитных покрытий в наиболее нагруженных зонах, не учитывается абразивный износ частицами дорожных загрязнений, возникающий при движении автомобиля и т. д.;

Пробеговые испытания автомобиля, комбинированные с циклической коррозионной нагрузкой, наиболее приближены к условиям реальной эксплуатации. Однако результирующая нагрузка на автомобиль и

его защитные покрытия (динамическая нагрузка с дороги, абразивное воздействие, атмосферное воздействие, воздействие антигололёдных средств и т.д.) является нестабильной, т.к. осуществляется за счёт пробега тестовых автомобилей на дорогах общего пользования при фактических погодных условиях в момент проведения испытаний (в зависимости от времени года).

В АО «АВТОВАЗ» был проведён анализ по изучению опыта коррозионных испытаний автомобилей с целью получения максимальной достоверности результатов, применительно к реальным условиям эксплуатации в различных климатических зонах. К дальнейшей реализации принята методика динамических коррозионных испытаний.

Комплексный сравнительный анализ (рис. 1) показал, что новая методика имеет ряд преимуществ, которые позволяют обеспечить более высокую стабильность динамической нагрузки, коррозионного и климатического воздействия на кузов и все компоненты и системы автомобиля. Кроме того, что значительно важно для разработчика и автопроизводителя в целом, длительность проведения испытаний сокращается с 12 месяцев до 3 месяцев.



Рис. 1 – Сравнительный анализ динамических коррозионных испытаний автомобилей АО «АВТОВАЗ»

Использование методики ускоренных испытаний позволяет сократить сроки проведения работ, а наличие коррозионной и климатической камеры, соляных бродов как основных факторов коррозии, позволяет минимизировать влияние сезонных погодных условий на суммарную коррозионную нагрузку.

В связи с этим, в 2018 году началось строительство комплекса динамических коррозионных испытаний на полигоне АО «АВТОВАЗ» в селе Сосновка Самарской области с целью внедрения ускоренной

методики испытаний при разработке новых моделей LADA. Инвестиции в данный проект составили порядка 393 млн. рублей (рис. 2). В 2023 году комплекс коррозионных испытаний запущен в эксплуатацию и началось тестирование автомобилей.



Рис. 2 – Испытательный полигон АО «АВТОВАЗ» в селе Сосновка Самарской области

Комплекс коррозионных испытаний состоит из следующих основных элементов:

- участок подготовки и оценки герметичности перед испытаниями (дождевальная камера, водные броды);
- городские неровности для коррозионного цикла;
- спецучасток вибрационных нагрузок;
- скоростная кольцевая дорога;
- щебеночно-пылевой тоннель;
- комплекс солевых бродов NaCl и CaCl₂;
- водный брод;
- камера солевого тумана;
- климатическая камера;
- участок разборки, анализа и хранения образцов.

Комплекс позволяет в ходе проведения испытаний получить коррозионную нагрузку на кузов, узлы и механизмы автомобиля, наиболее приближенную к реальным условиям эксплуатации. Проведение 70 циклов испытаний считается эквивалентным 6-ти годам эксплуатации автомобиля.

Проведение динамических коррозионных испытаний включает в себя три этапа:

1) Подготовка автомобиля и нанесение на лакокрасочное покрытие кузова искусственных очагов коррозии (ИОК), закрепление металлических образцов-свидетелей;

2) Комбинированные дорожные, коррозионные и климатические испытания автомобиля в объеме 70 циклов;

3) Полная разборка автомобиля и детальная техническая экспертиза по окончанию испытаний.

Подготовка автомобиля.

Перед запуском испытаний производится проверка исходного состояния покрытий кузова и узлов автомобиля, а также проверка функционирования всех основных узлов.

Для оценки ширины распространения коррозии на наружных панелях автомобиля делаются надрезы лакокрасочного покрытия (искусственные очаги коррозии). Дополнительно на кузове закрепляются металлические пластины из оцинкованного проката и проката без покрытия, также с нанесёнными надрезами лакокрасочного покрытия. Образцы окрашиваются в лаборатории и являются базой для сравнения с надрезами на остальных поверхностях кузова, окрашенных в технологической линии.

Для оценки интенсивности коррозионного воздействия внешней среды за весь цикл проведения испытаний на автомобиль закрепляются неокрашенные образцы-свидетели из проката без покрытия. Интенсивность коррозионного воздействия оценивается по среднему значению потери массы образцов за весь период испытаний.

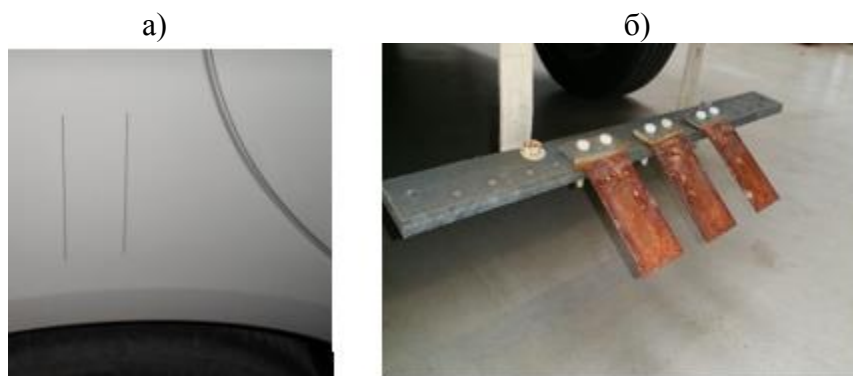


Рис. 3 – Искусственные очаги коррозии на кузове автомобиля (а)
Образцы-свидетели для контроля интенсивности коррозионной среды (б)



Рис. 4 – Схема размещения ИОК и образцов-свидетелей

Комбинированные дорожные, коррозионные и климатические испытания автомобиля в объеме 70 циклов.

Каждый из 70-ти испытательных циклов длится 24 часа и содержит три блока:

1. Коррозионная нагрузка – размещение автомобиля в «большой» камере солевого тумана (1 %, Ph раствора = 4, закислен H_2SO_4) с последующей продувкой вентилятором со скоростью до 70 км/ч.



Рис. 5 – Выдержка автомобиля в коррозионной камере

2. Климатическая нагрузка – размещение автомобиля в климатической камере с нагревом и циклическим изменением влажности до 95 %.



Рис. 6 – Выдержка автомобиля в климатической камере

3. Дорожная нагрузка – пробеги автомобиля в течение 3 часов по комплексу дорог с различным покрытием и водно-соляных бродов,

расположенных на автополигоне АО «АВТОВАЗ» в с. Сосновка. В бродах используют растворы NaCl и CaCl₂ с распылением сверху и снизу.



Рис. 7 – Прохождение соляных бродов в процессе дорожных испытаний

Для усиления динамической нагрузки на кузов и все системы автомобиля в процессе испытания используются как скоростные участки дорог так и обязательные специальные участки с повышенными вибрационными нагрузками, в том числе дорога “мощенная булыжником” и дорога типа “Body Twist”:



Рис. 8 – Пробег по дорогам с повышенными динамическими нагрузками на автомобиль

С целью имитации абразивного воздействия на покрытия дорожных загрязнений возникающего при реальной эксплуатации автомобиля, используется специальный щебеночно-пылевой участок.



Рис. 9 – Прохождение автомобилем щебеночно-пылевого участка.

Проведение технической экспертизы состояния кузова и узлов автомобиля после завершения испытаний.

По окончанию всех циклов испытаний проводится осмотр кузова, узлов и агрегатов автомобиля, проверка их функционирования. При внешнем осмотре оценивается наличие и значимость коррозионного воздействия на кузов, узлы и агрегаты автомобиля, оценивается состояние искусственных очагов коррозии и эталонных образцов-свидетелей.

После визуального осмотра производится разборка автомобиля с последующей полной разборкой сварных узлов кузова на составные детали путём разрушения всех сварочных точек для детального анализа состояния скрытых участков.



Рис.10 – Анализ состояния деталей после полной разборки кузова автомобиля

Выводы

1. Описанная выше методика испытаний автомобиля в течение 70 циклов (дней) позволяет создать коррозионное воздействие на автомобиль,

приближенное к шести годам эксплуатации в достаточно широком диапазоне условий – от субтропиков, до умеренно холодного климата, т.е. в наиболее распространенных климатических зонах эксплуатации транспортных средств.

2. Задачей следующего этапа внедрения новой методики является набор статистики по результатам испытаний и оценка её адекватности условиям реальной эксплуатации автомобилей LADA в различных регионах и климатических зонах России.

По результатам анализа будет принято решение о необходимости организации дополнительных работ по уточнению коррозионной активности атмосферы в различных регионах России, в т. ч. с учётом дополнительного воздействия техногенных факторов внешней среды в крупных мегаполисах и промышленно развитых городах с большим объёмом выбросов загрязняющих веществ в атмосферу с последующим уточнением и оптимизацией параметров испытаний.

Литература

1. Современный автомобильный кузов / В.К. Штробель; Пер. с нем. Н.А. Юниковой; Под. ред. Л.И. Вихко. М.: «Машиностроение», 1984. 264с., ил.

2. ГОСТ 9.032-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения».

3. ГОСТ 9.072-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения».

4. ГОСТ 9.401-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов».

5. ГОСТ 9.407-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида».

6. ГОСТ 9.311-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений (с Изменением №1)».

7. CDC 37-00-067/--С «Коррозионная защита окрашенного кузова».

УДК 620.175.2

НЕРАЗРУШАЮЩИЕ ИЗМЕРЕНИЯ МОДУЛЯ СДВИГА В ПЛОСКОСТИ ЛИСТА ПРИ СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.В. Корниенко¹, О.В. Старцев¹, д.т.н.; А.В. Гладких¹

MEASUREMENT WITHOUT DESTRUCTION OF THE IN-PLANE SHEAR MODULUS OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS DURING AGING

G.V. Kornienko¹, O.V. Startsev¹, A.V. Gladkih¹

korniienko.german@mail.ru

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

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

Аннотация

Исследована возможность применения метода кручения квадратной пластины при определении модуля сдвига в плоскости листа, как меру старения полимерных композитных материалов, при условии механического нагружения образца без разрушения. Для этого провели цикл сушки и увлажнения образцов на основе таких ПКМ, как ВПС-48/7781, КМКУ-3м.150.P14535.45, ВКУ-39 и ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38 после длительной экспозиции, при этом регулярно измеряли массы образцов, а также модуль сдвига в плоскости листа. Установлена зависимость модуля сдвига в плоскости листа от влагосодержания материалов при их увлажнении и сушке. Доказана высокая точность измерения значения данного показателя методом кручения квадратной пластины, что позволяет использовать данный метод для определения изменения свойств ПКМ при старении.

Ключевые слова:

полимерные композитные материалы, модуль сдвига в плоскости листа, старение материалов, влагосодержание

Abstract

The potentiality of using the method of square plate twisting for determining the in-plane shear modulus as a measure of the aging of polymer composite materials is studied under the condition of mechanical loading of the samples without destruction. For this, we carried out a cycle of drying and moistening samples based on such PCMs as «ВПС-48/7781», «КМКУ-3М.150.Р14535.45», «ВКУ-39» и «ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38» after exposure, while regularly measuring the mass of the samples, and the in-plane shear modulus. The influence of the moisture content on the in-plane shear modulus of the materials during their moistening and drying has been determined. The high accuracy of measuring the value of this indicator by the method of square plate twisting has been proven, which makes it possible to use this method to determine changes in the properties of PCMs during aging.

Keywords:

polymer composite materials, shear modulus in the sheet plane, aging of materials, moisture content

1. Введение

В наше время полимерные композитные материалы (ПКМ) находят широкое применение в таких отраслях, как авиационной и космической, в производстве автомобилей и водного транспорта и т. д. [1, 2]. Благодаря высоким значениям прочностных характеристик при низкой плотности, все чаще прибегают к применению ПКМ в качестве конструкционных материалов, заменяя традиционные материалы такие, как металлы [3].

Большое разнообразие видов связующих и наполнителей, а также развитие технологий производства ПКМ позволяют получить широкий спектр материалов с разными свойствами. Однако большинство этих материалов отличаются высокими удельной прочностью и модулем упругости [4, 5].

Слоисто-волоконистые ПКМ обладают отличными физико-механическими характеристиками в направлениях укладки армирующего наполнителя, так как данные характеристики определяются упруго-прочностными свойствами самих волокон. В тоже время, сдвиговые характеристики ПКМ малы, что объясняется относительно низкими свойствами связующих [6]. Более того при различных видах старения образцов, изготовленных на основе ПКМ, полимерная матрица более подвержена к изменению свойств по сравнению с инертными наполнителями [7].

Важной современной задачей является разработка, модификация и исследование свойств различных полимеров на основе эпоксидных смол, цианэфиров, полиимидов и др. в качестве связующих новых ПКМ. Таким образом актуальным направлением в изучении свойств ПКМ, является

изучение таких характеристик, как прочность и модуль сдвига при их старении [8].

В настоящее время известно много различных методов определения сдвиговых характеристик, например, методом перекашивания пластин (ГОСТ 57778-2017/ASTM D4255) или методом испытания образцов с надрезом (ASTM D5379) и т. д. Однако большинству методов присущи следующие недостатки:

- Имеют низкую точность
- Предусматривают испытания образцов сложной формы
- Не учитывают индивидуальные особенности каждого образца (не воспроизводимые результаты)
- Рассчитаны на испытания образцов небольшого размера

Основным преимуществом метода определения модуля сдвига в плоскости методом кручения (ГОСТ 33843-2016, ISO 15310:1999) является возможность испытывать образцы разного размера, в том числе и достаточно большие образцы. Данное преимущество позволяет пренебречь влиянием боковых сторон на влагопоглощение образцов при старении.

А также данный метод позволяет определять модуль сдвига в плоскости листа (G_{12}) при небольших нагрузках, то есть без разрушения, что дает возможность проводить многократные испытания одних и тех же образцов.

2. Методика и материалы

2.1 ВПС-48/7781

Стеклопластик ВПС-48/7781 – на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и стеклоткани фирмы Porcher – конструкционный материал, переназначен для средненагруженных конструкций изделий авиационной техники. Связующее ВСЭ-1212 состоит из дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, аминного ароматического отвердителя и термопласта, и других компонентов [9].

2.2 КМКУ-3м.150.P14353.45

Клеевой препрег КМКУ-3м.150.P14353.45 – на основе однонаправленной ленты фирмы Porcher. Следует отметить, что этот материал рекомендован к применению в конструкции истребителя пятого поколения Т-50 и обеспечивает создание агрегатов, сочетающих сотовые и монолитные элементы [10].

2.3 ВКУ-39

Углепластик ВКУ-39 – на основе того же эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и углеродной ткани фирмы Porcher. Данный конструкционный материал, переназначен для изготовления конструкций гражданской

авиационной техники, в том числе деталей силовых конструкций планера: крыла, центроплана, элементов механизации, звукопоглощающих конструкций двигателя [9].

2.4 ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38

Углепластик ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38 – на основе связующего ВСЭ-34 и однонаправленного углеродного наполнителя УМТ49-12К-ЕР. Данный материал рекомендован для применения в конструкциях механизации крыла и оперения гражданских самолетов [11]. Связующее ВСЭ-34 представляет собой сложную систему, включающую модифицированную эпоксидную смолу и комплексный отвердитель – дициандиамид (мочевина) [12].

2.5 Подготовка образцов

Перед испытаниями по определению изменения показателя G_{12} образцы из стекло- и углепластиков прошли экспозицию в течение 7 лет в условиях приморской атмосферы умеренно тёплого климата с мягкой зимой (г. Геленджик).

Для дальнейших испытаний после экспозиции заготовки размечали и разрезали на 4 образца (в случае ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38 – 1 образец) квадратной формы со стороной $134,0 \text{ мм} \pm 0,5 \text{ мм}$.

2.6 Увлажнение и сушка образцов

Увлажнение образцов проводили при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности 100 %. Сушку проводили также при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ над силикагелем, прокаленным при $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Стадия увлажнения в таких условиях моделирует пребывание материала в тропическом климате, а сушка при той же температуре позволяет определить степень обратимых и необратимых изменений свойств при старении [7].

2.7 Определения модуля сдвига в плоскости методом кручения

Испытания по определению показателя G_{12} проводили в соответствии с ГОСТ 33843-2016. Для этого квадратный образец устанавливали на 2 опоры, опоры размещали в непосредственной близости к противоположным углам по диагонали плиты, на расстоянии друг от друга 180 мм. Далее на 2 точки на углах противоположной диагонали прикладывали усилие с постоянной скоростью 1 мм/мин до момента набора образцом для испытаний заданной деформации (1,2 мм). При этом регистрировали зависимость деформации от усилия, прикладываемого к образцу. В ходе испытания фиксировали упругую деформацию, а также соответствующую ей нагрузку, в результате получали полный график

зависимости нагрузки от упругой деформации. Для каждого образца испытание проводили по 4 раза (по 2 диагоналям с 2 сторон).

Для расчета показателя G_{12} использовали нагрузки F_1 и F_2 при величинах деформаций w_1 и w_2 соответственно (рис. 1). Рассчитывали G_{12} по формуле:

$$G_{12} = \frac{3 \Delta a' a'' K}{4 \cdot 1000 h^3},$$

$$\Delta = \frac{F_2 - F_1}{w_1 - w_2},$$

где w_1, w_2 – величины деформаций, мм ($w_1 = 0,1h, w_2 = 0,3h$); F_1, F_2 – соответствующие нагрузки, Н; a', a'' – средняя ширина образца в каждом направлении, мм; h – средняя толщина образца, мм; K – коэффициент поправки на геометрию ($K = 0,82$); G_{12} – модуль упругости при сдвиге в плоскости, ГПа.

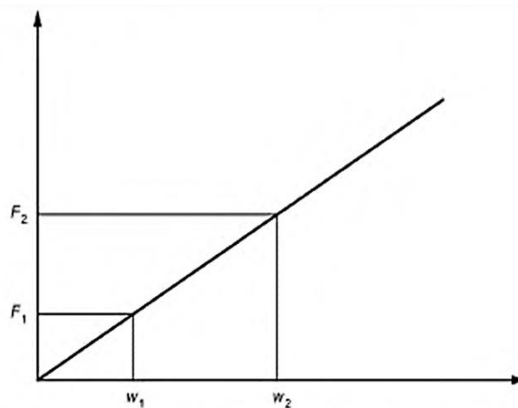


Рис. 1 – Кривая зависимости нагрузки от деформации

3. Обсуждение результатов

Выбор образцов после длительной экспозиции обусловлен тем, что известно, что ПКМ теряют свои прочностные свойства в значительной степени в течение начального этапа старения, после чего они приходят в более стабильное состояние [13]. Таким образом данные образцы являются удобным объектом для исследования изменений показателей в зависимости от определенных факторов, не учитывая при этом потерю прочностных характеристик за счет активного старения.

Результаты изменения массы и показателя G_{12} в зависимости от времени проведения испытаний для образцов, изготовленных из стеклопластика ВПС-48 и углепластиков КМКУ-3М и ВКУ-39, ВКУ-45 представлены в виде диаграмм (рис. 2 и 3).

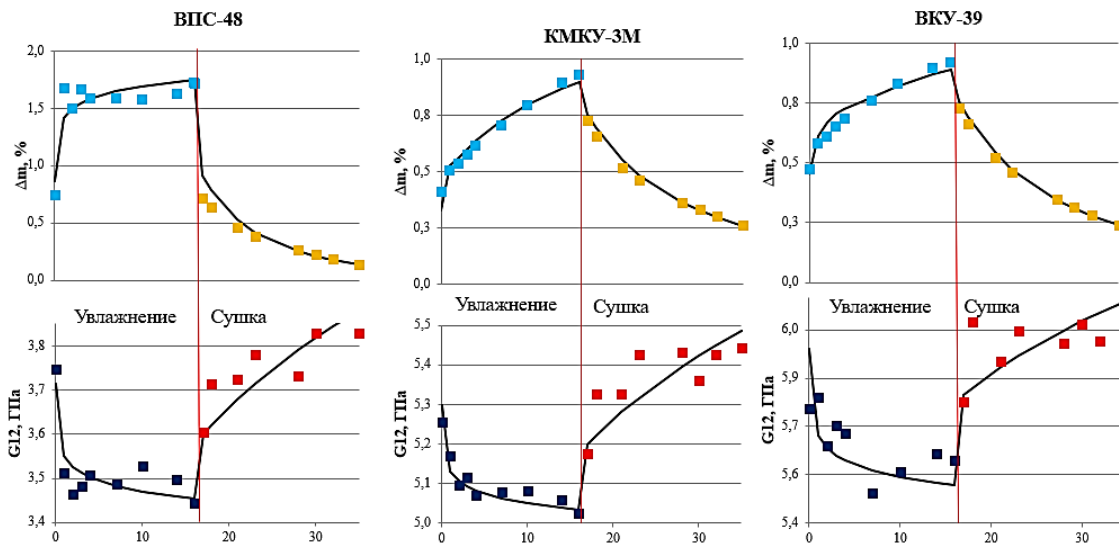


Рис. 2 – Изменение влагосодержания и модуля сдвига в плоскости листа для образцов ВПС-48/7781, КМКУ-3м.150.P14535.45, ВКУ-39

Данные диаграммы разделены красной вертикальной чертой на 2 части: в левой части приведены данные, полученные на этапе увлажнения образцов, а в правой приведены результаты этапа сушки. Для всех образцов процессы увлажнения и сушки протекали в течение 16 и 18 дней соответственно. За исключением ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38, для которого этап увлажнения продлился 67 дней.

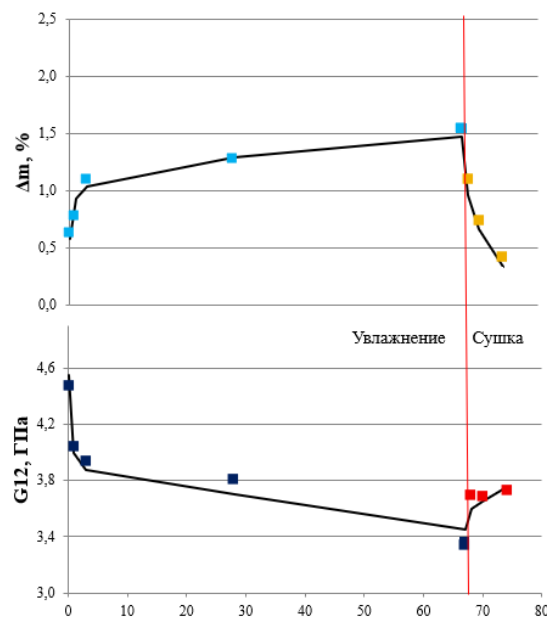


Рис. 3 – Изменение влагосодержания и модуля сдвига в плоскости листа для образцов -45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38

Из полученных данных наблюдается ожидаемая картина увеличения массы при увлажнении образцов и снижение при сушке, что соответствует процессу сорбции и десорбции влаги. При этом с увеличением содержания влаги наблюдается снижение модуля при сдвиге.

Зависимость содержания влаги от значения модуля упругости продемонстрирована на диаграммах (рис. 4). Для построения данных диаграмм были отобраны 5 основных точек: соответствующие значениям до испытаний, а также значениям начала и конца этапов увлажнения и сушки.

В результате аппроксимации методом наименьших квадратов установлено, что коэффициент достоверности аппроксимации равен 0,86–0,90 для всех ПКМ, что свидетельствует о линейной зависимости полученных результатов.

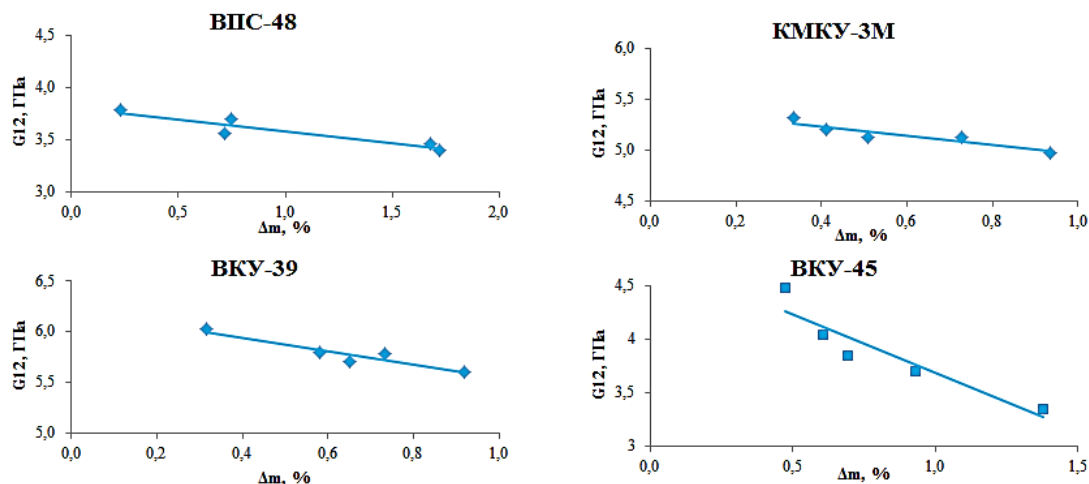


Рис. 4 – Зависимость модуля сдвига плоскости листа от влагосодержания

В таблице 1 приведены результаты испытаний модуля сдвига для 4 параллельных образцов в случайной точке (16 день испытаний) на примере углепластика КМКУ-3м.150.Р14535.45. А также для каждого образца приведены 4 значения показателя G_{12} , определенные по 2 диагоналям с 2 сторон пластины образца.

Из полученных данных видно, что значения стандартного отклонения для данной точки не превышают 2 %, что подтверждает высокую точность данного метода. При этом стандартное отклонение между средними значениями для 4 образцов серии составляет всего лишь 2,2 %.

В тоже время на диаграмме, иллюстрирующей изменения модуля сдвига для 4 параллельных образцов (рис. 5) можно заметить, что несмотря на небольшую разницу значений G_{12} в серии наблюдается симметричное изменение данного показателя для каждого образца относительно друг друга. При этом кривая изменения модуля для всех образцов имеет схожую форму.

Таблица 1

Результаты определения модуля сдвига КМКУ-3м.150.P14535.45

на 16 день увлажнения

№ образца	G_{12} , ГПа	ср. G_{12} , ГПа	w, %
1	4,94	4,88±0,06	1,27 %
	4,80		
	4,91		
	4,89		
2	4,99	5,03±0,08	1,58 %
	5,05		
	5,13		
	4,95		
3	5,13	5,10±0,03	0,60 %
	5,09		
	5,13		
	5,07		
4	4,87	4,89±0,08	1,58 %
	4,92		
	4,98		
	4,80		

Таким образом, в большинстве точек на протяжении всего испытания значения модуля сдвига для образцов 1 и 4 оказывались меньше, чем для образцов 2 и 3. Учитывая проблему непостоянства свойств ПКМ от образца к образцу [14], данные наблюдения подчеркивают преимущество возможности многократного использования одного и того же образца для испытаний такого типа.

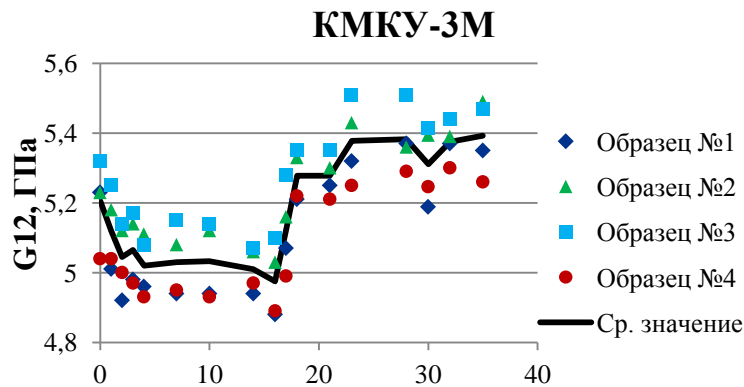


Рис. 5 – Диаграмма изменения модуля сдвига для 4 параллельных образцов из углепластика КМКУ-3м.150.P14535.45

Также для образца на основе ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38 помимо испытаний со скоростью 1 мм/мин (согласно ГОСТ-33843-2016) для некоторых точек определены значения G_{12} со скоростью 10 мм/мин (табл. 2). Подобный эксперимент определения показателя G_{12} методом внеосевого растяжения описан в литературе [15].

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что с увеличением скорости нагружения, модуль G_{12} , определенный методом кручения, возрастает, что закономерно для ПКМ.

Таблица 2

Результаты определения модуля сдвига ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38 при разных скоростях нагружения

День	G_{12} при $V=1$ мм/мин, ГПа	G_{12} при $V=10$ мм/мин, ГПа	Среднее значение

0	4,27	4,48	4,38
1	3,96	4,04	4,00
3	3,73	3,94	3,84
67	3,40	3,35	3,38

4. Выводы

1. Подготовлена и опробована ячейка для измерения модуля сдвига в плоскости листа в пластинах ПКМ на испытательной машине ГЦКИ ВИАМ при варьировании скорости нагружения по ГОСТ 33843-2016 (ISO 15310:1999).

2. На примерах 4 марок ПКМ (ВПС-48/7781, КМКУ-3м.150.P14535.45, ВКУ-39 и ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.38) доказана высокая воспроизводимость измеренного показателя G12 при измерении параллельных образцов. Стандартные отклонения измеренного показателя не превышают 2–3 %.

3. Доказана высокая чувствительность показателя G12 к количеству влаги, сорбированной пластинами ПКМ.

4. Разработанная методика измерения G12 позволяет многократно использовать одни и те же образцы для повторных измерений свойств ПКМ при термовлажностном старении, климатическом старении, т.е. является эффективным неразрушающим методом многократных измерений деформативности ПКМ при сдвиге.

Литература

1. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор). // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). С. 122–144.

2. Hsissou R. et al. Polymer composite materials: A comprehensive review // Composite structures. 2021. Т. 262. С. 113640.

3. Irving P.E., Soutis C. (ed.). Polymer composites in the aerospace industry. – Woodhead Publishing, 2019.

4. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. URL: <http://www.viam-works.ru> 2020. №. 6-7 (89). С. 38–44.

5. Колосова А.С. и др. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №. 5-1. С. 245–256.

6. Яковлев Н. О., Гуляев А. И., Лашов О. А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2016. №. 4 (40). С. 104–112.

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

8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №. S. С. 349–367.

9. 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. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2016. №. 6 (42). С. 91–106.

10. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Труды ВИАМ. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2016. №. 8 (44). С. 50–57.

11. Гусев Ю.А., Твердая О.Н., Громова А.А. Углепластик на основе связующего с низкой температурой отверждения и углеродной равнопрочной ткани // Труды ВИАМ. URL: <http://www.viam-works.ru>. 2017. №. 6 (54). С. 50–58.

12. Иванов Н.В. и др. Изучение режима отверждения связующего ВСЭ-34 и его влияния на механические свойства // Авиационные материалы и технологии. 2017. №. 2 (47). С. 50–55.

13. Startsev O. V. et al. Study of thermohumid aging of aircraft fiberglass plastic // Polymer Science. Series D. 2010. Т. 3. С. 58–61.

14. Михайлин Ю. А. Полимерные композиционные материалы (армированные пластики, ВПКМ) // Технология машиностроения. 2007. №. 3. С. 5.

15. Bogusz P. Digital Image Correlation Analysis of Strain Fields in Fibre-Reinforced Polymer–Matrix Composite under $\pm 45^\circ$ Off-Axis Tensile Testing // Polymers. – 2023. Т. 15. №. 13. С. 2846.

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: 10 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