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



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

**IX Всероссийская научно-техническая конференция
«Климат-2024: современные подходы к оценке
воздействия внешних факторов на материалы
и сложные технические системы», посвященная
110-летию со дня рождения д.т.н., профессора
Лии Яковлевны Гурвич**

Материалы конференции

27 сентября 2024 г.

Электронное издание

Москва

2024

УДК 66.018.8

ББК 30.3

К49

Редакционная коллегия:

В.В. Антипов, д.т.н. заместитель генерального директора по науке;
М.А. Горбовец, к.т.н., начальник Испытательного центра;
Е.В. Николаев к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра

**Климат-2024: современные подходы к оценке воздействия
К49 внешних факторов на материалы и сложные технические
системы:**

материалы IX Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 27 сентября 2024 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2024. – 217 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-96-8. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- старение полимерных материалов;
- коррозия металлических материалов;
- биоповреждение материалов;
- моделирование процессов коррозии, старения и биоповреждения;
- защита материалов и изделий в условиях воздействия климатических факторов и эксплуатационных нагрузок.

УДК 66.018.8

ББК 30.3

ISBN 978-5-905217-96-8

© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2024

Организационный комитет

(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Председатель:

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

Заместители председателя:

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

Члены организационного комитета:

В.М. Кучерак – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

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

Медведев И.М. – 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»;

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

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и способы создания паро-газовых сред для проведения ускоренных испытаний на коррозию6

профессор, д.т.н. И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, К.Е. Титова

Элементы инженерной климатологии в практике испытаний полимерных композиционных материалов22

д.т.н. О.В. Старцев

Модель длительного влагопоглощения в климатически состаренной базальтопластиковой арматуре32

А.А. Гаврильева, к.ф.-м.н. А.С. Кротов, к.т.н. А.К. Кычкин, М.П. Лебедев

Прижизненное формирование свойств растительных ресурсов - источников сырья для полимеров с заданными характеристиками47

профессор, д.б.н. Е.К. Хлесткина

Влияние галогенсодержащих модификаторов на термоокислительную стабильность стирол-бутадиен-стирольных термоэластопластов58

к.х.н. К.В. Сухарева, И.С. Алматова, Н.О. Беляева

Проведение ускоренных климатических испытаний для определения ресурса работоспособности теплоизоляционных материалов и систем тепловой изоляции на их основе68

Ж.В. Матвиенко, Л.А. Смыслова, А.С. Скутина

Исследование изменения прочностных характеристик базальтопластиковой арматуры в условиях севера и Арктики при их провокационном биозаражении80

к.т.н. И.Г. Лукачевская, к.б.н. Л.А. Ерофеевская

Влияние климатических факторов на декоративные свойства лакокрасочных покрытий96

А.М. Коган, д.т.н. В.О. Старцев

Исследование коррозионных свойств имитаторов «белых включений» .110

Е.Д. Парашутин, д.х.н. В.В. Кузнецов, д.х.н. К.Э. Герман

Исследование развития коррозионных поражений анодно-оксидных покрытий алюминиевых сплавов118

И.М. Медведев, к.х.н. А.Е. Кутырев

Влажностное старение эпоксисаминных органических полимеров140

В.В. Мельников, к.х.н. Т.А. Ненашева, д.х.н. А.А. Далинкевич

Биоцидные нецитотоксичные добавки нового поколения для защиты полимерных материалов от биологической коррозии154

Д.И. Менделеев, к.х.н. В.А. Герасин, В.А. Тихомиров, В.В. Куренков, С.А. Легков

Исследование коррозионного разрушения оцинкованной стали в результате натуральных испытаний после 9 лет экспонирования163

О.С. Бондарева

Анализ причин коррозионного растрескивания трубопровода низколегированной стали176

И.К. Болкисева, С.В. Кузнецов, к.т.н. Ф.И. Муратаев

Исследование начальной стадии старения стеклопластика ВПС-53/Т-25...187

А.А. Нечаев, д.т.н. В.О. Старцев

Сравнение коррозионной стойкости высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNi-X и аустенитных сталей в присутствии хлорид-ионов и различных окислителей206

В.А. Воркель, к.х.н. В.Э. Игнатенко, к.х.н. А.А. Рыбкина, д.х.н. А.И. Маршаков

УДК 54.062

МЕТОДЫ И СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПАРО-ГАЗОВЫХ СРЕД ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА КОРРОЗИЮ

И.А. Платонов¹, И.Н. Колесниченко¹, К.Е. Титова¹

pia@ssau.ru

¹Самарский национально-исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара

Аннотация

В работе представлен анализ современных техник получения газовых и жидких сред с заданной концентрацией аналитов статическим и динамическим способом. Показаны возможности динамического полибарботажного способа получения газовых смесей реакционных компонентов и хромато-десорбционного способа в динамической и дискретной статической реализации для получения газовых смесей органических соединений.

Ключевые слова:

газовая хроматография, полибарботажные системы, хромато-десорбционные системы, стандартные газовые смеси, стандартные жидкие смеси

Реферат

В работе представлен анализ современных техник получения газовых и жидких сред с заданной концентрацией аналитов статическим и динамическим способом. Показаны возможности динамического

полибарботажного способа получения газовых смесей реакционных компонентов и хромато-десорбционного способа в динамической и дискретной статической реализации для получения газовых смесей органических соединений. Дана оценка возможностей миниатюризации и автоматизации процесса. Представлена математическая модель описания процесса экстракции в системе «жидкость–газ», выявлена корреляция между расчетными и эмпирически полученными результатами, отклонение не превышает 10 %. Показана возможность применения полибарботажного способа для получения газовых смесей с заданной концентрацией сероводорода, продолжительность поддержания квазипостоянства состава газовой смеси на выходе из системы варьируется от 8 до 56 часов, зависит исходного распределения целевого вещества по сосудам. Оптимальной является конфигурация с градиентом 25 % концентрации в первом сосуде, что позволяет обеспечить буферный эффект системы и стабильность потока газовой смеси в течении длительного времени.

Введение

Во второй половине прошлого столетия в научно-технической литературе появился термин «анализ равновесного пара» (АРП), обозначающий новую технику химического анализа, основанную на использовании анализируемого объекта в качестве одной из фаз бинарной системы «жидкость–газ». Аналитические и физико-химические характеристики жидкой фазы определялись путем анализа паровой фазы, в которую переходит некоторая доля компонентов из жидкой фазы в процессе установления равновесного распределения [1]. Таким образом, анализируя газовую фазу, представлялось возможным получать информацию о качественном и количественном составе контактирующей с ней жидкой фазы, а также о физико-химических параметрах гетерогенных равновесных систем «жидкость–газ» [2]. В дальнейшем развитие методов

АРП привело к модификации процесса отбора газа: вместо закрытых систем в статических условиях стали использоваться открытые системы в динамических условиях, в которых анализировался газ, проходящий через неподвижный анализируемый раствор. Это изменение было особенно важным для дальнейшего развития АРП. Несомненными преимуществами АРП являлись возможность определения концентрации и коэффициентов распределения анализируемых компонентов в смесях с неизвестными параметрами фазового распределения, а также возможность определения коэффициентов активности летучих органических соединений (ЛОС) в растворах. С технической точки зрения важным достоинством АРП стала возможность его автоматизации и простота аппаратного оформления [1].

К концу 1970-х годов, с развитием приборостроения и техник проведения анализа, термин АРП перестал в полной мере отражать все существующие приемы и методики осуществления анализа, поскольку появились уже такие понятия, как статические и динамические, равновесные или неравновесные условия проведения качественных и количественных определений. В качестве удобного и достаточного эквивалента Б.В. Иоффе предложил термин «парофазный анализ» (ПФА), определив его, как «совокупность методов и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путем анализа контактирующей с ними газовой фазы» [2]. Также нельзя оставить без внимания ряд отечественных научных коллективов под руководством А.Г. Виттенберга [1–3], Л.Н. Москвина [4–8], О.В. Родинкова [6–8], Б.В. Столярова [9, 10], В.Г. Березкина [10–12] и других выдающихся исследователей, внесших значительный вклад в развитие и совершенствование методов ПФА.

Кроме аналитических и физико-химических исследований, следует отметить метрологические приложения ПФА, а именно – возможность получения разбавленных газообразных и жидких растворов известного

состава с заданной концентрацией веществ. К концу 1990-х годов, в связи со стремительным развитием аналитического приборостроения и с потребностью в измерении более низких концентраций летучих аналитов в различных средах, исследователям было необходимо внедрить в свою аналитическую практику инструмент, позволяющий создавать однородные и стабильные в широком диапазоне концентраций целевых компонентов смеси, применяемые для калибровки и поверки аналитического оборудования, оценки правильности результатов химического анализа, ускоренной проверки и изучения механизмов различных реакций и процессов [2, 13]. Имея подробно описанные теоретические модели и закономерности равновесных и неравновесных процессов, исследователи применяют накопленные знания и опыт для модифицирования традиционных способов, а также для создания новых, более экономичных и экологичных способов приготовления стандартных газовых смесей (СГС).

На сегодняшний день способы создания СГС принято делить на статические и динамические, классификация которых представлена на рис. 1 [13–18].



Рис 1. Классификация методов получения газовых смесей [13–18]

Несомненным достоинством статических способов приготовления СГС является простота аппаратного оформления, не требующая привлечения высококвалифицированного персонала для его осуществления. Однако, у этих способов имеется ряд недостатков, заключающихся, например, в адсорбции ЛОС на стенках сосуда (что делает их пригодными для создания преимущественно высококонцентрированных газовых смесей), а также в отсутствии возможности проведения многоточечных калибровок без дополнительного разбавления. Кроме того, статические методы приготовления смесей имеют большое число возможных источников ошибок и поэтому менее надежны, чем динамические. Данные методы могут быть рекомендованы только для получения достаточно высоких концентраций (до 10^{-3} – 10^{-4} %), т. к. при уменьшении концентрации индивидуального компонента, стабильность стандартной смеси вследствие сорбционных эффектов часто ухудшается, причем в некоторых случаях потери могут достигать 50 %. Статическими методами можно готовить смеси только с одной концентрацией. Для многоточечных калибровок необходимо использовать много контейнеров, в каждом из которых имеется своя индивидуальная концентрация, в ином случае базовая смесь требует точного разбавления, что повышает уровень сложности приготовления стандарта.

Создание СГС динамическими способами позволяет нивелировать свойственные статическим способам адсорбционные потери аналитов на стенках сосуда за счет варьирования параметров установления динамического равновесия в системе. Недостатки динамических способов создания СГС заключаются в высоких трудозатратах, сложности аппаратного оформления, и, главным образом, оценки вкладов неопределенности процедуры приготовления при определении аттестованного значения концентрации аналита [14]. Наиболее часто используемыми динамическими методами являются: смешивание газовых

потоков, метод экспоненциального разбавления, диффузионные методы, мембранные методы, хроматомембранный метод, хромато-десорбционный способ. Для решения конкретной аналитической задачи необходима всесторонняя оценка достоинств и недостатков методов создания СГС и выбор на основе совокупности признаков и ожидаемого результата.

Таким образом, в настоящее время все большую актуальность приобретает проблема приготовления газовых смесей с известной концентрацией разбавляемого компонента. Цель настоящей работы: разработка новых способов и устройств для получения газовых смесей летучих органических и неорганических соединений с постоянной концентрацией в потоке, основанных на их равновесном распределении в многоступенчатой проточной системе раствор летучего вещества в малолетучей жидкости – инертный газ и характеризующихся большей продолжительностью работы системы.

Методика исследования

Для генерирования газовых смесей был использован динамический полибарботажный метод [15]. Использовались системы с одинаковой начальной концентрацией летучего вещества в нелетучей жидкости и одинаковыми объемами растворов во всех сосудах, и с градиентом концентрации. На рис. 2 представлена принципиальная схема реализации процесса, теория и практика которых подробно описана в трудах Мартина, Синджа, Глюкауфа, Форина, Иофее, Витенберга, Мариничева [16–18]. В качестве барботеров использовались поглотители Рыхтера (модель ЗР, ТУ 25-11-1081-75).

В основу теоретического описания полибарботажного процесса был положен ряд допущений: 1) температура и объемная скорость газовой фазы проточной системы постоянна в течение всего процесса; 2) распределение летучего вещества между газовой и жидкой фазами

характеризуется константой распределения, не зависящей от концентрации вещества в жидкой фазе; 3) адсорбционные эффекты на межфазных границах и соединительных коммуникациях отсутствуют или пренебрежимо малы.

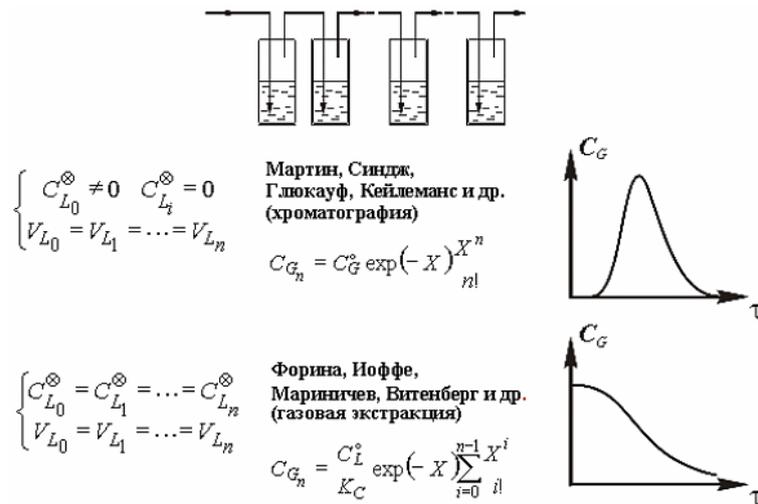


Рис. 2. Многоступенчатые двухфазные проточные системы «жидкость–газ»

Процесс межфазного распределения в системе рассматривается нами как изобарно-изотермический, осуществляемый в стационарных условиях в области линейной изотермы сорбции перераспределяемого компонента [11]. Разработанная физико-химическая модель процесса перераспределения летучего вещества в многоступенчатой полибарботажной системе для случая произвольного начального распределения концентраций летучего вещества по барботерам позволяет предсказывать состав газовой фазы на выходе из системы в зависимости от времени [6]. Математическое описание процесса имеет вид:

$$C_{G_i}(X) = \sum_{i=0}^n \frac{1}{i!} C_{n-i} \cdot X^i \cdot \exp(-X) \quad (1)$$

где:

$$X = \frac{F \cdot \tau}{K_C \cdot V_L + V_G} \quad \text{– коэффициент экстракции;}$$

$$C_i = \frac{C_{L_i}^{\otimes} \cdot V_L}{K_C \cdot V_L + V_G} - \text{равновесная концентрация летучего вещества в газовой фазе } i\text{-го сосуда в начальный момент времени;}$$

$C_{L_i}^{\otimes}$ – исходная (неравновесная) концентрация вещества в жидкой фазе.

Для подтверждения полученных теоретических закономерностей было изучено более 30 систем «жидкость–газ». Газовую фазу на выходе из системы анализировали газохроматографическим методом. Концентрацию летучего вещества в потоке газа определяли, периодически дозируя парогазовую смесь в хроматографическую колонку. Для расчета концентрации использовали метод внешнего стандарта и абсолютной калибровки. За исключением первой системы, состоящей из одного барботера, все остальные содержали по три идентичных сосуда.

Экспериментальная часть

На рис. 3 представлены зависимость концентрации летучих веществ в потоке инертного газа (азота) от времени, полученная для ряда углеводородов.

На рис. 3, в, г показаны экспериментальные данные, полученные для систем с повышенной начальной концентрацией летучих веществ в растворе в первом барботере. При реализации соотношения , происходит увеличение продолжительности периода постоянства концентрации толуола в получаемой смеси по сравнению с системой с равным распределением аналита в исходных жидких растворах (от 3 до 9 часов, соответственно). Стабильность СГС после достижения стационарного режима процесса в системе наблюдается в течение 6,5; 9 и 20 часов для н-гептана, толуола и этилбензола, соответственно. Это объясняется перераспределением летучих веществ из первого барботера, где начальные

концентрации этих веществ выше, во второй, а затем и в третьей сосуд. Экспериментально установлено, что значительное увеличение начальной концентрации летучего органического соединения в растворе в первом барботере, вообще не позволяет получать парогазовые смеси постоянного состава. При этом концентрация вещества проходит через резко выраженный максимум.

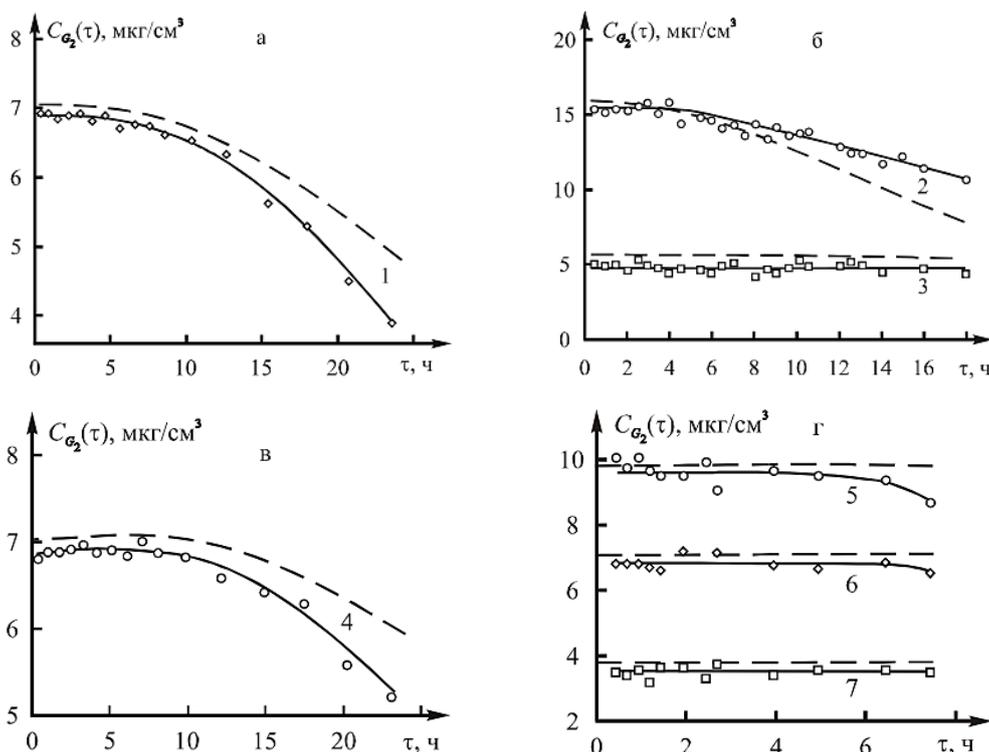


Рис. 3. Зависимость концентрации летучих веществ в потоке инертного газа (азота) от времени; а–г – систем: жидкая фаза – н-тридекан (а, в, г), глицерин (б); 1, 4, б – эксперимент для толуола; 2, 3, 5, и 7 – эксперимент для этанола, пиридина, н-гептана и этилбензола, соответственно; точки, сплошные линии – эксперимент; штриховые линии – теоретический расчет по уравнению (1) для рис. а, б, по уравнению (1) для рис. в, г

Для системы с различными объемами жидкой фазы в последовательно соединенных барботерах характер зависимости концентрации летучего вещества в потоке инертного газа аналогичен системам с равномерным распределением. Сопоставление экспериментальных данных для системы с одинаковыми объемами и исходными концентрациями летучего вещества в растворах и системы с

одинаковыми исходными концентрациями показывает, что для них наблюдаются сопоставимые значения периода постоянства состава парогазовой смеси. Таким образом, некоторое (оптимальное) распределение летучего вещества по барботерам при одинаковых объемах жидкой фазы позволяет увеличить период постоянства концентрации летучего соединения в потоке инертного газа на выходе из системы. Для реализации теоретических представлений о механизме полибарботажного способа получения микроконцентраций, постоянных во времени газовых сред высокореакционных компонентов были выбраны коррозионноактивные СГС с постоянной микроконцентрацией сероводорода, диоксида серы.

Теоретическое описание процесса непрерывной газовой экстракции сероводорода и диоксида серы из водных растворов сульфида натрия и сульфита натрия рассмотрено на основе анализа материального баланса системы в предположении, что как равновесие гидролиза, так и перераспределение летучего вещества в системе «жидкость–газ» устанавливаются мгновенно. Для расчета концентрации газа в момент времени τ в газовом потоке на выходе серии последовательно соединенных сосудов получено:

$$C_{G,i}(\tau) = \exp(-k \cdot \tau) \cdot \sum_{i=0}^n \frac{1}{i!} \cdot C_{G,i-1}^O \cdot (k \cdot \tau)^i, \quad (2)$$

где k – константа сосуда, которая рассчитывается по уравнению:

$$k = \frac{F}{K_C \cdot V_L \cdot \left(\frac{C_{OH^-}^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot C_{H_2O}^2} + \frac{C_{OH^-}}{K_1 \cdot C_{H_2O}} + 1 \right) + V_G}, \quad (3)$$

где F – объемная скорость инертного газа; V_G – объем газовой фазы; V_L – объем жидкой фазы; K_C – константа распределения; $C_{G,i-1}^O$ – концентрация неорганического газа в газовой фазе в момент времени $\tau = 0$:

$$C_{G,i-1}^O = \frac{C_{L,i}^\otimes \cdot V_L}{K_C \cdot V_L + V_G}, \quad (4)$$

где $C_{L,i}^\otimes$ – неравновесная концентрация неорганического газа в жидкой фазе.

На рис. 4 (а, б) представлена зависимость концентрации сероводорода в газовом потоке от времени пропускания инертного газа, и зависимость концентрации диоксида серы в газовом потоке, полученном при использовании систем с различными концентрациями сульфита натрия, соответственно. Данные получены при использовании систем с различными начальными концентрациями сульфида натрия в растворе.

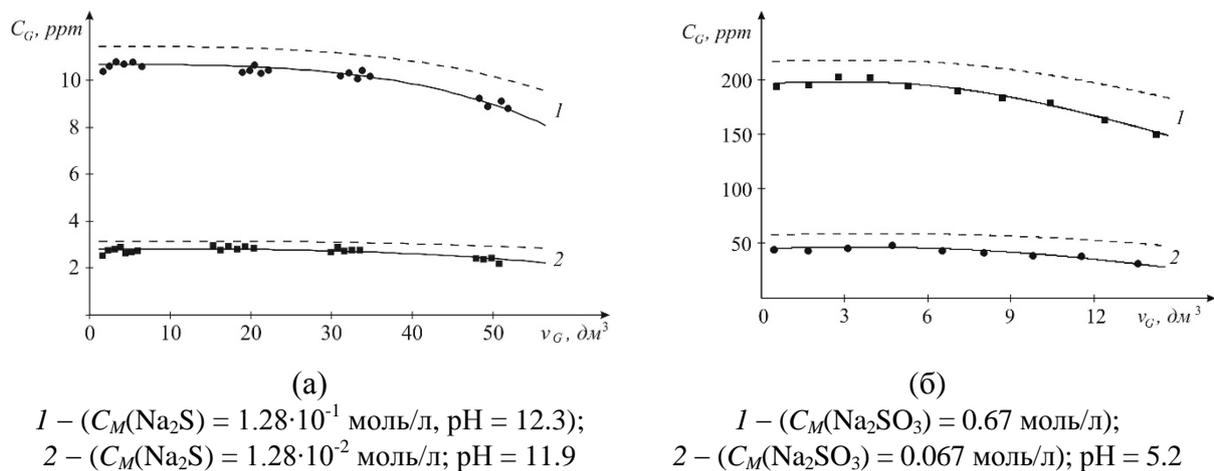


Рис. 4. Зависимость концентрации аналита в газовом потоке от объема пропущенного азота: штриховые линии – теоретический расчет по уравнению (4) ($V_L = 15 \text{ см}^3$; $F = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Из представленных данных видно, что концентрация сероводорода в газовом потоке сохраняется постоянной при пропускании достаточно большого объема азота (около 40 дм^3). Отклонение экспериментальных концентраций сероводорода в газовой фазе от теоретически рассчитанных объясняется как неучетом в равновесной модели скорости установления равновесия реакции гидролиза, так и систематическими погрешностями

анализа. Следует отметить, что при увеличении концентрации сульфида натрия в растворе в 10 раз концентрация сероводорода в газовой фазе возрастает всего в 3.6 раза, в отличие от систем с органическими веществами, где наблюдается пропорциональная зависимость между концентрацией вещества в матричном растворе и в газовой фазе на выходе из экстракционной системы, что связано с неидеальностью раствора электролита. Как и в случае сероводорода увеличение концентрации нелетучего гидролизующегося вещества (сульфит натрия) в растворе не приводит к прямо пропорциональному возрастанию концентрации диоксида серы в газовом потоке. Наиболее существенное влияние на концентрацию неорганического газа в газовом потоке оказывает рН раствора. Известно, что при увеличении рН раствора на одну десятую, концентрация диоксида серы в газовом потоке уменьшается примерно в 1.5 раза [19]. Т. о. при использовании раствора с одной концентрацией сульфита натрия меняя рН раствора можно получать газовые смеси диоксида серы в диапазоне концентраций 20–200 ppm, максимальный объем газовой смеси с постоянной концентрацией диоксида серы составляет от 10 до 26 дм³ (при доверительной вероятности 0.90), что вполне достаточно при использовании рассматриваемого способа приготовления газовых смесей диоксида серы для градуировки газоаналитической аппаратуры. Таким образом, при получении потоков газов, которые образуются в результате обратимой реакции гидролиза, помимо тех параметров, которые можно регулировать аналогично органическим веществам, важным параметром является рН среды, изменяя который можно получать газовые смеси с различным содержанием целевого компонента.

Выводы

Разработаны новые способ и устройства для получения потока газа с прогнозируемым и регулируемым содержанием паров летучих веществ, основанные на равновесном распределении в проточной системе раствор летучего вещества в нелетучей жидкости – инертный газ и характеризующиеся большей продолжительностью использования системы за счет выбора оптимального соотношения начальных составов растворов в барботерах. Предложена линейная изобарно-изотермическая модель процесса многоступенчатого распределения летучего вещества между его раствором в нелетучей жидкости и потоком инертного газа при произвольных начальных концентрациях вещества в растворах и произвольных объемах растворов в барботерах, позволяющая с высокой надежностью прогнозировать изменение состава газовой смеси на выходе из системы в зависимости от времени, начальных концентраций и объемов растворов. Проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретическим описанием процесса равновесной непрерывной газовой экстракции в проточной трехступенчатой системе «раствор летучего органического вещества в малолетучей жидкости – инертный газ» и показано их хорошее соответствие при используемых скоростях барботирования инертного газа. Увеличение периода времени постоянства состава газового потока на выходе из системы наблюдается при превышении концентрации летучего вещества в первом сосуде на 25 %. Разработанные способы и устройства были использованы при создании СГС органических и неорганических коррозионноактивных соединений при анализе загрязнений в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах и стоках.

Литература

1. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы. Ленинград, Химия, 1982. 280 с.
2. Витенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. № 1. С. 7–22.
3. Витенберг А.Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 6–21.
4. Москвин Л.Н., Никитина Т.Г. Мембранные методы разделения веществ в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 1. № 1. С. 6–22.
5. Vakh S., Pochivalov A., Andruch V., Moskvin L., Bulatov A. A fully automated effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples // Analytica Chimica Acta. 2016. Vol. 907. P. 54–59.
6. Moskvin L.N, Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // Journal of Chromatography A. 1996. Vol. 725. P. 351–359.
7. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Картузов А.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ и его аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 835.
8. Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н., Новиков А.Г., Бугайченко А.С., Крохина О.А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 2. С. 115–138.
9. Столяров Б.В., Карцова Л.А. Сравнительная экспериментальная оценка полярности и селективности неподвижных фаз в газовой

хроматографии с помощью констант Роршнайдера-Мак-Рейнольдса и на основе термодинамических характеристик // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. № 5. С. 883.

10. Макаров Е.Д., Столяров Б.В., Березкин В.Г., Бычинская И.В., Зенкевич И.Г. Новая конструкция сорбирующего устройства для концентрирования примесей органических соединений и их последующего газохроматографического определения // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 1. С. 11–16.

11. Přikryl P., Ševčík J., Kubinec R., Jurdáková H., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V. Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in aqueous samples // Chromatographia. 2006. Vol. 64. P. 65–70.

12. Jurdáková H., Kubinec R., Jurčišínová M., Krkošová Z., Blaško J., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V.G. Gas chromatography analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using newly designed needle trap device in aqueous samples // Journal of Chromatography A. 2008. Vol. 2, P. 161–164.

13. Платонов И.А., Родинков О.В., Горбачева А.В., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 83–105.

14. Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Муханова И.М. Получение газовых смесей известного состава динамическими методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 378–387.

15. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media // Trends Anal. Chem. 2010. Vol. 29. P. 419–429.

16. Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namiesnik J. Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures // Crit. Rev. Anal. Chem. 2005. Vol. 35. P. 31–35.

17. Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г. Громыш Е.М. Приготовление стабильных газовых смесей с микроконцентрациями паров летучих веществ в парофазных источниках при повышенном давлении // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 12. С. 1313–1319.

18. Березкин В.Г., Платонов И.А., Лепский М.В., Исмагилов Д.Р., Онучак Л.А. Динамический способ получения парогазовых потоков летучих органических соединений в инертном газе // Вестник СамГУ. Специальный выпуск. 2002. С. 115–123.

19. Платонов И.А., Исмагилов Д.Р., Кудряшов С.Ю., Смыгина И.Н., Онучак Л.А., Березкин В.Г. Получение газовых потоков с постоянной микроконцентрацией сероводорода // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 59–64.

УДК 539.217:620.169

**ЭЛЕМЕНТЫ ИНЖЕНЕРНОЙ КЛИМАТОЛОГИИ
В ПРАКТИКЕ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

О.В. Старцев^{1,2}, д.т.н.

**ELEMENTS OF ENGINEERING CLIMATOLOGY
IN THE PRACTICE OF TESTING POLYMER
COMPOSITE MATERIALS**

O. V. Startsev^{1,2}, Doctor of Technical Sciences

admin@viam.ru, startsev@iptpn.ysn.ru

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

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

²Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, 677980, Россия

²Institute of Physical and Technical Problems of the North named after V.P. Larionov SB RAS, Yakutsk, 677980, Russia

Аннотация

Одним из направлений развития инженерной климатологии полимерных и полимерных композиционных материалов является учет перегревов образцов под действием солнечного излучения на открытых атмосферных стендах. Показано, что вследствие перегрева образца уменьшается относительная влажность воздуха вблизи его поверхности. Этот эффект необходимо учитывать при построении климатограмм по

ГОСТ 15150-69.

Ключевые слова:

полимерный композиционный материал, климатическое старение, климатограмма, температура, влажность

Abstract

One of the directions in the development of engineering climatology of polymer and polymer composite materials is taking into account overheating of samples under the influence of solar radiation on open atmospheric stands. It is shown that due to overheating of the sample, the relative humidity of the air near its surface decreases. This effect must be taken into account when constructing climatograms in accordance with GOST 15150-69.

Keywords:

polymer composite material, climatic aging, climatogram, temperature, humidity

Реферат

Используя литературные данные и результаты проведенных экспериментальных исследований, проведено сопоставление температуры и относительной влажности воздуха в открытых климатических условиях теплого влажного климата и вблизи поверхности пластин углепластика, экспонированных на открытом атмосферном стенде. Показано, что в ночное время эти показатели в открытой атмосфере и вблизи поверхности образца одинаковы. В дневное время температура окружающего воздуха на климатической площадке возрастает на 7,5 °С, а на поверхности пластины композита на 28,4 °С. Такой значительный перегрев поверхности приводит к уменьшению относительной влажности воздуха у поверхности образца углепластика от 80 до 22 %. Полученные результаты использованы для сравнения климатограмм (графических изображений

совокупности сочетаний температуры и влажности воздуха, нанесенных на координатную сетку температуры, относительной и абсолютной влажности воздуха) для образцов углепластика и алюминиевого сплава с эпоксидным покрытием черного цвета. Для сравнения рассмотрен результат расчета климатограмм Якутска, Показано, что перегревы поверхности образцов уменьшают относительную влажность воздуха вблизи тестируемого материала и существенно влияют на интегральные сочетания температуры и влажности при натурной экспозиции исследуемого полимерного материала. Рассмотренные результаты могут быть использованы для количественной оценки эффектов старения и достоверного моделирования свойств полимерных образцов.

В 1986 году Ю.С. Уржумцевым и И.Н. Черским были изложены основы инженерной климатологии полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ). В своей основополагающей работе [1] они определили термин «инженерная климатология» как раздел физики и механики полимеров, связанный со старением и климатической устойчивостью полимерных материалов. Например, для арктических регионов они привели статистику, по которой количество поломок машин и механизмов в зимнее время увеличивается в 2–3 раза по сравнению с летним периодом и в 4–5 раз по сравнению с регионами с умеренным климатом.

Ю.С. Уржумцев и И.Н. Черский предложили использовать параметр технической суровости климата, который для северных регионов (N_c) имеет вид

$$N_c = f[Q(t), T(t), \theta(t), v(t), \varphi(t), n_a(t), t], \quad (1)$$

где Q – суммарная солнечная радиация, T – абсолютная температура, θ – средняя амплитуда суточных колебаний наружной температуры, v – средняя скорость ветра, φ – относительная влажность воздуха, n_a –

атмосферные явления (туманы, дожди, снежные бури), t – время воздействия отрицательных и положительных температур.

Элементы инженерной климатологии были использованы в работе [1] для оценки старения различных классов полимерных материалов в условиях жаркого сухого, влажного субтропического и холодного климата. Полученные результаты имеют высокую информационную ценность и в настоящее время.

За последние 40 лет идеи инженерной климатологии были существенно развиты и конкретизированы. Получены новые результаты в теории и практике климатических испытаний полимеров и ПКМ, обобщенные, например, в [2].

Выявлены разнообразные закономерности, помогающие понять сущность физико-химических превращений в полимерах и ПКМ при климатических воздействиях [3, 4]. Однако из-за многокомпонентной природы полимеров и ПКМ общая количественная теория их старения еще не создана [2]. Для прогнозирования срока службы полимерных изделий используются упрощенные эмпирические или аналитические зависимости, учитывающие температуру и относительную влажность воздуха, интенсивность и дозу солнечной радиации, количество и состав атмосферных осадков, содержание химически активных аэрозолей и другие факторы внешней среды [2–4].

Авторы работы [1] обратили особое внимание на необходимость измерения механических показателей при температуре эксплуатации, характерной для выбранного региона. Поэтому такая характеристическая температура должна быть определена с высокой точностью. ГОСТ 15150-69 установил макроклиматическое районирование земного шара, по которому срок службы объекта вычисляется из формулы

$$L = A \exp\left(\frac{B}{T} \varphi^{-n} C^{-m}\right), \quad (2)$$

где L – срок службы, T – абсолютная температура, φ – относительная влажность воздуха, C – концентрация агрессивной среды воздуха, A , B , n , m – коэффициенты, зависящие от природы материала и условий применения, определяемые экспериментально для конкретного полимера или ПКМ.

Согласно ГОСТ 15150-69 для каждого типа климата строятся климатограммы, представляющие собой графическое изображение совокупности сочетаний температуры и влажности воздуха, нанесенное на координатную сетку, на которой указаны значения температуры, относительной и абсолютной влажности воздуха.

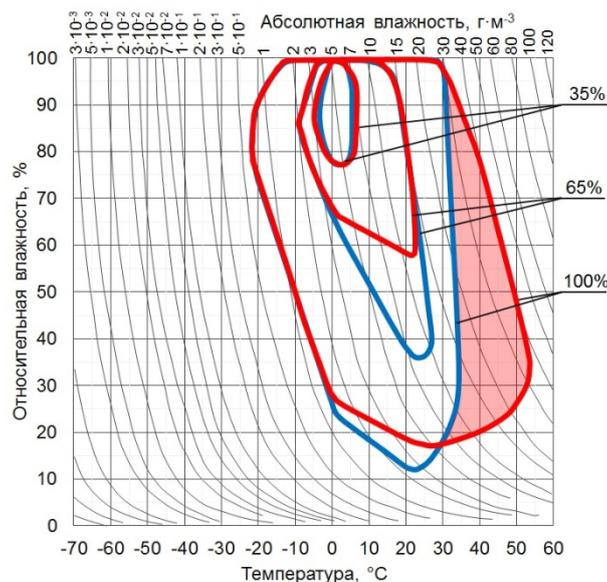


Рис. 1. Климатограмма Москвы для образца алюминиевого сплава Д16-АТ с покрытием ЭП-140 черного цвета, построенная по температуре и относительной влажности воздуха (синие линии), температуре поверхности образца и относительной влажности воздуха (красные линии) [5]. Заштрихованная область – перегрев, не учитываемый ГОСТ 15150-69

Для примера на рис. 1 показана климатограмма Москвы для образца алюминиевого сплава Д16-АТ с покрытием ЭП-140 черного цвета,

построенная по результатам обработки массива данных, по температуре и относительной влажности воздуха (синие линии) [5].

На климатограмме (рис. 1) проведены три граничные линии: наружная (обозначена «100 %») определяет области абсолютных экстремальных значений, средняя и внутренняя определяют соответственно области 65 и 35 % повторяемости значений сочетания «влажность – температура», рассчитанных с доверительной вероятностью 0,90. Граничные линии получены при учете продолжительности каждого сочетания температуры (с дискретностью 2–5 °С) и относительной влажности (с дискретностью 5–10 %). Для каждой из 3 выбранной областей обнаруживается существенное смещение в сторону уменьшения относительной влажности при повышенных температурах.

Современный вариант представления температуры и влажности атмосферы на примере Москвы и Саранска представлен в работе [6]. Однако расчеты по ГОСТ 15150 и по алгоритмам работ [4–5] не учитывают уменьшение относительной влажности воздуха вблизи перегретой поверхности образца, проанализированное в работе [6].

Для корректной характеристики климата при экспонировании полимерных материалов необходимо учитывать также уменьшение относительной влажности воздуха вблизи нагретой поверхности φ_s , определяемое соотношением [7]

$$\varphi_s = \varphi \left(\frac{1,8T - 0,18T_s - 240,46}{1,62T_s - 240,46} \right)^8, \quad (3)$$

в котором φ – относительная влажность при температуре окружающего воздуха T , T_s – температура поверхности образца.

На рис. 2. показан пример суточного изменения температуры и относительной влажности образца углепластика, измеренных 1 июля в открытых условиях теплого влажного климата [7].

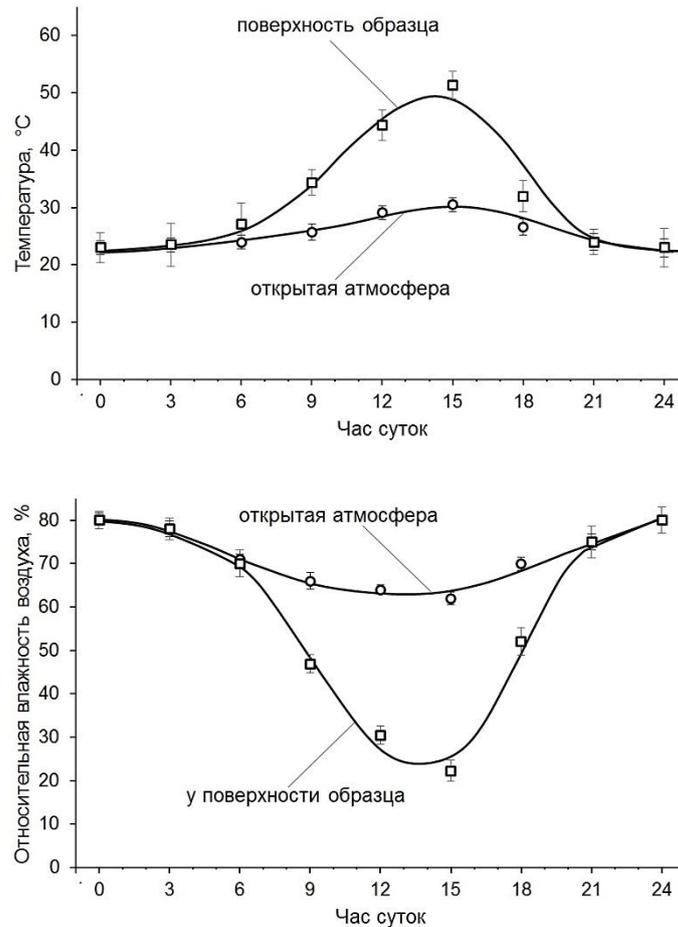


Рис. 2. Температурный (вверху) и влажностный (внизу) режимы поверхности образца углепластика по результатам измерений гигрохроном DS1923-F5 и датчиками метеостанции Davis Vantage PRO 2 6152EU [7]

В ночное время показатели φ и φ_s в открытой атмосфере и вблизи поверхности образца одинаковы. В дневное время температура окружающего воздуха на климатической площадке возрастает на 7,5 °С, а на поверхности пластины композита на 28,4 °С. Такой значительный перегрев поверхности приводит к уменьшению относительной влажности воздуха у поверхности образца углепластика от 80 до 22 %.

Учет уменьшения относительной влажности воздуха при перегреве поверхности полимерных образцов под воздействием солнечного облучения позволяет установить истинное состояние атмосферы и существенно уточнить климатограммы представительных регионов. Пример реальных климатограмм Якутска для двух материалов,

рассчитанных по методике [5], показан на рис. 3.

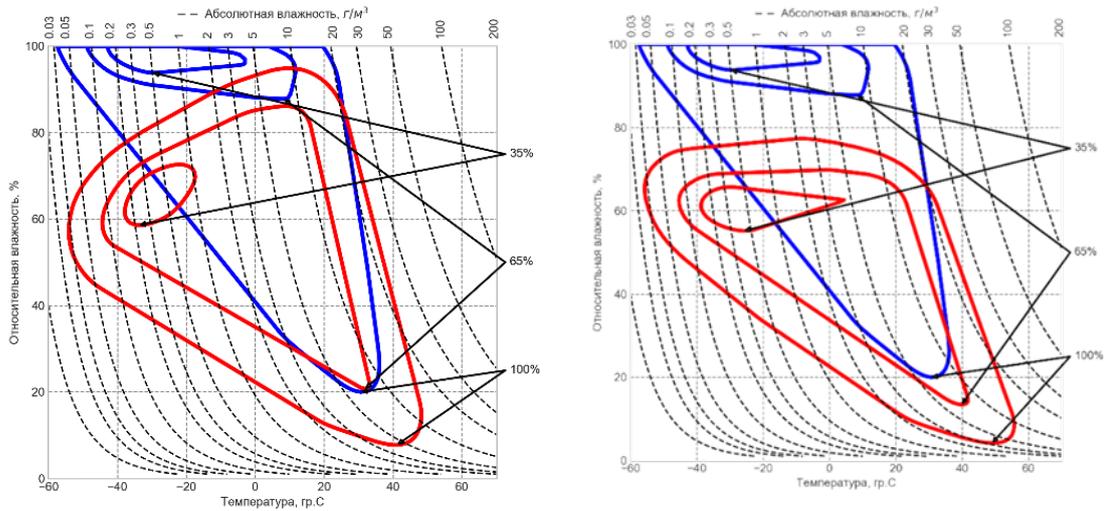


Рис. 3. Климатограммы Якутска для углепластика (слева) и алюминиевого сплава с эпоксидным покрытием ЭП-140 черного цвета (справа), построенные по температуре и относительной влажности воздуха (синие линии), температуре поверхности образца и относительной влажности воздуха у поверхности образцов (красные линии)

На рис. 4 показан еще один пример климатограммы Геленджика для углепластика КМКУ-3.150.Э0.1, у которой также обнаруживается смещение в сторону уменьшения относительной влажности при повышенных температурах.

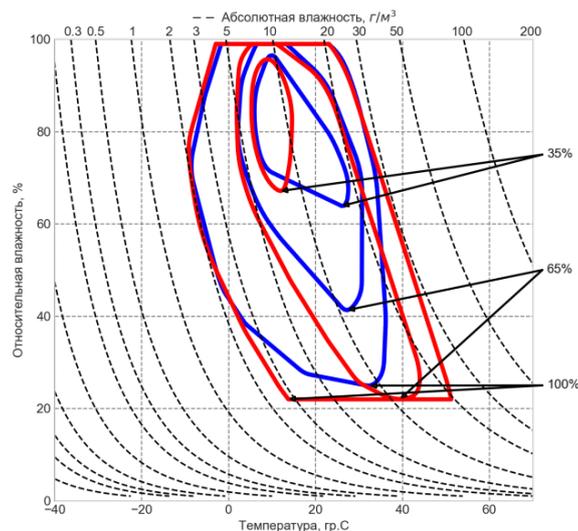


Рис. 4. Климатограмма Геленджика для углепластика КМКУ-3.150.Э0.1 построенная по температуре и относительной влажности воздуха (синие линии), температуре поверхности образца и относительной влажности воздуха у поверхности образцов (красные линии)

Климатограммы, учитывающие реальное состояние атмосферы полимерных материалов при их натурной экспозиции, позволяют уточнить или пересмотреть ряд сложившихся представлений о макроклиматическом районировании земного шара, о выборе эквивалентных режимов ускоренных испытаний, о характеристической температуре измерений механических показателей климатически состаренных материалов. Полученные результаты можно использовать для оценки старения и моделирования свойств полимерных образцов в открытых климатических условиях при суточном усреднении метеорологических показателей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FWRS-2024-0095) и с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Литература

1. Urzhumtsev Yu.S., Cherskii I.N. Scientific principles of engineering climatology of polymeric and composite materials. // Mechanics of Composite Materials. 1986. Vol. 21. P. 498–504.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. Москва: 2023. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2023. 536 с.
3. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors. // Russian Metallurgy (Metally). 2012. Vol. 2012. P. 323–329. DOI: 10.1134/S0036029512040040.
4. Lebedev M.P., Startsev O.V. Regularities of aging of polymer and polymer composite materials in the conditions of the Far North. // Russian Chemical Bulletin. 2023. Vol. 72. No. 2. P. 553–565. DOI: org/10.1007/s11172-

023-3819-1.

5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

6. Низина Т.А., Низин Д.Р., Селяев В.И., Спирин И.П., Станкевич А.С. Большие данные при прогнозировании климатической стойкости строительных материалов. Температура и влажность воздуха. // *Строительные материалы и изделия*. 2023. Т. 6. № 3. С. 18–30. DOI: 10.58224/2618-7183-2023-6-3-18-30.

7. Salnikov V.G., Startsev O.V., Lebedev M.P., Kopyrin M.M., Vapirov Yu.M. The influence of diurnal and seasonal variations of relative humidity and temperature on coal–plastic moisture saturation in open climatic conditions. // *Polymer Science, Series D*. 2023. Vol. 16. P. 131–136. DOI: [org/10.1134/S1995421223010264](https://doi.org/10.1134/S1995421223010264).

УДК 691.175.3:53.09

**МОДЕЛЬ ДЛИТЕЛЬНОГО ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ
В КЛИМАТИЧЕСКИ СОСТАРЕННОЙ
БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЕ**

А.А. Гаврильева¹, А.С.; Кротов¹, к.ф.-м.н.;

А.К. Кычкин¹, к.т.н.; М.П. Лебедев², чл.-корр. РАН

**MODEL OF LONG-TERM MOISTURE ABSORPTION
IN CLIMATE-AGED BASALT-PLASTIC REINFORCEMENT**

A.A. Gavrilieva¹; A.S. Krotov¹;

A.K. Kychkin¹; M.P. Lebedev²

gav-ann@yandex.ru

*¹Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО
РАН – обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН*

*¹V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the
Siberian Branch of the RAS*

²ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»

*²Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences”*

Аннотация

Развивается один из чувствительных методов оценки климатической стойкости пултрузионных армированных круглых пластиков путем учета анизотропии влагопереноса.

Ключевые слова:

базальтопластиковая арматура, климатическая стойкость,

влажноперенос, модель Ленгмюра

Abstract

One of the sensitive methods for assessing the climatic resistance of pultruded reinforced plastic rods is being developed by taking into account the anisotropy of moisture transfers.

Keywords:

basalt fiber reinforcement bar, climatic resistance, moisture transfer, Langmuir model

Реферат

Построена адекватная модель влагопоглощения в базальтопластиковой арматуре при длительном термовлажностном режиме 60 °C/98 RH в течение 306 дней. После около 80 дней воздействия влагой изменяется структура эпоксидной сетки, с последующим образованием микротрещин, растворением эпоксидной поверхности и/или намоточной нити. Двухмерная модель Ленгмюра позволяет отделить изменение коэффициента диффузии по направлению армирования. Выявлен размерный эффект в зависимости от диаметра арматуры изменения коэффициента диффузии по направлению армирования после экспонирования в течение 54 месяцев в г. Якутске. Поэтому при проведении сравнительных климатических испытаний целесообразно использовать арматуру равного диаметра.

Введение

Базальтопластиковая арматура (БПА) может быть отнесена к современным композиционным материалам с хорошими химико-физическими свойствами. Однако, актуальной проблемой использования БПА в строительстве является подтверждение и обоснование сохранения

свойств на высоком уровне в процессе длительной эксплуатации в разнообразных климатических условиях, в том числе в условиях экстремально-холодного климата.

В настоящее время в работе [1] показано, что за 12 месяцев климатических испытаний в условиях Южного Кавказа наблюдается снижение прочности базальтопластиков, зависящее от типа полимерной матрицы и величины приложенного растягивающего напряжения. Отмечено, что процессы старения развиваются на поверхности образцов, но каких-либо экспериментальных доказательств этого утверждения не приведено. В работе [2] изучена прочность базальтовых, углеродных и стеклянных волокон при ускоренных испытаниях, имитирующих натурные погодные условия, но полученные заключения не проверены прямыми климатическими испытаниями. В работах [3, 4] представлены результаты оценки свойств стержней из стекло- и базальтопластиков на основе эпоксидной матрицы при трехлетнем складском хранении в условиях холодного климата. Эффектов климатического воздействия при таких испытаниях не выявлено из-за отсутствия воздействия прямых солнечных лучей. Установлено, что прочность и модули упругости при продольном изгибе стержней остаются постоянными при температурах 20 °С и минус 60 °С. В работе [5] можно найти экспериментальную оценку климатической стойкости БПА после экспонирования в экстремально-холодном (Якутск), и умеренно-теплом морском климате (Геленджик) на ранних стадиях экспонирования с использованием известных чувствительных физических методов. Одним из таких чувствительных физических методов является изменение параметров влагопереноса при стационарных тепловлажностных условиях [6]. В работе [5] сообщалось о различиях в коэффициентах диффузии и влагосодержании в БПА в зависимости от их диаметра после воздействия экстремально холодного климата, но для аппроксимации выявленных различий использовался

второй закон Фика в одномерном приближении. Более того, многочисленные исследования показывают, что кинетика влагопоглощения в армированных пластиках является псевдоаномальным. Оно характеризуется почти фиковской кинетикой влагопоглощения на начальной стадии процесса и очень быстрой или очень медленной конечной стадией установления равновесия. Для адекватного определения коэффициентов диффузии необходимо отделить псевдоравновесное влагосодержание от общего равновесного влагосодержания. Для этой цели подходит известная модель Ленгмюра, которая описана в работах [7–9].

Более того, известно, что температура, влажность и УФ-излучение вызывают разрушение связей С-О, образование пустот и микротрещин преимущественно в поверхностных слоях полимерных композитных материалах [10–13]. Образование градиента значений механических показателей по толщине при климатическом старении [14] является основной причиной возникающих различий в свойствах полимерных композитных материалах разной толщины. Поэтому необходимо учитывать однонаправленную анизотропию влагопереноса в БПА (различия коэффициентов диффузии в направлении армирования и в радиальном направлении) [5, 15, 16].

Таким образом, задача аппроксимации моделью Ленгмюра кинетики влагопереноса в климатически состаренной в условиях экстремально холодного климата БПА с выделением коэффициентов диффузии в направлении армирования и в радиальном направлении при стационарных тепловлажностных условиях является актуальной задачей.

Объекты и методы исследования

БПА представляют собой однонаправленные базальтопластиковые стержни периодического профиля (БЗС 1623.00.00ПС) с высоким содержанием базальтовых ровингов РБН 13-2400-4С, производства ООО

“ТБМ” (г. Якутск), согласно ТУ 2296-001-86166796-2013. Исходное связующее, основу которого составляет эпоксидиановая смола ЭД-22, отверждаемая изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (изо МТГФА) в присутствии ускорителя 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (УП-606/2) готовили по рецептуре согласно РТП-СП2-20994511-1999Т (100:75:1,3). Периодический профиль формируется намоткой полиамидной нитью поверхности стержня до стадии отверждения (рис. 1).

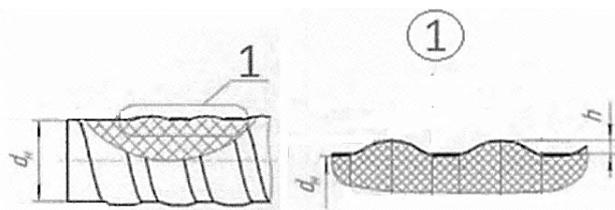


Рис. 1. Геометрические характеристик БПА, d_n – номинальный диаметр, h – высота выступа профиля

Экспонирование БПА проводятся согласно ГОСТ 9.708-83 в экстремально холодном климате г. Якутска на климатической станции ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН. Образцы подвергаются воздействию естественных климатических факторов в свободном состоянии.

Для проведения исследований влагопоглощения БПА были вырезаны образцы БПА с номинальным диаметром 6, 8, 10, 18, 20 мм (далее БПА 6, БПА 8, БПА 10, БПА 18, БПА 20), с длиной – 2, 5, 10, 30, 50, 70, 100 мм (далее Н2, Н5, Н10, Н30, Н50, Н70, Н100). Образцы были предварительно высушены в сушильном шкафу Binder ED53 (Германия) над силикагелем при температуре 60 ± 1 °С в течение 14 суток до постоянной массы. После чего влагонасыщение производилось при этой же температуре и относительной влажности 98 ± 2 % в эксикаторе над поверхностью воды. При этом периодически проводили измерения массы образцов на аналитических весах Ohaus (США) с точностью до четвертого десятичного знака.

Построение и адекватность модели поглощения влаги

Экспериментальные данные по влагопоглощению образцов БПА были обработаны в соответствии с ГОСТ 4650–2014. Кинетика поглощения влаги образцом определялось как среднее значение массовой доли влаги, поглощённой образцами, M , % по формуле

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

где M_t – масса испытуемого образца после выдержки во влаге, мг; M_0 – масса испытуемого образца после предварительной сушки, мг.

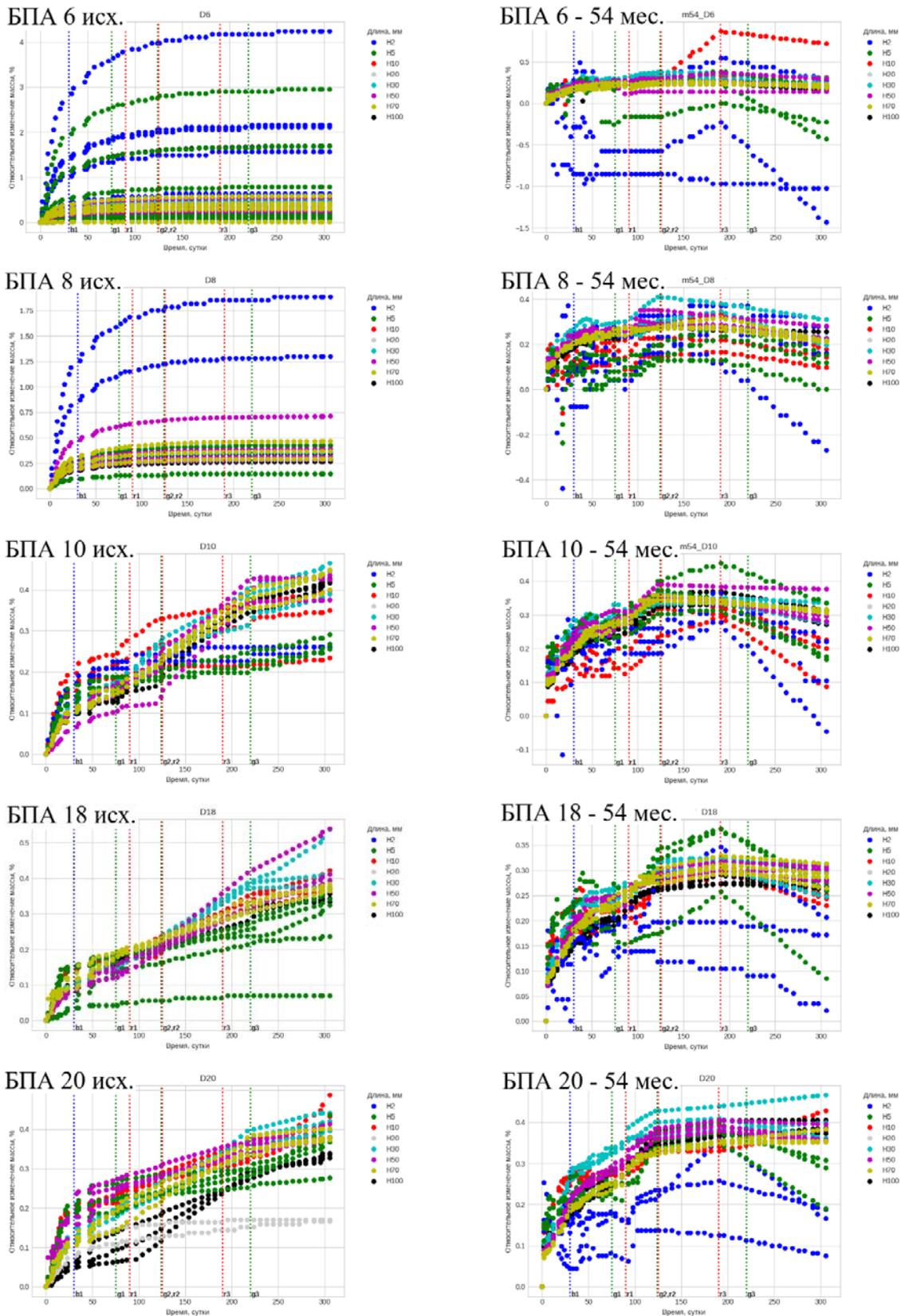
На рис. 2 представлены экспериментальные значения содержания влаги со временем выдержки во влаге в исходных образцах БПА, в образцах БПА после экспонирования в течение 54 месяца на открытом атмосферном стенде в г. Якутске. На всех образцах наблюдается смена поведения кинетики сорбции при переходе границ по времени. Синие пунктирные линии обозначает начало псевдоравновесного влагосодержания (b1), зеленые пунктирные линии (g1, g2, g3, g4) обозначают границы стадий влагопоглощения в исходных образцах БПА, красные пунктирные линии (r1, r2, r3, r4) обозначают границы стадий влагопоглощения в образцах БПА после 54 месяцев экспонирования в г. Якутске.

В таблице 2 представлены значения границ перехода от одной стадии к последующей в кинетике влагопоглощения в исходных и климатически состаренных образцах БПА. Всего 4 стадии за 308 дней воздействия влаги.

Таблица 2

Временные границы стадий кинетики влагопоглощения в БПА

№ стадии	Исходные образцы БПА, сут.	Образцы БПА после 54 месяца экспонирования в г. Якутск, сут.
1	0–75	0–90
2	75–125	90–125
3	125–220	125–190
4	220–306	190–306



1. На первой стадии наблюдается почти фиковская диффузия влаги. Для аппроксимации первой стадии поглощения влаги была выбрана модель Ленгмюра [7–9]. Рассматривается цилиндр радиусом R и высотой $2h$, в котором имеются c_m подвижных молекул воды, которые диффундируют с двумерным коэффициентом диффузии (D_r, D_z) и становятся связанными со скоростью γc_m . В то же время имеются c_b связанные молекулы, которые становятся подвижными со скоростью βc_b . Тогда концентрации c_m, c_b являются функцией только радиуса r , высоты z и времени t . Уравнение диффузии Фика [17] и уравнение сорбции Ленгмюра [18] примут следующий вид

$$\frac{\partial c_m(r, z, t)}{\partial t} + \frac{\partial c_b(r, z, t)}{\partial t} = D_r \left(\frac{\partial^2 c_m(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_m(r, z, t)}{\partial r} \right) + D_z \frac{\partial^2 c_m(r, z, t)}{\partial z^2},$$

$$\frac{\partial c_b(r, z, t)}{\partial t} = \gamma c_m - \beta c_b,$$

$$0 \leq r \leq R, \quad -h \leq z \leq h, \quad t \geq 0.$$

В предварительно высушенном цилиндре, находящемся в среде с постоянной влажностью и температурой, начальные и граничные условия для концентрации влаги имеют вид

$$c(r, z, t) = c_m(r, z, 0) + c_b(r, z, t) = 0,$$

$$c(R, z, t) = c(r, -h, t) = c(r, h, t) = const,$$

$$c(0, z, t) < \infty.$$

Если γ, β достаточно малы, то интегрирование (1), (2) [18, 19] по объему цилиндра дает содержание влаги в цилиндре (1) в виде

$$M_L(t) = M_0 \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} - \frac{\beta}{\gamma + \beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 \frac{D_r}{R^2} t} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_m^2} e^{-\mu_m^2 \frac{D_z}{h^2} t} \right),$$

где M_0 – равновесное содержание влаги первой стадии, $J_0(\mu_n) = 0$ – нули функции Бесселя 1-го рода нулевого порядка, $\mu_m = (2m - 1)\pi / 2$.

Ранее в работе [20] при длительном воздействии влаги в образцы графит/эпоксидного композита аналогично выделяли первую стадию, границу определяли равной 100 суткам, а первую стадию описывали трехмерной моделью диффузии Фика.

2. На второй стадии после достижения пороговой концентрации влаги в образце наблюдается плавная ступенька, связанная с изменением структуры материала под влиянием поступающей влаги. На всем временном интервале второй стадии моделируется отклонение от модели Ленгмюра (4) моделью плавной ступеньки:

$$M_c(t) = M(t) - M_L(t) = \frac{B_c}{1 + e^{-k_c(t-t_c)}}, \quad (5)$$

где B_c – вклад изменения структуры, k_c – скорость изменения, t_c – время наибольшего изменения массы за счет изменения структуры.

Ранее в работе [21] аналогично наблюдали вторую стадию в виде плавной ступеньки после достижения пороговой концентрации влаги в образцах эпоксидных систем, анализируя циклы сорбции-десорбции влаги и результаты ДМА анализа, было показано, что на этой стадии происходят изменения в структуре эпоксидной сетки.

3. На третьей стадии происходит релаксация напряжений, возникших при изменении структуры, что приводит к образованию микротрещин, каналов между матрицей и волокном до такой степени, что подвижные фракции свободно движутся по этим пустотам с постоянной скоростью (линейный участок кинетики). На всем временном интервале третьей стадии моделируется отклонение от моделей (4), (5):

$$M_b(t) = M(t) - M_c(t) - M_L(t) = k_b t + t_b, \quad (6)$$

где k_b – скорость роста влагосодержания, t_b – влагосодержание в начальной границе третьей стадии.

Ранее в работе [22], трещины, пустоты и отслоение поверхности были четко обнаружены с помощью СЭМ и оптической микроскопии в композите графит/эпоксидная смола после Фикофской диффузии.

4. На четвертой стадии происходит замедление роста влагосодержания вплоть до равновесного значения в основном для исходных образцов БПА 6, БПА 8, до отрицательной скорости роста в основном для образцов БПА после 54 месяцев экспонирования в г. Якутске. На всем временном интервале четвертой стадии моделируется отклонение от моделей (4), (5), (6):

$$M(t) - M_b(t) - M_c(t) - M_L(t) = k_d t + t_d, \quad (7)$$

где k_d – скорость роста влагосодержания, t_d – влагосодержание в начальной границе третьей стадии.

Ранее в работе [20] при длительном воздействии влаги в образцы графит/эпоксидные композиты наблюдалось аналогичное поведение кинетики, равновесное влагосодержание достигалось через 400 суток или продолжало дальше расти с меньшей скоростью. В работе [23] исследовалось поведение стекло/полиэстер композита с полиамидной поверхностью при поглощении влаги, был показан при 60 °С гидролиз как полиэфирной матрицы, так и полиамидного покрытия. Таким образом, уменьшение скорости роста вплоть до отрицательных связей с гидролизом обмоточной полиамидной нити и эпоксидной матрицы, особенно отрицательная скорость, наблюдается у образцов БПА после 54 месяцев экспонирования в г. Якутске.

Для определения параметров аппроксимации использовался метод наименьших квадратов. На рис. 3 представлено распределение коэффициента детерминации (R^2) исходных образцов БПА и распределение коэффициента детерминации (кл. R^2) образцов БПА после

54 месяца экспонирования в г. Якутске по номинальному диаметру арматуры.

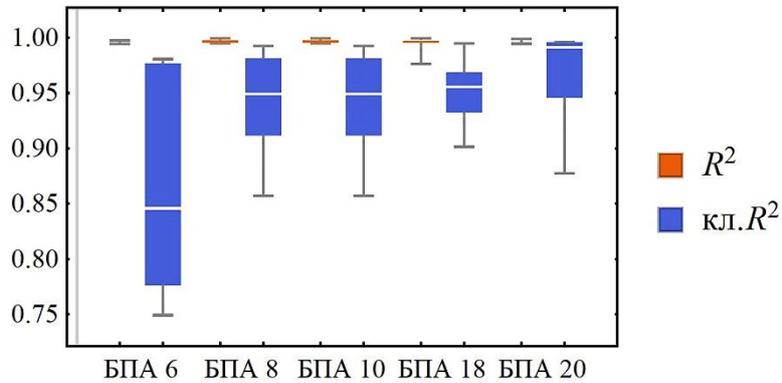


Рис. 3. Боксплот распределения коэффициента детерминации R^2 по диаметру БПА

Согласно полученным результатам (рис. 3), построенная модель адекватно описывает поглощение влаги в исследуемых образцах. Особенно для исходных образцов. Для образцов БПА после климатического воздействия наблюдается размерный эффект – зависимость от диаметра БПА, чем больше диаметр образца, тем выше значение коэффициента детерминации и тем меньше разброс.

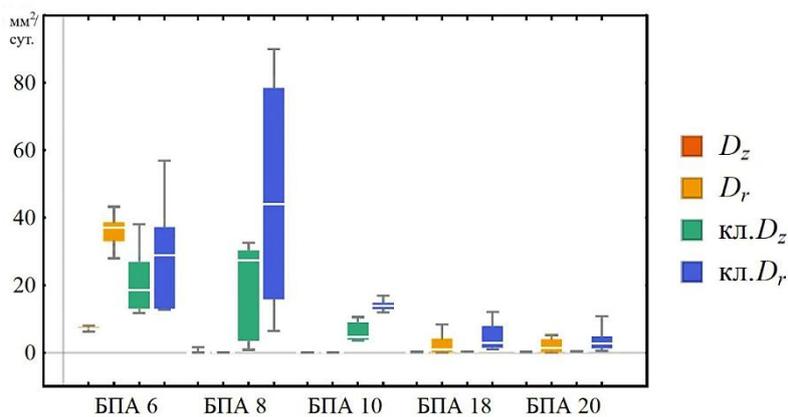


Рис. 4. Боксплот распределения коэффициента диффузии по диаметру БПА

На рис. 4 представлены коэффициенты диффузии по направлению армирования БПА (D_z) и в радиальном направлении (D_r) исходных

образцов БПА и образцов БПА после 54 месяца экспонирования в г. Якутске (кл. D_z), (кл. D_r). Для образцов БПА после климатического воздействия наблюдается размерный эффект – для БПА 6 и БПА 8 коэффициент диффузии значительно вырос за счет роста D_z и D_r , а для БПА 18 и БПА 20 коэффициент диффузии значительно вырос за счет роста в основном D_r . Таким образом, глубина деструктивного поверхностного слоя в тонких стержнях превышает высоту выступа профиля, тогда как в толстых стержнях наоборот, тем самым, сохраняя значения D_z .

Выводы

Построена адекватная модель влагопоглощения образцов БПА как исходных, так и после 54 месяцев экспонирования в г. Якутске при длительном термовлажностном режиме 60 °C/98 RH в течение 306 дней. Построенная модель дает феноменологичное представление о характере взаимодействия влаги и БПА. После достижения пороговой концентрации влаги изменяется структура эпоксидной сетки. Далее возникшие напряжения релаксируют с образованием микротрещин, каналов между матрицей и волокном. Наконец, подключается растворение эпоксидной поверхности и/или намоточной нити.

Для оценки климатической стойкости БПА интересна первая стадия в кинетике влагопоглощения в стационарных термовлажностных условиях. Построенная двухмерная модель Ленгмюра позволяет определить изменение коэффициента диффузии, как по направлению армирования, так и поперек. Выявлен размерный эффект изменения коэффициента диффузии по направлению армирования, что позволяет сделать вывод о том, что глубина деструктивного поверхностного слоя в тонких стержнях превышает высоту выступа профиля, тогда как в толстых стержнях наблюдается обратное.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FWRS-2024-0036).

Литература

1. Chikhradze N.M., Japaridze L.A., Abashidze G.S. Properties of basalt plastics and of composites reinforced by hybrid fibers in operating conditions // Compos. Their Appl. / H. Ning (Ed.). 2012. Ch. 9. P. 223–246.
2. Sim J., Park C., Moon D.Y. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures // Compos. Part B Eng. 2005. Vol. 36. 504–512.
3. Федоров Ю.Ю., Бабенко Ф.И., Герасимов А.А., Лапий Г.П. Влияние факторов холодного климата на механические свойства композитных стержней из стекло- и базальтопластиков // Обработка металлов. 2012. № 2. С. 56–61.
4. Федоров Ю.Ю., Герасимов А.А. Исследование влияния холодного климата на механические свойства композитных стержней из стекло- и базальтопластиков» // Промышленное и гражданское строительство. 2016. № 8. С. 30–32.
5. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // Heliyon. 2017. Vol. 4. e01060.
6. Kablov E.N., Startsev O.V. and Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // Doklady Physical Chemistry. 2015. Vol. 461. No. 2. P. 80–83.
7. Bonniau P., Bunsell A. R. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites // J. Composite Materials. 1981. Vol. 15. P. 272–293.

8. Korkees F. Moisture absorption behavior and diffusion characteristics of continuous carbon fiber reinforced epoxy composites: a review // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2023. Vol. 62. P. 1789–1822.

9. Yuan Z., Wang C., Jin L., Tu Y., Zhang Y., An Z., Zhao Y. A modified Langmuir model for moisture diffusion in UGFRE of composite insulator considering the composite degradation // *Polymers*. 2022. Vol. 14. Article 2922.

10. Bazli M., Ashrafi H., Jafari A., Zhao X.-L., Raman R.K.S., Bai Y. Effect of fibers configuration and thickness on tensile behavior of GFRP laminates exposed to harsh environment // *Polymers*. 2019. Vol. 11. e1401.

11. Mlyniec A., Korta J., Kudelski R., Uhl T. The influence of the laminate thickness, stacking sequence and thermal aging on the static and dynamic behavior of carbon/epoxy composites // *Composite structures*. 2014. Vol. 118. P. 208–216.

12. Cinquin J., Medda B. Influence of laminate thickness on composite durability for long term utilization at intermediate temperature (100–150 °C) // *Composites science and technology*. 2009. Vol. 69. P. 1432–1436.

13. Wang Y., Zhu W., Zhang X., Cai G., Wan B. Influence of thickness on water absorption and tensile strength of BFRP laminates in 390 water or alkaline solution and a thickness-dependent accelerated ageing method for BFRP laminates // *Appl. Sci*. 2020. Vol. 10. e3618.

14. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. Vol. 63. 183–186.

15. Lebedev M.P., Startsev O.V., Kychkin A.K., Petrov M.G., Kopyrin, M.M. Contributing factors of uneven climatic aging for polymeric composite materials: methods and modelling. *Polymers*. 2023. Vol. 15. e1458.

16. Kychkin A.K., Gavrilieva A.A., Kychkin A.A., Lukachevskaya I.G., Lebedev M.P. The initial stage of climatic aging of basalt-reinforced and glass-

reinforced plastics in extremely cold climates: regularities. *Polymers*. 2024. 16(7). e866.

17. Aniskevich, A., Glaskova-Kuzmina, T. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of fiber reinforced plastics: Retrospective and current trends // *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Ltd., 2019. P. 83–120.

18. Carter H.G., Kibler K.G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins // *J. Compos. Mater.* 1978. Vol. 12. P. 118–131.

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

20. Blikstad M., Sjöblom P. O. W., Johannesson T. R. Long-term moisture absorption in graphite/epoxy angle-ply laminates // *Journal of Composite Materials*. 1984. Vol. 18. No. 1. P. 32–46.

21. Mikols W. J. et al. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies // *Polymer Composites*. 1982. Vol. 3. No. 3. P. 118–124.

22. Zhou J., Lucas J. P. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 1995. Vol. 53. No. 1. P. 57–64.

23. Varelidis P. C., Kominos N. P., Papaspyrides C. D. Polyamide coated glass fabric in polyester resin: interlaminar shear strength versus moisture absorption studies // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1998. Vol. 29. No. 12. P. 1489–1499.

УДК 575.1:633:664.2

**ПРИЖИЗНЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ
РАСТИТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ – ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ
ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Е.К. Хлесткина¹, д.б.н.

**INTRAVITAL FORMATION OF THE PROPERTIES
OF PLANTS – SOURCES OF RAW MATERIALS
FOR POLYMERS WITH SPECIFIED CHARACTERISTICS**

Е.К. Khlestkina¹, D.Sc.

director@vir.nw.ru

¹*ФГБНУ "Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений имени Н.И. Вавилова"(ВИР),
Санкт-Петербург*

¹*Federal Research Center N.I. Vavilov All-Russian Institute of Plant Genetic Resources, St. Petersburg, Russia*

Аннотация

Во многих отраслях промышленности применяются изделия из полимерных материалов растительного происхождения (производные крахмала, целлюлозы, камеди, каучука). Физико-химические, физические и молекулярные свойства соответствующего растительного сырья, имеющие критическое значение для качества производимых изделий, зависят от наследуемых свойств самих растений, из которых производят сырье. Эти свойства возможно планировать при создании сортов растений при помощи селекции и таким образом получать сырье с желаемыми

свойствами, сокращая и удешевляя последующий цикл его переработки. Исходный материал для селекции сортов технических культур для дальнейшего производства растительного сырья с заданными свойствами сохраняется и изучается в государственном научном центре ВИР имени Н.И. Вавилова. В докладе приводятся конкретные примеры.

Ключевые слова:

биополимеры, растения, селекция

Abstract

Many industries use products made of polymeric materials of plant origin (derivatives of starch, cellulose, gum). The physicochemical, physical and molecular properties of the corresponding plant raw materials, which are critical for the quality of the manufactured products, depend on the inherited properties of the plants themselves, from which the raw materials are produced. These properties can be designed when breeding plant varieties, and thus obtain raw materials with the desired properties, shortening and reducing the cost of the subsequent processing cycle. The source material for technical crops breeding for the further production of plant raw materials with specified properties is maintained and studied at the state scientific center VIR named after Vavilov. The report provides specific examples.

Keywords:

biopolymers, breeding, plants

Современное производство растениеводческой продукции – это не только основа продовольственной безопасности, но и получение сырья (природных полимеров, масел, спиртов, биологически активных веществ и т. д.), необходимого во многих отраслях промышленности (рис. 1. справа).

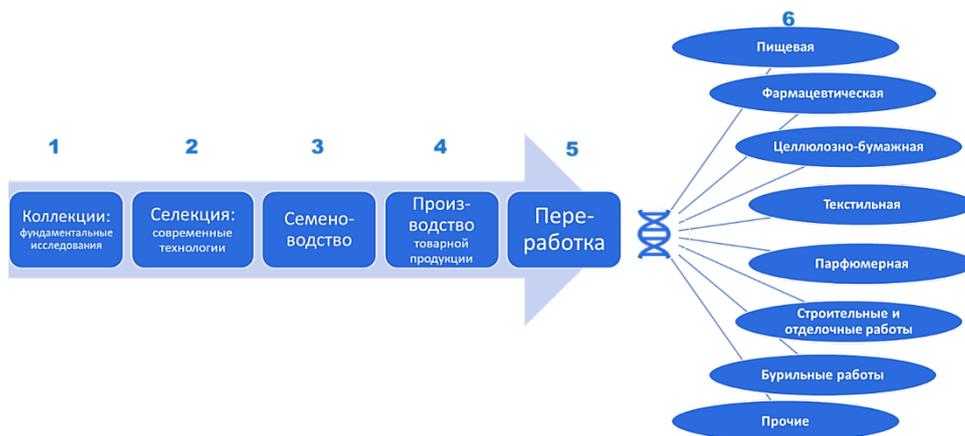


Рис. 1. Научно-технологические цепочки получения, улучшения и применения растительного сырья. Справа – отрасли промышленности, в которых используется растительное сырье различной степени переработки. 1–6 – нумерация этапов научно-технологических цепочек для обсуждения в тексте статьи. К пункту «прочие» на этапе 6 относятся области применения растительного сырья для производства медицинских изделий (например, заменители плазмы крови, биоразлагаемые капсулы и иные изделия), в авиационной промышленности (например, природный каучук) и оборонной (например, продукция из льна-долгунца)

Будущие свойства растительного сырья – молекулярные, физико-химические, физические – зависят не только от вида культивируемых растений, но и от сорта данного вида. Каждый сорт имеет уникальный набор генов и при помощи их комбинации, основываясь на фундаментальных знаниях о влиянии этих генов на свойства того или иного продукта растениеводства, можно спроектировать геном нового сорта и получить его при помощи разработанных схем скрещивания растений и отбора в потомстве. Этот процесс – селекция растений (ее место в научно-технологической цепочке указано на рис. 1. слева) – ведется на научной основе для разных культур уже более века, однако в свете развития генетических технологий в наше время появилась возможность в разы ускорять и делать более целенаправленным создание новых сортов разных видов растений, заботясь не только о повышении их урожайности, как это делалось до недавнего времени, но и о прижизненном формировании качественного и количественного состава растительного сырья [1, 2].

Неисчерпаемые источники ценных свойств для селекции и создания новых сортов с заданными свойствами представлены в мировой коллекции генетических ресурсов растений, сохраняемой и изучаемой в ВИР имени Н.И. Вавилова [3–5]. Возможность при помощи селекции обеспечить прижизненное формирование свойств растительного сырья сложно переоценить. Результат этого: во-первых, экономический эффект, связанный с тем, что затраты на этапе выращивания товарной растениеводческой продукции по сути не меняются, но при этом в ходе дальнейшей переработки возможно исключить некоторые этапы (например, химической модификации, если необходимая модификация биохимическим путем естественным образом в силу генетических особенностей сорта произошла в самом растении в процессе его выращивания). К примеру, степень фосфорилирования молекул, составляющих крахмал – источник широко используемых природных полимеров – зависит от генетических особенностей сорта картофеля (или иного крахмалоноса) [6]. Во-вторых, возможность сформировать некоторые свойства растительного сырья в ходе выращивания растений и тем самым сократить цикл переработки позволяет снизить нагрузку на окружающую среду.

Доклад посвящен отдельному направлению применения растительного сырья, а именно возможности улучшения свойств растений – источников биополимеров на основе растительных полисахаридов (камедь, крахмал, целлюлоза) и изопренов (каучук) с акцентом на растения, которые возможно возделывать на территории нашей страны и с анализом по каждой научно-технологической цепочке сильных сторон и этапов, требующих развития для решения задач по импортозамещению.

Гуаровая камедь. Камеди (вещества, представляющие собой полимеры моносахаридов) используют для получения растворов высокой вязкости. В газонефтедобывающей промышленности при бурении и

гидроразрывах незаменимой для создания вязких растворов является камедь, получаемая из семян растения гуар семейства Бобовые. Также гуаровая камедь используется как натуральный загуститель и стабилизатор в пищевой промышленности. Ранее гуар, выращиваемый изначально в Индии и Пакистане, не культивировали в нашей стране. В рамках решения задачи по импортозамещению данное растение было интродуцировано в Россию. Показана возможность его выращивания с получением кондиционных семян в ЮФО и на юге ПФО [7]. Исходным материалом для создания отечественных сортов гуара (среди которых можно в качестве примера можно привести Каспиец – сорт, по которому ведется оригинальное семеноводство и заключены лицензионные договора [8]) послужили образцы гуара из коллекции ВИР имени Н.И. Вавилова, собранные, начиная с конца 1950-х гг. Гуар коллекции ВИР отличается генетическим разнообразием, что ценно для селекции и дает возможность добиться получения сортов для производства сырья необходимого качества [9]. Разработаны агротехнологии возделывания и проведена оценка свойств камеди в зависимости от условий выращивания растений гуара [10]. В совокупности полученные знания и разработанные технологии представляют основу для успешного прижизненного формирования свойств сырья в процессе промышленного выращивания гуара.

В научно-технологической цепочке по гуаровой камеди – успешно реализуются обозначенные на рисунке 1 этапы 1-3 (3 – в ограниченном объеме с готовностью к кратному увеличению объемов), но при этом на этапе 6 применяется импортное сырье. Причина – еще не запущены мощности по промышленной переработке (этап 5). Этап 4 имеет хороший потенциал – интерес сельхозтоваропроизводителей к включению в производственные севообороты гуара (при условии спроса от перерабатывающей промышленности) высок.

Крахмал. Нативный и переработанный крахмал, получаемый в нашей стране из кукурузы, картофеля и пшеницы, – ценное и доступное техническое сырье для таких отраслей промышленности, как пищевая, целлюлозно-бумажная, текстильная, химическая, строительная и ряд других [11]. Этот природный полимер применяется для создания биопластика. Выявление связи молекулярной и надмолекулярной структуры крахмала, его химических и физико-химических свойств, морфологии гранул с особенностями генотипов растений показало вклад определенных генов в формирование указанных свойств [6, 12–16]. Например, выявлен ген, мутация по которому (так называемая мутация восковидности) позволяет получать из кукурузы крахмал, состоящий преимущественно из молекул амилопектина [16] и подходящий для изготовления основы для искусственной крови. В рамках программы Центра мирового уровня «Агротехнологии будущего» создан первый в России сорт восковидной кукурузы.

В научно-технологической цепочке по источникам крахмала реализуются обозначенные на рис. 1 этапы 1-6, наиболее успешно по кукурузе. Однако основное применение отечественный крахмал находит в пищевой промышленности, а среди индустриальных модификаций, преобладают используемые в целлюлозно-бумажной, отделочной и текстильной промышленности. Модифицированный крахмал для других направлений использования (где особенно ценен по своим свойствам картофельный крахмал) в основном импортируется. Потенциал импортозамещения обеспечен наработками на этапах 1-2 и готовностью (при условии спроса на этапе 5) производителей на этапах 3 и 4.

Целлюлоза из лубяного сырья. Среди лубяных культур – источников сырья для текстильной промышленности, оборонного комплекса и производства товаров медицинского назначения – наиболее распространены хлопчатник и лен. Импортозамещение возможно за счет

расширения объемов производимого льна, так как площади, подходящие по климатическим и почвенным условиям для возделывания хлопчатника в нашей стране ограничены. При использовании исходного материала льна из коллекции ВИР расширяется сортимент, создаются сорта, устойчивые к болезням, адаптированные к возделыванию в различных регионах нашей страны [17]. Ведется селекция на качество волокна, а с учетом востребованности на рынке сырья льна как масличной культуры, также проводится отбор генотипов, которые удовлетворяют одновременному использованию льна и как лубяной и как масличной культуры [18, 19].

В последние годы интродуцирована новая рентабельная культура для получения качественной целлюлозы – мискантус [20], растения которого способны успешно и контролируемо произрастать в условиях рискованного земледелия, давая до 10–17 тонн с гектара лигноцеллюлозной массы, состоящей в среднем на 45 % из альфа-целлюлозы.

По растениям – источникам целлюлозы выстроены полные циклы работ (1-6), на всех этапах идет усовершенствование технологий для повышения выхода и замещения по источникам сырья, непригодным для возделывания на территории России (или для которых по климатическим и почвенным условиям имеются ограниченные посевные площади).

Каучук. На растение кок-сагыз – заменитель тропических каучуконосов, пригодный для выращивания в умеренных широтах [21–22], обращают внимание каждый раз при ограничении поставок сырья гевеи. Периоды востребованности его в производстве возникали и в нашей стране, и в других странах. Коллекция кок-сагыза в ВИР была создана в один из таких периодов [21]. На сегодняшний день она вновь востребована. На этапе развития биотехнологий и генетических технологий ведутся работы по улучшению выхода каучука [22].

В научно-технологической цепочке (общая схема и нумерация на рис. 1) по каучуконосам высока востребованность отечественного сырья для замещения на этапе 6 импортируемого материала, получаемого из тропических каучуконосов. Ведутся разработки на этапах 1 и 2 по увеличению выхода сырья из кок-сагыза для повышения рентабельности/привлекательности для сельхозтоваропроизводителей.

Заключение

Государственный научный центр ВИР имени Н.И. Вавилова обеспечивает основу научно-технологических цепочек по производству растительного сырья с заданными свойствами, а именно этапы, связанные с выделением исходного материала для селекции, а также реализует свой потенциал по селекции, оригинальному семеноводству и разработке агротехнологий на примере новых интродуцируемых культур. Большим преимуществом для нашей страны, дающим возможность технологической независимости в этом направлении, служит наличие богатой коллекции генетических ресурсов растений. Однако реализация полного цикла работ вплоть до производства товарной продукции и переработки находится под влиянием рынка, неотъемлемой компонентой которого по многим продуктам переработки растительного сырья является импорт, что видно из настоящего обзора на примере источников полимерных материалов растительного происхождения. В этих условиях установление технологической независимости и реализация непрерывных научно-технологических цепочек на территории России возможны при комплексном подходе с учетом не только научных разработок, но и необходимых экономических и регуляторных мер.

Литература

1. Хлесткина Е.К., Шумный В.К., Колчанов Н.А. Маркер-ориентированная селекция и примеры ее использования в мировом картофелеводстве // Достижения науки и техники АПК. 2016. Т. 30. № 10. С. 5–8.
2. Колчанов Н.А., Кочетов А.В., Салина Е.А., Першина Л.А., Хлесткина Е.К., Шумный В.К. Состояние и перспективы использования маркер-ориентированной и геномной селекции растений // Вестник Российской академии наук. 2017. Т. 87. С. 348–354.
3. Лоскутов И.Г. История мировой коллекции генетических ресурсов растений в России. Санкт-Петербург: ВИР, 2009. 292 с.
4. Хлесткина Е.К., Чухина И.Г. Генетические ресурсы растений: стратегия сохранения и использования // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 6. С. 22–27.
5. Хлесткина Е.К. Генетические ресурсы России: от коллекций к биоресурсным центрам // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 2022. Т. 183. № 1. С. 9–30.
6. Khlestkin V.K., Rozanova I.V., Efimov V.M., Khlestkina E.K. Starch phosphorylation associated SNPs found by genome-wide association studies in potato (*Solanum tuberosum* L.) // BMC Genetetics. 2019. Т. 20(S1). С. 29.
7. Дзюбенко Е.А., Сафронова В.И., Вишнякова М.А. Селекция гуара в Российской Федерации в связи с перспективой производства отечественной камеди (обзор) // Сельскохозяйственная биология. 2023. Т. 58. № 1. С. 43–59.
8. Дзюбенко Е.А., Мирошниченко Е.В. Гуар (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.) Каспиец // Патент на селекционное достижение RUS 10654. Заявка № 76221 от 06.11.2018.
9. Дзюбенко Е.А. Внутривидовой полиморфизм гуара (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.) // Vavilovia. 2021. Т. 4. № 3. С. 16–39.

10. Kruchina-Bogdanov I.V., Miroshnichenko E.V., Shaukharov R.A., Kantemirova E.N., Golovina M.A., Abdullaev K.M., Balashov A.V., Rusinova E.V., Rusinov P.G., Potokina E.K. Impact of growing conditions on the gum properties of different genotypes of guar (*Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.) // *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2019. Т. 23. № 7. С. 941–948.

11. Khlestkin V.K., Peltek S.E., Kolchanov N.A. Review of direct chemical and biochemical transformations of starch // *Carbohydrates Polymers*. 2018. Т. 181. С. 460–476.

12. Khlestkin V., Erst T., Igoshin A., Rozanova I., Khlestkina E. Meta-analysis of genetic factors for potato starch phosphorylation // *Agronomy*. 2022. Т. 12. С. 1343.

13. Khlestkin V., Eltsov I. Different reactivity of raw starch from diverse potato genotypes. *Molecules*. 2021. Т. 26. № 1. С. 226.

14. Khlestkin V.K., Erst T.V., Rozanova I.V., Efimov V.M., Khlestkina E.K. Genetic loci determining potato starch yield and granule morphology revealed by genome-wide association study (GWAS). *PeerJ*. 2020. Т. 8. С. e10286.

15. Хлесткин В.К., Пельтек С.Е., Колчанов Н.А. Гены-мишени для получения сортов картофеля (*Solanum tuberosum* L.) с заданными свойствами крахмала (обзор) // *Сельскохозяйственная биология*. 2017. Т. 52, № 1. С. 25–36.

16. Хатефов Э.Б., Аппаев С.П., Коцева А.Р. Создание и оценка новых источников амилопектинового крахмала на основе линий восковидной кукурузы (*Zea mays ceratina*) из коллекции ВИР // *Успехи современного естествознания*. 2019. № 1. С. 57–62.

17. Pavlov A.V., Porokhovinova E.A., Slobodkina A.A., Matvienko I.I., Kishlyan N.V., Brutch N.B. Influence of weather conditions in the northwestern Russian Federation on flax fiber characters according to the results of a 30-year study // *Plants*. 2024. Т. 13. № 6. С. 762.

18. Павлов А.В., Кутузова С.Н., Брач Н.Б., Пороховинова Е.А., Шаров И.Я. Анализ коллекции льна-долгунца ВИР для решения проблемы селекции на повышение качества волокна // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 2007. № 3. С. 16–19.

19. Pavlov A.V., Porokhovinova E.A., Novikova L., Kutuzova S.N., Brutch N.B. new linseed accessions in the VIR collection, suitable for dual utilization (seed and fiber) in the north-western region of the Russian Federation // Journal of Natural Fibers. 2022. Т. 19. № 14. С. 7553–7565.

20. Слынько Н.М., Горячковская Т.Н., Шеховцов С.В., Банникова С.В., Бурмакина Н.В., Старостин К.В., Розанов А.С., Нечипоренко Н.Н., Вепрев С.Г., Шумный В.К., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Биотехнологический потенциал новой технической культуры – мискантус сорт Сорановский // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2013. Т. 17. № 4-1. С. 765–771.

21. Кутузова С.Н., Брач Н.Б., Конькова Н.Г., Гаврилова В.А. Кок-сагыз - *Taraxacum kok-saghyz* (Asteraceae, Compositae) - источник ценного растительного сырья для резиновой, пищевой и фармацевтической промышленности // Биосфера. 2015. Т. 7. № 4. С. 392–402.

22. Кулуев Б. Р., Минченков Н. Д., Гумерова Г. Р. Кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin): методы выделения каучука и перспективы использования биотехнологических подходов // Биотехнология и селекция растений. 2019. Т. 2. № 2. С. 33–43.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СТИРОЛ- БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

К.В. Сухарева ¹, к.х.н.; И.С. Алматова ¹; Н.О. Беляева ¹

sukhareva.kv@rea.ru, latypova2007@yandex.ru, nataly12022004@gmail.com,

¹ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова»

Аннотация

В ходе работы были получены климатически стойкие композиты на основе модифицированных атомами галогена бутадиен-стирольных блок-сополимеров (СБС), обладающие повышенной устойчивостью к различным видам окисления (термоокисление, воздействие ультрафиолета, озона).

Ключевые слова:

стирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты, галогенирование, термостабильность, кинетика окисления

Abstract

In the course of the work, climate-resistant composites were obtained based on halogen-modified butadiene-styrene block copolymers (SBS), which have increased resistance to various types of oxidation (thermal oxidation, exposure to ultraviolet radiation, ozone).

Keywords:

styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomers, halogenation, thermal stability, oxidation kinetics

Большинство ныне используемых эластомеров содержат высокое количество непредельных связей $-C=C-$, что делает их уязвимыми перед кислородом воздуха, и приводит к снижению сроков эксплуатации, ухудшению ряда показателей эластомерных изделий. В данной работе авторы проводили испытания модифицированных образцов СБС методами термического и манометрического твердофазного окисления, подвергали исследуемые образцы фотостарению, в ходе которых были выявлены закономерности кинетики окисления от содержания в образцах хлорпарафина. Основными областями применения данной разработки можно считать сферу дорожного строительства, производство строительных и изоляционных материалов, в кабельной, автомобильной и других отраслях промышленности.

В наши дни эластомерные материалы получили широкое распространение во многих сферах деятельности человека. Так, например, полимерные материалы на основе триблок-сополимера стирола и бутадиена занимают примерно три четверти мирового рынка термоэластопластов (ТЭП), а на отечественном рынке полимеров их доля превышает 80 %. Главным образом, сферы применения ТЭП составляют производство обувных подошвенных материалов, антикоррозионных покрытий, кровельных и гидроизоляционных мастик и герметиков. Также бутадиен-стирольные каучуки часто используются для модификации пластиков и дорожных битумов, для производства полимерного битумного вяжущего (ПБВ). Ввиду присущих характеристик наибольший удельный вес применения данных триблок-сополимеров наблюдается в кровельных и дорожных битумных материалах. При активном развитии за последние

годы в нашей стране строительства и дорожной инфраструктуры, модификация материалов на основе стирол-бутадиен-стирольных каучуков является актуальным научно-технологическим направлением [2].

Бутадиен-стирольный каучук легко перерабатывается, и вместе с тем может быть модифицирован различными добавками для достижения конкретно заданных свойств материала. В данной работе было комплексно исследовано влияние введения хлорпарафина в состав СБС на окислительную стабильность получаемого композита [4]. Расчет оптимальной доли модификатора в полимерной матрице позволяет создать новый, более стойкий к климатическим условиям России композиционный материал на основе бутадиен-стирольного каучука [1, 3–5].

Цель работы состоит в получении композиционных эластомерных материалов, имеющих в составе модифицирующие добавки на основе галогенов, и изучении влияния концентрации введённых добавок на комплексную окислительную стабильность материала (термо-окислительная стабильность, озонная стабильность, фото-деструкционная стабильность). Среди поставленных задач необходимо выделить:

1) Анализ окислительной стабильности, который будет оцениваться по изменению химической структуры полимерного материала, отражающегося по появлению и приращению интенсивности валентных колебаний кислородсодержащих групп, обнаруженных с помощью метода ИК-спектроскопии.

2) Построение кинетических закономерностей на основании изменения отношения полос поглощения кислородсодержащих групп от типа окислительного воздействия, времени экспонирования, а также типа и концентрации функциональной добавки.

Для проведения исследований раствором методом были приготовлены образцы СБС с различным процентным содержанием хлорпарафина в составе: 0, 2, 5, 10, 15 и 20% соответственно (табл.1)

Массовые части хлорпарафина в составе исследуемых образцов

	СБС 0	СБС 2	СБС 5	СБС 10	СБС 15	СБС 20
Кол-во модиф. (мас.%)	0	2	5	10	15	20

Источник: составлено авторами

Для этого в толуоле был растворен хлорпарафин, а затем к полученному раствору добавлялись гранулы СБС. После раствор перемешивался в течение 24 часов на магнитной мешалке до полной гомогенизации. Затем пленки толщиной 0,2 мм отливались в чашки Петри на ровной горизонтальной поверхности из полученных растворов полимеров концентрацией 15 %.

Методы исследования:

1) Анализ химического состава образцов проводили методом инфракрасной спектроскопии с преобразователем Фурье с помощью ИК-Фурье микроскопа средней области инфракрасного спектра Lumos Bruker.

Термическое окисление было проведено на прозрачной тонкой пленке из растворов СБС и СБС/ХП, нанесенных в объеме 0,2 мл на поверхность оптического стекла из КВг и выдержанных до полного испарения толуола с его поверхности. Затем образцы были помещены в темную камеру при температуре 70 в условиях низкой влажности с целью полного исключения попадания влаги и ограничения окисления УФ-светом.

Изображения спектров тонкой пленки необработанного СБС были получены до и после термического окисления. Спектры поглощения FTIR были измерены в режиме пропускания при различном времени теплового воздействия на образцы. Общая продолжительность эксперимента составила 120 часов. ИК-спектры снимались после каждых 24 часов

термоокисления. Термическое окисление СБС исследовали по изменению пиков поглощения при 1731, 699 см^{-1} , которые соответствовали гидроксильной группе (-ОН) и карбонильной группе (-C=O).

Ниже на рисунке 1 представлена кинетика окисления СБС и СБС/ХП после термоокисления при 70 °С. Кинетика накопления группы C=O, представленная как зависимость отношения оптических полос поглощения на длине волны 1731 см^{-1} и 699 см^{-1} от времени термостатирования.

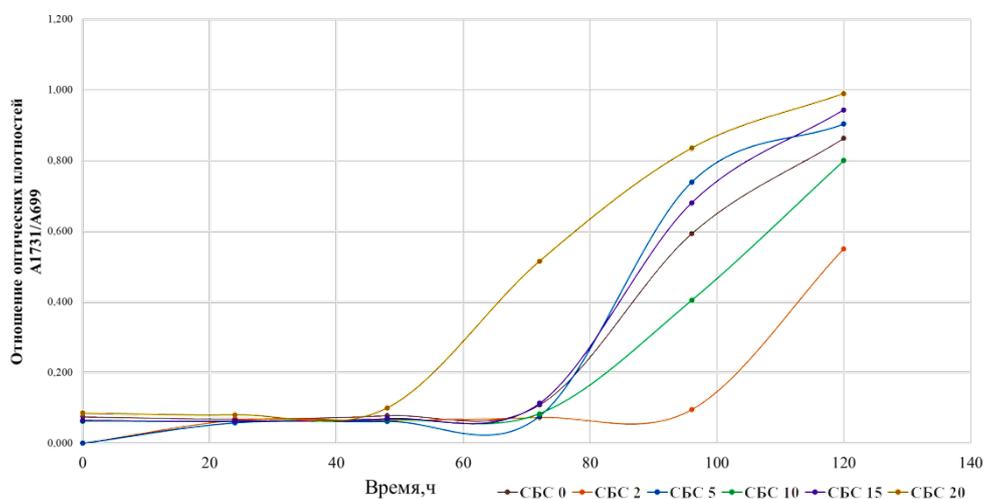


Рис. 1. Кинетика окисления СБС и СБС/ХП

Источник: составлено авторами

Исходя из полученных данных видно, что в течение первых двух суток окисление всех образцов идет примерно с одинаковой скоростью. После 48 часов термостатирования начинается ускоренное, интенсивное окисление образцов с количеством введенного хлорпарафина более 5 мас.%. При этом, чем больше содержание ХП, тем сильнее окисляется образец. Это может быть вызвано процессом агрегирования молекул модификатора в матрице СБС. У образца СБС-2 скорость окисления повышается после трех суток термоокисления, что на стуки позднее, чем у прочих образцов. В связи с этим можно сделать вывод о том, что наибольшую стабильность в условиях окисления при температуре 70 °С

проявляет образец СБС-2, содержащий соответственно 2 % ХП в своем составе. Это может быть связано с равномерным распределением атомов хлора в структуре матрицы СБС, что замедляет процессы присоединения атомов О и образования связей углерода с кислородом.

Схожие выводы были также получены при проведении УФ-старения образцов (рис. 2), помещенных в климатическую камеру Atlas MTS UV-Test. Окисление UV проводили в течение 85 часов. Образец СБС-2 показал наибольшую стабильность к окислению под УФ-лучами.

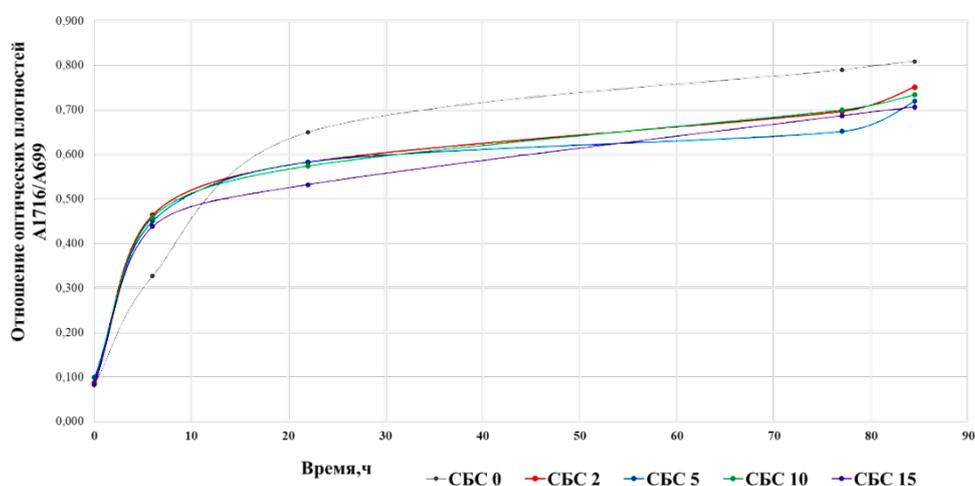


Рис. 2. Кинетика окисления эластомерных композитов на основе БС-эластомеров, фотостарение (УФ-облучение)

Источник: составлено авторами

2) Манометрический метод твердофазного окисления.

Исследование влияния количества введенного хлорпарафина в матрицу СБС-термоэластопласта на кинетику термоокисления образцов изучалось с помощью метода манометрического твердофазного окисления.

Метод предназначен для определения стойкости эластомеров к воздействию кислорода при повышенных температурах. Реакция окисления всегда сопровождается поглощением кислорода из среды, окружающей окисляющееся вещество, поэтому измерение количества кислорода, поглощенного эластомером, является основным методом

регистрации процесса окисления. Кинетику твердофазного окисления изучали при 120 ± 2 °С на манометрической установке (рис. 3) с поглощением летучих продуктов окисления твердым КОН при давлении кислорода 300 мм рт. ст. Навеска образца составляла $(0,1 \pm 0,001)$ г.

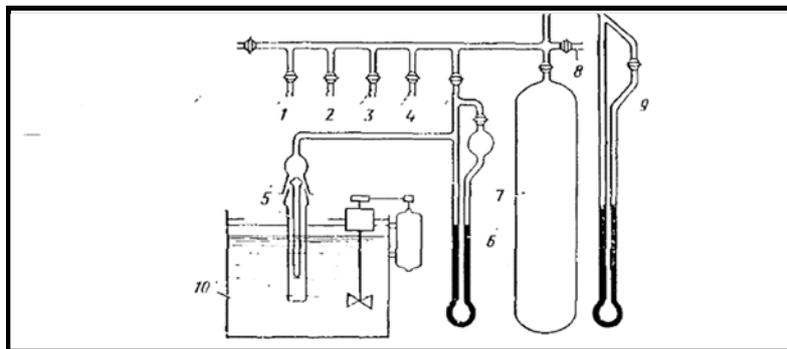


Рис. 3. Установка для определения периодов индукции окисления полимеров: 1–4 – изолированные секции; 5 – реакционный сосуд, 6 – манометр, 7 – баллон для хранения кислорода, 8 – отвод для набора кислорода, 9 – общий манометр, 10 – термостат
Источник: составлено авторами

Кинетические кривые зависимости количества поглощенного в ходе эксперимента кислорода исходного образца СБС-термоэластопласта и образцов СБС с различным содержанием хлорпарафина от времени окисления при температуре 120 °С приведены на рис. 4.

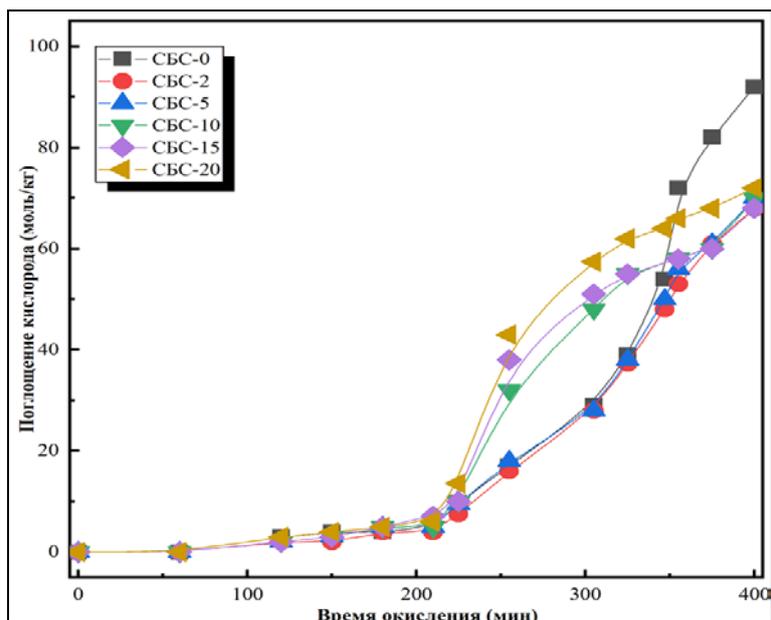


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода при 120 °С образцов СБС-термоэластопласта с различным количеством введённого хлорпарафина
Источник: составлено авторами

Анализ временной зависимости поглощения кислорода модифицированными образцами СБС с различным количеством введённого модификатора и исходного образца СБС показывает, что на первом этапе окисления (до 200 мин окисления) все исследуемые образцы показывают высокую устойчивость к термоокислению, начальная скорость окисления для всех образцов невелика до достижения 200 мин эксперимента. Время индукции окисления для всех образцов одинаково. По достижению 200 мин наблюдается экстремальное ускорения процесса окисления образцов с введенным 10, 15 и 20 мас. %, связанным с резким ускорением поглощения кислорода эластомерами. На данном этапе окисления введение хлорпарафина от 2 до 5 мас. % снижает скорость поглощения кислорода образцами, т.е. приводит к повышению устойчивости к термоокислению.

Можно предположить, что в образцах СБС с 10,15 и 20 % хлорпарафина формируется гетерогенная система, в качестве фазы включения в которой выступают агрегаты молекул модификатора,

обладающие более развитой поверхностью по сравнению с плотно упакованными полимерными цепями. Агрегации молекул модификатора при их концентрации более 5 мас. % объясняется долей непрореагировавшего модификатора с эластомером и постепенное его накопление, приводящее к формированию отдельных кластеров. Таким образом данные агрегаты образуют микрополости с более развитой поверхностью, в которых коэффициент диффузии кислорода выше, чем в моногенной системе на основе СБС и СБС с малой концентрацией модификатора. Причиной снижения скорости автокаталитической стадии образцов СБС-2 и СБС-5 может быть снижение конформационной подвижности цепей термоэластопласта в присутствии малых добавок хлорпарафина и при отсутствии в системе процесса формирования агрегатов добавки. Присутствие в образцах 2 мас. % хлорпарафина снижает начальную скорость окисления и скорость автокатализа. Введенный в небольшом количестве хлорпарафин обладает свойствами ингибиторов окисления, в присутствии которых в смеси с эластомером может повышаться энергия активации автокатализа.

Таким образом, в ходе проведения экспериментов было выявлено, что оптимальным для введения количеством модификатора ХП является 2 мас.%. Это связано с тем, что молекулы хлорпарафина соединяются с углеродом, равномерно распределяясь в матрице бутадиен-стирольного полимера и не образуя скоплений, что замедляет процесс присоединения молекул кислорода. Таким образом, формируется устойчивая стабильность композиционного материала с галогенсодержащей добавкой к окислительному воздействию окружающей среды.

Авторы выражают благодарность ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова» за финансовую поддержку проведения научно-исследовательской работы в рамках гранта.

Литература

1. Ik-Sik Kim, Hwanjeong Cho, Kyung-Suk Sohn. Characterization on the thermal Oxidation of Raw Natural Rubber Thin Film using Image and FT-IR Analysis // *Elastomers and Composites*. 2020.
2. Xingwen Qiu, Haishan Yin and Qicheng Xing. Research Progress on Fatigue Life of Rubber Materials // *Polymers*. 2022.
3. Сухарева К.В., Булучевская А.Д., Беседина В.О., Грошева Ю.В., Люсова Л.Р., Попов А.А. Влияние полихлорированных n-алканов на химическую структуру, механические и термические свойства блок-сополимеров стирола и бутадиена // *Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67.
4. Martin Wieser, Roman Lackner. Application of Hyperspectral Imaging for identification of aging state of SBS// *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022.
5. Meng-Zhen Zhou, Hao-Ran Wang, Xing Guo, Yan-Chan Wei, and Shuangquan Liao Synergistic effect of thermal oxygen and UV aging on natural rubber // *e-Polymers* 2023.

УДК 691.618.93

**ПРОВЕДЕНИЕ УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ
ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕСУРСА
РАБОТОСПОСОБНОСТИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СИСТЕМ ТЕПЛОВОЙ ИЗОЛЯЦИИ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Ж.В. Матвиенко¹, Л.А. Смыслова¹, А.С. Скутина¹

**CONDUCTING ACCELERATED CLIMATE TESTS
FOR THE SERVICE LIFE OF THERMAL INSULATION
MATERIALS AND THERMAL INSULATION SYSTEMS
BASED ON THEM**

Zh.V. Matvienko¹, L.A. Smyslova¹, A.S. Skutina¹

joannal@mail.ru, sunata113@mail.ru, skutina_as@mail.ru

¹НИЦ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей»,
г. Санкт-Петербург

¹NRC «Kurchatov Institute» - CRISM "Prometey", St. Petersburg,

Аннотация

В докладе представлены основные принципы составления режимов и проведения климатических испытаний ускоренным методом, имитирующим температурно-влажностное воздействие на объект испытаний с целью определения ресурса работоспособности теплоизоляционных материалов и систем тепловой изоляции на их основе.

Ключевые слова:

теплоизоляционный материал, судовые системы тепловой изоляции, ускоренные климатические испытания

Abstract

This report decides the basic principles drawing up modes and conducting climatic tests by an accelerated method simulating temperature and humidity effects on the test object in order to determine the service life of thermal insulation materials and thermal insulation systems based on them.

Keywords:

thermal insulation material, shipboard thermal insulation systems, accelerated climate testing

Реферат

Целью работы являлось определение ресурса работоспособности теплоизоляционных материалов различной природы и судовых систем тепловой изоляции на их основе. Для этого проводились климатические испытания ускоренным методом. В качестве объектов испытаний были представлены образцы теплоизоляционных материалов, образцы клеевых соединений теплоизоляционных материалов с загрунтованным металлом и маломасштабные макеты, имитирующие судовые конструкции, в том числе корпусные конструкции, провизионные кладовые с нанесенной тепловой изоляцией и гидрозащитным покрытием.

Для разработки программы испытаний использован метод 2 ГОСТ 9.707, предусматривающий проведение ускоренных испытаний образцов циклами, последовательно имитирующими воздействие положительной температуры и влажности воздуха, отрицательной температуры, перепадов температуры за год, несколько лет, всю продолжительность хранения (эксплуатации) в соответствии с базовой моделью климатических воздействий.

Результаты проведенных испытаний позволили исследовать влияние эксплуатационных факторов на характеристики материалов, подтвердить требуемый в судостроении ресурс работоспособности систем тепловой изоляции, но и сделать выводы о способах монтажа различных теплоизоляционных материалов для формирования систем тепловой изоляции судовых конструкций.

Разработанная программа ускоренных климатических испытаний может быть применена к различным видам теплоизоляционных материалов и судовым системам тепловой изоляции на их основе при условии обоснованного выбора критериев оценки свойств испытываемых материалов.

Введение

Определение эксплуатационной надежности тепловой изоляции судовых помещений является актуальной задачей в связи с тем, что она в процессе эксплуатации подвергается постоянному воздействию таких факторов, как повышенная влажность, перепады температур в диапазоне от минус 40 до 60 °С, перепады давления [1].

В период длительной эксплуатации воздействие этих факторов приводит к постепенному ухудшению физико-технических свойств материалов: механической прочности, теплопроводности.

Система тепловой изоляции становится неэффективной и не обеспечивает заданные параметры теплообмена.

В масштабах реального времени (длительной эксплуатации) практически невозможно оценить ресурс работоспособности системы тепловой изоляции.

Для решения этой задачи был применен метод ускоренных климатических испытаний, который заключается в интенсификации деградационных процессов, происходящих в испытываемых

теплоизоляционных материалах и системах тепловой изоляции в течение времени в условиях внешних воздействующих факторов, приводящих к снижению ресурса работоспособности объектов испытаний.

Разработка программы и проведение ускоренных климатических испытаний

Для комплексной оценки работоспособности судовых систем тепловой изоляции в процессе эксплуатации в качестве объектов ускоренных климатических испытаний были представлены:

– маломасштабные макеты корпусных конструкций с системами тепловой изоляции. Маломасштабные макеты имитируют натурные судовые конструкции, в том числе корпусные конструкции и конструкции продовольственных кладовых с установленным на них клеевым способом теплоизоляционным и гидрозащитным покрытием. Выбор клеевых материалов и изготовление макетов систем тепловой изоляции судовых корпусных конструкций приведены в статье [2];

– образцы теплоизоляционных материалов: плиты пеностекла Неопорм; поропласт, модифицированный ФС-7-2М; пенопласт модифицированный «Изолан-252М»;

– образцы клеевых соединений: образцы теплоизоляционных материалов, к которым в соответствии с РД 5Р.9767 [3] различными клеевыми составами с двух сторон приклеены загрунтованные эпоксидной шпатлевкой ЭП-00-10 или грунтом ФЛ-03-К металлические пластины;

Сокращение длительности испытаний достигается за счет циклического воздействия:

- пониженных температур;
- повышенной температуры и 100 % относительной влажности;
- повышенных температур;

– изменения температуры с переходом через 0 °С.

В качестве базового метода испытаний использован ГОСТ 9.707 [4].

В данном стандарте рассмотрены три метода ускоренных испытаний:

Метод 1.

Старение проводится при воздействии температуры и влажности. Устанавливается характер кинетической зависимости изменения показателя при старении.

Строится графическое представление зависимости показателя от продолжительности хранения (прогноз).

Метод позволяет детально исследовать свойства материала и оценить значение показателя после заданной продолжительности хранения. Метод требует значительных временных затрат. Незаменим при определении изменения свойств и характеристик материалов с течением времени.

Метод 2.

Старение проводится циклически при имитации в каждом цикле годового воздействия положительной температуры и влажности воздуха, отрицательной температуры, перепадов температуры за год. Количество циклов задается по количеству лет хранения. Определяется изменение свойств материала по одному или нескольким показателям.

Метод позволяет определить изменение свойств испытуемого материала относительно заранее установленного значения после заданной продолжительности хранения. Метод не требует значительных временных затрат. Используется при оценке характеристик материалов при заданной продолжительности старения.

Метод 3.

Старение проводят одновременно двух материалов - исследуемого и материала-аналога.

Проводится сравнительная оценка стойкости материалов к воздействию по изменению одного или нескольких характерных показателей старения.

Метод может быть использован для отработки методик качественной оценки свойств больших групп однородных материалов.

В планируемых ускоренных климатических испытаниях кинетика старения испытываемых теплоизоляционных материалов и макетов судовых систем тепловой изоляции на их основе при воздействии параметров внешних воздействующих факторов оптимально реализуется (имитируется) методом 2 по ГОСТ 9.707, этот метод и был выбран для разработки программы испытаний.

Для разработки методики ускоренных испытаний необходимо использование базовой модели климатических воздействий.

Базовая модель предполагает использование номенклатуры, последовательности и численных значений параметров внешних воздействующих факторов, установленных в разделе 2 ГОСТ 9.707.

При разработке базовой модели климатических воздействий были учтены рекомендации ГОСТ 16350 [5] и реальные условия хранения (эксплуатации), а именно:

- значение экстремальных отрицательных температур и количество дней за годовой цикл;
- значение экстремальных положительных температур и количество дней за годовой цикл;
- значение относительной влажности окружающего воздуха и количество дней за годовой цикл;
- количество перепадов температур с переходом через 0 °С за годовой цикл;
- значения пониженного и повышенного давления при эксплуатации.

Разработанная базовая модель воздействий при имитации одного года (цикла) хранения (эксплуатации) объекта испытаний для реализации метода 2 охватывает основные воздействующие факторы:

- термическое старение;
- термовлажностное старение;
- экстремальные пониженные температуры;
- перепады температур с переходом через 0 °С;
- пониженное и повышенное давление.

Термическое старение имитируется испытаниями на воздействие температуры и влажности воздуха в соответствии с п. 2.5.1 ГОСТ 9.707.

Температура старения устанавливается равной 60 °С, относительная влажность и атмосферное давление из диапазона нормальных значений.

Для определения максимальной температуры испытаний взят метод определения эквивалентных температур по п. 2.5.1.4 ГОСТ 9.707.

Термовлажностное старение имитируется воздействием повышенной влажности при экстремальной заданной температуре из диапазона от максимальной температуры существования в заданном районе по ГОСТ 16350 до максимально допустимой для данного материала без необратимых физических процессов.

Экстремальные пониженные температуры имитируются воздействием пониженных температур минус 40 °С.

Перепады температур с переходом через 0 °С имитируются годовыми циклами с количеством, установленным в соответствии с рекомендациями Приложения 12 ГОСТ 9.707.

Экспериментальная часть

На основе установленных данных была рассчитана базовая циклограмма длительности воздействующих режимов ускоренных

климатических испытаний макетов, эквивалентная одному году, представленная на рис. 1.

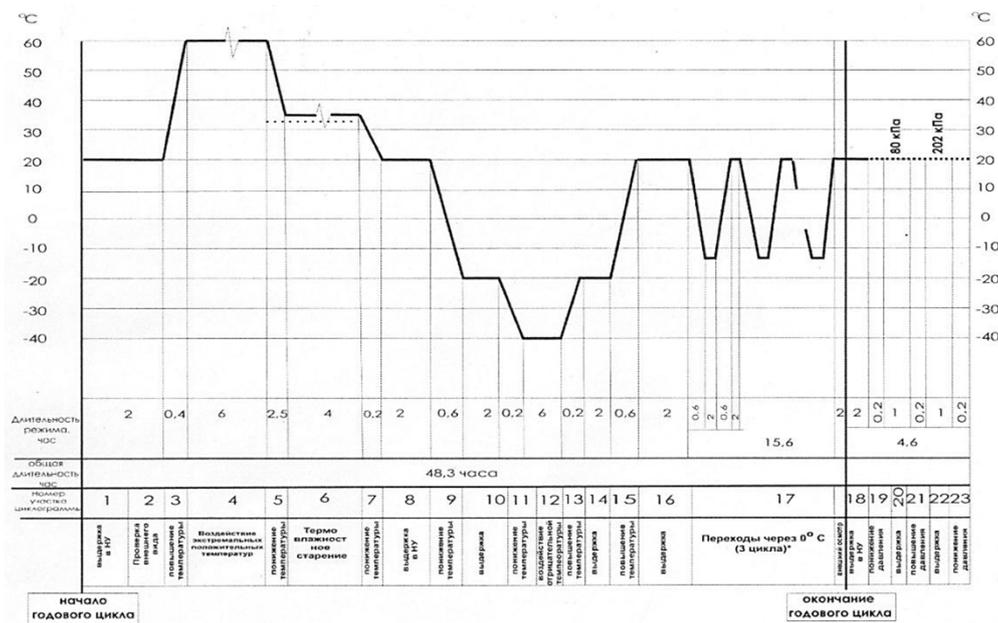


Рис. 1. Циклограмма воздействующих режимов ускоренных климатических испытаний, эквивалентная одному году хранения и (или) эксплуатации

Длительность годового цикла ускоренных испытаний, соответствующая участкам циклограммы с 1 по 17 установленной модели воздействия внешних факторов (далее – ВВФ), составляла около 46 часов.

После 25 цикла воздействий все макеты подвергались воздействию пониженного и повышенного давления (участки циклограммы с 18 по 23).

Длительность 25 годовых циклов ускоренных испытаний установленной модели ВВФ составляет около 1150 часов или 48 суток.

В процессе испытаний проводились контрольные проверки состояния объекта испытаний.

Для маломасштабных макетов фиксировались следующие параметры:

– определение фактической массы макетов до начала испытаний и после окончания 25 цикла испытаний (для установления намокания тепловой изоляции);

– изменения внешнего вида покрытия (цвет), целостность гидрозащитного покрытия (наличие или отсутствие отслоений, вздутий, коробления, растрескивание и др.);

– расслоение изоляции;

– отслоение изоляции от металлической подложки

и другие появляющиеся видимые дефекты.

Для образцов теплоизоляционных материалов проводился визуальный контроль внешнего вида: наличие или отсутствие изменения цвета, формы, целостности.

Контрольные проверки проводились со следующей периодичностью: 1, 5, 10, 15, 20, 25 циклов.

После 5, 10, 15, 20, 25 проверки производилось изъятие образцов теплоизоляционных материалов и образцов клеевых соединений по 5 штук каждого вида для дальнейших испытаний. Образцы теплоизоляционных материалов подвергались испытаниям по определению прочности на сжатие при 10%-ной относительной линейной деформации по высоте. Результаты испытаний по определению прочности на сжатие после воздействия климатических факторов приведены в табл. 1. Изымаемые образцы клеевых соединений испытывались на отрыв в соответствии с ОСТ 5.9296 [6].

Таблица 1

Результаты по определению прочности на сжатие при 10%-ной относительной линейной деформации по высоте теплоизоляционных материалов Неопорм и ФС-7-2М после климатических испытаний

Прочность на сжатие при 10%-ной относительной линейной деформации по высоте, МПа	Неопорм	ФС-7-2М	Изолан-252М
Контрольные образцы	1,40	0,19	0,30
После 5 циклов	0,87	0,19	0,30
После 10 циклов	0,77	0,16	0,30
После 15 циклов	0,76	0,12	0,30
После 20 циклов	0,76	0,12	0,30
После 25 циклов	0,75	0,12	0,30

Результаты испытаний показали, что к концу 25 цикла изменение прочности на сжатие составило:

- для материала Неопорм – 46,4 %;
- для материала ФС-7-2М – 36,8 %;
- снижение прочности материала Изолан-252 М не произошло.

Изменение прочности клеевых соединений в процессе воздействия эксплуатационных факторов пронаблюдать не удалось, так как разрушение имело когезионный характер (по теплоизоляционному материалу).

Анализ результатов осмотра состояния систем тепловой изоляции показал удовлетворительное состояние макетов систем тепловой изоляции на основе разработанных и выбранных материалов после 25 циклов, соответствующих 25 годам эксплуатации, за исключением системы изоляции на макете с материалом Неопорм для провизионных кладовых, где произошло местное когезионное разрушение слоя изоляции.

Исследование показало, что материал Неопорм более эффективно может быть использован в системах изоляции с применением механического способа крепления. Кроме того, было отмечено, что после 10 цикла на поверхности лакокрасочного покрытия (ЛКМ) появились дефекты (мелкие трещины, коробление), которые нарушают целостность

гидрозащитного покрытия. В этом случае необходим контроль и своевременный ремонт ЛКМ.

Выводы и рекомендации

Разработанная программа и полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что программа может быть применена к различным видам теплоизоляционных материалов, в том числе минераловолокнистым теплоизоляционным материалам и судовым системам тепловой изоляции на их основе при условии обоснованного выбора критериев оценки свойств испытываемых материалов.

Литература

1. Теплозвукоизоляционные, конструкционно- и декоративно-отделочные материалы / Н.Г. Сударева, Л.А. Смылова, Ж.В. Матвиенко [и др.]. // Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы: Справочник. - СПб: НПО «Профессионал», 2012. С. 581–619.

2. Опыт применения негорючего теплоизоляционного материала на основе пеностекла марки Неопорм для тепловой изоляции судовых корпусных конструкций / Ж.В. Матвиенко, Л.А. Смылова, А.С. Скутина [и др.]. // Сборник трудов отраслевой научно-технической конференции Новые технологии в судостроении НТС-2023. СПб: АО «ЦТСС», 2023. С. 147–156.

3. РД 5Р.9767-92. Клеи для судостроения. Типовые технологические процессы приготовления и применения. – Введ. 01.01.93. 129 с. (Отраслевой стандарт).

4. ГОСТ 9.707-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на

климатическое старение. – Введ. 25.12.81 – М.: Издательство стандартов, 1990. 80 с. (Государственный стандарт Союза ССР).

5. ГОСТ 16350-80. Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. – Введ. 17.12.1980. – М., Издательство стандартов, 1981. 141 с. (Государственный стандарт Союза ССР).

6. ОСТ 5.9296-79 Материалы теплоизоляционные для судостроения. Методы испытаний. – Введ. 31.08.79. – Л.: Типография НПО «Ритм», 1980. 55 с. (Отраслевой стандарт).

УДК 579.69; 663.18; 541,678

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ
В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА И АРКТИКИ
ПРИ ИХ ПРОВОКАЦИОННОМ БИОЗАРАЖЕНИИ**

И.Г. Лукачевская¹, к.т.н.; А.Л. Салтыкова¹;
А.К. Кычкин², к.т.н.; Л.А. Ерофеевская³, к.б.н.

mirkin1611@gmail.com, ny94@list.ru, kychkinplasma@mail.ru, lora-07.65@mail.ru

¹ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН

¹*Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”*

²Институт физико-технических проблем Севера им В. П. Ларионова СО РАН

²*V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS - Division of Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”*

³Институт проблем нефти и газа СО РАН - подразделение Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

³*Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the RAS - Division of Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”*

Аннотация

В статье проведен сравнительный анализ изменения прочностных характеристик биозараженной базальтопластиковой арматуры после экспонирования на открытых площадках в течение 24 месяцев в условиях экстремально холодного и арктического климата. Анализ результатов исследования влияния экспонирования в экстремально-холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели базальтопластиковой арматуры диаметром 6 мм показывают, что при микробиологическом поражении прочность на растяжение снижается: для условий г. Якутска на 18 %, для условий п. Тикси на 16 %. Без микробиологического поражения прочность базальтопластиковой арматуры повышается на 8 %.

Ключевые слова:

базальтопластиковая арматура, биозаражение, прочностные характеристики, микроорганизмы

Abstract

The article presents a comparative analysis of changes in the strength characteristics of biocontaminated basalt-plastic reinforcement after exposure in open areas for 24 months in extremely cold and arctic climate. The analysis of the results of the study of the influence of exposure in extremely cold and arctic climate on the deformation and strength characteristics of basalt-plastic reinforcement with diameter of 6 mm show that under microbiological damage the tensile strength decreases: for the conditions of Yakutsk by 18 %, for the conditions of Tiksi by 16 %. Without microbiological damage the tensile strength of basalt-plastic reinforcement increases by 8 %.

Keywords:

basalt-plastic reinforcement, bio-disinfection, strength characteristics, microorganisms.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) относятся к новому классу материалов, значение которых в техногенной среде возрастает в силу ряда существенных преимуществ перед металлическими материалами и требуют повышенного внимания для их сохранения в условиях разрушающего действия окружающей среды. Высокая потребность в новых конструкционных ПКМ является причиной задержки получения надежных данных о старении полимерных композитов, накоплении микродефектов, пластификации, структурной релаксации, отвердевании и влияния микромицетов-биодеструкторов, поражающих неметаллические материалы в различных климатических условиях. При проектировании ответственных конструкций, предназначенных для эксплуатации в экстремальных климатических условиях необходимо не только учитывать воздействие основных климатических факторов, как температура, влажность, солнечная радиация и другие излучения, но также крайне важно изучить влияние вредных бактерий и патогенов, которые могут ускорить деградацию полимеров и снижать их физико-механические свойства. Из-за того, что в лабораторных условиях факторы могут контролироваться и стандартизироваться, в природных условиях наблюдается высокая изменчивость и непредсказуемость. Это позволяет получить более полное представление о том, как материалы будут вести себя в реальных эксплуатационных условиях [1, 2].

В условиях эксперимента авторами [3] было определено, что микроорганизмы достаточно быстро оказывают деструктивное действие на пластиковые материалы.

Исследования, направленные на поиск биодеструкторов для биотехнологического и экологического применения, в настоящее время отличаются спросом и актуальностью, однако они направлены преимущественно на поиск способов биodeградации полимерных

материалов в то время, как вопросам защиты полимерных композиционных материалов от биодegradации уделяется не так много внимания.

Известно, что базальтовые волокна имеют достаточно высокие характеристики по прочности, химической стойкости, обладают высокой стойкостью к воздействию кислот и особенно щелочей, термической стойкостью [4], инертностью к плесени и микроорганизмам, стойкость к истиранию и ударным нагрузкам [5]. По данным [6], базальтовое волокно имеет более высокий уровень адгезии с эпоксидными, фенольными и другими полимерными матрицами, чем стекловолокно. Основным конкурентным преимуществом является доступность и практическая неограниченность сырьевых запасов базальта, пригодных для одностадийного получения базальтового непрерывного волокна [7–10]. Однако, несмотря на свои потенциальные преимущества, прочностные характеристики БПА могут значительно изменяться под воздействием внешних факторов, включая низкие температуры и биозаражение.

Материалы и методы исследования

В целях проведения исследований были отобраны образцы случайной выборкой из промышленной партии базальтопластиковой арматуры (БПА), представляющие собой однонаправленные базальтопластиковые стержни периодического профиля диаметрами 6, 8, 10, полученные на технологической линии «Струна» (Бийский завод стеклопластиков, БЗС 1623.00.00ПС) на основе базальтового ровинга РБН 13-2400-4С, полученного ООО «ТБМ» (г. Якутск) из Васильевского месторождения Республики Саха (Якутия), согласно ТУ 2296-001-86166796-2013 «Арматура неметаллическая композитная из базальтопластика». Исходное связующее, основу которого составляет эпоксидиановая смола ЭД-22, отверждаемая изо-метилтетрагидрофталевым

ангидридом (изо МТГФА) в присутствии ускорителя 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (УП-606/2) изготавливали по рецептуре согласно РТП-КП-2296-001-86166796-2012.

Для стерилизации БПА применяли метод дезинфекции с использованием этанола, после чего образцы выдерживали при температуре +60 °С на протяжении 48 часов. Такой подход к стерилизации позволил значительно снизить риск микробного загрязнения и обеспечить достоверные результаты исследований без существенного изменения свойств арматуры.

Для биозаражения полимерных композиционных материалов (ПКМ) применяли штаммы бактерий рода *Bacillus* (*B. atropheus*, *Bacillus* sp. и *B. subtilis*), а также плесневые грибы рода *Aspergillus* (*A. niger* ПКМ-5 и ПКМ-7). Видовая принадлежность штаммов подтверждена методом генетической идентификации, проведенной в Биоресурсном центре Курчатовского института (Москва), с использованием секвенирования гена 16S рРНК, которая является стандартным подходом для определения таксономической принадлежности микроорганизмов.

Перед проведением опытов проводили дополнительное тестирование штаммов на чистоту и факторы патогенности, такие как гемолизины и лецитилгидролазная активность. Для биозаражения использовали микробные суспензии с концентрацией, соответствующей отраслевому стандарту мутности в 10 единиц мутности (ЕД), согласно ОСО Мутности. После этого производили высеv суспензий на ГРМ-агар, МПА, агары Сабуро и Чапека промышленного производства (Оболенск) для точного подсчета клеток и контроля чистоты культур [11].

Отбор проб через 24 месяца после биозаражения БПА на микробиологические исследования выполнен методом смыва. Смывы отобраны ватным тампоном, смонтированным в биологическую пробирку со стерильной дистиллированной водой в количестве 1 см³. Посев

смывного материала выполнен на чашки Петри с вышеперечисленными питательными средами сразу же после отбора проб, методом нанесения одной капли смывной жидкости и равномерным её распределением по поверхности агаров стерильным стеклянным шпателем, что позволило исключить за рост питательных сред колониями микроорганизмов, получить рост отдельных колоний и провести подсчет микробных колоний с пересчетом на 1 см^3 .

Результаты посевов на плотных питательных средах выражали в колониобразующих единицах (КОЕ) на 1 см^3 (мл).

Микробные культуры отбирали для опыта в стационарной фазе роста (для бактерий рода *Bacillus* через 72 часа; для плесневых грибов рода *Aspergillus* через 120 часов культивирования при комнатной температуре ($+22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)).

В качестве контроля служили образцы БПА из той же партии, не подвергшиеся провокационному биозаражению. Контрольные образцы содержали в типичных лабораторных и полевых условиях.

Испытания на растяжение и трехточечный изгиб проводились на универсальной испытательной машине Z600 Zwick/Roell согласно ГОСТ 32492-2015 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций» «Методы определения физико-механических характеристик», ГОСТ 25.604-82 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах».

Для определения открытой пористости образцов БПА применялась методика гидростатистического взвешивания согласно ГОСТ 9.304-87. При использовании данного метода, основным фактором, определяющим его точность, является степень насыщения открытых пор исследуемого образца керосином.

Пористость исходных образцов определялась случайной выборкой из стержней складского хранения в течение 5 лет. Измерения были проведены на образцах БПА с диаметрами 6, 8 и 20 мм. Для проведения измерений образцы были вырезаны из стержней БПА с длинами примерно ~30 мм. Данная длина образцов была выбрана исходя из размеров измерительной части электронных весов и анализа экспериментальных данных пористости. Образцы вырезались абразивным кругом при минимальных оборотах инструмента (УШМ) и при постоянном охлаждении водой. Взвешивание осуществляли на электронных весах с точностью 0,0001 г. с возможностью измерения массы с нижним крюком (подвесом).

Для определения пористости поверхностного слоя Π_n образцы после определения открытой пористости высушивались до исходных значений масс при температуре 60 °С. Далее торцы образцов обрабатывались эпоксидной смолой и повторно проводили измерения открытой пористости.

Исследование микроструктуры проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония) при низком ускоряющем напряжении в объеме образцов.

Экспериментальная часть

При проведении эксперимента выяснилось, что прочность на растяжение снижается: для условий г. Якутска на 18 %, для условий п. Тикси – на 16 %. Без микробиологического поражения прочность БПА повышается на 8 %. Полученный результат повышения вызван доотверждением эпоксидной матрицы. В табл. 1 представлены результаты изменения прочности на растяжение после экспонирования образцов в г. Якутске (экстремально-холодный климат) и п. Тикси (арктический климат),

и при провокационном биозаражении образцов после 2-летнего экспонирования.

Таблица 1

Влияние экспонирования в экстремально-холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели БПА диаметром 6 мм

Этапы и зоны экспонирования	Предел прочности при растяжении σ_b , МПа / Коэффициент сохраняемости, К
Исходное состояние	1120 / 1
24 мес., г. Якутск	1206 / 1,08
24 мес., биозараженные, г. Якутск	920 / 0,82
24 мес., биозараженные, п. Тикси	941 / 0,84

В табл. 2 приведены средние значения открытой пористости БПА, подвергнутых биозаражению и экспонированных в течение 24 месяцев в г. Якутске и в п. Тикси.

Таблица 2

Средние значения открытой пористости биозараженных БПА с разными диаметрами, экспонированные в г. Якутске и п. Тикси

Этапы и зоны экспонирования	Пористость П, %			
	Ø6 мм		Ø10 мм	
	Открытый торец, P_o	Закрытый торец, P_n	Открытый торец, P_o	Закрытый торец, P_n
Исходные значения	0,26	0,14	–	–
24 мес., биозараженные, г. Якутск	0,57	0,37	0,36	0,14
24 мес., биозараженные, п. Тикси	0,35	0,18	0,32	0,09

Как видно, наибольшее увеличение открытой пористости показали биозараженные образцы БПА, экспонированные в г. Якутске. При этом, пористость поверхностного слоя для диаметра 6 мм составляет 65 % от общей пористости, для диаметра 10 мм – 39 % в условиях г. Якутска. При экспонировании в арктических условиях в п.Тикси, для диаметра 6 мм – 51 %, для диаметра 10 мм – 28 %.

При сравнении с исходной (незараженной) БПА открытая пористость биозараженных образцов, экспонированных в условиях г. Якутска,

повысилась в 2,19 раза, в п. Тикси – в 1,34 раза, при этом наличие микропор, образованных при экспонировании в течение 24 месяцев внутри образца, в условиях г. Якутска повысилось на 67 %, а в п. Тикси – на 42 %.

В табл. 3 представлены изменения пористости в зависимости от этапов и зон экспонирования при сравнении до и после микробиологического поражения.

Таблица 3

Сравнительный анализ изменения пористости до и после микробиологического поражения в условиях экстремально-холодного климата и арктической зоны БПА диаметром 6 мм

Этапы и зоны экспонирования	Пористость P , %		
	Общая, P_o	Поверхностная, P_n	Внутренняя, $P_{вн}$
Исходные значения	0,26	0,14	0,12
Якутск 24 мес.	увеличение на 38,46 %	увеличение на 42,86 %	увеличение на 33,33 %
Якутск 24 мес. биозараженные	увеличение на 119,23 %	увеличение на 164,29 %	увеличение на 66,67 %
Тикси 24 мес. биозараженные	увеличение на 34,62 %	увеличение на 28,57 %	увеличение на 41,67 %

На рис. 1 представлен фрагмент продольного разреза базальтопластикой арматуры после экспонирования. Как видно из изображений, отчётливо наблюдается образование пор на микроуровне между базальтовыми непрерывными волокнами. Следует предположить, что при более длительных климатических воздействиях поры на микроуровне будут существенно возрастать и коагулировать, формируя пористость базальтопластикового материала на макроуровне.

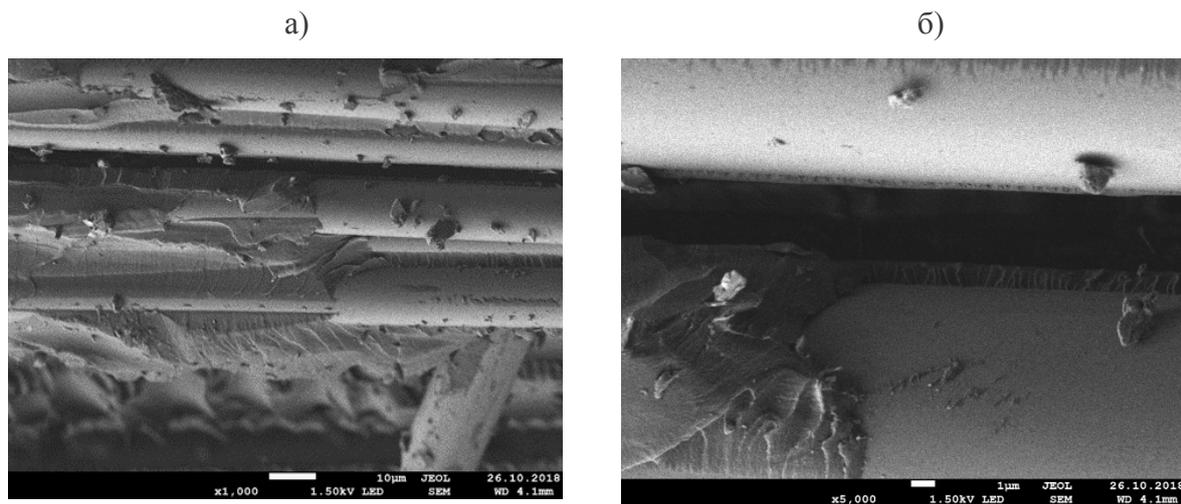


Рис. 1. Продольный разрез БПА после экспонирования в г. Якутске; увеличения: а) $\times 1000$, б) $\times 5000$

Исследование состава микрофлоры, выделенной из образцов БПА, отобранных на полигонах в Якутске и Тикси после 24 месяцев экспозиции, выявило незначительные различия в микробном пейзаже. В проведённом анализе были отмечены схожие таксономические группы микроорганизмов, однако их относительные пропорции варьировались в зависимости от местоположения полигона.

В опытных образцах, экспонируемых в Северных условиях (Якутск), выявлено преобладание бактерий преимущественно из группы *Firmicutes*, род *Bacillus* (76 %), в то время как плесневые грибы *Aspergillus* составили лишь 11 %, а аборигенная микрофлора – 13 %, с доминированием протеобактерий, актинобактерий и микромицетов, с доминированием *Penicillium*, *Rhizopus*, *Chetomium*. В образцах, экспонируемых в Арктических условиях (Тикси), ведущее место занимали также бактерии рода *Bacillus*, преимущественно *B. atropheus* (69 %); плесневые грибы составили 15 %, а аборигенная микрофлора – 14 %. Следует отметить, что группе аборигенной микрофлоры в Тикси бактерии рода *Bacillus* не были выделены, что может служить подтверждением выживаемости данного рода бактерий после провокационного биозаражения и экспонирования

опытных образцов арматуры в экстремально холодном климате. Группу аборигенных микроорганизмов представили актинобактерии рода *Miscobacterium* и фирмикуты из рода *Clostridium*.

За 24 месяца экспозиции в условиях Арктики численность микроорганизмов резко снизилась, особенно в отношении плесневых грибов. Степень биозаражения опытных образцов арматуры, от изначально заданной концентрации составила 6,4 % для бактерий рода *Bacillus* и 0,01 % для плесневых грибов рода *Aspergillus*. В то время как в Якутске данные показатели составили 10,6 % и 1,6 % соответственно.

Данные микроорганизмы могут рассеиваться в окружающей среде, загрязняя воздух и оседая на материалах, что приводит к их контаминации и биозагрязнению. Как показали результаты микробиологического исследования экосистем полигонов в Тикси и Якутске, почвы здесь богаты разнообразными микроорганизмами. В частности, обнаружено, что в почвах обеих локаций преобладают бактерии, способные к быстрому развитию в условиях биоразнообразия, характерного для арктических экосистем, включая в процентном отношении ко всему разнообразию бактериального комплекса, характерного для почвенной экосистемы Тикси: *Proteobacteria* (46%), *Actinobacteria* (24 %), *Acidobacteria* (22%), *Firmicutes* (8 %) и для почвенной экосистемы полигона в Якутске: *Proteobacteria* (30 %), *Actinobacteria* (17%), *Firmicutes* (9 %), *Acidobacteria* (6 %), *Bacteroidetes* (5 %), *Cloroflexi* (5 %), *Gemmatimonadetes* (2 %), *Verrucomicrobia* (2 %), *Archaea* (0,1 %), прочие 23,9 %, Это подчеркивает сложные взаимодействия между почвенной фауной и материалами, находящимися на поверхности.

Также результаты микробиологических анализов показали, что разнообразие микроорганизмов может варьироваться в зависимости от климатических и экологических условий, что, в свою очередь, влияет на степень биопоражения материалов. Более того, различия в

микробиологическом составе почвы между двумя локациями указывают на необходимость учета местных условий при разработке методов защиты от биозаражения. Несмотря на то, что степень биопоражения оказалась ниже ожидаемой, наличие жизнеспособных микроорганизмов на образцах арматуры в суровых климатических условиях свидетельствует о способности исследуемых бактерий и грибов выживать в экстремальных условиях. Это подчеркивает их адаптацию и устойчивость, что является важным аспектом для оценки долговечности и надежности материалов. Об этом также свидетельствуют микрофотографии, полученные методом поляризационной микроскопии, на которых зафиксированы грибной мицелий, бактериальные споры и вспучивание связующего, вероятно, вызванное продуктами метаболизма микроорганизмов (рис. 2).

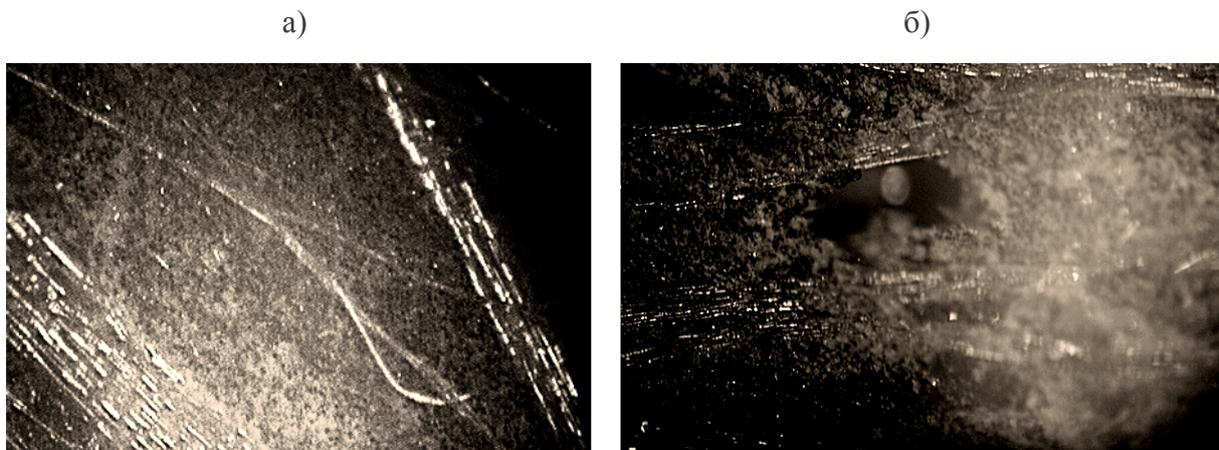


Рис. 2. Микрофотографии, полученные методом поляризационной микроскопии: а) мицелий грибов *Aspergillus niger* в опытном образце через 12 мес. после биозаражения; б) вспучивание связующего и проникновение в микропоры спор бактерий, увеличение $\times 1000$

Выводы и рекомендации

Результаты исследования влияния экспонирования в экстремально-холодном климате базальтопластиковой арматуры показывают, что при провокационном микробиологическом поражении деформационно-

прочностные показатели снижаются: прочность на растяжение снижается для условий г. Якутска на 18 %, для условий п. Тикси на 16 %. Снижение прочностных характеристик в условиях г. Якутска обусловлено повышением внутренней пористости в 2 раза относительно незараженных образцов. Изменения обусловлены, видимо, деградационным действием микроорганизмов на полимерную матрицу. В оценке остаточного загрязнения арматуры микроорганизмами после провокационного биозаражения, особое внимание уделялось степени выживаемости внесенных бактерий и грибов, а также различиям в микробной флоре, что показало, степень биозаражения опытных образцов арматуры, от изначально заданной концентрации составила 6,4 % для бактерий рода *Bacillus* и 0,01 % для плесневых грибов рода *Aspergillus*, в условиях п. Тикси, в то время как в г. Якутске данные показатели составили 10,6 % и 1,6 % соответственно.

Таким образом, взаимодействие климатического старения, абиотических и микробиологических факторов с ПКМ при экспонировании в условиях открытых экосистем, подчеркивает необходимость комплексного подхода к оценке их устойчивости и долговечности. Знание данных процессов поможет не только в материаловедении, промышленности, но и в экологии, способствуя снижению негативного воздействия на природные и антропогенные системы.

Для обеспечения надежности и долговечности ПКМ в условиях экстремально-холодного климата, рекомендуется внедрение комплексных исследований, направленных на выявление механизмов взаимодействия между материалом, микробиологическими агентами и климатическими факторами. Необходимость создания специализированных лабораторий для симуляции и анализа данных процессов будет способствовать более глубокому пониманию устойчивости ПКМ.

Важным аспектом является разработка новых защитных составов, которые могут предотвратить негативное воздействие микроорганизмов на полимерную матрицу арматуры. Использование биоцидных добавок и биоразлагаемых полимеров может значительно увеличить срок службы БПА в агрессивной среде. Кроме того, следует акцентировать внимание на разработке стандартов и регламентов, касающихся применения БПА в строительстве в северных и арктических регионах, что обеспечит не только безопасность объектов, но и повысит доверие к новым материалам со стороны строительных компаний и инвесторов. Одновременно, результаты исследований могут стать основой для формирования образовательных программ, которые помогут специалистам в области материаловедения и экологии лучше понимать сущность процессов биологического разрушения и разрабатывать эффективные методы защиты.

Исследования выполнены при финансировании Государственного задания FWRS-2024-0095 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Литература

1. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон [Microbiological resistance tests in natural conditions of various climatic zones] Труды ВИАМ. 2016, 4(40). С. 11.

2. Бушева А.В., Хажиева Г.Р., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В. Выделение предполагаемых биодеструкторов полимерных материалов из почвенных сред [Isolation of suspected biodegradators of polymer materials from soil media]. Успехи в химии и химической технологии. 2022, 36, 12(261). С. 158–160.

3. Хажиева Г.Р., Бушева А.В., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В. Исследование деструктивного воздействия микроорганизмов, выделенных из водной микрофлоры реки Братовка, на полимерные материалы [Investigation of the destructive effect of microorganisms isolated from the aquatic microflora of the Bratovka River on polymer materials]. Успехи в химии и химической технологии. 2022, 36, 12(261). С. 161–163.

4. Dhand V., Mittal G. et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. Composites Part B: Engineering. 2015, 73, 166–180. 324.

5. Fiore V., Scalici T. et al. A review on basalt fibre and its composites. Composites Part B:Engineering . 2015, 74, 74–94.

6. Parnas R., Shaw M., Liu Q. Basalt fiber reinforced polymer composites. Technical Report NETCR63; Institute of Materials Science, University of Connecticut, 2007. P. 133.

7. Громков Б.К., Трофимов А.Н., Орешко С.М., Пономарев В.Б. Базальтовые инновации России [Basalt innovations in Russia]. Научно-технический отраслевой журнал «Базальтовые технологии». 2019–2021. No 8. Январь–декабрь. С. 60–67.

8. Гаврильева А.А., Винокуров Г.Г., Кычкин А.К., Орешко С.М. Технологические характеристики формования базальтовых непрерывных волокон при фильерном способе их получения [Technical characteristics of the formation of basalt continuous fibers by the spinneret method of their production]. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 4–2. С. 448–450.

9. Пономарев В.Б., Громков Б.К., Орешко С.М., Чебряков С.Г. Технология производства базальтового непрерывного волокна [Basalt Continuous Fiber Production Technology]. Базальтовые технологии. 2013. С. 47–50.

10. Vasil'eva A.A., Kychkin A.K., Anan'eva E.S., Lebedev M.P. Investigation into the properties of basalt of the vasil'evskoe deposit in Yakutia

as the raw material for obtaining continuous fibers. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. Т. 48. No 5. С. 667–670.

11. Фадейкина О.В., Касина И.В., Алексеева С.А., Ковтун В.П., Бурдина Е.Н., Ермолаева Т.Н., Саяпина Л.В., Климов В.И., Давыдов Д.С., Немировская Т.И., Мовсесянц А.А., Волкова Р.А., Борисевич И.В., Бондарев В.П. Применение отраслевого стандартного образца мутности бактериальных взвесей для определения общей концентрации микробных клеток в суспензиях сибиреязвенного, чумного и бруцеллезного микробов [Application of an industry standard sample of turbidity of bacterial suspensions to determine the total concentration of microbial cells in suspensions of anthrax, plague and brucellosis microbes]; Успехи современного естествознания. 2015, С. 1–8. 287–1290.

УДК 620.193.21:691.771

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ДЕКОРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.М. Коган¹, В.О. Старцев¹, д.т.н.

INFLUENCE OF CLIMATIC TESTS ON DECORATIVE PROPERTIES OF PAINT COATINGS

A.M. Kogan¹, V.O. Startsev¹

alekseikogan@yandex.ru

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

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

Аннотация

В работе приведены результаты натурных климатических испытаний лакокрасочных покрытий в трех климатических зонах земного шара в течение двух лет. Проанализировано изменение цветовых характеристик и адгезии покрытий под воздействием длительной экспозиции на открытом воздухе. Полученные данные позволили разработать математическую модель, которая с высокой точностью прогнозирует изменение цвета образцов в зависимости от времени и региона.

Ключевые слова:

климатические испытания, лакокрасочные покрытия, фторполиуретановая эмаль, эпоксидная эмаль, старение покрытий

Abstract

The paper presents the results of natural climatic tests of paint and varnish coatings in three climatic zones of the globe over two years. The change in color characteristics and adhesion of coatings under the influence of long-term exposure in the open air is analyzed. The obtained data made it possible to develop a mathematical model that predicts with high accuracy the change in color of samples depending on time and region.

Keywords:

climatic tests, paint coatings, fluoro-polyurethane enamel, epoxy enamel, cover aging

Введение

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) играют ключевую роль в обеспечении долговечности и функциональности металлических конструкций во всех сферах промышленности [1–2]. Защищая от коррозии, ЛКП существенно увеличивают срок службы изделий. Однако, воздействие различных климатических факторов может негативно влиять на характеристики ЛКП, особенно на их декоративные свойства.

Солнечная радиация, ультрафиолет, перепады температур, влажность и осадки – все эти факторы могут приводить к изменению структуры ЛКП: выцветанию, растрескиванию, снижению адгезии к поверхности, потере блеска и изменению текстуры [3].

Особое внимание к долговечности ЛКП необходимо уделять при производстве современной авиационной техники [4], которая рассчитана на эксплуатацию в течение 25 лет и более. Высокая стоимость изделий [5]

обуславливает необходимость использования надежных материалов, способных противостоять различным климатическим условиям.

В отличие от большинства технических изделий, авиационная техника должна соответствовать требованиям всеклиматического исполнения, что требует проведения испытаний материалов на устойчивость к широкому спектру климатических воздействий. На территории РФ возможно проведение испытаний в умеренном и субтропическом влажном климате, однако, оценка стойкости материалов к субтропическому сухому климату затруднена отсутствием подходящих природных условий.

В связи с этим, разработка и применение эрозионностойких покрытий является актуальной задачей, особенно для обеспечения долговечности изделий в условиях интенсивного эрозионного износа [6, 7], характерного для аридных регионов.

Для оценки качества новых материалов, применяемых в авиастроении, необходимо проводить эрозионные испытания, включая лабораторные, которые позволяют моделировать и прогнозировать ресурс работы изделий [8, 9].

В рамках российско-иранского гранта РФФИ были проведены исследования влияния трех климатических зон на цветовые характеристики ЛКП, с акцентом на изучение эрозионного разрушения, вызванного пыльными бурями, которые являются характерным явлением для аридных регионов и оказывают сильное абразивное воздействие на поверхность образцов.

Материалы и методы исследования

Эпоксидные смолы и покрытия на основе фторполиуретана широко используются в авиационной промышленности. Первые покрытия обладают рядом преимуществ: высокой прочностью, износостойкостью,

эластичностью, хорошей адгезией к различным материалам и стойкостью к агрессивным средам. Однако, их главный недостаток – недостаточная атмосферостойкость [10]. Под воздействием солнечной радиации и высоких температур, эпоксидные покрытия подвергаются термоокислительной деструкции, что приводит к ухудшению их внешнего вида и снижению защитных свойств [11, 12].

В отличие от эпоксидных покрытий, покрытия на основе фторполиуретана обладают высокой атмосферостойкостью (до 20 лет), стойкостью к маслам, топливам и агрессивным жидкостям.

Для исследования влияния климата на свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП) было проведено масштабное исследование. Изготовлено 252 образца из алюминиевого сплава, разделенных на группы по климатическим зонам (сухой субтропический, умеренный, умеренно-теплый). Каждый образец был покрыт одной из двух типов эмали: фторполиуретановой ВЭ-69 и эпоксидной ЭП-140, с добавлением одного из двух пигментов красного и серого цвета. Группы образцов после покраски представлены в табл. 1. В течение 24 месяцев проводился мониторинг образцов, включающий измерение цвета, адгезии и визуальную оценку изменения цвета. Результаты данного исследования позволят определить наиболее эффективные виды покрытий для различных климатических условий и продлить срок службы авиационной техники.

Таблица 1

Группы образцов после покраски

Тип эмали	Цвет пигмента	Маркировка образцов / Климат		
		Сухой субтропический, г. Йезд, Иран	Умеренный, г. Москва, РФ	Умеренно-теплый, г. Геленджик, РФ
ВЭ-69	Красный	6 ÷ 26	48 ÷ 68	72 ÷ 92
ВЭ-69	Серый	181 ÷ 201	223 ÷ 243	244 ÷ 264
ЭП-140	Красный	356 ÷ 376	398 ÷ 418	419 ÷ 439
ЭП-140	Серый	531 ÷ 551	573 ÷ 593	594 ÷ 614

Цветовые характеристики покрытий оценивали в соответствии с ГОСТ 52490-2005. С помощью устройства режущего инструмента и липкой ленты определяли адгезию лакокрасочных покрытий к окрашиваемой поверхности по ГОСТ 31149-2014. При равномерном давлении на режущий инструмент, используя подходящий шаблон, наносили на покрытие 5 надрезов при равномерной скорости прорезания в направлении от оператора длиной не менее 20 мм.

Еженедельное измерение параметров цвета в течение 24 месяцев

Внешний вид стендов с образцами в различных климатических зонах представлен на рис. 1.

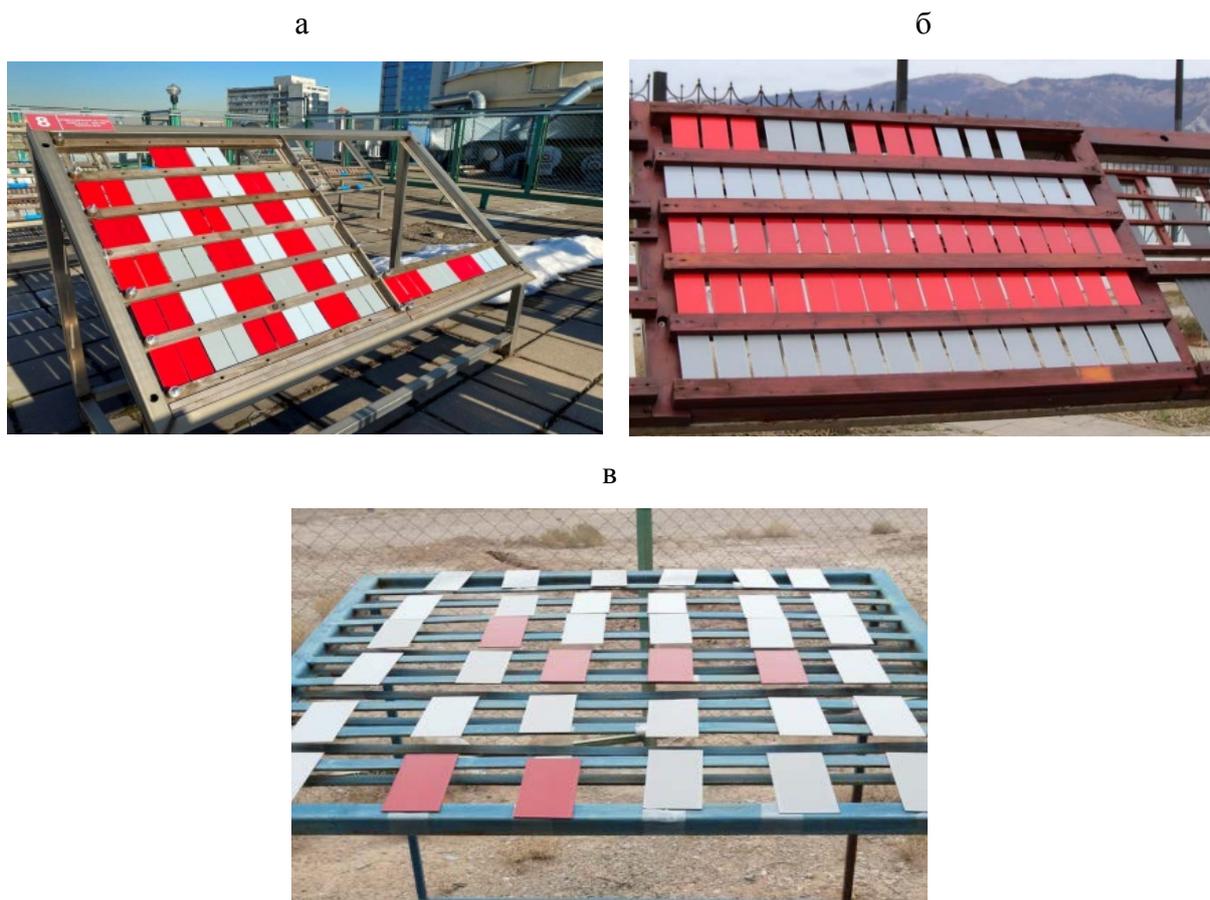


Рис. 1. Внешний вид стендов с образцами

а – Москва, РФ; б – Геленджик, РФ; в – Йезд, республика Иран

Графики изменения цвета лицевой поверхности образцов в умеренном, умеренно-теплом и сухом субтропическом климате в течение 24 месяцев имеют вид, представленный на рис. 2–4.

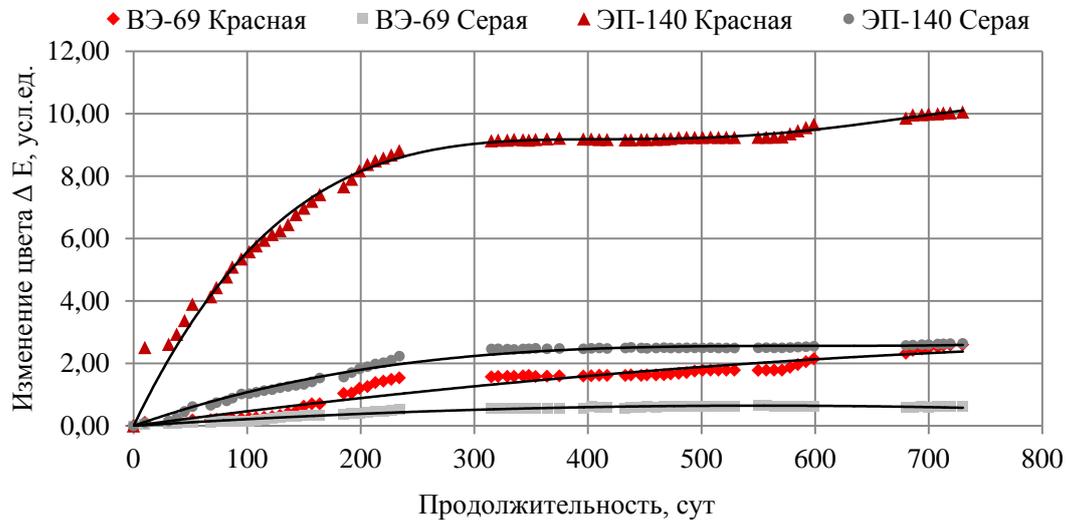


Рис. 2. Изменение цвета лицевой поверхности образцов при натурном экспонировании в умеренном климате Москвы в течение 24 месяцев

Наибольшее цветовое различие в умеренном и умеренно-теплом климате наблюдается у образца с покрытием марки ЭП-140 красного цвета и составляет 10,05 и 11,48 усл. ед. соответственно. Далее по убыванию цветового различия следует образец с покрытием марки ЭП-140 серого цвета, ВЭ-69 красного цвета и ВЭ-69 серого цвета.

Изменение цвета покрытий в Москве менее выражено, чем в Геленджике, из-за различий в климате и уровне солнечного излучения. Зимой снег в Москве защищает поверхности от прямого солнечного излучения, отражая большую часть УФ-лучей. В Геленджике, расположенном ближе к экватору, солнечное излучение более интенсивное и продолжительное, а дни длиннее, что увеличивает время воздействия солнечных лучей.

Изменение цвета на ярких образцах более заметно по сравнению с серыми, что может быть связано с несколькими факторами:

1. Восприятие изменения цвета: человеческий глаз более чувствителен к изменениям в ярких и насыщенных цветах. Поэтому даже небольшие изменения в ярких цветах могут казаться более заметными, чем аналогичные изменения в более серых цветах.

2. Светопоглощение и отражение: яркие цвета поглощают больше света и могут нагреваться сильнее, что ускоряет процессы деградации пигментов. Серые и темные цвета отражают больше света, что может замедлять их выцветание.

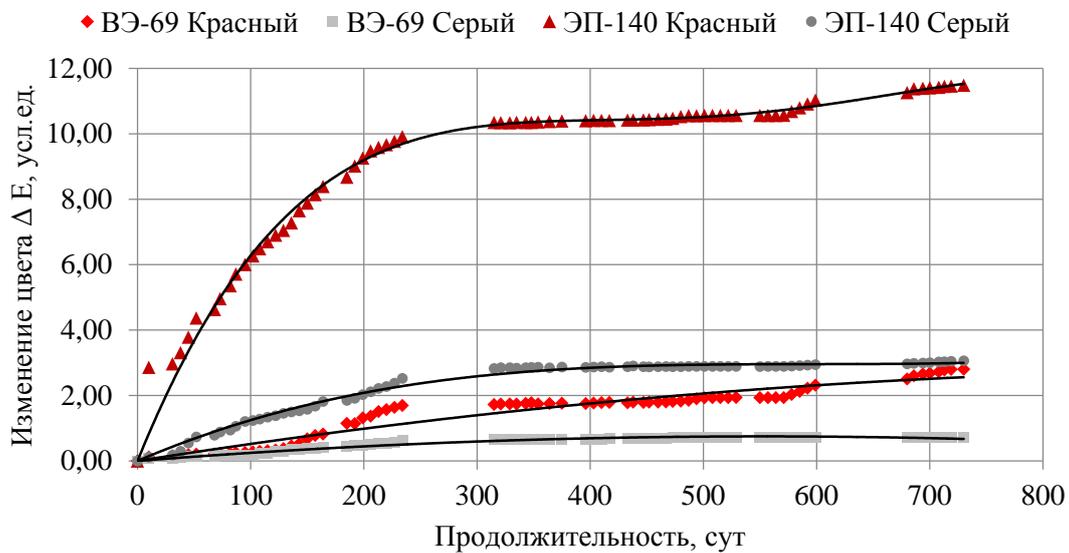


Рис. 3. Изменение цвета лицевой поверхности образцов при натурном экспонировании в умеренно-теплом климате Геленджика в течение 24 месяцев

Большая часть территории Ирана находится в засушливом и ультразасушливом климате. Исследуемая сухая зона без влажных месяцев считается идеальным примером засушливого субтропического климата. Стенды были установлены с наклоном около 17 градусов к югу от Аравии из-за географического положения Йездского университета для поглощения наибольшего солнечного излучения.

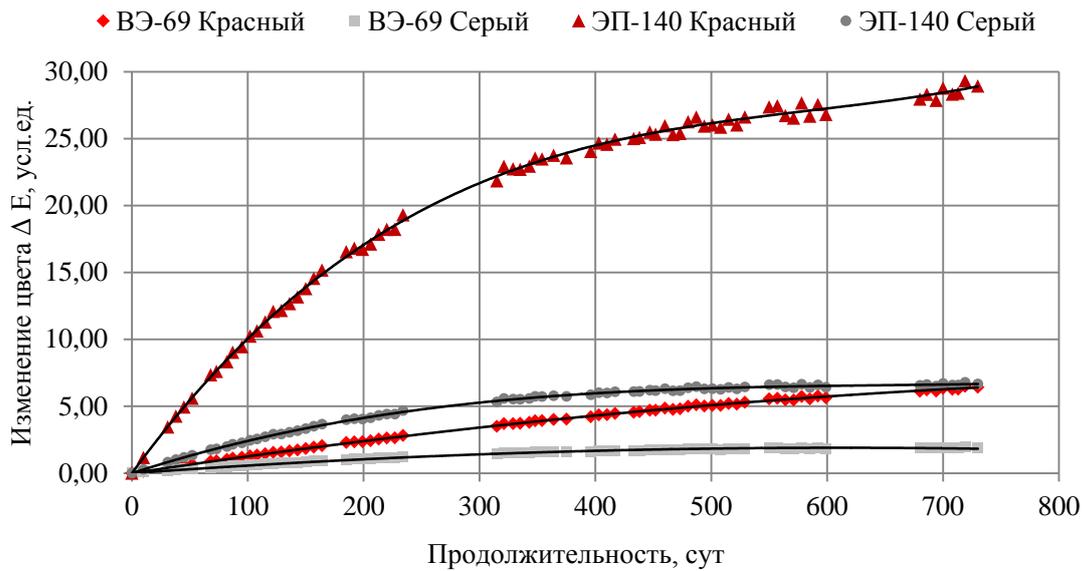


Рис. 4. Изменение цвета лицевой поверхности образцов при натурном экспонировании в сухом субтропическом климате Йезда в течение 24 месяцев

Эрозией поверхности из-за абразивного действия песка, высокий уровень солнечной радиации, частые песчаные бури и редкие осадки вызывают более выраженное изменение цвета покрытий в Йезде, которое на 150 – 200% больше, чем в Геленджике и Москве.

Измерение параметров цвета и адгезии каждые 3 месяца

Усредненные результаты измерения параметров цвета образцов в течение 24 месяцев с периодичностью съема 3 месяца представлены в табл. 2–4.

Таблица 2

Усредненные результаты измерения параметров цвета образцов в умеренном климате Москвы

Покрытие	№*	Период, мес								
		0	3	6	9	12	15	18	21	24
ВЭ-69 Красный	1	0	0,25	0,64	1,18	1,39	1,62	1,88	2,32	2,6
	2	0	0,29	0,92	1,07	1,31	1,39	1,81	2,11	2,8
ВЭ-69 Серый	3	0	0,09	0,34	0,53	0,62	0,66	0,70	0,73	0,8
	4	0	0,11	0,30	0,45	0,54	0,70	0,72	0,68	0,8
ЭП-140 Красный	5	0	4,80	6,42	7,83	7,96	8,68	9,95	10,08	10,4
	6	0	4,77	6,79	7,97	8,75	8,60	8,96	9,71	10,1

Продолжение таблицы 2

Покрытие	№*	Период, мес								
		0	3	6	9	12	15	18	21	24
ЭП-140 Серый	7	0	0,79	1,46	2,11	1,98	2,16	2,68	2,86	3,0
	8	0	1,01	1,83	2,25	2,25	2,29	2,81	2,70	2,9

* Изменение цвета для образца № 1 рассчитывалось как среднее между образцами № 48, 53, 55, 57, 59, 61, 63, 65, 67; для образца № 2 – 49, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68 и т.д.

Таблица 3

**Усредненные результаты измерения параметров цвета образцов
в умеренно-теплом климате г. Геленджика**

Покрытие	№*	Период, мес								
		0	3	6	9	12	15	18	21	24
ВЭ-69 Красный	1	0	0,38	0,95	1,29	1,79	1,64	1,88	2,43	2,7
	2	0	0,39	1,04	1,29	1,74	1,60	2,14	2,47	3,1
ВЭ-69 Серый	3	0	0,18	0,45	0,64	0,69	0,73	0,70	0,72	0,8
	4	0	0,20	0,42	0,65	0,63	0,75	0,72	0,70	0,8
ЭП-140 Красный	5	0	6,51	8,05	9,47	9,57	10,32	11,63	11,98	11,9
	6	0	6,50	8,53	9,64	10,60	10,36	10,82	11,64	11,8
ЭП-140 Серый	7	0	1,23	1,47	2,39	2,61	3,05	2,88	3,10	3,2
	8	0	1,26	1,85	2,44	2,98	2,65	3,01	3,00	3,1

* Изменение цвета для образца № 1 рассчитывалось как среднее между образцами № 72, 77, 79, 81, 83, 85, 87, 89, 91; для образца № 2 – 73, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92 и т.д.

Таблица 4

**Усредненные результаты измерения параметров цвета образцов в условиях
сухого субтропического климата Йезда**

Покрытие	№*	Период, мес								
		0	3	6	9	12	15	18	21	24
ВЭ-69 Красный	1	0	0,73	4,23	8,04	10,05	12,37	13,66	20,07	24,3
	2	0	0,88	4,27	8,07	10,01	11,52	13,55	20,92	25,5
ВЭ-69 Серый	3	0	0,45	1,36	3,31	3,45	4,02	4,57	4,97	5,1
	4	0	0,47	1,33	2,52	3,29	4,34	4,60	4,93	5,0
ЭП-140 Красный	5	0	5,01	8,84	9,96	11,50	13,62	15,02	19,79	20,2
	6	0	6,07	9,10	10,34	12,67	13,53	14,12	19,77	20,3
ЭП-140 Серый	7	0	2,32	2,84	4,80	5,05	5,68	5,80	5,89	6,3
	8	0	1,92	2,30	5,12	5,45	5,55	5,75	6,07	6,0

* Изменение цвета для образца № 1 рассчитывалось как среднее между образцами № 6, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25; для образца № 2 – 7, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 и т.д.

Наибольшее цветовое различие при экспозиции в условиях умеренного климата Москвы наблюдается у образца с покрытием марки

ЭП-140, далее по убыванию цветового различия следует образец с покрытием марки ЭП-140 серого цвета, ВЭ-69 красного цвета и ВЭ-69 серого цвета.

Наибольшее цветовое различие у образцов, экспонировавшихся в умеренно-теплом климате Геленджика составляет 11,85 усл. ед. для эмали с покрытием марки ЭП-140.

Наибольшее цветовое различие при экспозиции в условиях сухого субтропического климата Йезда наблюдается у образца с покрытием марки ВЭ-69 и составляет 25,5 усл. ед.

Песчаные бури являются частым явлением в аридных и полупустынных регионах, таких как Иран, где также преобладает интенсивное солнечное излучение. Изменение цвета в сухом субтропическом климате является более выраженным по следующим причинам:

1. Эрозия поверхности: песчаные бури несут с собой мелкие частицы песка, которые при высокой скорости действуют как абразив, приводя к потере глянца и изменению цвета поверхности.

2. Интенсивность солнечного излучения: измеренные значения солнечной радиации в Йезде более чем в два раза превышают аналогичные значения для Геленджика и Москвы, что приводит к разрушению химических связей в краске и значительному изменению цвета.

3. Частота песчаных бурь: регулярное воздействие песчаных бурь ускоряет процесс эрозии и выцветания, делая изменения более заметными и скоротечными.

4. Отсутствие осадков: в Иране осадки выпадают редко, что означает, что песок и пыль остаются на поверхности дольше, усиливая эрозию и изменение цвета.

Данные факторы в совокупности приводят к тому, что изменение цвета покрытий в Иране на 150–200 % больше, чем в более умеренных климатических условиях Геленджика и Москвы.

Адгезия лакокрасочных покрытий сохранилась на высоком уровне в течение всего периода экспонирования и соответствует 0 баллов по ГОСТ 31149-2014 (отслоений нет). Эпоксидные смолы, используемые в ЭП-140, обладают отличной адгезией к различным поверхностям благодаря своей способности проникать в микропоры и создавать химические связи. Фторполиуретановая эмаль марки ВЭ-69 содержит фторированные полимеры, которые придают ей высокую устойчивость к ультрафиолетовому излучению и химическим веществам, что также способствует сохранению адгезии.

Математическая модель

В ходе исследования была разработана математическая модель (1), которая точно описывает изменение цвета образцов при экспонировании в различных климатических зонах. Модель основана на том, что скорость изменения цвета уменьшается со временем и приближается к максимальному предельному значению. Коэффициент детерминации, полученный после обработки данных, составил от 0,95 до 0,98 для всех трех регионов, доказывая, что модель адекватно описывает процессы изменения цвета и может использоваться для прогнозирования долгосрочных эффектов воздействия окружающей среды на декоративные свойства покрытия.

$$\Delta E = E_{max} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}) \quad (1)$$

где E – изменение цвета, t – время экспозиции, E_{max} – максимально возможное изменение цвета, α – параметр, характеризующий срок достижения $0,632\Delta E_{max}$, сут.

Заключение

Натурные испытания показали, что климатические особенности каждой из исследованных зон оказывают влияние на скорость и характер изменения цветовых характеристик ЛКП. Адгезия лакокрасочных покрытий сохранялась на высоком уровне в течение всего периода экспонирования. Это свидетельствует о высокой устойчивости покрытий в данных климатических условиях и их способности сохранять прочное сцепление с поверхностью.

Разработана математическая модель, которая с высокой степенью точности (коэффициент детерминации $R^2 > 0,95$) прогнозирует изменение параметров цвета образцов в зависимости от времени экспонирования в конкретном регионе. В сухом субтропическом климате Ирана наблюдалось наибольшее изменение цвета, что может быть обусловлено частыми песчаными бурями и высоким уровнем ультрафиолетового излучения, превышающего аналогичные значения для Москвы и Геленджика более чем в три раза.

Результаты натурных испытаний важны для разработки новых составов лакокрасочных материалов, способных выдерживать различные экстремальные условия эксплуатации. Особенно это касается регионов с высокой солнечной активностью и абразивным воздействием песка, где требуется повышенная устойчивость к выцветанию и механическим повреждениям.

Таким образом, результаты данного исследования могут быть использованы для оптимизации составов лакокрасочных покрытий, учитывая специфику различных климатических зон.

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

Литература

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
2. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1982. 320 с.
3. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П. Лакокрасочные покрытия для защиты металлических и полимерных композиционных материалов от старения, коррозии и биоповреждения // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 393–404. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404.
4. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Каблов Е. Н., Старцев В. О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) / Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58>.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
7. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
8. Боркова А.Н. Эрозионная стойкость авиационных материалов при соударении с твердыми (пылевыми) частицами: автореф. дис. канд. техн. Наук. М. 2006. 27 с.

9. Семенова Л.В., Новикова Т.А., Нефедов Н.И. Климатическая стойкость и старение лакокрасочного покрытия // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S3. С. 31–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S3-31-34.

10. Железняк В. Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5. С. 62–67. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-Q-5-62-67>

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

12. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. С. 120–134.

УДК 620.193.41

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
ИМИТАТОРОВ «БЕЛЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ»**

Е.Д. Парашутин¹, В.В. Кузнецов¹, д.х.н., К.Э. Герман¹, д.х.н.

**INVESTIGATION OF THE CORROSION PROPERTIES
OF "WHITE INCLUSIONS" SIMULATORS**

E.D. Parashutin¹, V.V. Kuznetsov¹, K.E. German¹.

parashutinegor@gmail.com;

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4.*

¹*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow,
Russian Federation.*

Аннотация

С помощью построения и анализа поляризационных диаграмм коррозии изучено коррозионное поведение имитаторов «белых включений» отработавшего ядерного топлива в растворах серной и азотной кислот.

Ключевые слова:

отработавшее ядерное топливо, поляризационные диаграммы, анодное растворение, пассивация

Abstract

Corrosion properties of simulators of «white inclusions» of spent nuclear fuel in solutions of sulfuric and nitric acids has been studied by using polarization corrosion diagrams.

Keywords:

spent nuclear fuel, polarization diagrams, anodic dissolution, passivation

При переработке отработавшего ядерного топлива на стадии растворения топливной композиции в азотной кислоте образуются нерастворимые осадки, состоящие в значительной степени из «белых включений» (так же по отношению к данному материалу в литературе используются такие термины как ϵ -фаза или «сплав 5 металлов») – сплава, состоящего из молибдена, технеция, родия, рутения и палладия и отличающегося исключительной коррозионной устойчивостью – в связи с чем большая часть технеция не извлекается в раствор.

В литературе есть довольно много сведений о химическом, фазовом составе и структуре белых включений. Однако для того, чтобы оценить скорость растворения «белых включений» под действием окислителей, а также корректно выбрать окислитель, необходимы сведения об их коррозионно-электрохимическом поведении в анодной области потенциалов. Такие сведения в литературе приведены в крайне ограниченном объеме.

Химический состав белых включений в отработавшем топливе на основе диоксида урана приведён в табл. 1 [1].

Таблица 1

Состав белых включений в топливе для легководных реакторов

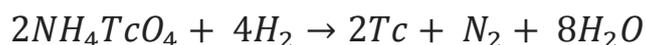
Элемент	Mo	Pd	Ru	Tc	Rh
Массовая доля, %	21	7	52	6	14

До сих пор в литературе нет данных о причинах невероятной коррозионной устойчивости белых включений, что само по себе представляет интерес как с фундаментальной, так и практической точек зрения.

Материалы и методы

Для проведения экспериментов необходимы рабочие электроды в виде сплава, имитирующего состав белых включений. С этой целью сначала были получены индивидуальные металлы, которые затем были сплавлены в электродуговой печи.

Металлический технеций был получен путем термического разложения пертехнетата аммония в токе водорода при температуре 650 К:



Полученный черный мелкодисперсный порошок был смешан с остальными металлами в пропорциях, соответствующих составу белых включений (табл. 2), и сплавлен в дуговой печи при температуре 3500°C в атмосфере аргона. В целях проверки того, насколько допустимо использовать в качестве имитатора технеция рений, были также приготовлены сплавы, содержащие вместо технеция рений в том же процентном отношении.

Таблица 2

Состав имитаторов белых включений

Состав, ат. %	Mo	Re	Tc	Ru	Rh	Pd
ε-Tc	20	0	10	60	5	5
ε-Re	20	10	0	60	5	5

Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке, использовался потенциостат-гальваностат IPSPго MF от компании ООО «НТФ «Вольта». Ячейка

термостатировалась при 25 ± 1 °С. В качестве электролита, одновременно с этим выполняющего роль коррозионной среды, использовались водные растворы 0,5 М серной или 8 М азотной кислот. В качестве электрода сравнения использовали обратимый водородный электрод в том же растворе. В случае проведения исследований в 0,5 М растворе серной кислоты пространство электрода сравнения заполняли им же. При проведении экспериментов в 8 М растворе азотной кислоты пространство электрода сравнения заполняли водным раствором хлорной кислоты, концентрация которой была подобрана таким образом, чтобы активность ионов водорода в рабочем растворе и у электрода сравнения была приблизительно одинаковой.

Обратимый водородный электрод представлял собой платинированную платиновую проволоку; через раствор у электрода сравнения пропускали водород (ос. ч.).

Рабочий электрод был изготовлен из полученного ранее сплава следующим образом. Капля сплава была приведена в контакт с платиновой проволокой, после чего помещена в эпоксидную смолу таким образом, что часть проволоки оставалась не покрытой смолой. После полного затвердевания смолы образец был зашлифован до блеска с одной стороны. Геометрическая площадь приготовленного электрода составила $1,6 \text{ см}^2$. После данных операций к платиновой проволоке крепился медный токоподвод.

Для получения поляризационных диаграмм коррозии определяли стационарный потенциал в данном электролите, после чего потенциал рабочего электрода разворачивали в анодную область со скоростью 0,16 мВ/с из начального потенциала, более отрицательного, чем стационарный, на 150–250 мВ. Развертку продолжали до достижения больших анодных плотностей тока, что соответствовало либо перепассивации сплава с

образованием растворимых соединений металлов в высоких степенях окисления, либо выделению кислорода.

Потенциал коррозии определяли по ординате точки пересечения аппроксимированных тафелевских участков на катодной и анодных ветвях коррозионной диаграммы. Определенную таким образом величину сравнивали со значением бестокового потенциала. Величину логарифма плотности тока коррозии определяли по абсциссе точки пересечения аппроксимированных участков, скорость общей коррозии рассчитывали по уравнению Фарадея.

Результаты и обсуждение

В начале были получены поляризационные диаграммы коррозии в 0,5 М растворе серной кислоты. Для наилучшего приближения к реальным условиям коррозии сплавов раствор серной кислоты не деаэрировали. В качестве потенциальных окислителей в этой коррозионной среде могут выступать либо растворенный кислород, либо ионы водорода.

И в случае технеций-содержащего, и в случае рений-содержащего сплава стационарный потенциал электродов был близок к 0 В, что свидетельствует о том, что потенциалопределяющей является водородная реакция, а сам коррозионный процесс происходит преимущественно с водородной деполяризацией (с выделением водорода). На катодной ветви экспериментальных вольтамперограмм был обнаружен протяженный тафелевский участок (рис. 1), тогда как на анодных поляризационных кривых область активного растворения отсутствовала. Отсутствие тафелевской области на анодной ветви поляризационных кривых не позволяла определить плотность тока коррозии по пересечению экстраполированных тафелевских участков. По этой причине плотность тока коррозии была определена экстраполяцией тафелевского участка катодной поляризационной кривой на потенциал коррозии.

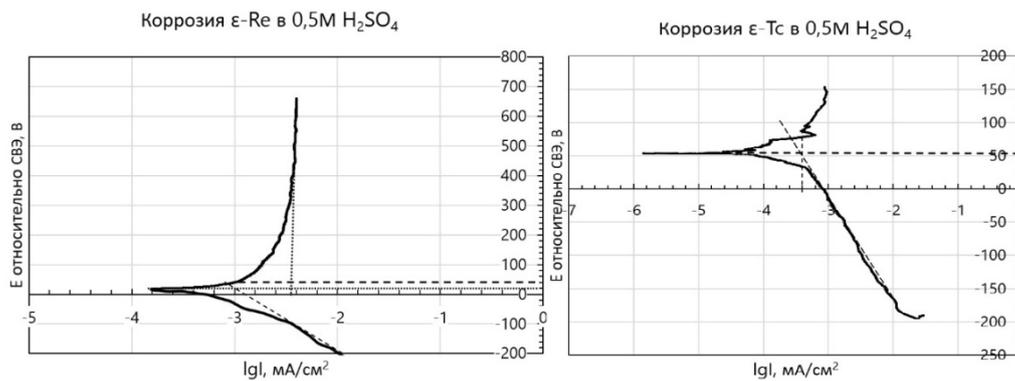


Рис. 1. Поляризационные диаграммы коррозии сплавов в 0,5 М H₂SO₄

Определенные плотности тока коррозии приведены в табл. 3. Как видно из полученных данных, она имеет порядок мкА/см², причем плотность тока коррозии рениевого сплава несколько выше, чем технециевого.

Таблица 3

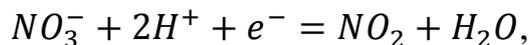
Основные характеристики коррозии

Образец	Равновесный потенциал $E_{кор}$, мВ относительно ОВЭ	Ток коррозии $i_{кор}$, мкА/см ²
ϵ -Re в 0,5M H ₂ SO ₄	20	2,5
ϵ -Tc в 0,5M H ₂ SO ₄	54	0,4
ϵ -Re в 8M HNO ₃	990	177
ϵ -Tc в 8M HNO ₃	951	158

Кинетические параметры реакции выделения водорода (РВВ) на обоих сплавах близки к типичным (тафелевский угол наклона близок к 120 мВ/декаду). При смещении потенциала в положительную сторону от потенциала коррозии происходит быстрая пассивация поверхности сплавов, область потенциалов активного растворения на вольтамперометрических зависимостях не наблюдается. Очевидно, что быстрая пассивация сплавов связана с образованием оксидных слоев на их поверхности.

Потенциал свободной коррозии в растворах азотной кислоты существенно положительнее (рис. 2), что связано со сменой катодной

реакции. Очевидно, что в концентрированных растворах азотной кислоты в качестве катодной реакции выступает восстановление нитрат-ионов:



равновесный потенциал которой составляет 0,96 В с учетом термодинамической активности нитрат-ионов и ионов водорода. Потенциал свободной коррозии близок к этому значению, что свидетельствует о том, что потенциалопределяющей является реакция восстановления нитрат-ионов.

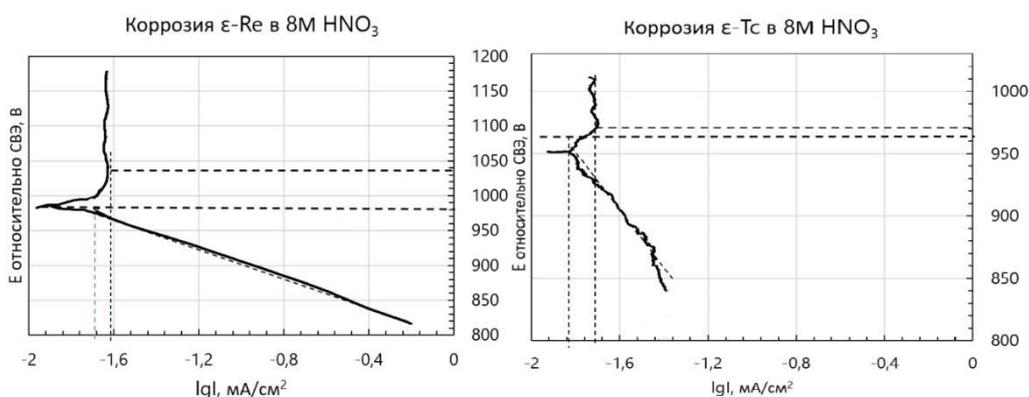


Рис. 2. Поляризационные диаграммы коррозии сплавов в 8 М HNO₃

Известно, что электровосстановление нитрат-ионов является самоингибирующимся процессом. Однако адсорбция продуктов восстановления нитрат-ионов происходит при существенно более отрицательных потенциалах электрода. В исследуемой области потенциала на катодных участках поляризационных кривых наблюдается выраженная тафельская область, что позволило определить плотность тока коррозии электрохимическим методом. Полученные значения приведены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, скорости растворения технециевого и рениевого сплавов в растворе азотной кислоты приблизительно одинаковы.

В работе были также определены характеристики пассивного состояния изучаемых сплавов, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики пассивации сплавов

Образец	Потенциал полной пассивации, E , мВ (о.в.э.)	Ток полной пассивации $i_{пп}$, мкА/см ²
ε-Re в 0,5M H ₂ SO ₄	40	2,5
ε-Re в 8M HNO ₃	1010	177
ε-Tc в 8M HNO ₃	960	190

Выводы

Было установлено, что причина отсутствия растворимости белых включений в растворах азотной кислоты в процессе переработки отработавшего ядерного топлива – пассивация поверхности, причём перепассивация не достигается даже при сильно анодных потенциалах (более 1 В относительно обратимого водородного электрода), близких к потенциалам электролиза электролита, при этом коррозия катодная. Так же установлено, что при замене технеция в имитаторах «белых включений» на рений наблюдается значительное изменение электрохимических свойств материала, из чего можно сделать вывод о том, что при исследовании химических и технологических процессов, связанных с технецием, не совсем корректно заменять его на рений.

Литература

1. Adachi T. Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues // Journal of Nuclear Materials. Jun 1990.

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВИТИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

И.М. Медведев¹; А.Е. Кутырев¹, к.х.н.

admin@viam.ru, medvedevim@viam.ru

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

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

Аннотация

В настоящей работе для наполненных (Ан. Окс. нв) и ненаполненных (Ан. Окс.) покрытий на алюминиевом сплаве системы Al–Cu–Li–Zn рассмотрено изменение спектров импеданса при коррозионных испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана. При испытаниях в р-ре NaCl показано наличие сильного снижения барьерных свойств покрытий, выражающееся в снижении модуля импеданса в области низких частот, при появлении коррозионных поражений. Для испытаний в р-ре NaCl характерна большая скорость увеличения коррозионных поражений, особенно для ненаполненных покрытий. При испытаниях в камере солевого тумана рост коррозионных поражений происходит на порядок

медленнее, чем при испытаниях в р-ре NaCl, преобладают единичные коррозионные поражения.

Ключевые слова:

контактная коррозия, моделирование, коррозионные испытания, электрохимия

Введение

Современные защитные покрытия на алюминиевых сплавах обладают высокой стойкостью к воздействию коррозионных факторов окружающей среды, в связи с чем необходимо развитие методов испытаний, позволяющих получить сведения об изменении свойств в начальный период испытаний [1–4]. Для указанных целей наилучшим образом подходят электрохимические методы, в частности импедансная спектроскопия, являющаяся основным методом электрохимических исследований для неметаллических покрытий.

Одним из наиболее эффективных способов анализа спектров импеданса покрытий, в т. ч. анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах, является аппроксимация эквивалентными электрическими схемами (ЭЭС). С использованием пассивных элементов, возможно создание эквивалентных схем, характеризующих защитные свойства покрытий с учетом их структуры. Для ненаполненных анодно-оксидных покрытий чаще всего применяется простая схема, состоящая из одного параллельного R C(CPE) контура, последовательно соединенного с сопротивлением электролита и оснастки R_s [5–9]. В связи с наличием ёмкости и активного сопротивления наполненного слоя для корректного моделирования импеданса наполненных покрытий необходимо применение ЭЭС как минимум с двумя R-CPE(C) контурами [5, 6, 10, 11]. При выборе ЭЭС необходимо учитывать неоднозначность моделирования импеданса: один и тот же спектр импеданса может быть описан

различными ЭЭС. Предпочтительны модели, основанные на физических принципах. Например, в работах [12–14] предложена и опробована на анодно-окисных покрытиях алюминиевых сплавов марок 2024, 6061, 7075 ЭЭС, количественно учитывающая пористость и образование локальных коррозионных поражений. Однако, для корректного определения параметров трех R-C контуров необходимы независимые измерения пористости и размеров локальных коррозионных поражений в процессе испытаний, что затруднительно осуществить в процессе коррозионных испытаний. Следует отметить, что добавление дополнительных элементов может уменьшить ошибку аппроксимации, но добавленные элементы могут не нести физического смысла.

Импеданс покрытий может существенно меняться в процессе коррозионных испытаний, например, может наблюдаться наполнение ненаполненных покрытий при испытаниях в камере солевого тумана (КСТ), характеризующихся повышенной температурой и влажностью [15] и образование коррозионных поражений [12, 13]. В ряде работ [7, 9, 12, 13] для учета процессов наполнения или возникновения коррозионных поражений к типичным для исследованных покрытий ЭЭС добавляются дополнительные элементы.

Целью настоящей работы является оценка изменения спектров импеданса при возникновении коррозионных поражений на покрытиях алюминиевого сплава системы Al–Cu–Li–Zn при коррозионных испытаниях в р-ре NaCl и камере солевого тумана.

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 [16].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

В настоящей работе в качестве основы для формирования покрытий использован деформируемый алюминиевый сплав системы Al–Cu–Li–Zn марки В-1461, который относится к алюминий-литиевым сплавам третьего поколения, для которых характерно пониженное содержание лития и дополнительное легирование цинком [1, 2]. Сплав марки В-1461 отличается высокой прочностью ($\sigma_B \geq 540$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 490$ МПа), свариваемостью, пониженной плотностью ($2,63$ г/см³), повышенным модулем упругости (79 – 80 ГПа). По результатам комплексной оценки коррозионных свойств при натуральных, ускоренных и натурно-ускоренных коррозионных испытаниях показано что сплав В-1461 обладает большей коррозионной стойкостью в сравнении с В96ЦЗп.ч.-Т12 [3].

Анодирование образцов алюминиевого сплава выполнялось в 20% растворе серной кислоты в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм² в течение 30 минут. После анодирования образцы наполнялись в горячей дистиллированной воде (Ан. Окс. нв) или не наполнялись (Ан. Окс.). Электрохимические измерения проводились аналогично работам [15,17,18] с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки с площадью рабочего электрода 38 см² при испытаниях в р-ре NaCl и 10 см² при испытаниях в КСТ.

Для количественной оценки электрохимических параметров использовались два варианта ЭЭС (рис. 1): с одним R-CPE контуром для ненаполненных покрытий, с двумя R-CPE контурами для наполненных покрытий.

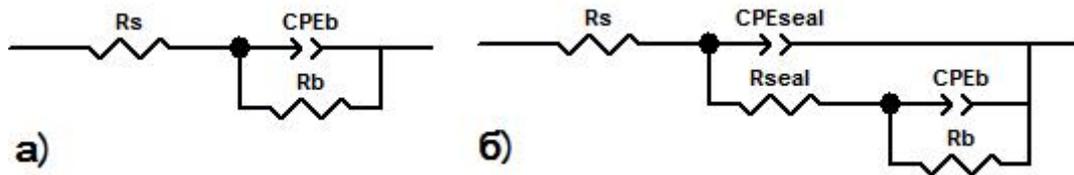


Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы (ЭЭС), используемые в работе:
а) для ненаполненных покрытий, б) для наполненных покрытий

Для исследования изменения спектров импеданса под действием коррозионных поражений образцы подвергались коррозионному воздействию 3 % раствора NaCl и нейтрального солевого тумана в камере солевого тумана (КСТ) в соответствии с ГОСТ Р 52763-2007.

Оценка площади коррозионных поражений проводилась с использованием цифровой фотографии с последующим выделением коррозионных поражений и подсчету площади коррозионных поражений относительно области, в которой проводились электрохимические измерения. Для обработки изображений использовалось свободное программное обеспечение ImageJ 1.53.

Результаты и обсуждение

Изменение спектров импеданса ненаполненных покрытий

Испытания в растворе NaCl

Как было ранее показано [15], для ненаполненных покрытий при испытаниях в растворе NaCl наблюдается быстрая деградация барьерных свойств, выражающаяся в снижении модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц и уменьшении ширины пика фазового угла. В части параметров ЭЭС указанные изменения соответствуют снижению активного сопротивления R_b и увеличению ёмкостного параметра Q_b . Поскольку наиболее существенные изменения происходят в первые 24 ч, в настоящей работе проведены изменения импеданса в первые 24 ч с малой дискретностью по времени. После каждого измерения проводилось сканирование

поверхности с высоким разрешением (600 dpi) для обнаружения коррозионных поражений. На рис. 2 представлены спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в первые 24 ч испытаний в растворе NaCl. Наиболее явно выраженные изменения спектра наблюдаются в первые 3 ч испытаний, далее форма спектров изменяется менее значительно, но, тем не менее, наблюдается устойчивое снижение модуля импеданса в области низких частот, достигающее одного порядка: с $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В ряде работ для аппроксимации спектров импеданса ненаполненных покрытий с коррозионными поражениями используются ЭЭС, содержащие несколько емкостных сопротивлений, отражающих ёмкость оксидного слоя и ёмкость двойного электрического слоя. Однако, для корректного подбора параметров необходимо наличие различий более чем в несколько порядков в ёмкости оксидного слоя и двойного электрического слоя в области коррозионных поражений, что зачастую не наблюдается. В противном случае, при сопоставимых значениях ёмкости экспериментально затруднительно различить вклад двойного электрического слоя в общий импеданс, поскольку ёмкости параллельно соединенных конденсаторов складываются. Таким образом, разделение ёмкостных эффектов, связанных с образованием двойного электрического слоя в области коррозионных поражений и связанных с диэлектрическими свойствами оксидного слоя, с использованием только импедансной спектроскопии затруднено. Необходима независимая проверка другими методами, такими как электронная микроскопия, что невозможно без разрушения образцов и, как следствие, непригодно для исследования кинетики изменения электрохимических свойств покрытий.

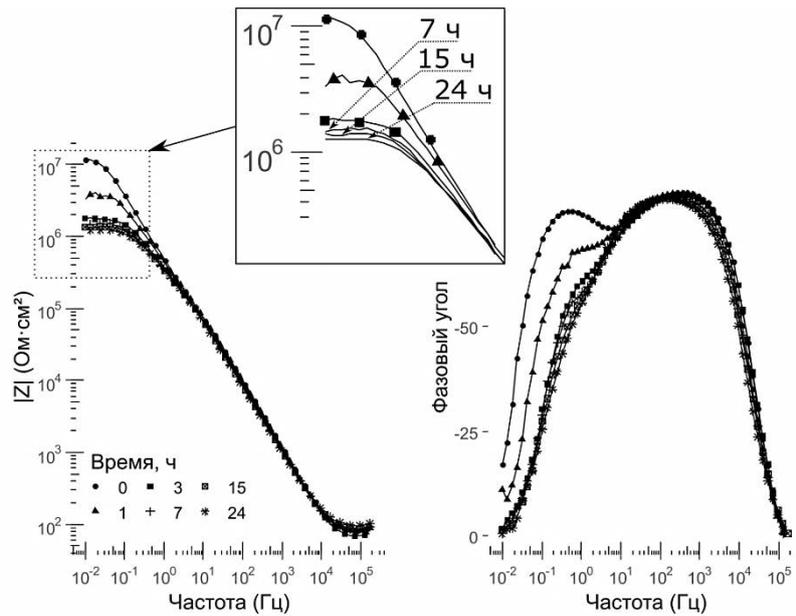


Рис. 2. Диаграммы Бode импеданса покрытия Ан. Окс в первые сутки испытаний в растворе NaCl

Попытка аппроксимации спектров импеданса ненаполненного покрытия ЭЭС, предлагаемыми для учета влияния наличия коррозионных поражений и связанных с ними ёмкости двойного электрического слоя, не привели к удовлетворительным результатам. Использование более сложных ЭЭС способствует незначительному улучшению качества аппроксимации, а ошибка определения дополнительных параметров ЭЭС превышает 100 %. В табл. 1 приведены результаты подбора параметров ЭЭС в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1, а.

Таблица 1

Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс при испытаниях в растворе NaCl

Время, ч	СРЕ _б		$R_b \times 10^5$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$)	Площадь коррозионных поражений (%)
	$Q_b \times 10^{-7}$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$)	n_b		
0	1.37±0.03	0.89±0.004	39.4±2.2	—
1	1.51±0.05	0.88±0.005	10.7±0.4	0.001%
3	1.60±0.06	0.88±0.005	4.54±0.15	0.003%
7	1.70±0.06	0.88±0.005	3.85±0.12	0.003%
15	1.65±0.05	0.88±0.004	3.51±0.09	0.013%
24	1.63±0.05	0.89±0.004	3.17±0.07	0.027%

Наибольшие изменения параметров ЭЭС происходит в первые три часа: увеличивается ёмкостной параметр Q_b , активное сопротивление барьерного слоя R_b снижается на один порядок. Степенной параметр n_b остается неизменным на всём исследованном временном промежутке. При этом наибольшее влияние на изменение формы спектров и параметров ЭЭС оказывают первые единичные коррозионные поражения, площадь которых не превышает 0.003 % от площади исследуемой поверхности образца. Дальнейший рост площади коррозионных поражений (рис. 3, табл. 1) оказывает меньшее влияние, происходит дальнейшее уменьшение активного сопротивления барьерного слоя R_b , вызывающее снижение модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц. Дальнейшее изменение параметров ЭЭС известно из ранее опубликованной работы [15]: наблюдается дальнейшее снижение активного сопротивления R_b и рост ёмкостного параметра Q_b , связанные с образованием двойного электрического слоя в областях коррозионных поражений. Для ненаполненных покрытий характерны значительные по площади коррозионные поражения, сопровождаемые разрушением покрытия в области их образования (рис. 4).

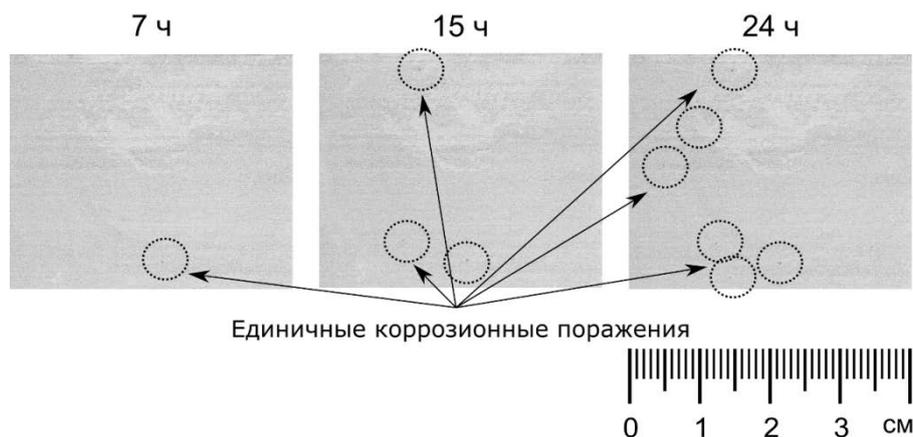


Рис. 3. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. в первые сутки испытаний в растворе NaCl

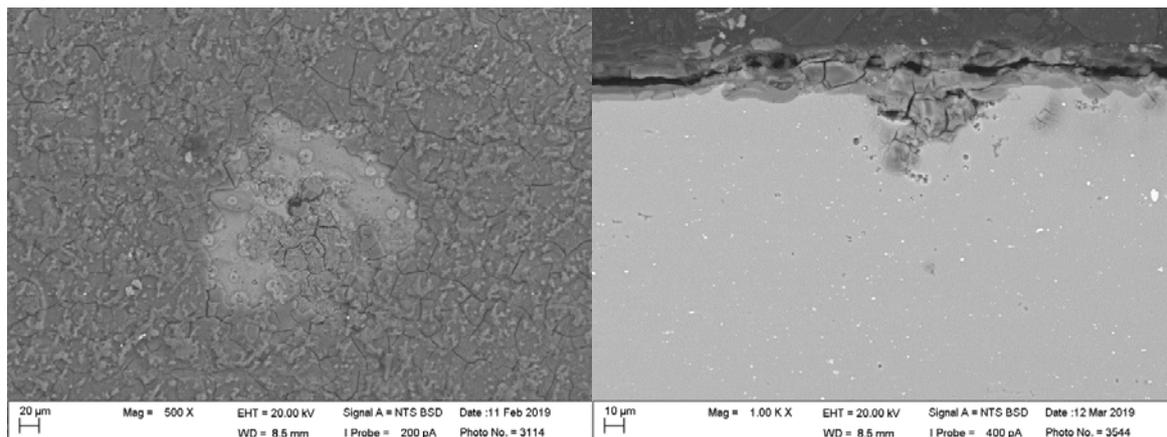


Рис. 4. Микроснимки коррозионных поражений образца Ан. Окс. после испытаний в растворе NaCl

Испытания в камере солевого тумана

При испытаниях ненаполненных покрытий (Ан. Окс.) в камере солевого тумана (КСТ) наблюдается динамика изменения спектров импеданса (рис. 5, рис. 6) и развития коррозионных поражений (рис. 7) отличная от испытаний в растворе NaCl. В первую очередь следует отметить низкую скорость развития коррозионных поражений, вследствие чего выбрана большая общая продолжительность испытаний (до 1056 ч). Так, на исследованном участке покрытия площадь коррозионных поражений, эквивалентная площади коррозионных поражений при испытаниях в растворе NaCl в течение суток, была зафиксирована только в период 504–720 ч испытаний в КСТ. Образование первого коррозионного поражения площадью 0.023% после 24 ч испытаний приводит к снижению модуля импеданса на частотах ниже 1 Гц (рис. 5), что свидетельствует о повреждении барьерного слоя и снижении барьерных свойств покрытия. Однако, далее, в отличие от испытаний в растворе NaCl, не происходит значительный рост площади коррозионного поражения, а происходит торможение роста площади коррозионного поражения. Модуль импеданса в области низких частот возвращается к исходным значениям и остается на уровне, сопоставимом с исходными значениями, до окончания испытаний.

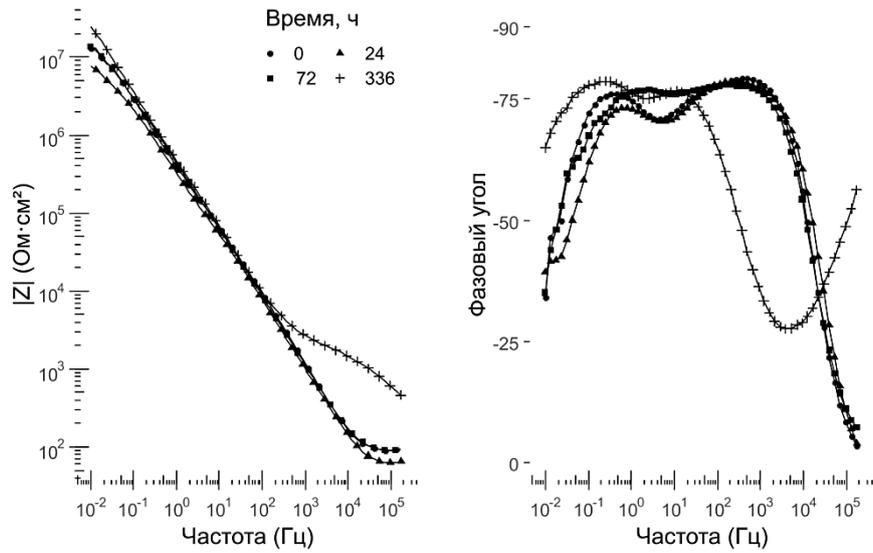


Рис. 5. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в первые 336 ч испытаний в КСТ

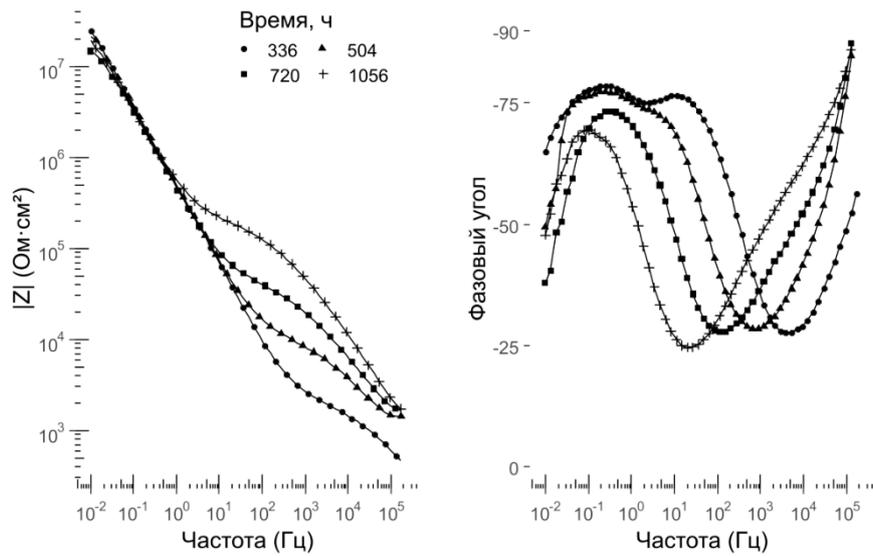


Рис. 6. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. в период 336 –1056 ч испытаний в КСТ

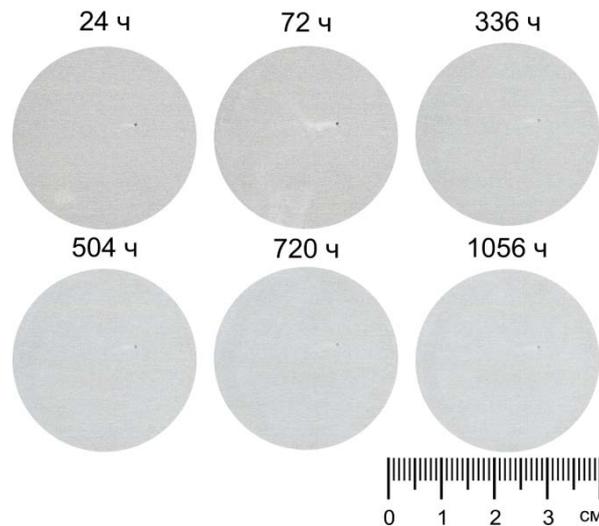


Рис. 7. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. при испытаниях в КСТ

Электрохимические параметры, характеризующие барьерный слой покрытия остаются достаточно высокими в течение всего срока испытаний (табл. 2). Для описания спектров импеданса до 168 ч испытаний возможно использование ЭЭС для ненаполненных покрытий (рис. 1, а), а после, в связи с эффектами наполнения, при которых увеличивается импеданс в области средних частот и проявляется дополнительный пик фазового угла, — ЭЭС для наполненных покрытий (рис. 1, б). В течение всего срока испытаний параметры, характеризующие ёмкостные свойства барьерного слоя (Q_b, n_b), остаются практически неизменными, в то время как активное сопротивление барьерного слоя R_b возрастает на один порядок, кроме момента, когда образуется первое коррозионное поражение (24 ч), вследствие чего оно снижается вдвое, с последующим восстановлением. Также при появлении первого коррозионного поражения также возрастает (с последующим падением) ёмкостной параметр Q_b , что связано с образованием двойного электрического слоя в области коррозионного поражения, который вызывает увеличение общей ёмкости и снижение активного сопротивления в области низких частот. Для наполненного слоя наблюдается существенный рост активного сопротивления R_{seal} от

$110 \pm 3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 168 ч до $51 \pm 1.9 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ при 1056 ч. Единичное коррозионное поражение, возникшее после 24 ч испытаний (рис. 7) несущественно изменяет свой размер в процессе испытаний: от 0.023 % до 0.029 % площади исследуемой поверхности.

Таблица 1

Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. при испытаниях в КСТ

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений (%)
	СРЕ _b		R _b ×10 ⁶ (Ом·см ²)	СРЕ _{seal}		R _{seal} ×10 ³ (Ом·см ²)	
	Q _b ×10 ⁻⁶ (Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ)	n _b		Q _{seal} ×10 ⁻⁷ (Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ)	n _{seal}		
0	1.79±0.03	0.86±0.003	5.28±0.40	—	—	—	—
24	2.35±0.05	0.85±0.003	2.40±0.12	—	—	—	0.023%
72	1.75±0.02	0.87±0.002	5.00±0.18	—	—	—	0.023%
168	0.72±0.04	0.94±0.01	11.4±1.07	10.6±0.50	0.74±0.004	0.11±0.003	0.025%
240	1.16±0.05	0.89±0.005	10.4±0.45	5.95±0.52	0.76±0.01	0.16±0.004	0.024%
336	1.31±0.07	0.88±0.01	45.5±10.7	2.93±0.66	0.75±0.02	0.57±0.02	0.026%
504	1.22±0.08	0.88±0.01	23.3±4.59	3.28±0.75	0.71±0.02	2.96±0.13	0.026%
720	1.19±0.03	0.88±0.01	>10 ²	2.70±0.15	0.65±0.01	25.9±0.71	0.028%
1056	1.51±0.04	0.83±0.01	12.3±1.84	1.38±0.14	0.71±0.01	51.0±1.86	0.029%

Изменение спектров импеданса наполненных покрытий

Испытания в растворе NaCl

В связи с тем, что наполненные покрытия обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с ненаполненными, была выбрана большая продолжительность испытаний, до 1440 ч в р-ре NaCl.

Для покрытий, наполненных в горячей воде (Ан. Окс. нв), наблюдается динамика изменения спектров импеданса (рис. 8), отличная от ненаполненных покрытий (Ан. Окс.). Так, появление первых коррозионных поражений после 72 ч не вызывает резкого падения барьерных свойств покрытия (параметр R_b, характеризующий активное

сопротивление в области низких частот, табл. 3). При этом значительных изменений в ёмкостных параметрах Q_b , n_b не наблюдается.

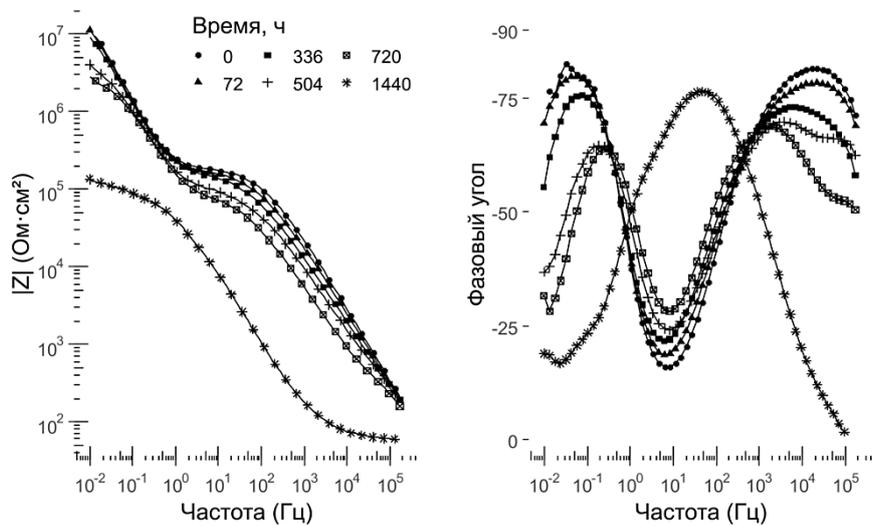


Рис. 8. Диаграммы Бode импеданса покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl

Снижение активного сопротивления барьерного слоя R_b происходит постепенно в течение всего срока испытаний. Самое существенное снижение, на один порядок, до $1.2 \pm 0.1 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ происходит после 1440 ч испытаний, когда площадь коррозионных поражений составляет 14.6%. В то время как модуль импеданса снижается незначительно в области низких частот, модуль импеданса снижается на частотах более 1 Гц, что свидетельствует о деградации наполненного слоя согласно модели, предложенной Мансфельдом [12] для учета влияния повреждений на спектры импеданса анодно-оксидных покрытий, что находит отражение в небольшом снижении активного сопротивления наполнения R_{seal} . Дальнейшее увеличение площади коррозионных поражений (504–720 ч) приводит к снижению модуля импеданса по всему диапазону частот, сопровождаемое снижением как активного сопротивления наполнения R_{seal} , так и активного сопротивления барьерного слоя R_b , что свидетельствует о повреждении как наполненного, так и барьерного слоя. Также, образование коррозионных поражений приводит к увеличению

ёмкостного параметра Q_b , что связано с образованием двойного электрического слоя, ёмкость которого добавляется к ёмкости барьерного слоя. После того, как значительная часть образца (коррозионные поражения составляют 14,6% от общей площади поверхности) покрыта коррозионными поражениями (рис. 9), наблюдается сильное снижение модуля импеданса. При этом исчезает пик фазового угла, характерный для наполненных покрытий и для описания спектра импеданса достаточно ЭЭС на основе одного $R-CPE$ контура, ранее использованной для подбора параметров ненаполненного покрытия. Данный переход связан с существенным нарушением всей поверхности анодно-оксидного покрытия (рис. 10) вследствие чего наполненный слой оказывает пренебрежительно малый вклад в формирование импеданса покрытия. Как следствие, преобладает ёмкость двойного электрического слоя и соответствующее сопротивление переносу заряда, что находит отражение в увеличении Q_b и резком снижении R_b .

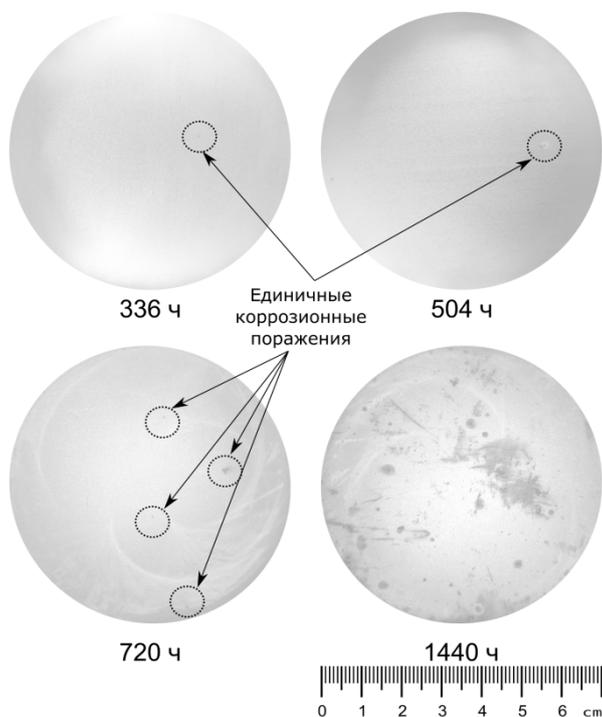


Рис. 9. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl

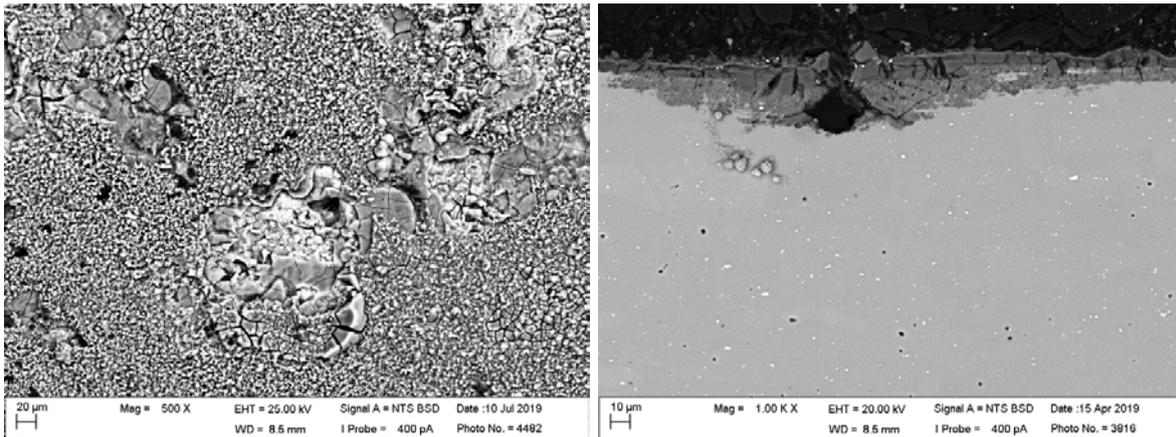


Рис. 10. Микроснимки коррозионных поражений образца Ан. Окс. нв после испытаний в растворе NaCl

Таблица 3

Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений (%)
	CPE _b		R _b ×10 ⁶ (Ом·см ²)	CPE _{seal}		R _{seal} ×10 ⁵ (Ом·см ²)	
	Q _b ×10 ⁻⁶ (Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ)	n _b		Q _{seal} ×10 ⁻⁸ (Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ)	n _{seal}		
0	1.07±0.01	0.95	64.6±13.5	2.54±0.11	0.86	1.80±0.02	—
24	1.09±0.01	0.95	75.5±12.7	3.54±0.13	0.84	1.82±0.02	0.00%
72	1.11±0.01	0.95	48.0±5.7	4.19±0.16	0.83	1.68±0.02	0.001%
168	1.15±0.01	0.94	40.9±38.6	5.56±0.22	0.81	1.39±0.02	0.005%
240	1.15±0.01	0.94	31.6±2.5	6.01±0.19	0.81	1.62±0.02	0.009%
336	1.16±0.01	0.94	20.9±1.0	7.03±0.19	0.80	1.58±0.02	0.02%
504	1.39±0.01	0.87	5.19±0.11	10.6±0.3	0.79	1.00±0.01	0.03%
720	1.38±0.02	0.89	3.04±0.07	18.9±0.7	0.78	0.86±0.02	0.07%
1440	5.56±0.27	0.79	0.12±0.01	—			14.6%

Испытания в растворе КСТ

При испытаниях наполненного (Ан. Окс. нв) покрытия в КСТ снижение модуля импеданса в области низких частот наблюдается после 168 ч испытаний, с последующим возвратом к исходным значениям после 240 ч и снижением после 336 ч (рис. 11). После 336 ч наблюдается восстановление импеданса на частотах менее 1 Гц до исходных, с сильным снижением после 1056 ч (рис. 12). Снижение и рост модуля импеданса хорошо коррелирует с изменениями в активном сопротивлении барьерного

слоя (R_b), однако, не связано с площадью коррозионного поражения (табл. 4). По всей видимости, как и в случае испытаний ненаполненного покрытия в КСТ, наблюдается пассивация коррозионного поражения. В целом, образование и развитие по площади единичного коррозионного поражения для покрытия Ан. Окс. нв не вносит существенных изменений в параметры ЭЭС данного покрытия.

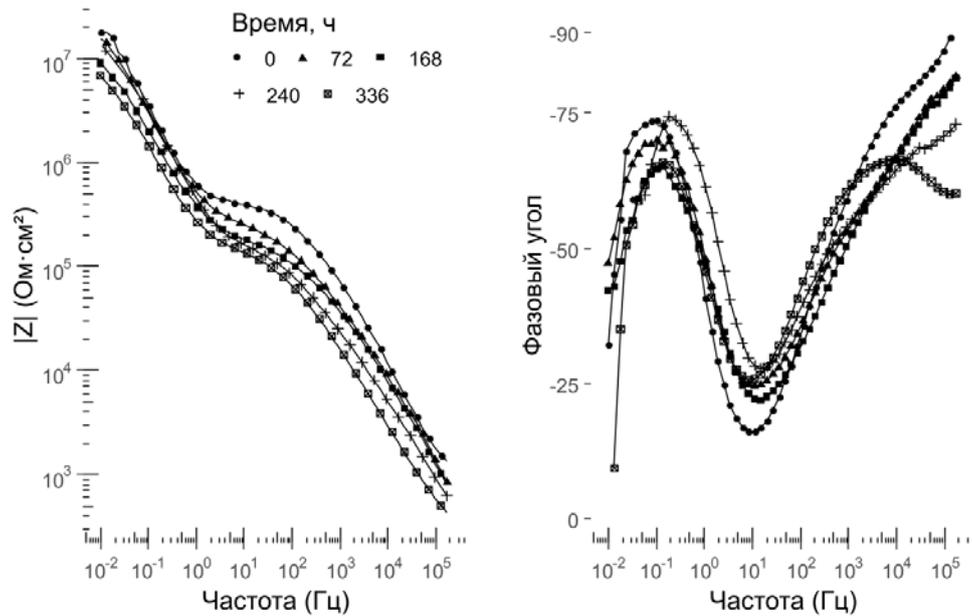


Рис. 1. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. нв в первые 336 ч испытаний в КСТ

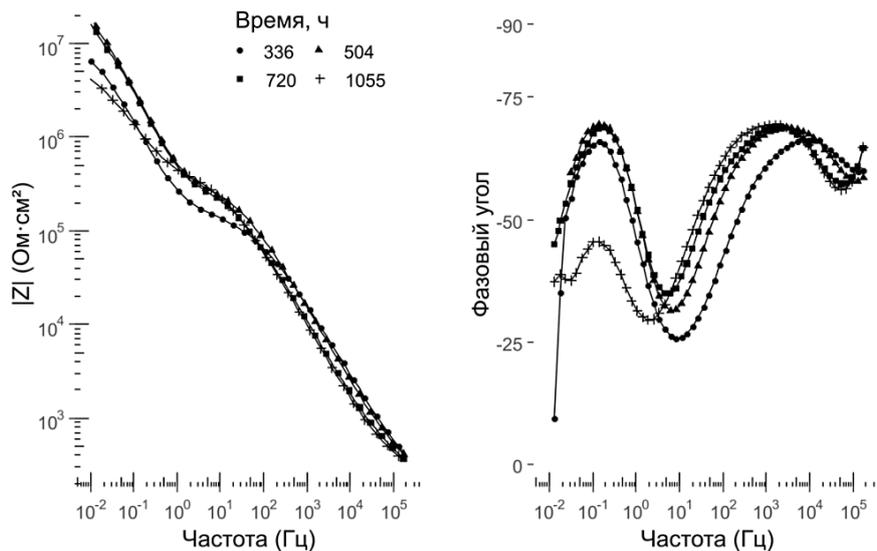


Рис. 2. Спектры импеданса покрытия Ан. Окс. нв в период 336–1055 ч испытаний в КСТ

В части развития коррозионных поражений (рис. 13) наблюдается картина, аналогичная испытаниям ненаполненного покрытия в КСТ, но с несколько большей скоростью роста коррозионного поражения: от 0,008% при появлении после 24 ч до 0,047% при завершении испытаний после 1056 ч (табл. 4).

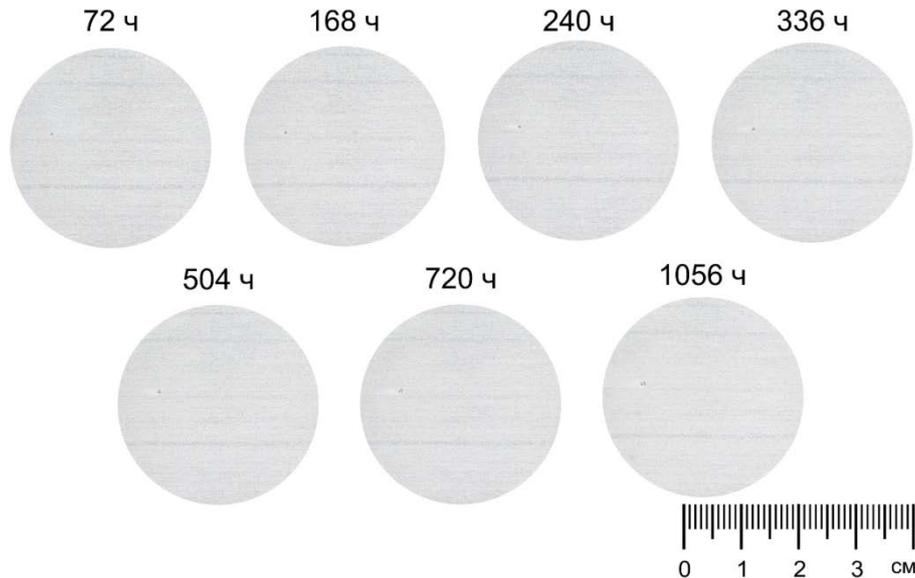


Рис. 3. Внешний вид поверхности образца Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ

Таблица 4

Параметры ЭЭС и площадь коррозионных поражений покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ

Время, ч	Электрохимические параметры барьерного слоя			Электрохимические параметры наполненного слоя			Площадь коррозионных поражений (%)
	СРЕ _b		$R_b \times 10^6$ (Ом·см ²)	СРЕ _{seal}		$R_{seal} \times 10^5$ (Ом·см ²)	
	$Q_b \times 10^{-6}$ (Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ)	n_b		$Q_{seal} \times 10^{-8}$ (Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ)	n_{seal}		
0	1.62±0.03	0.86±0.003	11.4±2.01	0.42±0.02	0.81±0.01	1.02±0.02	—
24	2.02±0.06	0.85±0.003	23.6±21.7	0.71±0.04	0.78±0.01	0.73±0.02	0.008%
72	1.70±0.03	0.87±0.002	9.30±0.74	1.92±0.11	0.70±0.01	0.72±0.02	0.012%
168	2.50±0.03	0.94±0.01	4.24±0.23	2.21±0.12	0.69±0.01	0.49±0.01	0.013%
240	1.39±0.02	0.89±0.01	5.34±0.53	3.81±0.14	0.68±0.004	0.49±0.01	0.016%
336	3.39±0.03	0.88±0.01	2.26±0.09	3.82±0.10	0.73±0.003	0.42±0.01	0.023%
504	1.51±0.01	0.88±0.01	6.54±0.32	2.76±0.05	0.78±0.002	0.81±0.01	0.029%
720	1.47±0.03	0.88±0.01	7.00±0.35	4.54±0.15	0.76±0.003	0.92±0.03	0.040%
1056	3.95±0.06	0.83±0.01	1.74±0.08	4.00±0.09	0.78±0.002	1.00±0.02	0.047%

Заключение

На примере спектров импеданса наполненных и ненаполненных покрытий на алюминиевом деформируемом сплаве в процессе коррозионных испытаний исследован ряд эффектов:

1. сильное снижение барьерных свойств ненаполненных покрытий при испытаниях в р-ре NaCl, выражающееся в снижении модуля импеданса в области низких частот, при появлении первых коррозионных поражений;

2. деградация наполненного слоя наполненного покрытия при испытаниях в р-ре NaCl продолжительностью до 336 ч, выражающуюся в снижении модуля импеданса в области средних частот, без существенных изменений в барьерном слое;

3. деградация барьерного и наполненного слоя наполненного покрытия при испытаниях в р-ре NaCl продолжительностью более 504 ч, что при большом количестве коррозионных поражений вызывает переход к спектру импеданса, описываемому одним $R-CPE$ контуром, как для ненаполненных покрытий;

4. разнонаправленная динамика изменения барьерных свойств покрытий без существенной их деградации при испытаниях в КСТ, связанная с высокой защитной способностью анодно-оксидных покрытий на сплаве системы Al-Cu-Li-Zn при испытаниях в КСТ: преобладают единичные коррозионные поражения, площадь которых на исследуемых участках покрытий не превышала 0,047 % после 1056 ч испытаний.

5. для покрытий Ан. Окс при испытаниях в КСТ и Ан. Окс. нв при испытаниях в растворе NaCl при образовании коррозионных поражений наблюдается рост ёмкостного параметра Q_b и снижение активного сопротивления R_b , что, по всей видимости, связано с образованием двойного электрического слоя, который добавляет общую ёмкость и снижает сопротивление за счёт того, что сопротивление переноса заряда во

много раз меньше сопротивления утечки анодно-оксидного слоя. При испытаниях покрытия Ан. Окс. в первые сутки существенных изменений не наблюдалось, что, по всей видимости связано с тем, что ёмкостные эффекты образования диэлектрического слоя и деградации покрытия компенсируют друг друга, однако, в дальнейшем, как ранее было опубликовано, наблюдается рост ёмкости. В связи с высокими защитными свойствами покрытия Ан. Окс. нв при испытаниях в КСТ существенных изменений параметров ЭЭС не было выявлено.

Литература

1. Каблов Е.Н. Г.В. Акимов – основоположник отечественной школы коррозионистов // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 11. С. 3–11. [Kablov E.N. “G.V. Akimov — founder of Russian corrosion school”, Korroziya: Materialy, Zashchita (in Russian), 2011, no. 11, p. 3–11.]

2. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 186–194. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194. [Antipov V.V. “Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering”, Aviation Materials and Technologies (in Russian), 2017, no. S, p. 186–194.]

3. Чесноков Д.В., Антипов В.В., Кулюшина Н.В. Метод ускоренных лабораторных испытаний алюминиевых сплавов с целью прогнозирования их коррозионной стойкости в условиях морской атмосферы// Труды ВИАМ. 2016. № 5 (41). С. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-10-10. [Chesnokov D.V., Antipov V.V., Kulyushina N.V. “The method of accelerated laboratory tests of aluminum alloys for determination of their corrosion resistance in conditions of the sea atmosphere”, Trudy VIAM (in Russian), 2016, no. 5(41), p. 10.]

4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87. [Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. “Review of international experience on corrosion and corrosion protection”, Aviation Materials and Technologies (in Russian), 2015, no. 2(35), p. 76–87.]

5. Wang S., Peng H., Shao Z., Zhao Q., Du N. Sealing of anodized aluminum with phytic acid solution. Surf. Coatings Technol. 2016, 286, 155–164. DOI:10.1016/j.surfcoat.2015.12.024.

6. Carangelo A., Curioni M., Acquesta A., Monetta T., Bellucci F. Application of EIS to in situ characterization of hydrothermal sealing of anodized aluminum alloys: Comparison between hexavalent chromium-based sealing, hot water sealing and cerium-based sealing. J. Electrochem. Soc. 2016, 163, C619–C626. DOI:10.1149/2.0231610jes.

7. Prada Ramirez O.M., Queiroz F.M., Terada M., Donatus U., Costa I., Olivier M.G., de Melo H.G. EIS investigation of a Ce-based posttreatment step on the corrosion behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. Surf. Interface Anal. 2019, 51, 1260–1275. DOI:10.1002/sia.6633.

8. García-Rubio M., de Lara M.P., Ocón P., Diekhoff S., Beneke M., Lavía A., García I. Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films. Electrochim. Acta 2009, 54, 4789–4800. DOI:10.1016/j.electacta.2009.03.083.

9. Zhao X.H., Zuo Y., Zhao J.M., Xiong J.P., Tang Y.M. A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS. Surf. Coatings Technol. 2006, 200, 6846–6853. DOI:10.1016/j.surfcoat.2005.10.031.

10. Whelan M., Cassidy J., Duffy B. Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. Surf. Coatings Technol. 2013, 235, 86–96. DOI:10.1016/j.surfcoat.2013.07.018.

11. Lee J., Jung U., Kim W., Chung W. Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 283, 941–946. DOI:10.1016/j.apsusc.2013.07.047.

12. Jüttner K., Lorenz W.J., Paatsch W. The role of surface inhomogeneities in corrosion processes-electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminium oxide films. *Corros. Sci.* 1989, 29, 279–288. DOI:10.1016/0010-938X(89)90036-X.

13. Mansfeld, F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 828. DOI:10.1149/1.2095786.

14. Hitzig J., Jüttner K., Lorenz W.J., Paatsch W. AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.* 1986, 133, 887. DOI:10.1149/1.2108756.

15. Антипов В.В., Медведев И.М., Кутырев А.Е., Житнюк С.В. Исследование электрохимических ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах марок 1163, В-1461 и В96Ц3п.ч. при ускоренных испытаниях // Труды ВИАМ. 2019. № 6. С. 51–64. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 16.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64.12. [Antipov V.V., Medvedev I.M., Kutyrev A.E., Zhitnyuk S.V. “The investigation of electrochemical properties of non-sealed oxide coatings on 1163, V-1461, V96C3pch aluminum alloys during accelerated testing”, *Trudy VIAM* (in Russian), 2019, no. 6, p. 51-64.]

16. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. № 4. 2014. С. 28–29. [Kablov, E.N., “Next generation materials”, *Zashhita i bezopasnost`* (in Russian), 2014, no. 4, p. 28–29.]

17. Антипов В.В., Медведев И.М., Кутырев А.Е., Волков И.А. Разработка экспресс метода оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий, наполненных горячей водой, при испытаниях в растворе NaCl // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). С. 67–78. URL: <http://viam-works.ru> (дата

обращения: 16.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-67-78. [Antipov V.V., Medvedev I.M., Kuttyrev A.E., Volkov I.A. “Rapid assessment of hot water sealed anodic oxide coatings protective properties during NaCl immersion testing”, Trudy VIAM (in Russian), 2019, no. 8(80), p. 67–78.]

18. Антипов В.В., Медведев И.М., Кутырев А.Е., Волков И.А. Разработка методики экспресс оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий при испытаниях в КСТ // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 3. С. 42–48. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-3-42-48. [Antipov V.V., Medvedev I.M., Kuttyrev A.E., Volkov I.A. “Development of method for rapid evaluation of protective properties of anodic oxide coatings during neutral salt spray chamber testing”, Korroziya: Materialy, Zashchita (in Russian), 2021, no. 3, p. 42–48.]

УДК 678.019.391

ВЛАЖНОСТНОЕ СТАРЕНИЕ ЭПОКСИАРАМИДНЫХ ОРГАНОПЛАСТИКОВ С ТЕРМОСТОЙКОЙ МАТРИЦЕЙ

В.В. Мельников¹; Т.А. Ненашева², к.х.н.; А.А. Далинкевич¹, д.х.н.

baited@mail.ru, tnenasheva@inbox.ru, dalinkevich@yandex.ru

¹АО Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения, г. Хотьково, Московской области

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва

Введение

Арамидные органопластики с различными эпоксидными матрицами представляют собой полярные, умеренно гидрофильные полимерные материалы. Поэтому, поглощение влаги из окружающей среды способно оказывать влияние на их механические свойства. [1–3]. Пары воды (например, атмосферная влага), проникшие в результате диффузии в материал, образуют ассоциаты с полярными группами полимеров и это приводит к частичной пластификации матричного полимера [4], ослаблению межцепного и межфибрильного взаимодействия в волокнах и ослаблению адгезионного взаимодействия на границе раздела волокно – полимерная матрица. Все перечисленные процессы в той или иной мере приводят к снижению прочности и жесткости полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Цель настоящей работы состояла в установлении кинетических закономерностей влагопереноса и снижения упруго-прочностных свойств органопластиков на основе арамидных волокон Русар-С и термостойкой эпоксидной матрицы ЭФА Б.

Экспериментальная часть

Органомикропластики получали из жгутов Русар С и эпоксидного связующего ЭФА Б методом намотки на плоскую оправку. В работе были использованы два жгута Русар С промышленного производства (НПП «Термотекс») с линейной плотностью 600 текс и с различной прочностью в микропластике. Прочность органомикропластиков полученных из этих жгутов составляла в исходном состоянии $\sigma = 5300$ МПа и для Русара 1 и $\sigma = 4600$ МПа Русара 2 при доверительной вероятности 95% и коэффициенте вариации 4,6 и 5,2% соответственно. Значения модуля упругости составляли $E = 161$ и $E = 155$ ГПа для Русара 1 и 2 соответственно.

Связующее ЭФА Б представляло собой композицию из жидкой азотсодержащей трехфункциональной эпоксидной смолы марки ЭФА (аналог УП-610, продукт конденсации *n*-аминофенола с эпихлоргидрином), активного разбавителя диглицидиланилина (ЭА) и ароматического аминного отвердителя Бензам-АБА (смесь 2- и 4-аминобензил-анилинов, 4,4'-диаминодифенилметана и высших полиаминобензиланилинов).

Оправку с пропитанным жгутом помещали в термошкаф для полимеризации (отверждения) связующего при температуре 160 °С в течении 3-х часов, скорость подъема температуры составляла 2 °С в минуту.

Полученные микроорганопластики Русар 1 и Русар 2 представляли собой узкие полоски размером $\approx 4 \times 250$ мм и толщинами 0,515 и 0,460 мм соответственно.

Прочность и модуль упругости органомикропластиков определяли на разрывной машине FP-10 VEB с диапазоном нагружения от 0,5 до 10 кН. Рабочая длина образца (база испытаний) составляла 100 мм, модуль упругости определяли с помощью экстензометра при скорости движения подвижного захвата 4 мм/мин, а прочность при 10 мм/мин.

Тепловлажностное старение органомикропластиков проводили в испытательной климатической камере МНК-408CL («TERCHY», Тайвань) при температуре 60 °С и относительной влажности 95 %. Точность поддержания температуры и влажности составляла 0,2 °С и 2,5 % соответственно. Содержание (концентрацию) воды, сорбированной материалом определяли периодическим взвешиванием с точностью до 10^{-4} г.

С целью минимизации разброса экспериментально определяемых диффузионно-сорбционных параметров, полученные микропластики сортировали по массе (наносу связующего) таким образом, чтобы нанос связующего находился в достаточно узком интервале. Для экспериментов были отобраны образцы с содержанием связующего $50,5 \pm 2,5$ %. Также для минимизации влияния небольшого начального влагосодержания, имеющегося в исходных образцах ПКМ на определение параметров влагопереноса, образцы перед помещением в климатическую камеру предварительно сушили в термошкафу до постоянной массы. Сушку проводили над прокаленным силикагелем при температуре 80 °С в течение четырех часов и 1 час при 90 °С.

По достижении равновесной концентрации сорбированной влаги микропластики подвергали механическим испытаниям с целью определения прочности и модуля упругости при растяжении.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Из кинетических кривых сорбции, приведенных на рис. 1 и 2 видно, что равновесные концентрации сорбированной влаги (плато на кривых) в Русар 1 и Русар 2 – органомикропластиках совпадают.

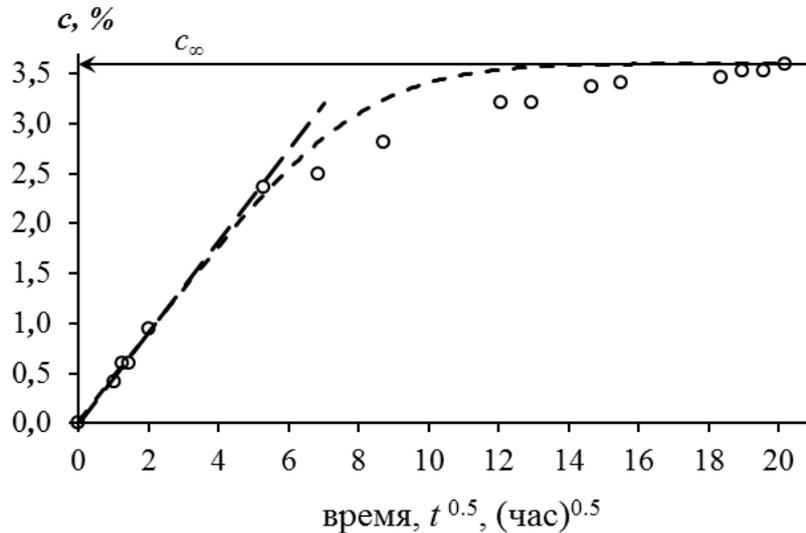


Рис. 1. Кинетика сорбции влаги микроорганопластиком Русар 1 в координатах уравнения (1). $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 95\text{ }%$

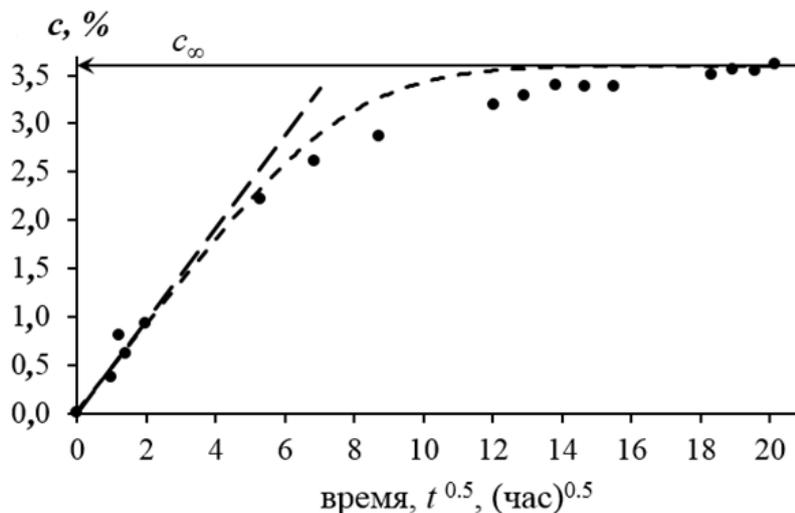


Рис. 2. Кинетика сорбции влаги микроорганопластиком Русар 2 в координатах уравнения (1). $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 95\text{ }%$.

Из тангенса угла наклона анаморфоз начальных участков кинетических кривых, представленных в координатах известного [5] уравнения (1):

$$c(t) = 2c_{\infty} \frac{S}{V} \cdot \sqrt{\frac{D_1 t}{\pi}} = A\sqrt{t} \quad (1)$$

были рассчитаны значения коэффициентов диффузии влаги D_1 на начальном участке сорбции в изученных органопластиках. В выражении (1) максимальная (равновесная) концентрация сорбированной влаги c_∞ (табл.1) соответствовала уровню плато на кривых рис. 1 и 2, $A = 2c_\infty (S/V)\pi^{-0,5}D_1^{0,5}$ – тангенс наклона начального прямолинейного участка, S/V – отношение поверхности образца к его объему. Значения диффузионно-сорбционных параметров влагопереноса для органопластиков Русар 1 и Русар 2 приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Значения параметров сорбции влаги в органопластиках
Русар +ЭФА Б при T=60°C и относительной влажности 95%.**

Материал	$c_\infty, \%$	$D_1 \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{час}$	$D_2 \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{час}$	$k, \text{час}^{-1}$
Русар 1	3,60	6,54	2,44	0,01
Русар 2	3,60	5,77	1,981	0,012

Из табл. 1 видно, что значения D_1 паров воды для изученных микропластиков довольно близки (различия не превышают 15–20 %). Это позволяет предположить, что диффузия воды в обоих случаях происходит в сходных по строению элементах структуры, например в межфибрильных областях, как наименее упорядоченных.

Подставляя полученное значение D_1 в выражение (2) [6], описывающее процесс сорбции паров воды в образцах композитов, имеющих форму параллелипипеда с размерами l_x, l_y, l_z :

$$c(t) = c_\infty \left(1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l_x^2} \right] \times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l_y^2} \right] \times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l_z^2} \right] \right) \quad (2)$$

получим расчетные кинетические кривые сорбции (рис. 3 и 4, кривые 1) для органопластиков Русар 1 и Русар 2 при экспериментально полученном значении D_1 .

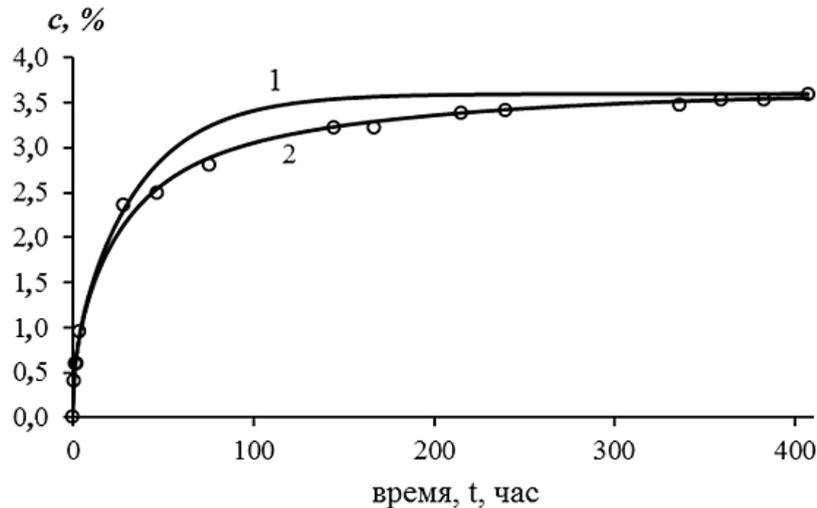


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции влаги микроорганопластиком Русар 1: 1 – расчет при постоянном коэффициенте диффузии D_1 ; 2 – расчет при переменном коэффициенте диффузии $D(t)$, определяемом уравнением (6)

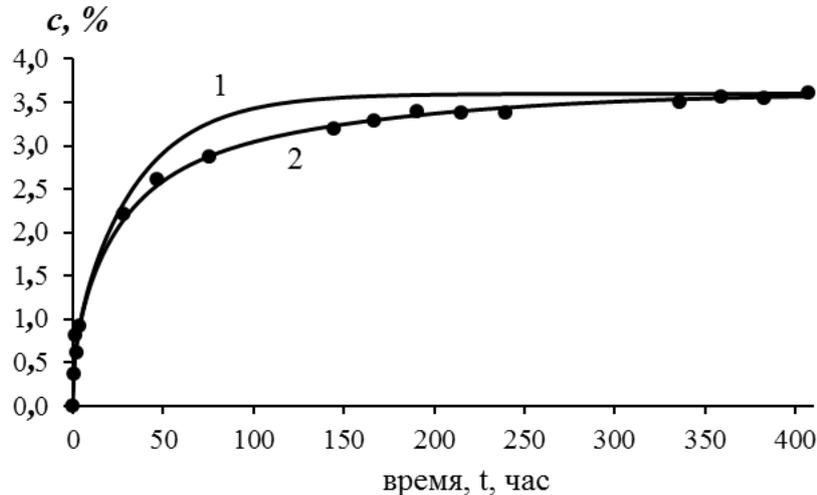


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции влаги микроорганопластиком Русар 2: 1 – расчет при постоянном коэффициенте диффузии D_1 ; 2 – расчет при переменном коэффициенте диффузии $D(t)$, определяемом уравнением (6)

Как видно из рис. 3 и 4, (кривые 1) хорошее согласие расчета с экспериментом наблюдается только на начальном этапе сорбции. На протяженном, более позднем участке сорбции (рис. 3 и 4, кривые 1) наблюдается существенное отклонение расчета от эксперимента и

экспериментальные точки лежат ниже расчетной линии, т. е. влагоперенос существенно замедляется.

Для определения коэффициента диффузии на более позднем этапе сорбции при достаточно большом t , когда $c/c_\infty > 0,4$, может быть использовано выражение для $c(t)$ представляющее собой первый член разложения ряда в формуле (2) [6]:

$$c(t) = c_\infty \left(1 - \frac{512}{\pi^6} \exp \left[-\pi^2 D_2 t \cdot \left(\frac{1}{l_x^2} + \frac{1}{l_y^2} + \frac{1}{l_z^2} \right) \right] \right) \quad (3)$$

где D_2 – значение коэффициента диффузии на позднем этапе сорбции.

Преобразуя выражение (3) к виду, линейному относительно времени эксперимента, получим:

$$\ln \left(1 - \frac{c(t)}{c_\infty} \right) = \ln \left(\frac{512}{\pi^6} \right) - \frac{\pi^2 D_2}{L^2} \cdot t = const - A_2 t, \quad (4)$$

где $const \approx \ln(512/\pi^6)$, $A_2 = \pi^2 D_2 / L^2$, $\frac{1}{L^2} = \left(\frac{1}{l_x^2} + \frac{1}{l_y^2} + \frac{1}{l_z^2} \right) \dots \dots \dots (5)$

Представляя результаты сорбционного эксперимента в координатах уравнения (4), как это показано на рис. 5 и 6, из тангенса угла наклона A_2 можно вычислить коэффициент диффузии D_2 на позднем этапе сорбции. Полученные значение D_2 представлены в табл. 1.

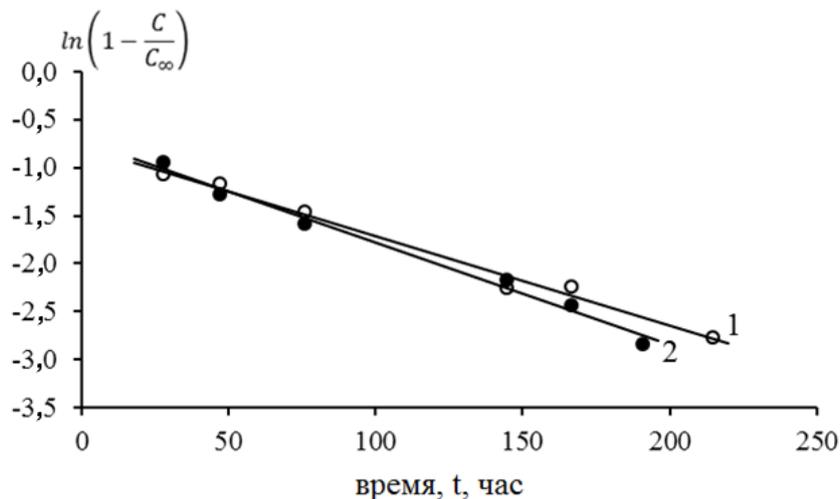


Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы позднего участка кинетической кривой сорбции паров воды микроорганопластиком: 1 – Русар 1; 2 – Русар 2

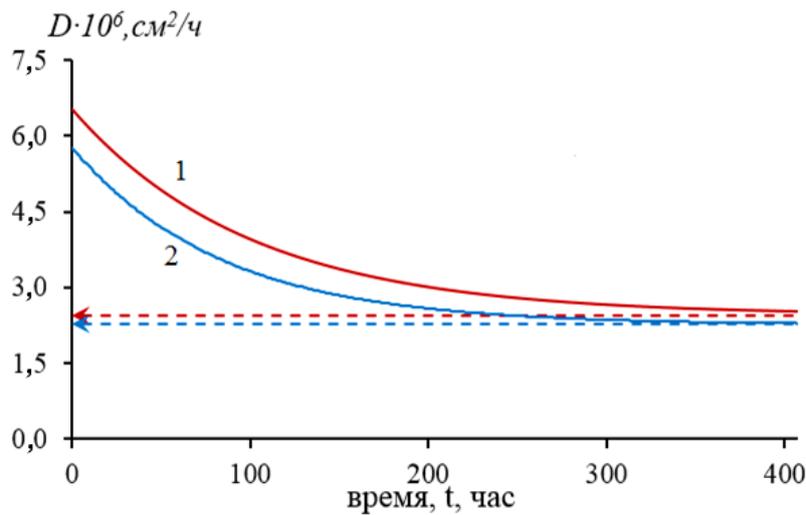


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии влаги в микроорганопластике от времени эксперимента. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 95\%$: 1 – Русар 1 и 2 – Русар 2. Стрелкой показаны значения D_2 .

Из сравнения полученных значений D_1 и D_2 (табл. 1) видно, что они различаются \approx в 2,5–3 раза, т. е. коэффициент диффузии в процессе влагопереноса является переменным, что указывает на аномальный характер диффузии паров воды в органопластике. Следует отметить, что в данном случае эта аномальность выражена существенно слабее, чем в случае органопластика Руслан +ЭДТ-10, для которого D_1 и D_2 различались \approx в 8 раз [7].

Переменный коэффициент диффузии и соответственно аномальный характер диффузии паров воды в ПКМ могут быть обусловлены различными причинами, которые достаточно подробно перечислены в [7].

Здесь же кратко отметим, что аномальность диффузии может быть одновременно обусловлена гетерогенностью материалов и целым рядом физико-химических причин, вызывающих снижение скорости диффузии с ростом концентрации сорбата (взаимодействие молекул воды с полярными группами матричного полимера и арамидного волокна, кластеризация

молекул воды в гидрофобных областях полимера [5, 8, 9] и релаксация внутренних напряжений, имеющих в микропластиках).

Для описания влагопереноса в ПКМ с переменным коэффициентом диффузии необходимо задать закон изменения D . Это могут быть различные виды зависимостей от времени $D(t)$, от концентрации влаги $D(c)$ или от координаты $D(x)$ [10]. Как уже было отмечено выше, значение коэффициента диффузии в эксперименте изменялось от D_1 до D_2 (табл. 1).

Для формально-кинетического описания всей сорбционной кривой было использовано следующее выражение для зависимости $D(t)$, полученное в [7]:

$$D(t) = D_2 + (D_1 - D_2)\exp(-kt) \quad (6)$$

где k – эффективная константа замедления влагопереноса.

При получении зависимости (6) коэффициента диффузии от времени в [7] было принято, что она подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, далее был использован метод модифицированного времени [8, 9, 11] и было получено выражение (6).

Значение коэффициента диффузии влаги в органопластике, изменяющееся по ходу эксперимента и рассчитанное согласно (6), уменьшается от значения D_1 и асимптотически стремится к значению D_2 , как это видно из графика зависимости $D(t)$ на рис. 7.

Подставляя полученное выражение (6) для $D(t)$ в выражение (2) вместо постоянного значения D_1 и минимизируя сумму отклонений расчета и эксперимента получали значение константы k (табл.1) и соответственно полную расчетную кинетическую кривую сорбции (кривая 2 на рис. 3 и 4). Как видно из рис. 3 и 4 (кривые 2) в этом случае наблюдается хорошее согласие расчета и эксперимента.

Снижение упруго-прочностных свойств изученных материалов в результате влажностного старения (при достижении равновесного содержания влаги c_∞) представлено в табл. 2. Из табл. 2 видно, что

снижения механических свойств обоих материалов (также как и сорбционные параметры (табл. 1)) близки между собой и составляют $\approx 11\%$. Приведенные данные позволили определить коэффициент *влагодчувствительности* sh изученных материалов, определяемый как отношение относительного изменения механической характеристики ($\Delta\sigma$ и ΔE) к значению равновесного влагосодержания c_{∞} , т. е. характеризующий снижение характеристики на 1 % равновесного влагосодержания.

Наряду со снижением свойств в результате протекания сорбции влаги композитами (табл. 2), также представляло интерес выяснить, насколько обратима сорбция влаги в изученных эпоксидарамидных материалах и, соответственно, насколько обратимо изменение механических свойств этих материалов после их высушивания.

Таблица 2

Снижение прочности $\Delta\sigma$ и модуля упругости ΔE микроорганопластиков после влажностного старения ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 95\%$)

Материал	$\Delta\sigma$, %	ΔE , %	c_{∞} , %	$sh(\sigma)$	$sh(E)$
Русар 1	11,6	11,4	$3,60\pm 0,2$	3,22	3,17
Русар 2	10,4	11,3	$3,60\pm 0,15$	2,89	3,14

При высушивании образцов вода из них полностью или частично удаляется. При этом можно ожидать, что также полностью или частично будут восстанавливаться показатели механических свойств. При этом заранее неясно, как коррелируют между собой остаточные количества воды в материале (т. е. неудаленные после десорбции) и уровень восстановления механических свойств после десорбции основного количества сорбированной воды.

Неполное удаление влаги связано с тем, что часть молекул воды прочно удерживается водородными связями с полярными группами полимера. Это т. н. связанная (хемосорбированная) вода, относящаяся к

первому гидратному слою на полярных функциональных группах макромолекул и она может быть удалена из полимера только при более высокой температуре, чем температура предшествующей сорбции [4].

В наших экспериментах удаление влаги из материалов было неполным (высушивание при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH \approx 15\text{--}16\%$). Остаточные концентрации влаги в композитах характеризуются значительным разбросом и составили $0,22 \pm 0,12\%$ для Русар 1 и $0,36 \pm 0,16\%$ для Русар 2 микропластиков соответственно. При этом происходило частичное или полное восстановление механических свойств, как это показано на рис. 7.

Так, для более прочных микропластиков Русар 1 (рис. 7) восстановление прочности происходило до 96 % от исходного значения, а модуль восстанавливался практически полностью – различия не превышали 1,5 %. В случае же менее прочных микропластиков Русар 2 (рис. 7) значение прочности после высушивания восстанавливалось полностью и в некоторых экспериментах даже незначительно превышало исходное (\approx на 4 %), несмотря большую по сравнению с Русар 1 остаточную концентрацию не удаленной воды. Это возможно указывает протекание в материале процессов релаксации, приводящих к дополнительному упорядочиванию, и соответственно упрочнению материала. Модуль упругости при этом также восстанавливался полностью (различия не превышали 1 % , рис. 7). Эти данные позволяют сделать заключение, что безопасный порог влагосодержания для этих материалов не должен превышать $\approx 0,5\text{--}1\%$.

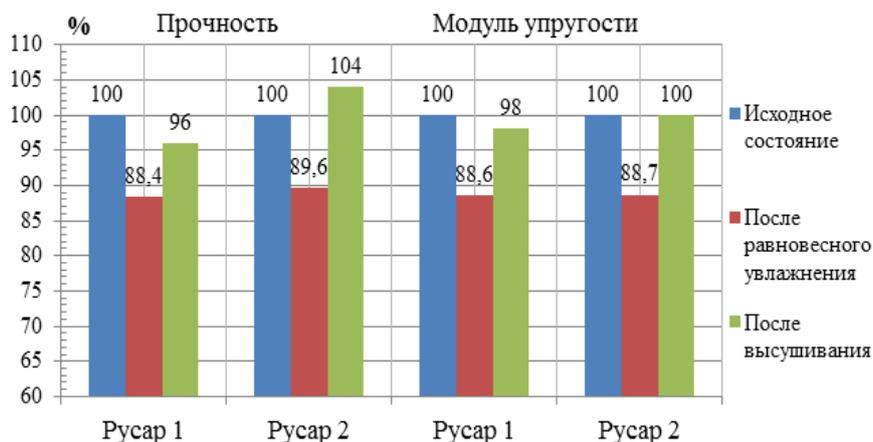


Рис. 7. Диаграммы изменения прочности и модуля упругости микроорганопластиков Русар 1 и Русар 2 – в цикле увлажнение – сушка.

Выводы

1. Показано, что диффузия воды в арамидных Русар-органопластиках с эпоксидной матрицей ЭФА Б имеет аномальный характер, т.е. не может быть удовлетворительно описана с постоянным коэффициентом диффузии.

2. Определены основные кинетические параметры влагопереноса: равновесная концентрация воды и значения коэффициента диффузии на начальном и позднем этапах сорбции. Показаны различия (\approx в 2,5–3 раза) в значениях коэффициента диффузии на начальном и позднем этапах сорбции.

3. Найдено, что значения коэффициентов диффузии и равновесной концентрации воды в изученных композитах близки между собой, что связывается с протеканием диффузии в обоих материалах преимущественно по неупорядоченным межфибрильным областям.

4. Найдены диапазоны снижения прочности и модуля упругости при растяжении изученных композитов после влажностного старения при равновесном влагосодержании и определены коэффициенты влагочувствительности материалов.

5. Показано, что удаление сорбированной влаги при высушивании материалов происходило не полностью. При этом было отмечено полное

восстановление механических свойств в случае менее прочных Русар 2 микропластиков и почти полное (на 96 и 98,5 %) в случае более прочных Русар-микропластиков.

Литература

1. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Черных Т.Е., Черных К.Ю. Новые арамидные волокна Русар НТ для армирования конструкционных органопластиков // Вопросы материаловедения. 2015. № 1 (81). С. 60–72.

2. Кобилев А.С., Далинкевич А.А., Анискович В.А., Разин А.Ф. Изучение влагопереноса в арамидном уретанэпоксидном органопластике. // В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 62–70.

3. Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Антипов Ю.В., Филипенко А.А. Макрокинетическая модель тепловлажностного старения арамидных органопластиков // В сборнике: Вопросы оборонной техники, сер.15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2014, вып. 4 (175). С. 49–58.

4. Вода в полимерах. Пер. с англ. Под ред. С. Роуланда. М., Мир. 1984. 555 с.

5. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: «Химия», 1984. С. 43–82.

6. Галлямов М.О. Диффузия в полимерах. Визуализация решений типичных задач диффузии. М.: Красанд, 2014. С. 125–131.

7. Далинкевич А.А., Ненашева Т.А., Мельников В.В., Анискович В.А. Усовершенствованная кинетическая модель влагопереноса в арамидном органопластике. // В сборнике: Вопросы оборонной техники,

сер.15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2022, вып.2 (204). С. 34–39.

8. Гласкова Т.И., Гедэш Р.М., Мораэш Ж., Анискевич А.Н. Сравнительный анализ моделей влагопереноса применительно к эпоксидному связующему // Механика композитных материалов. 2007. Т. 43. № 4. С. 555–570.

9. Далинкевич А.А., Фомин Л.В., Мельников В.В., Анискович В.А. Сравнительный анализ моделей диффузии и сорбции в полимерных материалах. // Вопросы оборонной техники. Сер15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2020. Вып.3-4 (198-199). С. 58–74.

10. Бекман И.Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии. М.: Юрайт, 2020. С. 167–183.

11. Андриксон Г.А., Мочалов В.П., Анискевич А.Н. Применение принципа модифицированного времени для решения задач нестационарной диффузии влаги в полимерных материалах. 1. Связующее ПН-3 // Механика композит, материалов. 1980. № 1. С. 153–155.

УДК:544.6.018.47-036.5; 62-757.73; 67-017

БИОЦИДНЫЕ НЕЦИТОТОКСИЧНЫЕ ДОБАВКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ БИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

В.А. Герасин¹, Д.И. Менделеев¹, В.А. Тихомиров¹,
В.В. Куренков¹, С.А. Легков¹

dmen@ips.ac.ru

¹*ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН (ИНХС РАН)*

Аннотация

На основе нетоксичных биоцидных полимеров — полигуанидинов (как промышленных, так и синтезированных в ИНХС РАН) созданы биоцидные добавки к крупнотоннажным полимерным материалам. Имобилизированные на монтмориллоните полигуанидины равномерно распределяются в матричных полимерах, снижают степень биообрастания полимерного материала, устойчивы к воздействию комплекса абиотических факторов, не вымываются при экспонировании как на воздухе, так и в море в течение длительного времени, а также фотостабилизируют полимерную матрицу. Это позволяет рассматривать КБД как перспективные добавки для снижения как биообрастания, так и фотодеструкции полимерных материалов.

Ключевые слова:

биоциды, поликатионы, полигуанидин, биообрастание, фотоокислительное старение

Abstract

Non-toxic polyguanidine-based biocides for synthetic polymers were developed and extensively studied at TIPS RAS in the past decade. Immobilization of biocide polycations on montmorillonite led to their better dispersion, improved leaching resistance, and substantial protection of matrix material against both abiotic degradation and biofouling, allowing for a novel type of combined action additives.

Keywords:

biocide, polycations, polyguanidine, biofouling, photooxidative aging

Реферат

В ИНХС РАН проводятся исследования и разработки нетоксичных биоцидных полимеров – полигуанидинов, как промышленных, так и синтезированных в ИНХС РАН. На их основе созданы биоцидные добавки к крупнотоннажным полимерным материалам. Наиболее эффективно воздействует на микроорганизмы-деструкторы полимеров полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ).

Применение полигуанидинов в качестве добавок в полимерные материалы затруднительно из-за плохой совместимости и вымывания из полимерной основы при эксплуатации изделия. Имобилизированные на монтмориллоните (ММТ) полигуанидины – комплексные биоцидные добавки (КБД), равномерно распределяются в матричных полимерах. В лабораторных условиях установлено, что добавки на основе ПГМГ-ГХ снижают степень биообрастания полиэтилена, в биоплёнках отсутствуют жизнеспособные грамположительные и грамотрицательные микроорганизмы, наблюдается незначительное количество дрожжей [1].

В условиях субтропического климата проведены натурные испытания полимерных композитов, содержащих КБД; с поверхности экспонированных плёнок выделены штаммы микроорганизмов. Установлено снижение общего количество колоний микроорганизмов на поверхности образцов,

защищённых КБД, снижение скорости окисления защищённого полиэтилена, устойчивость КБД к воздействию комплекса абиотических факторов (в том числе к вымыванию из состава композита), а также фотостабилизирующее действие КБД, сопоставимое по величине с типовыми фотостабилизаторами. Это делает перспективным применение КБД для снижения как биообрастания, так и фотодеструкции полимерных материалов.

В ИНХС РАН был синтезирован и охарактеризован ряд винильных мономеров и их солей на основе производных гуанидина (диаллилгуанидин ацетат / трифторацетат, акрилат гуанидина, метакрилат гуанидина, метакрилоилгуанидин хлорид / ацетат / трифторацетат), произведена их полимеризация и сополимеризация с образованием водорастворимых биоцидных полимеров (полиметакрилатгуанидин, полиметакрилоилгуанидин гидрохлорид, его сополимер с диаллилметиламмоний хлоридом).

Были отработаны методики определения степени полимеризации, состава сополимеров [2], методы прямого спектрометрического определения примесей токсичных мономеров и олигомеров в полимерах [3], определены побочные циклические продукты (тетрагидропиримидин(имин)он, 2-имино-5,5-диметилимидазолидинон-4 и др.) и способы очистки от них [4]. Была показана биоцидность и низкая токсичность мономеров, полимеров и сополимеров различного состава (полимеры менее токсичны), а также биоцидного гомополимера ПГМГ-ГХ (нецитотоксичен, если отсутствует примесь мономеров/олигомеров с $M < 5000$ Да). Была продемонстрирована возможность их сополимеризации с другими виниловыми мономерами (акрилонитрилом и стиролом), при этом полученные статистические сополимеры обладают биоцидными свойствами (минимальная подавляющая концентрация сопоставим с таковой для коммерческого биоцида).

На основе биоцидных поликатионов, иммобилизованных на поверхности монтмориллонита, в дальнейшем были получены биоцидные

добавки, для использования в тех системах, с которыми сами биоциды плохо совместимы, не выдерживают температур переработки, плохо распределяются (например, полиолефинах) или, будучи водорастворимыми, вымываются, не обеспечивая достаточный срок службы и пролонгированного действия, в первую очередь для крупнотоннажных термопластов [5, 6]. Для олигомеров и смесей полимеров отработаны условия модификации глины поверхностно-активным веществом в одну стадию при смешении, непосредственно в расплаве в экструдере [7, 8].

Адсорбция на глине малых органических катионов принципиально отличается от адсорбции четвертичных аммониевых ПАВ по строению слоя адсорбированного вещества (как следствие, его биоцидным и другим свойствам). Так, адсорбция на монтмориллоните катиона, не обладающего длинной гидрофобной цепочкой (к примеру, мономера ДАДМАХ – диаллилдиметиламмонийхлорида), происходит с образованием плоского монослоя, которому соответствует пик 14\AA на дифрактограмме), что ухудшает распределение такого наполнителя в полиэтилене (ПЭ), мешает проникновению полимера внутрь слоя адсорбированного мономера, прививке к нему винилового мономера, а также ухудшает доступность биоцида и, как следствие, биоцидность материала.

Были проведены работы по совместной и последовательной модификации ДАДМАХ и четвертичным аммониевым ПАВ (диоктадецилдиметиламмонийхлорид). В большинстве случаев ДАДМАХ вытесняет ранее адсорбированный на глине ПАВ и большая его часть остаётся связанной в монослое, однако, в определённых условиях при совместной обработке ДАДМАХ и ПАВ образуются частично эксфолиированные органоглины [9, 10].

При адсорбции поликатионов с низкой линейной плотностью заряда (например, сополимеры со звеньями некатионного характера) адсорбция на поверхности глины происходит с образованием петель, если расстояние

между зарядами по цепи существенно больше, чем между катионообменными позициями на поверхности ММТ, что приводит к образованию т. н. рыхлого монослоя с пеплопоскостным расстоянием до 18\AA . Однако даже ПГМГ-ГХ с высокой линейной плотностью заряда при определенных условиях адсорбции на ММТ также образует рыхлый монослой, при этом часть групп, находящаяся в петлях не скомпенсирована поверхностью глины, и доступны для взаимодействия с микроорганизмами. На дериватограмме в инертной атмосфере для слоёв подобной структуры помимо пика при $410\text{ }^\circ\text{C}$, отвечающего группам ПГМГ-ГХ (до 12 % мас.), замещившим Na по механизму катионного обмена, наблюдаются также пики при других температурах, соответствующие разложению физически адсорбированного и свободного модификатора [11].

Модифицированные таким образом ММТ с содержанием ПГМГ-ГХ до 40 %, являются комплексными биоцидными добавками (КБД), подходящими для одностадийного введения в расплав ПЭ с добавлением ПАВ [12].

При лабораторных испытаниях на обрастание ПЭ, содержащего КБД мультивидовыми биопленками проявляются нелинейные эффекты, связанные с кооперативной колонизацией поверхности полимера. Так, КБД подавляет рост биоплёнок моновидовых культур, как Грам-положительных, так и Грам-отрицательных, однако в смешанных колониях наблюдается как образование биопленки, так и в некоторых случаях отсутствие как биоцидного, так и бактериостатического действия [1, 13].

На полигонах совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра были проведены натурные испытания композитов ПЭ, содержащих ~5 % мас. КБД, в естественных условиях. Определены виды микроорганизмов (преимущественно, плесневых грибов), обуславливающих обрастание плёнок ПЭ при наземном экспонировании в тропическом климате (в

частности, светостойкие грибы рода *Cladosporium*), показано успешное подавление биообрастания при наличии КБД в составе плёнки [14].

При экспонировании плёнок в морской воде показано, что биоцид в их составе стабилен, не вымывается за два года экспонирования в морской воде, частично подавляет рост биопленки (при высоком, до 25 %, содержании добавки), при этом несколько замедляет фотоокисление ПЭ [15].

При натуральных испытаниях на воздухе показано, что в составах, содержащих помимо КБД также и алкиламмониевый ПАВ, биоцидная добавка выступает в качестве фотостабилизатора, защищая ПЭ от фотоокислительной деструкции лучше, чем фотозащитные минеральные добавки (хотя по отдельности все компоненты состава – ПАВ, ПГМГ и ММТ фотоокисление ПЭ ускоряют, как показано нами ранее [16]).

При лабораторном воспроизведении условий натурального старения образцов (с десятикратным ускорением) показано, что наблюдаемая стабилизация фотостарения полиэтилена при облучении мягким УФ-излучением (диапазон UVA) обусловлена наличием всех компонентов КБД в совокупности, и не наблюдается для более жёсткого излучения (UVB и UVC диапазоны). В меньшей степени оно же наблюдалось для композита, содержащего глину с избытком ПАВ, в отсутствие ПГМГ-ГХ; предполагаемый механизм стабилизации связан с образованием катион-радикала в альфа-положении к атому азота, перехватывающему перекисные и гидрокси-радикалы.

Интересно также, что КБД, применяемый в качестве биоцида для дисперсии ПВА не вызывает её флокуляцию с потерей стабильности и эксплуатационных качеств [12, 17].

Выводы и рекомендации

Нами получены и охарактеризованы комплексные биоцидные добавки на основе монтмориллонита и полигексаметилен-гуанидингидрохлорида,

проявляющие как биоцидные, так и фотостабилизирующие свойства при введении в полиэтилен в небольших количествах (~5 % мас.).

Литература

1. Specific Features of Formation of Multispecies Microbial Biofilms on Polyethylene Surface / Zhurina M.V., Kallistova A.Yu, Panyushkina A.E., Gannesen A.V., Mart'yanov S.V., Gerasin V.A., Sivov N.A., Tikhomirov V.A., Plakunov V.K. // *Microbiology*, 2020, v. 89, №4, pp. 396–404; doi: 10.1134/S0026261720040165.
2. Features of reactions of radical (co)polymerization of methacryloylguanidine trifluoroacetate in various solvents / Menyashev M.R., Gerasin V.A., Martynenko A.I., Kleshcheva N.A., Popova N.I., Sivov N.A. // *Polymer Science, Series B*, 2017, v. 59, № 6, pp. 650–654; doi: 10.1134/S1560090417060057.
3. Spectral determination of novel methacryloyl guanidine compounds in water solutions / Tikhomirov V.A., Mendeleev D.I., Kurenkov V.V., Menyashev M.R., Sivov N.A., Gerasin V.A. // *IOP Conference Series*, 2019, v. 675, p. 012058; doi: 10.1088/1757-899X/675/1/012058.
4. Cyclic Methacrylate Tetrahydropyrimidinones: Synthesis, Properties, (Co)Polymerization / Gerasin V.A., Zhurina M.V., Klescheva N.A., Sivov N.A., Mendeleev D.I. // *Polymers*, 2022, v. 14, № 1, p. 107; doi: 10.3390/polym14010107.
5. Нанокпозиционный полимерный биоцидный материал и способ его получения: пат. 2679804 Рос. Федерация; опубл. 13.02.2019 / Герасин В.А., Сивов Н.А. и др.
6. Нанокпозиционный биоцидный материал: пат. 2679147 Рос Федерация; опубл. 06.02.2019 / Герасин В.А., Сивов Н.А., Меняшев М.Р., Менделеев Д.И. и др.

7. Preparation of Polymer-Aluminosilicate Nanocomposites with Low Molecular Weight and Oligomeric Modifiers by One-Stage Melt Mixing / Gerasin V.A., Guseva M.A., Komarov P.D., Kurenkov V.V., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E. // Polymer Science Series A, 2020, v. 62, № 6, pp. 691–700; doi: 10.1134/s0965545x20050077.

8. One-Pot Synthesis of Polymer-Aluminosilicate Coating Materials from Heterogeneous Polymer Blends / Kurenkov V.V., Guseva M.A., Levin I.S., Gerasin V.A. // Polymer Science Series A, 2022, v. 64, № 4, pp. 318–325; doi: 10.1134/s0965545x22700109.

9. Совместная обработка бентонитов неорганическими полиэлектролитами и катионными ПАВ для облегчения эксфолиации органоглин / Герасин В.А., Куренков В.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2019, т. 62, № 5, с. 71–77; doi: 10.6060/ivkkt.20196205.5746.

10. Successive Modification of Montmorillonite with Quaternary Alkylammonium Salts of Various Structures as a Method of Preparing Nanofillers for *in situ* Synthesis of Polymer Nanocomposites / Gerasin V.A., Pogodin I.M., Kurenkov V.V., Mendeleev D.I. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2022, v. 95, №1, pp. 59–69; doi: 10.1134/S1070427222010086.

11. Influence of small amounts of water and ethanol on Na⁺-montmorillonite solid-state modification by inorganic and organic intercalants / Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Levin I.S., Sorokin S.E., Gerasin V.A. // Applied Clay Science, 2020, v. 195, p. 105734; doi:10.1016/j.clay.2020.105734.

12. Prospects for Application of Guanidine-Containing Organomineral Complexes as Biocidal Functional Additives for Waterborne Polymer Materials / Gerasin V.A., Zhurina M.V., Kurenkov V.V., Mendeleev D.I., Ochenkov D.E., Htoo Myat K.K. // Polymer Science Series B, 2023, v. 65, № 5, pp. 681–691; doi: 10.1134/S1560090423701269.

13. Use of Polyguanidine-Derivatives-Based Biocides for Microbial Growth Inhibition and for the Development of a Novel Polyethylene-Based Composite Material Resistant to the Formation of Multispecies Microbial Biofilms / Zhurina M., Gannesen A., Martyanov S., Kallistova A., Gerasin V., Sivov N., Tikhomirov V., Myint A.K., Plakunov V. // KNE Life Sciences, 2022, v. 7, № 1, pp. 456-468; doi: 10.18502/cls.v7i1.10155.

14. Phylogenetic Constitution and Survival of Microbial Biofilms Formed on the Surface of Polyethylene Composites Protected with Polyguanidine Biocides / Zhurina M.V., Bogdanov K.I., Mendeleev D.I., Tikhomirov V.A., Pleshko E.M., Gannesen A.V., Kurenkov V.V., Gerasin V.A., Plakunov V.K. // Coatings, 2023, v. 13, № 6, p. 987; doi: 10.3390/coatings13060987.

15. Field Stability Tests of Polyethylene Composites with Organomineral Biocidal Additives in Aqueous Environments / Mendeleev D.I., Legkov S.A., Tikhomirov V.A., Kurenkov V.V., Belous'ko M.A., Hoang Q.C., Gerasin V.A. // Polymer Science Series A, 2023, v. 65, № 1, pp. 111–118; doi: 10.31857/S2308112023700360.

16. Photooxidative Destruction of Composites Based on Polyethylene and Montmorillonites Modified with Transition-Metal Salts / Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Gerasin V.A. // Polymer Science Series B, 2019, v. 61, № 4, pp. 480–493; doi: 10.1134/S1560090419040067.

17. Эксплуатационные характеристики покрытий на основе поливинилацетата, модифицированных монтмориллонитом / Куренков В.В., Пашков О.В., Герасин В.А. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2019, т. 62, № 8, с. 126–131; doi: 10.6060/ivkkt.20196208.5888.

УДК 620.193.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПОСЛЕ 9 ЛЕТ ЭКСПОНИРОВАНИЯ

О.С. Бондарева^{1,2}, к.т.н.

osbondareva@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>

¹*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия*

²*ОАО «Завод Продмаш», Самара, Россия*

Аннотация

Проведены исследования коррозионного разрушения цинкового покрытия на строительной стали в результате натуральных испытаний в средней полосе России в течение 9 лет.

Ключевые слова:

цинковое покрытие, атмосферная коррозия, натурные испытания

Реферат

Исследования проводились в рамках «Программы натуральных испытаний стальных оцинкованных образцов на ОАО «Завод Продмаш» 2015-2035 г», подлежащих экспонированию в климатических условиях средней полосы. Согласно программе натуральных испытаний, произведен промежуточный съем образцов после 9 лет экспонирования. Определены изменения массы и толщины цинкового покрытия, исследование структуры и элементного состава поверхности и микроструктуры

покрытия с помощью растрового электронного микроскопа «TESCAN VEGA SB» микрорентгеноспектральным анализатором INCAx-act. Сделан вывод, что повреждения цинкового покрытия и стальной основы отсутствуют. Поверхность покрытия стала матовой и разнотонной, однако это не снижает его защитных свойств.

Abstract

The study of corrosion destruction of zinc coating on construction steel was conducted as a result of full-scale tests in central Russia for 9 years.

Keywords:

zinc coating, atmospheric corrosion, full-scale tests

Essay

The studies were conducted within the framework of the "Full-scale Test Program for Galvanized Steel Samples at JSC "Prodmash Plant" 2015-2035" subject to exposure to climatic conditions of the central zone. According to the full-scale test program, intermediate samples were removed after 9 years of exposure. The changes in the mass and thickness of the zinc coating were determined, the structure and elemental composition of the surface and the microstructure of the coating were studied using a TESCAN VEGA SB scanning electron microscope and an INCAx-act micro-X-ray spectral analyzer. It was concluded that there is no damage to the zinc coating and steel base. The coating surface became matte and multi-colored, but this does not reduce its protective properties.

Введение

Атмосферная коррозия – наиболее распространенный вид разрушения металлов и выхода из строя строительных, автомобильных и промышленных конструкций. Постоянно разрабатываются новые способы

защиты материалов от коррозии, однако давно вошедшее в применение горячее оцинкование сталей не теряет своей актуальности, напротив, объемы оцинкованной продукции постоянно возрастают [1]. Существует много способов оценки коррозионных свойств материалов. Самыми распространенными являются ускоренные испытания в камере соляного тумана, однако более достоверными остаются натурные коррозионные испытания материалов, проводимые в специальных центрах климатических испытаний, созданных усилиями ГЦКИ ВИАМ [3, 4]. Данные исследования проводились для промежуточной оценки коррозионных повреждений цинкового покрытия на строительных сталях, подлежащих экспонированию в климатических условиях средней полосы, по «Программе натурных испытаний стальных оцинкованных образцов на ОАО «Завод Продмаш», утвержденной Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов «ВИАМ» в январе 2015 года. В литературе встречаются попытки построения моделей коррозионных разрушений черных и цветных металлов в различных климатических зонах на результатах натурных испытаний [5, 6]. Также есть данные по установлению зависимости между натурными и ускоренными коррозионными испытаниями для морских регионов [7, 8]. Эти попытки вызваны в первую очередь основным недостатком натурных испытаний – очень большой длительностью их проведения [9]. Общие требования к проведению климатических испытаний, в том числе требования к образцам, устанавливает ГОСТ 9.905–2007 [10]. Согласно ГОСТ 9.909–86 срок проведения натурных климатических испытаний для изделий с покрытиями должен составлять не менее 2 лет [11]. Однако программа исследования на ОАО «Завод Продмаш» была разработана на срок 20 лет. Это обусловлено в первую очередь необходимостью подтверждения гарантийного срока службы цинкового покрытия, заложенного в технических условиях на продукцию. Кроме того, эти

данные смогут пополнить статистику по натурным испытаниям оцинкованной продукции в средней полосе России. Также они смогут быть использованы при разработке новых нормативных документов в области коррозионной агрессивности атмосферы и методов определения коррозионных потерь за разные сроки [12].

Целью исследования была оценка коррозионного разрушения горячего цинкового покрытия разной толщины на плоских стальных образцах, оцинкованных на предприятии ОАО «Завод Продмаш», после 9 лет экспонирования в средней полосе России, коррозионная агрессивность атмосферы С3.

Методика эксперимента

По истечении 9 лет (январь 2024) по программе был запланирован и произведен съем образцов и проведена промежуточная оценка коррозионных повреждений. На экспонировании находятся 4 серии образцов размером 100×150 мм толщиной 3 мм из двух сталей с цинковым покрытием различной толщины. Сталь углеродистая обыкновенного качества марки Ст3сп по ГОСТ 380-2005, прокат листовой горячекатаный IV группы отделки поверхности производства ОАО «ММК» г. Магнитогорск, с цинковым покрытием, серия 1- толщина покрытия 55–65 мкм, серия 2 – толщина 85–95 мкм. Сталь конструкционная марки S235JR, прокат горячекатаный по EN 10025-2:2004 производства ОАО «ММК», г. Магнитогорск, с цинковым покрытием, серия 3 – толщина покрытия 55–65 мкм, серия 4 – толщина 85–95 мкм. Для измерения изменения толщины покрытия и массы образцов отбирали по 3 пластины из каждой серии.

Согласно программе натурных испытаний, произведено фотографирование образцов, удаление продуктов коррозии 10 % раствором NH_4Cl в соответствии с ГОСТ 9.907, взвешивание на

лабораторных весах SHIMADZU UW820S с дискретностью измерений 0,01 г каждого контрольного образца и определение изменения массы покрытия. Для более корректного определения потери цинкового покрытия образцы были взвешены на лабораторных весах. Расчетные потери толщины цинкового покрытия определяли по формуле:

$$h = \frac{m}{\rho * S};$$

где, m – потеря массы после испытаний; $\rho=7,1 \text{ г/см}^3$ – плотность цинка; S – площадь образцов до оцинкования с двух сторон с торцами.

Измерение толщины цинкового покрытия проводилось с помощью толщиномера «Константа К5» в 10-ти точках на каждой стороне образца. Для металлографических исследований были выбраны 2 образца с характерными особенностями поверхности. Исследование структуры и элементного состава поверхности покрытия, а также исследование микроструктуры покрытия в поперечном сечении после экспонирования в течение 9 лет проводили с помощью растрового электронного микроскопа «TESCAN VEGA SB» микрорентгеноспектральным анализатором INCAx-act.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены образцы из сталей СтЗсп и S235JR с цинковым покрытием в исходном состоянии и после 9 лет экспонирования, выбранные для металлографических исследований.

Оценка внешнего вида цинкового покрытия после экспонирования в течение 9 лет показала, что покрытие сплошное, без очагов коррозии, блеск отсутствует, есть участки разнотонности покрытия.

а)

б)

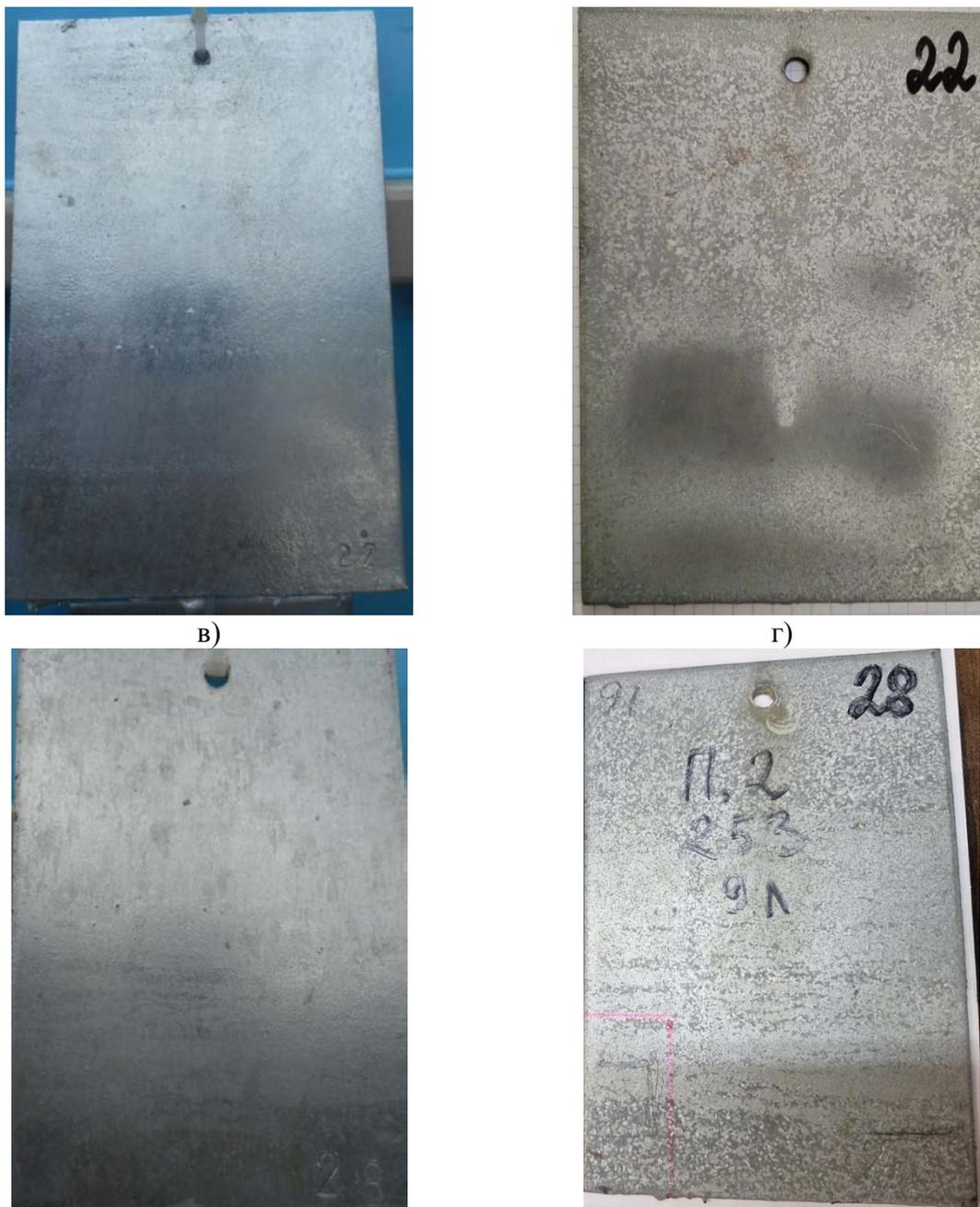


Рис. 1. Поверхность цинкового покрытия на образцах из стали:
а – СтЗсп исходная, б – СтЗсп после экспонирования,
в – S235JR исходная, г – S235JR после экспонирования

Результаты измерения средней толщины покрытия на образцах каждой серии представлены на рис. 2.

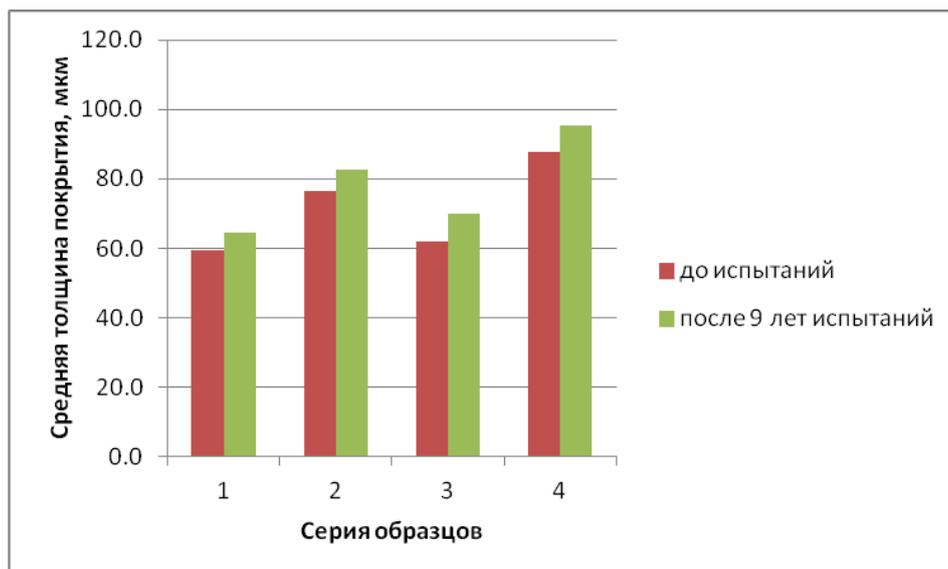


Рис. 2. Средняя толщина цинкового покрытия до и после испытаний

Анализ результатов показал, что наблюдается увеличение толщины покрытия на образцах всех партий. Это говорит о наличии на поверхности покрытия плохо смываемой пленки продуктов взаимодействия цинкового покрытия с окружающей средой.

На рис. 3 показано среднее изменение массы отобранных образцов после испытания. У части образцов наблюдается увеличение массы, у части – уменьшение. Это происходит из-за образования на поверхности покрытия соединений цинка.

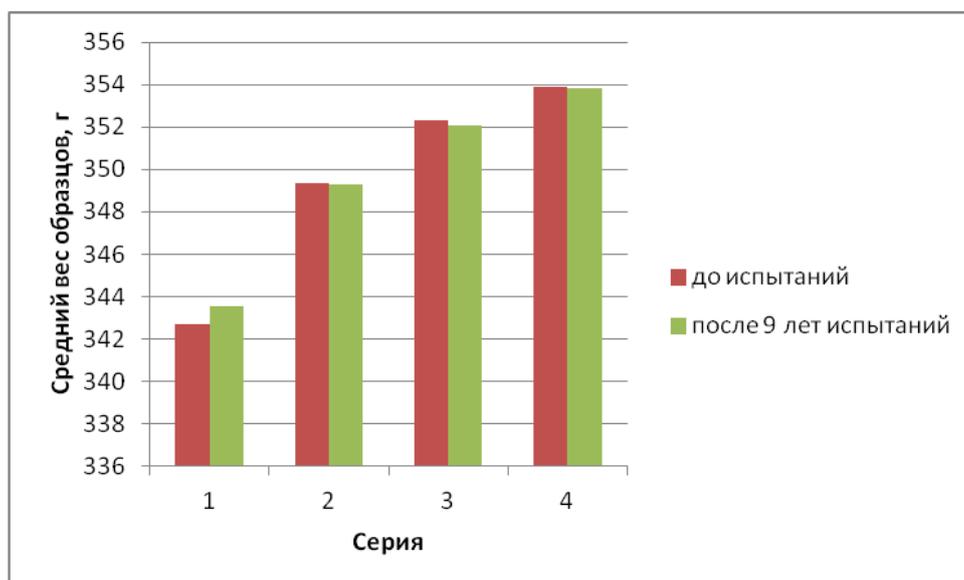


Рис. 3. Средний вес оцинкованных образцов в партии до и после испытаний

Расхождение данных по изменению толщины покрытия на образцах, полученных в ходе прямого измерения толщиномером и рассчитанных по данным взвешивания, говорит о значительной погрешности этих методик, особенно когда на покрытии есть цинковые соединения. Наиболее достоверным способом определения остаточной толщины покрытия после испытаний является металлографический способ, который является арбитражным согласно ГОСТ 9.307-2021

Для исследования структуры поверхности были выбраны 2 образца с характерными зонами разнотонности на поверхности из стали СтЗсп серия 1 (рис.4) и стали S235JR серия 3 (рис.6).

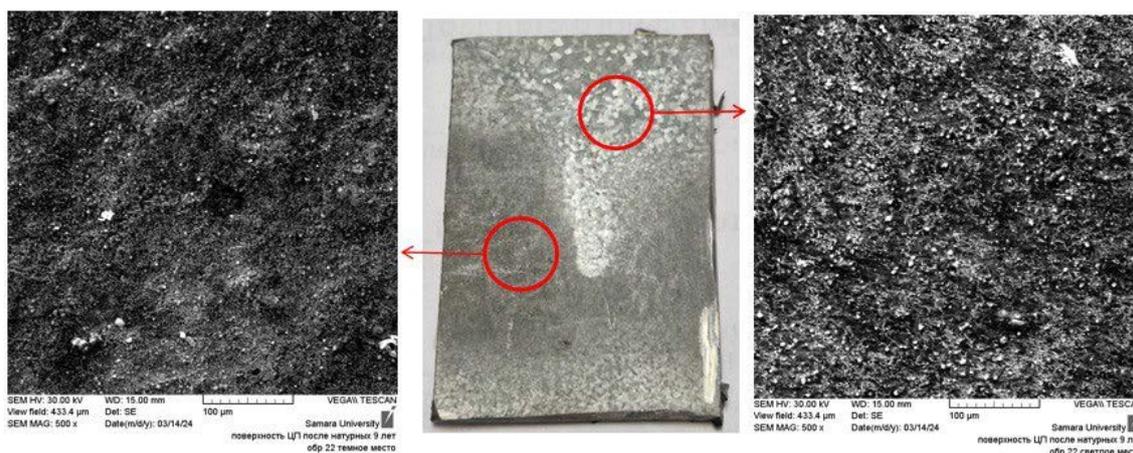


Рис. 4. Фотографии поверхности покрытия образца из СтЗсп

Элементный анализ поверхности цинкового покрытия в разных областях разнотонности проведен в трех точках для каждой зоны, средние значения показаны в табл. 1.

Таблица 1

Элементный анализ поверхности цинкового покрытия, вес.%

Область анализа	C	O	Al	Si	P	S	Cl	Fe	Zn	Итог
Светлая зона	11.39	23.38	1.03	0.68	0.22	1.12	0.26	0.65	61.26	100.00
Темная зона	14.28	21.90	1.42	1.11	0.25	0.80	0.35	2.94	56.96	100.00

Исследования показали, что на поверхности цинкового покрытия в темных зонах разнотонности содержится больше железа и кремния по сравнению со светлыми зонами.

Микроструктура поперечного сечения цинкового покрытия представлена на рис. 5.

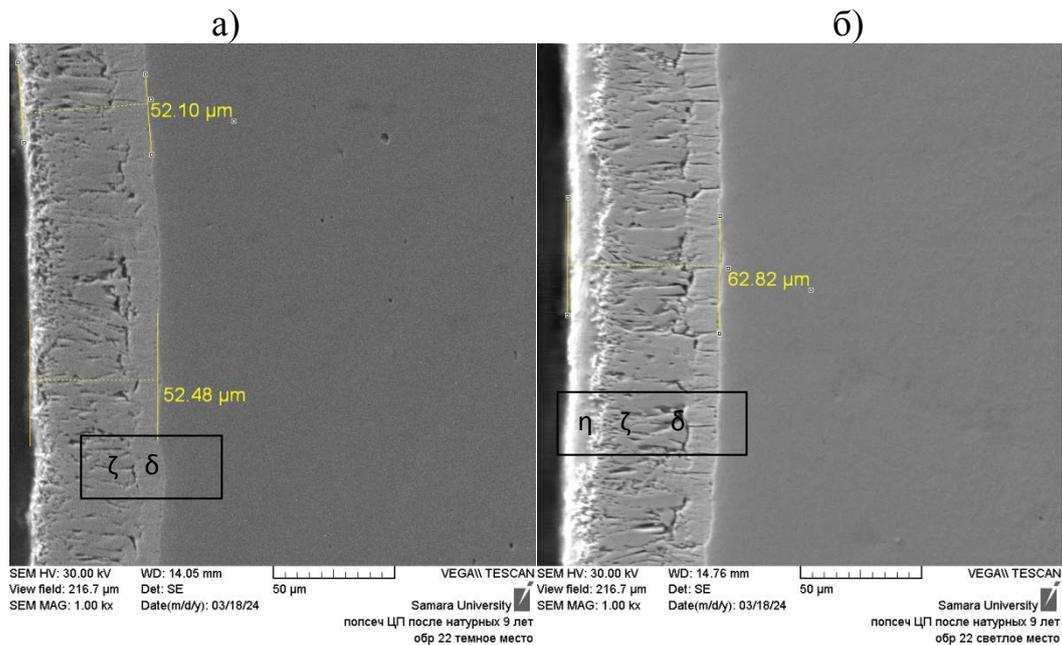


Рис. 5. Микроструктура цинкового покрытия: а – темная зона поверхности покрытия; б – светлая зона поверхности покрытия

Исследования показали, что в темной зоне поверхности в микроструктуре покрытия наблюдаются интерметаллидные фазы δ и ζ , а в светлой зоне поверхности кроме интерметаллидных фаз на поверхности покрытия наблюдается чистый цинк – η -фаза. Таким образом, цвет покрытия на поверхности зависит от того, какая фаза покрытия выходит на поверхность.

Области исследования поверхности покрытия образца S235JR показаны на рис. 6.

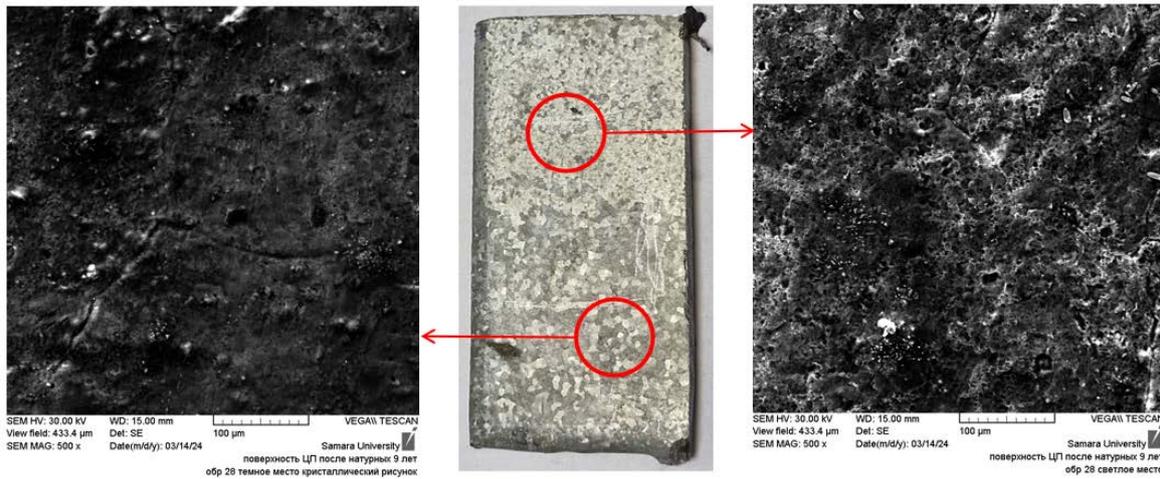


Рис. 6. Фотографии поверхности образца № 28

Таблица 2

Элементный анализ поверхности цинкового покрытия, вес. %

Область анализа	O	Al	Si	P	S	Cl	K	Fe	Zn	Итого
Светлое место	25.25	1.13	1.04	-	1.44	0.35	-	0.25	70.54	100.00
Зона с кристаллическим рисунком	23.13	1.11	1.20	0.46	1.86	2.60	0.36	0.26	69.01	100.00

На рис. 7 представлена микроструктура покрытия в этих же областях в поперечном сечении. Исследования показали, что микроструктура покрытия в обеих зонах одинакова и состоит из интерметаллидных фаз δ и ζ , а приповерхностной η -фазы (чистый цинк).

а)

б)

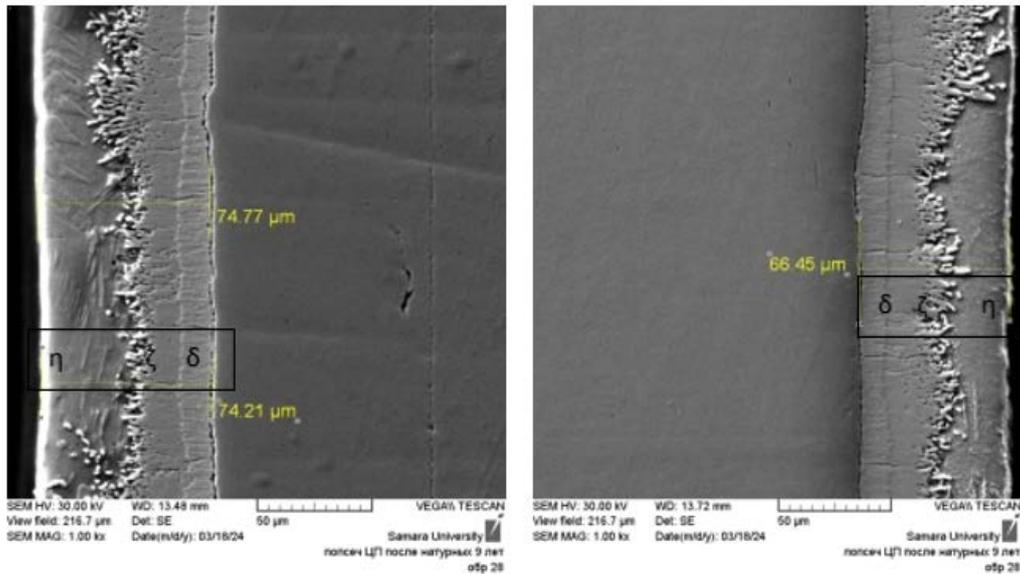


Рис. 7. Фотографии поверхности поперечного сечения покрытия образца из стали S235JR: а – зона с кристаллическим рисунком, б – светлая зона

Сравнение результатов измерения толщины цинкового покрытия разными методами приведено в таблице 3.

Таблица 3

Сравнение результатов измерения толщины покрытия

Образец	Исходная толщина ЦП, мкм (толщиномер)	Толщина ЦП через 9 лет, мкм (толщиномер)	Изменение толщины ЦП через 9 лет, мкм (рассчитанная по привесу)	Толщина ЦП через 9 лет, мкм (металлография)
СтЗсп	50-70 (ср 59,5)	55-77 (ср 63,5)	+6,06 мкм	52-67 (ср 60,0)
S235JR	61-69 (ср 64,8)	68-86 (ср 72)	-0,76 мкм	63-75 (ср 68,6)

Заключение

В результате обследования образцов с цинковым покрытием после 9 лет экспонирования можно сделать вывод, что повреждения цинкового покрытия отсутствуют, толщина и вес цинкового покрытия незначительно увеличились в результате образования на поверхности плохо растворимых гидрокарбонатов цинка. Поверхность цинкового покрытия после экспонирования матовая, на некоторых образцах наблюдается разнотонность, связанная с исходным строением цинкового покрытия, а

именно с тем, какая фаза покрытия выходит на поверхность. Исследования микроструктуры покрытия на металлографических шлифах показало, что в покрытии наблюдаются все основные фазы, которые характерны для «свежего» цинкового покрытия. Указанные изменения внешнего вида не снижают защитных свойств покрытия.

Литература

1. Польшкин, В.И. Цинк для защиты от коррозии / В.И. Польшкин. // *Фундаменты*. 2021. № 1. С. 68–71.
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» / Е.Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33.
3. Каблов, Е.Н. Г.В. Акимов – создатель отечественной науки о коррозии / Е.Н. Каблов, А.П. Петрова, А.Р. Нарский // *История науки и техники*. 2009. № 11. С. 12–15.
4. Каблов, Е.Н. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ / Е.Н. Каблов, В.Н. Кириллов, А.Д. Жирнов, О.В. Старцев, Ю.М. Вампиров // *Авиационная промышленность*. 2009. № 4. С. 36–46.
5. Игонин, Т. Н. Долгосрочный прогноз коррозионных массопотерь углеродистой стали и цинка на территории Российской Федерации / Т. Н. Игонин, А. И. Маршаков, Ю. М. Панченко // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 6. С. 1–5.
6. Панченко, Ю. М. Модели долгосрочного прогноза коррозионных потерь технически важных металлов. Ч. 1. Модели, основанные на коррозионных потерях металлов за первый год / Ю. М. Панченко // *Коррозия: материалы, защита*. 2016. № 3. С. 1–15.
7. Переход от натуральных коррозионных испытаний цинковых покрытий к ускоренным через расчет коэффициента ускорения / М. Ковалев, А. Альхименко, Н. Шапошников, Е. Алексеева // *Современные*

материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019) : Тезисы докладов международной научной конференции, Санкт-Петербург, 25–28 июня 2019 года. – Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", 2019. С. 108–109.

8. Курс, М. Г. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды / М. Г. Курс, Е. В. Николаев, Д. В. Абрамов // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1(54). С. 66–73. DOI 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.

9. Луценко, А.Н., Обоснование сроков натуральных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор / А.Н. Луценко, М.Г. Курс, А.Б. Лаптев // Вопросы материаловедения. 2016. № 3 (87). С. 126–137.

10. ГОСТ 9.905–2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. М.: Стандартиформ, 2007. 18 с.

11. ГОСТ 9.909–86. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях. М.: Изд-во стандартов, 1986. 22 с.

12. Панченко, Ю. М. Оценка коррозионной агрессивности атмосферы и прогноз коррозионных потерь металлов / Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Т.Н. Игонин, Т.В. Назмеева // Промышленное и гражданское строительство. 2021. № 10. С. 56–65. DOI: 10.33622/0869-7019.2021.10.56-65.

УДК 669.18.2

АНАЛИЗ ПРИЧИН КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ТРУБОПРОВОДА НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

И.К. Болкисева¹; С.В. Кузнецов¹; Ф.И. Муратаев¹, к.т.н.

ANALYSIS OF THE CAUSES OF CORROSION CRACKING OF LOW-ALLOY STEEL PIPELINE

I.K. Bolkiseva¹, S.V. Kuznetsov¹, F.I. Murataev¹

i.bolkiseva@mail.ru, sergei25223250301@mail.ru, fmurataev@bk.ru

¹*Казанский Национальный Исследовательский Технический Университет
им А. Н. Туполева – КАИ*

¹*Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev –
KAI*

Аннотация

В процессе эксплуатации трубопроводов в металле развивается коррозия, которая является причиной их разрушения. Одним из таких разрушений является коррозионное растрескивание под напряжением, исследование которого проведено при написании доклада.

Ключевые слова:

причины, коррозия, трубопроводы, особенности коррозионного растрескивания низколегированных сталей

Реферат

В магистральных и технологических трубопроводах из низколегированных сталей выявлены многочисленные повреждения коррозионного растрескивания под напряжением. Установлены виды

очагов зарождения трещин, их расположение и геометрические особенности, причины образования и развития до создания в металле критического размера трещин. Согласованы глубина повреждения металла, характер развития трещин «стресс коррозии», в зависимости от природы действующих напряжений, структурного состояния металла труб и его загрязнения.

Проведенное исследование магистральных и технологических трубопроводов ответственного назначения может быть применимо для корректного подбора материала трубопроводов в газовой промышленности и других отраслях машиностроения.

Abstract

During the operation of pipelines, corrosion develops in the metal, which is the cause of their destruction. One of such destructions is stress corrosion cracking, the study of which was carried out when writing the report.

Keywords:

causes, corrosion, pipelines, features of stress corrosion cracking of low-alloy steels

Essay

Multiple damages of stress corrosion cracking have been revealed in main and process pipelines made of low-alloy steels. The types of crack initiation centers, their location and geometric features, the causes of formation and development up to the creation of a critical crack size in the metal have been established. The depth of metal damage, the nature of crack development "stress corrosion" have been agreed upon, depending on the nature of the acting stresses, the structural state of the pipe metal and its contamination.

The conducted research of main and process pipelines of critical purpose can be applied for the correct selection of pipeline material in the gas industry and other branches of mechanical engineering.

Практика эксплуатации магистральных и технологических трубопроводов свидетельствует – 35–45 % отказов и разрушений связаны с проблемой коррозионного растрескивания под напряжением (КРН). Оно развивается под воздействием статических растягивающих напряжений и влияния агрессивной среды, именно коррозионной среды для данного материала [1–7]. Так, например: для аустенитных сталей опасно влияние хлоридов, а для низколегированных сталей - жидкая кислородосодержащая среда, тесно связанная с значением рН – электродного потенциала [8].

На рис. 1 приведены фрагменты поверхностей магистральной трубы D_y 700 мм с очагами образования множества, расположенных близко колоний коротких трещин стресс коррозии (СК) – разновидности КРН в виде язвин и питтингов, создающих эффект концентрации напряжений в сталях низкой прочности. Раскрытие коротких очаговых трещин достигает 1...1,5 мм, а глубина – до 5 мм.

Считается [8–10], что необходимыми условиями разрушения от СК являются наличие: а) на наружной поверхности трубы (с максимальным уровнем суммарных эксплуатационных и технологических напряжений растяжения) коррозионно-активной среды с отрицательным электрохимическим потенциалом; б) «зародышевых дефектов» [10], увеличивающих концентрацию напряжений на поверхности трубы от металлургических дефектов, механических повреждений, неметаллических включений и – коррозионного происхождения; в) достижение критического значения суммарного размера объединенных мелких трещин, при условии $K_{S1} > K_{ISCC}$ (превышения порогового коэффициента интенсивности напряжений в условиях КРН) [11–19]. Развитие СК состоит из трех этапов: 1) зарождение групп мелких трещин (инкубационный период); 2) развитие коррозионно-механических трещин вдоль оси трубы и их соединение 3) лавинообразный рост объединенной трещины и мгновенное хрупкое разрушение (при условии $K_{S1} > K_{ISCC}$).

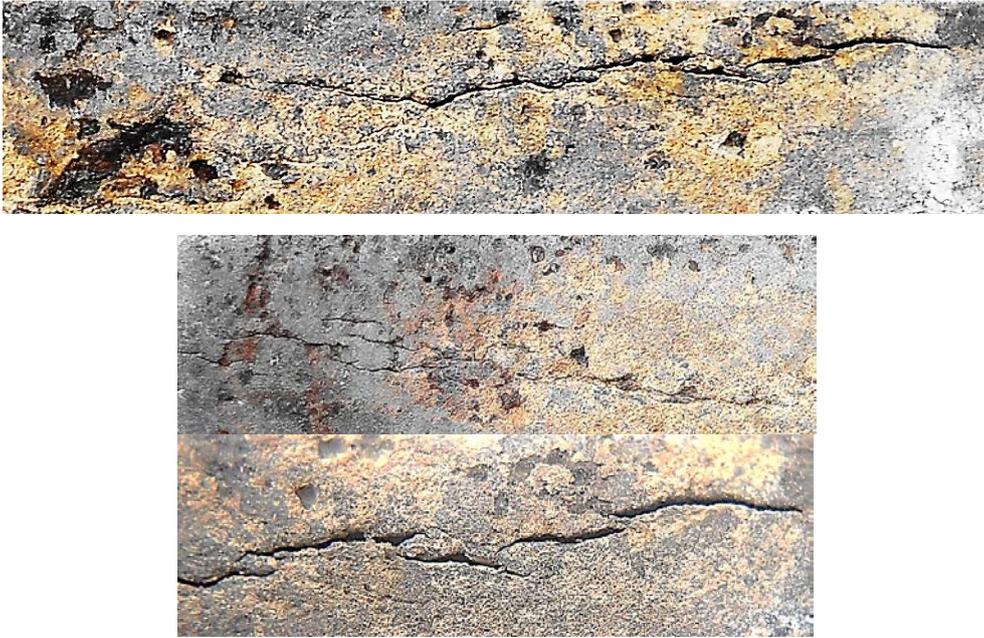


Рис. 1. Примеры слияния зародышевых трещин на поверхности фрагментов магистральной трубы Ду 700 мм производства США (по аналогу марки РФ из стали 10Г2) в непосредственной близости от разрушения вдоль оси трубы

На рис. 2 приведены изломы магистральной трубы. Видны характерные признаки СК, т. е. достижение объединенными трещинами критических размеров, на внешней поверхности труб под слоем защитной изоляции при использовании катодной поляризации – электрохимической защиты трубопровода. Изломы иллюстрируют приостановки в развитии мелких трещин СК на участках их очагов. Шеврон второго излома (рис. 2) указывает на очаг СК. Раскрытие трещин зависит от уровня суммарных тангенциальных напряжений от избыточного давления в трубе и технологических напряжений. Разрушение труб на длину 18 м произошло на удалении в 20...30 см от заводского шва.

а



б



в

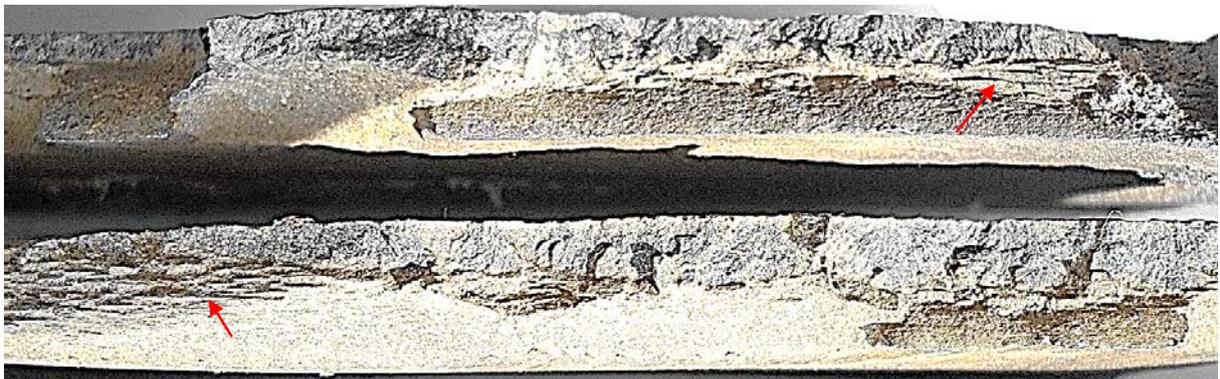


Рис. 2. Фрагменты изломов трубы D_y 700 мм стали 10Г2 (аналога марки РФ), расположенных на расстоянии 200...300 мм от продольного (заводского) шва

На рис. 2 видны также остановки в развитии малых трещин (а), шеврон, указывающий на очаг в виде металлургического дефекта (б) и сколы металла в изломах (в), характерные для труб, изготовленных методом «контролируемой прокатки» (все обозначено стрелками).

Немаловажной причиной возникновения процесса стресс коррозии и разрушения труб явилась сильная загрязненность металла выше предельного 5-го балла шкалы «СН» (по ГОСТ 1778) недеформированными оксисиликатами, которые обнаружены в структуре стали на рис. 3.



Рис. 3. Примеры загрязнения стали трубы (аналог РФ 10Г2) оксисиликатами недеформированными – включениями 5-го балла шкалы «СН» ГОСТ 1778

Металлографическим анализом выявлены десятки трещин СК (рис. 4.). Их траектории развития совпадают с расположением многих неметаллических включений. В ряде случаев кончики трещин закруглены, а ответвления (трещины второго порядка) имеют острые концы. Были установлены факты опережающего роста трещин (рис. 4). Это характерно для металла с повышенной хрупкостью, в случае изготовления труб методом «контролируемой прокатки». В работах [8, 10 и 19] отмечается, что при существенных напряжениях и наличии градиента электрохимического потенциала на кончике относительно поверхностей берегов, трещины интенсивно развивается по механизму СК. Поскольку внутри исходных трещин видны продукты деградации металла (рис. 4), многие из них заметно раскрыты, что подтверждает влияние коррозионно-механических условий деградации металла, подтверждая специфику действия «эффекта Ребиндера» и механизма стресс коррозии.

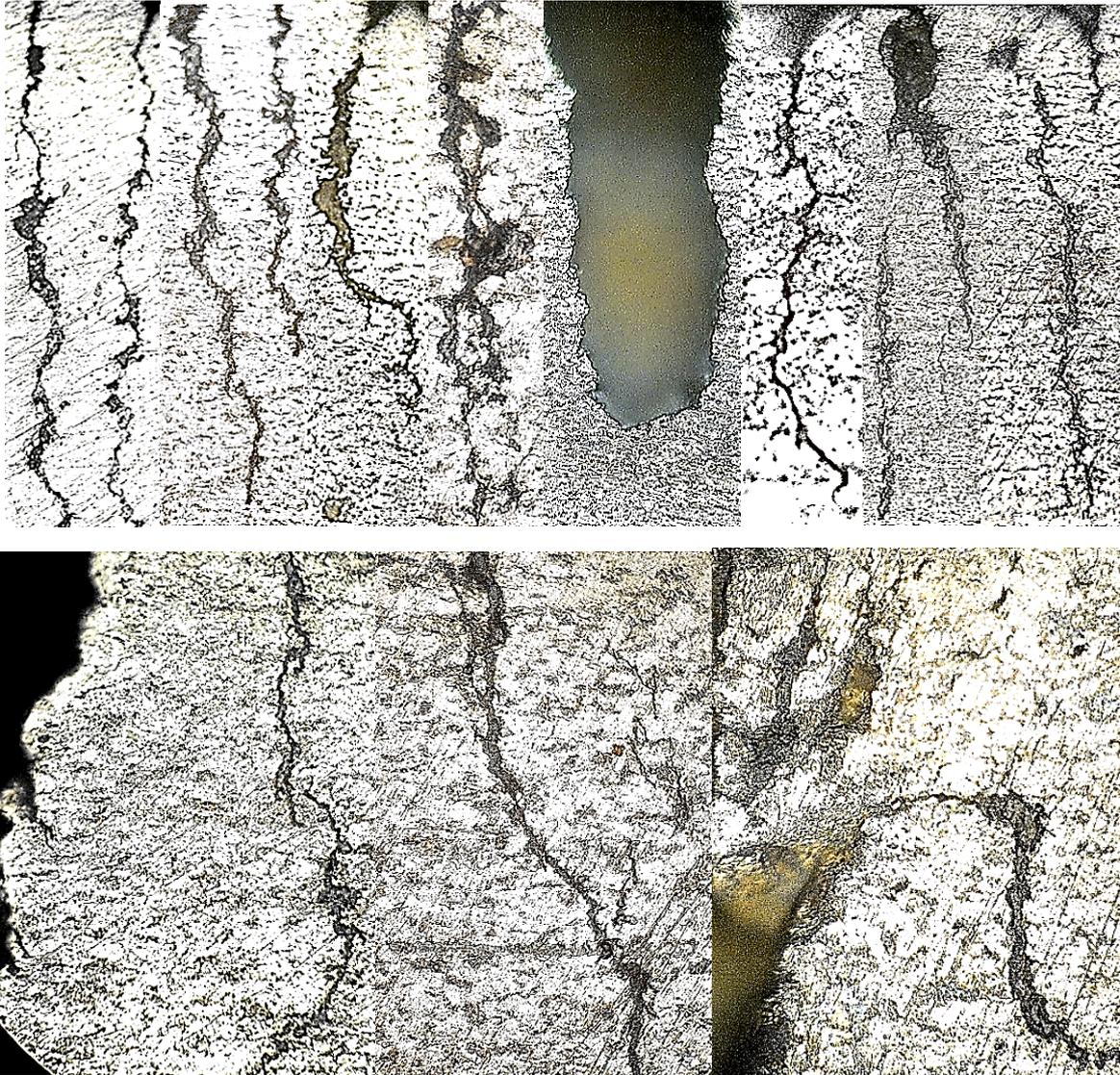


Рис. 4. Примеры микроструктуры и трещин стресс коррозии металла трубы Ду 700 мм (из стали 10Г2 – аналога марки РФ)

Также были выявлены случаи стабилизированных «покоящихся» трещин, остановившихся в своем развитии (на рис. 4 в центре) на участках меньших технологических напряжений в условиях плохого доступа электролита к кончику трещины или при больших значениях (по модулю) отрицательного электрохимического потенциала на берегах трещины. Продолжение развития в направлении под углом к основной трещине может активизироваться после отдыха (см. на рис. 4 внизу – справа и слева). Это происходит при резком увеличении действующих напряжений, как отмечено выше, в трубах, изготовленных методом «контролируемой

прокатки» и иллюстрируется на этапе анализа изломов (в комментариях к рис. 2). Такие трубы могут охрупчиваться на 35 %.

Рис. 5 иллюстрирует микроструктуру стали трубопровода, которая представлена умеренно строчечным, ориентированным вдоль направления прокатки, сорбитом нормализации.



Рис. 5. Микроструктура участка металла трубы D_y 700 мм не поврежденного стресс коррозией

По результатам макро- и микроанализа деградации металла трубопровода установлено следующее. Развитие процесса стресс коррозии происходит путем образования множества, расположенных близко коротких трещин (колоний). Очагами СК могут послужить поверхностные зародышевые дефекты, увеличивающие концентрацию напряжений, в виде: механических и коррозионных повреждений, неметаллических включений и металлургических дефектов в условиях коррозионно-активной среды при суммарном действии значительных технологических напряжений и эксплуатационных растягивающих нагрузок. Развиваясь, многие короткие коррозионно-механические (исходные) трещины объединяются в – магистральную, расположенную вдоль оси трубы. Она, достигая критических размеров в металле, может привести к хрупкому разрушению от СК (при выполнении условия $K_{S1} > K_{ISCC}$). Наиболее вероятная траектория развития коррозионно-механических трещин совпадает с участками концентрации неметаллических включений в стали. Установлены также факты опережающего роста трещин. При снижении

скорости роста трещины, в местах уменьшения действующих напряжений и снижения электрохимического потенциала на кончике, может произойти ее стабилизация, обеспечивающая покоящееся состояние трещины. Процесс СК может развиваться как в нормализованном состоянии структуры, так и в состоянии контролируемой прокати труб при условии доступа электролита к вершине трещины. Предотвращение образования стресс коррозии должно обеспечиваться использованием труб, не имеющих технологических напряжений, при условии обеспечения должного их входного контроля и сплошности защитной изоляции трубопровода. Мониторинг развития процесса деградации металла трубопровода, может осуществляться магнитоиндукционными и вихретоковыми датчиками.

Литература

1. Муратаев Ф.И., Загидуллин А.Д. Обеспечение стойкости сварных соединений аустенитных сталей к межкристаллитной коррозии // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2019. № 2. С. 45–50.
2. ГОСТ 32569-2013 Трубопроводы технологические стальные. Требования к устройству и эксплуатации на взрывопожароопасных и химически опасных производствах. М.: 2013.
3. Муратаев Ф.И. Типовые и деграционные признаки микроструктуры сварных соединений конструкционных и специальных сталей // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2013. № 2. Выпуск 3. С. 84–89.
4. Муратаев Ф.И. Адаптация методики преподавания к требованиям ФГОС ВПО для повышения профессиональных компетенций студентов-материаловедов // ISSN 2078-6255. Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2014. № 1. С. 194–197.
5. Пахомов В.С., Шевченко А.А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. М.: Химия, Колос. С, 2009. 444 с

6. Муратаев Ф.И., Клабуков М.А., Муратаев А.Ф. Деградация состава и структуры сталей и сварных соединений змеевиков парообразования в условиях химической и электрохимической коррозии. // ISSN 2078-6255. Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2016, № 4. С. 44–49.

7. Murataev F.I. et al Ranking materials technologies by limiting characteristics of heat-resistant alloys and their longevity in the problems of import substitution 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.570 012070.

8. Горицкий В.М. Диагностика металлов. М.: Metallurgizdat, 2004. 408 с.

9. Муратаев Ф.И., Муратаев А.Ф. Структура и свойства конструкционной стали после длительного перегрева // ISSN 2078-6255. Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева 2016. № 3. С. 82–86.

10. Коррозионное растрескивание газопроводов Ю.П. Сурков, В.Г. Рыбалко, Т.С. Сычева и др. // Атлас, Структурное состояние, характер разрушения. Изд. РАН, Уральское отделение. Екатеринбург. 1999. 36 с.

11. Муратаев Ф.И., Муратаев А.Ф. Адаптация состава, структуры, свойств металла и сварных соединений теплообменников к сопротивлению высокотемпературной газовой коррозии // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2015. № 3. С. 119–125.

12. Муратаев Ф.И., Шканов И.Н. Обоснование технологии обработки дисков компрессоров по характеристикам статического и циклического деформирования // Известия вузов «Авиационная техника». 1999. № 1. С. 43–47.

13. Клабуков М.А., Колесников Д.Н. Согласование характеристик структуры и свойств титановых сплавов. // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2020. № 2.

14. Муратаев Ф.И., Муратаев А.Ф. Исследование повреждаемости металла дисков компрессора ГТУ // ISSN 2078-6255. Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2016. № 4. С. 31–35.

15. Муратаев Ф.И., Мухамадеев И.М. Закономерности структурных состояний и характеристик конструкционной прочности штамповок титанового сплава // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2020. № 2.

16. Клабуков М.А., Данилов Е.В. Обоснование состава материалов и технологий рабочих поверхностей микрохирургического инструмента ГТУ // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2019. № 2. С. 66–72.

17. Муратаев Ф.И., Муратаев А.Ф. Определение причин разрушения планетарного редуктора экскаватора “HYUNDAI-R170”// Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2016. № 3. С. 87–90.

18. Ключев Н.А. Деградация и диагностика безопасности. - М.: Изд. дом «Спектр», 2012. 128 с.

19. Murataev F.I. et al Substantiation of domestic material and welding technology for improving properties and competitiveness of pyrolysis furnace coils 2019 IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering 570 012071.

УДК 53.093:620.193:67.017

ИССЛЕДОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ СТАРЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА ВПС-53/Т-25

В.О. Старцев¹, д.т.н.; А.А. Нечаев¹

STUDIES OF THE INITIAL STAGE OF AGING OF FIBERGLASS VPS-53/T-25

V.O. Startsev¹, DTS, A.A. Nechaev¹

vostartsev@viam.ru

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

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

Аннотация

В работе проведены сравнительные испытания на стойкость стеклопластика ВПС-53/Т-25 к старению при экспозиции в натуральных условиях умеренного теплого и умеренного климата в течение 3 и 6 месяцев и имитационных воздействий двумя режимами лабораторных ускоренных испытаний по показателям механической прочности, температуры стеклования и влагопереноса.

Ключевые слова:

стеклопластик, климатическое старение, натурная экспозиция, ускоренные испытания, прочность, температура стеклования, коэффициент диффузии влаги, сорбция, десорбция

Реферат

Исследовано старение стеклопластика ВПС-53/Т-25 после экспозиции в натуральных условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) и умеренного климата Московского центра климатических испытаний ВИАМ (МЦКИ). Были проведены ускоренные климатические испытания по двум режимам, основное отличие заключается в порядке чередования стадии ультрафиолетового излучения и тепловлажностного воздействия. Было проведено сравнение результатов натуральных и лабораторных климатических испытаний, по результатам предела прочности при изгибе и температуре стеклования, определены параметры влагопереноса по моделям Фика и Ленгмюра. Показано, что необратимое уменьшение прочности при изгибе после 6 месяцев экспонирования в ГЦКИ составило 7%, а в МЦКИ только 1%. При практически стабильном значении предельного влагонасыщения коэффициент диффузии влаги возрос на 15% после экспозиции в ГЦКИ и на 60% после экспозиции в МЦКИ. На стадии сушки прирост коэффициента диффузии при десорбции влаги составил, соответственно, 123% и 77%. Температура стеклования после 9 месяцев экспонирования в натуральных условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГЦКИ) снизилась на 7%, после экспонирования в умеренном климате (МЦКИ) параметр снизился на 3%.

Экспонирование до 18-24 месяцев позволит проанализировать дальнейшее изменение параметров влагопереноса и предела прочности при изгибе, а также позволит сопоставить эквивалентность режимов ускоренных испытаний, выяснить причины возможных различий и дать

рекомендации по выбору режимов ускоренных испытаний полимерных композиционных материалов.

Summary

Comparative tests were carried out on the resistance of fiberglass VPS-53/T-25 to aging when exposed to natural conditions of moderate warm and temperate climate for 3 and 6 months and simulated effects by two modes of laboratory accelerated tests in terms of mechanical strength, glass transition temperature and moisture transfer.

Keywords:

fiberglass, climatic aging, full-scale exposure, accelerated testing, strength, glass transition temperature, moisture diffusion coefficient, sorption, desorption

Abstract

The aging of fiberglass VPS-53/T-25 after exposure in full-scale conditions of a moderately warm climate with mild winters of the Gelendzhik VIAM Climate Testing Center (HCCI) and the temperate climate of the Moscow VIAM Climate Testing Center (MCCI) was studied. Accelerated climatic tests were carried out in two modes, the main difference lies in the order of alternating stages of ultraviolet radiation and heat and humidity exposure. The results of field and laboratory climatic tests were compared, according to the results of the bending strength and glass transition temperature, moisture transfer parameters were determined according to the Fick and Langmuir models. It is shown that the irreversible decrease in bending strength after 6 months of exposure in the MCI was 7%, and in the MCI only 1%. With an almost stable value of the maximum moisture saturation, the moisture diffusion coefficient increased by 15% after exposure in the MCI and by 60% after exposure in the MCI. At the drying stage, the increase in the diffusion

coefficient during moisture desorption was 123% and 77%, respectively. The glass transition temperature decreased by 7% after 9 months of exposure in full-scale conditions of a moderately warm climate with mild winters (HCC), and after exposure in a temperate climate (MCCI), the parameter decreased by 3%.

Exposure up to 18-24 months will allow analyzing further changes in the parameters of moisture transfer and bending strength, as well as allow comparing the equivalence of accelerated testing modes, finding out the reasons for possible differences and giving recommendations on the choice of accelerated testing modes for polymer composite materials.

Введение

Климатическое старение представляет собой процесс, при котором полимерные композиционные материалы (ПКМ) подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды, таких ультрафиолетовое излучение, влажность, тепло и холод. Эти факторы могут вызывать значительные изменения в свойствах полимерного материала [1].

Для обоснования длительности работоспособности ПКМ выполняются измерения их механических показателей R , после длительного пребывания в натуральных климатических условиях [2, 3], а также после ускоренных лабораторных испытаний [4] или их сочетаний [5, 6].

Изменение механических показателей ПКМ происходит за длительный период времени [7, 8] и для принятия оперативного решения о возможности применения нового материала используют сведения об изменении свойств материала после непродолжительных испытаний, когда механические характеристики изменились незначительно. В таком случае используют разнообразные физические

показатели, чувствительные к старению ПКМ на ранних стадиях старения [9–12].

Одним из таких показателей является коэффициент диффузии влаги D , определяемый при сушке и увлажнении в стационарных температурных условиях [13]. Этот показатель выявляет количество сорбированной влаги w и ее распределение в объеме материала при различных температурах и уровнях относительной влажности воздушной атмосферы [14–16] или после нахождения в воде [17–19]. Поэтому изменение показателей D и w на начальной стадии старения и их сопоставления с изменениями R представляет научный интерес [20–25].

В работе [5] проанализировано влияние натурального климатического старения и лабораторных имитационных испытаний на свойства углепластик на основе цианоэфирной матрицы. По результатам натуральных и имитационных воздействий обнаружены различия предела прочности при изгибе σ_b . Например, после 12 месяцев экспонирования в открытых климатических условиях показатель σ_b снизился на 11 %, а после имитационных воздействий снижение показателя σ_b составило только 4 %.

При таком способе проведения ускоренных лабораторных испытаний требуется обоснование принципа суперпозиции повреждений при последовательном чередовании агрессивных воздействий. Можно ожидать, что изменение порядка чередования имитационных факторов в лабораторных условиях даст иной результат по изменению свойств материала при сопоставлении с натурными климатическими испытаниями.

Целью данной работы является определение изменения предела прочности при изгибе, температуры стеклования и показателей влагопереноса стеклопластика ВПС-53/Т-25 после 3 и 6 месяцев экспонирования в натуральных условиях умеренного теплого климата и умеренного климата и имитационные лабораторные испытания, отличающихся очередностью чередования агрессивных воздействий.

Материалы и методы

Для исследований был выбран стеклопластик ВПС-53/Т-25 на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП) и связующего ВСЭ-34 [26–28].

Плиты стеклопластика экспонировались на открытых стендах в условиях умеренного теплого климата Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) и умеренного климата Московского центра климатических испытаний ВИАМ (МЦКИ).

Имитационные лабораторные испытания были проведены по двум режимам.

Режим УКИ 1 – 1 год ускоренных климатических испытаний, имитирующих пребывание на открытом воздухе в условиях умеренного климата, выполняются путем проведения одного за другим следующих воздействий:

1) Повышенная температура 40 °С и влажность воздуха 93 %, в течение 19 суток (ГОСТ Р 51369-99 метод 207-2 [29]);

2) Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.3. (при –41 °С согласно ГОСТ 16350-80 [30]) в течение 6 часов.

3) Перепады температуры с переходом через 0 °С по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [31] (56 часовых циклов –15 °С до 25 °С согласно ГОСТ 16350-80 [30] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

4) Солнечное излучение в течение 58 суток при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м² и плотности потока излучения 65 Вт/м² в интервале длин волн 300–400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения 5 612 МДж/м² в соответствии с ГОСТ Р 51370-99 [32].

Режим УКИ 2 – 1 год ускоренных климатических испытаний, имитирующих пребывание на открытом воздухе в условиях умеренного

климата, выполняют путем проведения одного за другим следующих воздействий:

1) Солнечное излучение, в непрерывном режиме совмещенное с воздействием повышенной влажности воздуха. Испытания проводят в течение 47 суток при интегральной плотности потока излучения 1400 Вт/м^2 и плотности потока излучения 80 Вт/м^2 в интервале длин волн 300–400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения $5\ 612 \text{ МДж/м}^2$.

В течение первых 14 суток от начала воздействия поддерживают температуру воздуха $45 \text{ }^\circ\text{C}$ без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток поддерживают температуру воздуха $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительную влажность воздуха 93 %, затем в течение 14 суток поддерживают температуру воздуха $45 \text{ }^\circ\text{C}$ без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток до конца воздействия поддерживают температуру воздуха $40 \text{ }^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха 93 %.

2) Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.3. (при $-41 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ 16350-80 [30]) в течение 6 часов.

3) Перепады температуры с переходом через $0 \text{ }^\circ\text{C}$ по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [31] (56 часовых циклов $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ до $25 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ 16350-80 [30] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

После экспозиции были проведены испытания на определение предела прочности при изгибе σ_b по ГОСТ 25.602-80. Использовали исходные и экспонированные образцы, без дополнительного кондиционирования, а также образцы, высушенные при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 14 суток.

Для определения температуры стеклования проводили испытания после экспозиции по ГОСТ Р 56753-2015.

Предварительно высушенные образцы размерами 50×30×2 мм были использованы для исследования влагопереноса по двум последовательным режимам: увлажнение при температуре 60 °С и относительной влажности 98±2 % в течение 28 суток и сушка при температуре 60 °С в эксикаторе с прокаленным силикагелем в течение 28 суток. В течение указанного времени выполняли измерения массы образцов на аналитических весах с чувствительностью 10⁻⁴ г.

Результаты и обсуждение

В работе рассмотрены результаты начального этапа сравнительных климатических испытаний. В табл. 1 показано влияние режимов и продолжительности старения на предел прочности при изгибе.

Таблица 1

Влияние режимов и продолжительности старения на предел прочности при изгибе стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Время старения, мес.	Без сушки		После сушки		$\frac{\sigma_b \text{ без сушки}}{\sigma_b \text{ после сушки}}$
		σ_b , МПа	$k=\sigma_b/\sigma_{b0}$	σ_b , МПа	$k=\sigma_b/\sigma_{b0}$	
Исходные	0	1322±21	1,00	1350±21	1,00	0,98
Старение в ГЦКИ	3	1220±66	0,92	1293±38	0,96	0,94
	6	1183±20	0,90	1253±30	0,93	0,94
Старение в МЦКИ	3	1193±35	0,90	1327±27	0,98	0,90
	6	1150±61	0,87	1330±35	0,99	0,87
Старение по режиму УКИ 1	6	1155±100	0,87	1250±26	0,93	0,92
	12	1257±42	0,95	1255±62	0,93	1,00
	18	1245±28	0,94	1205±38	0,89	1,00
Старение по режиму УКИ 2	6	1158±38	0,88	1195±9	0,89	0,97
	12	1118±35	0,85	1160±74	0,86	0,96
	18	1186±44	0,90	1213±27	0,90	0,98

Наблюдается необратимое уменьшение предела прочности при изгибе после 6 месяцев экспонирования в ГЦКИ, которое составило 7 %, а в МЦКИ только 1 %. Данный результат говорит об общей закономерности [10], согласно которой умеренный теплый климат по отношению к ПКМ более агрессивен, чем умеренный. Снижение $k=0.87$ после 6 месяцев экспонирования в МЦКИ вызвано пластифицирующим действием сорбированной влаги, которое перестает действовать после сушки.

Сравнение результатов воздействия по режимам УКИ 1 и УКИ 2 по показателю k показывает их неэквивалентность (0,93 и 0,89, соответственно). Это позволяет предположить, что УФ облучение в сочетании с термовлажностным воздействием и температурными перепадами оказывает более активное воздействие на свойства материала при имитации 6 месяцев старения. Однако, после имитации 18 месяцев УКИ 1 и УКИ 2 оказывает одинаковое воздействие, в результате которого необратимое изменение составило 10–11 %.

Для оценки физико-химических изменений в полимерной матрице композита была определена температура стеклования после экспозиции. В табл. 2 показано влияние режимов и продолжительности старения на температуру стеклования стеклопластика ВПС-53/Т-25.

Таблица 2

Влияние режимов и продолжительности старения на температуру стеклования стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Время старения, мес.	Температура стеклования, °С
Исходные	0	158
Старение в ГЦКИ	3	151
	6	154
	9	147
Старение в МЦКИ	3	149
	6	155
	9	154
Старение по режиму УКИ 1	6	155
	12	157
	18	165
Старение по режиму УКИ 2	6	155
	12	154
	18	157

Старение при натуральных условиях и имитационных режимах по УКИ 1 и УКИ 2 показало снижение температуры стеклования на 1–7 %. Однако при имитации 18 месяцев старения по режиму УКИ 1 наблюдается рост показателя на 5 %. Данный результат можно объяснить доотверждением полимерной матрицы при отсутствие пластифицирующего эффекта влаги на стадии УФ облучения [32].

Сравнение результатов за 6 месяцев старения при натуральных условиях и имитационных режимах, показывает их эквивалентность, показатель снизился примерно на 3 %, что соответствует начальной стадии климатического старения ПКМ.

На рис. 1 и 2 показаны 3 стадии влагопереноса образцов стеклопластика ВПС-53/Т-25 в исходном состоянии и после старения в ГЦКИ и МЦКИ в течение 3 и 6 месяцев.

Начальная стадия соответствует предварительной сушке, за время которой определено количество накопленной влаги. Затем следует стадия увлажнения и сушки.

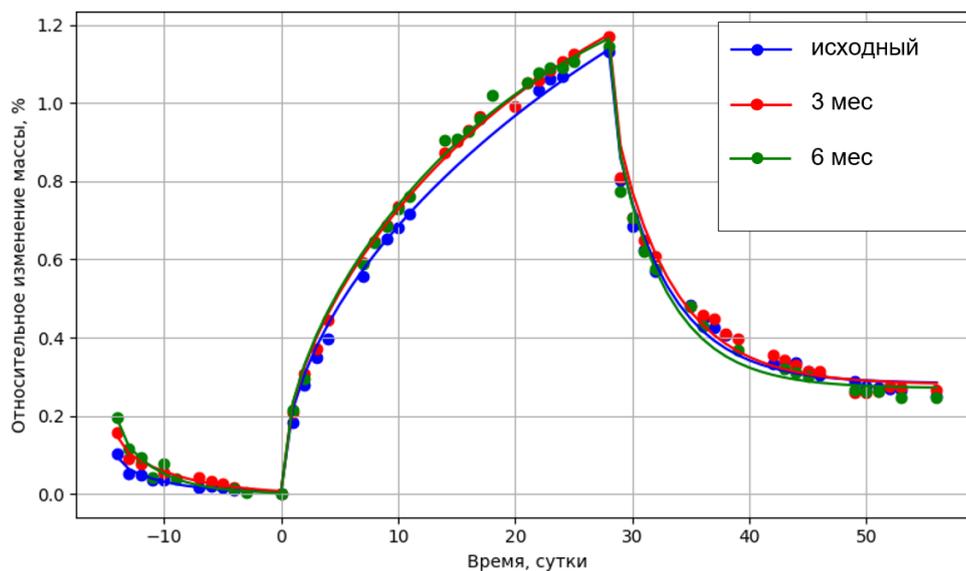


Рис. 1. Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после натурной экспозиции в Геленджике в течение 3 и 6 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Фика

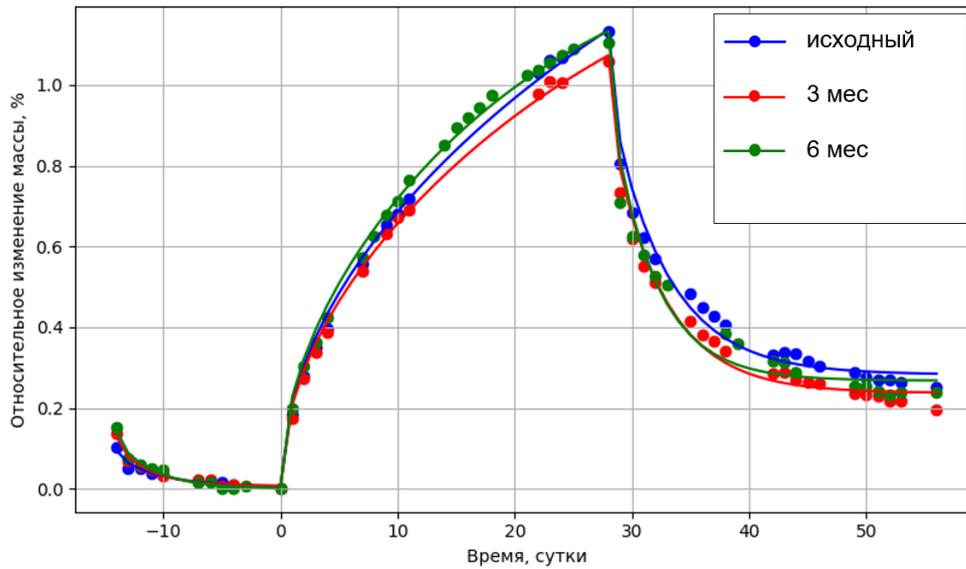


Рис. 2. Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после натурной экспозиции в Москве в течение 3 и 6 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Фика

С помощью вычислений [33–35] были определены значения коэффициента диффузии влаги D и предельного влагосодержания $w_{max} = [m_{max} - m_0 / m_0] \times 100 \%$, где m_0 – масса предварительно высушенного образца, m_{max} – масса образца с максимальным содержанием влаги. Результаты вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние режимов и продолжительности старения на показатели модели Фика

Состояние	Время старения, мес.	Увлажнение		Сушка	
		$D, \text{мм}^2/\text{сут}$	w_{max}	$D, \text{мм}^2/\text{сут}$	w_{max}
Исходные	0	0,011	1,8	0,083	0,85
Старение в ГЦКИ	3	0,017	1,6	0,079	0,89
	6	0,020	1,5	0,089	0,89
Старение в МЦКИ	3	0,015	1,5	0,090	0,84
	6	0,020	1,4	0,106	0,87
Старение по режиму УКИ 1	6	0,020	1,5	0,074	0,92
	12	0,026	1,4	0,101	0,93
	18	0,031	1,2	0,095	0,96
Старение по режиму УКИ 2	6	0,017	1,5	0,088	0,89
	12	0,019	1,5	0,076	0,91
	18	0,025	1,3	0,088	0,90

Коэффициент детерминированности модели Фика оказался высок и изменялся от 0,970 до 0,984. Для достижения более высокой точности была также использована одномерная модель Ленгмюра, в которой вычислялись также вероятности в единицу времени превращения связанной воды в мобильную β и мобильной воды в связанную γ по рекомендациям работ [36–38].

На рис. 3 и 4 показано сравнение кинетических кривых $w(t)$ по модели Ленгмюра для исходных и образцов испытанных по режимам УКИ 1 и УКИ 2. Сопоставление показателей после натуральных и имитационных режимов указаны в табл. 4.

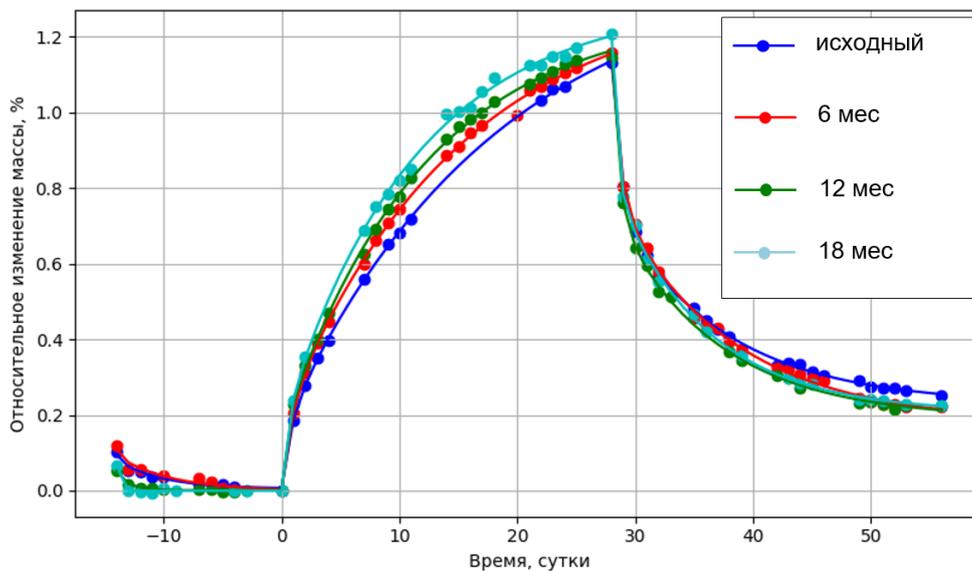


Рис. 3. Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после УКИ 1 в течение 6,12,18 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Ленгмюра

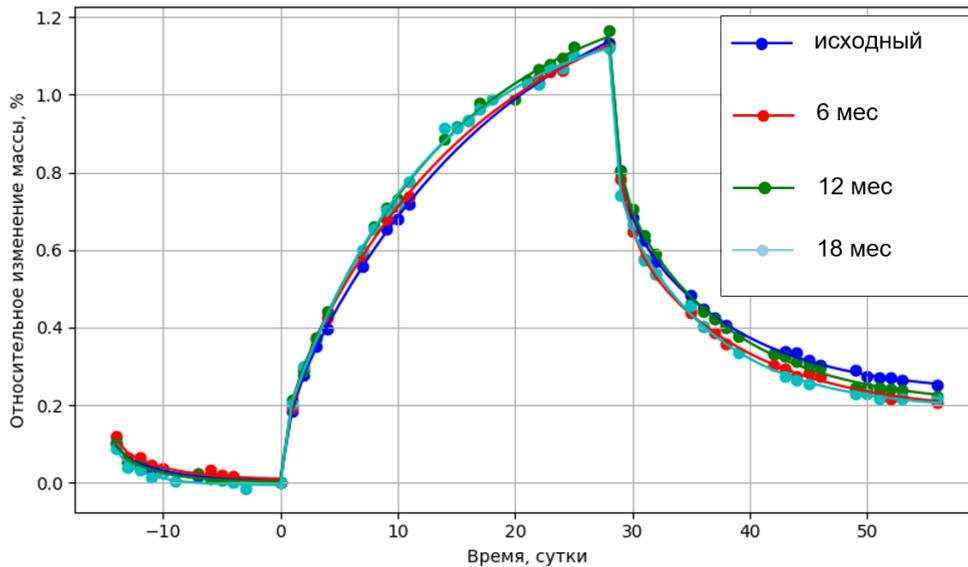


Рис. 4. Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после УКИ 2 в течение 6,12,18 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Ленгмюра

Таблица 4

Влияние режимов и продолжительности старения на показатели модели Ленгмюра

Состояние	Время старения, мес.	Увлажнение				Сушка			
		D , мм ² /сут	w_{max} , %	β , 1/сут	γ , 1/сут	D , мм ² /сут	w_{max} , %	β , 1/сут	γ , 1/сут
Исходные	0	0,48	1,4	0,055	0,43	0,44	0,91	0,11	0,14
Старение в ГЦКИ	3	0,48	1,1	0,061	0,39	0,68	0,93	0,12	0,20
	6	0,55	1,3	0,072	0,64	0,98	0,92	0,13	0,24
Старение в МЦКИ	3	0,47	1,3	0,063	0,48	0,41	0,88	0,11	0,13
	6	0,77	1,3	0,071	0,56	0,78	0,92	0,11	0,13
Старение по режиму УКИ 1	6	0,45	1,3	0,067	0,42	0,49	0,97	0,10	0,16
	12	1,01	1,3	0,084	0,62	0,61	0,97	0,11	0,15
	18	0,68	1,3	0,089	0,58	0,80	1,00	0,13	0,20
Старение по режиму УКИ 2	6	0,40	1,3	0,062	0,39	0,38	0,95	0,10	0,12
	12	0,84	1,3	0,072	0,56	0,57	0,95	0,11	0,19
	18	0,91	1,2	0,082	0,75	0,81	0,93	0,12	0,21

Модель Ленгмюра показала высокий коэффициент детерминированности до $0,9990 \pm 0,0005$, то есть показала полное соответствие измеренным значениям влагопоглощения.

Рассмотрим изменение показателей D и w_{max} , после 6 месяцев старения. На стадии сорбции влаги при практически стабильном w_{max} показатель D вырос на 15 % после испытаний в ГЦКИ и на 60 % после

испытаний в МЦКИ. На стадии сушки прирост коэффициента диффузии при десорбции влаги составил, соответственно, 123 % и 77 %. Из этого вытекает вывод, что коэффициент диффузии влаги, оказался наиболее чувствительным к физико-химическим превращениям в эпоксидной матрице при старении, чем предел прочности при изгибе.

Значительная часть сорбированной влаги осталась в объеме стеклопластика после завершения стадии повторной сушки по причине вероятного химического взаимодействия с гидрофильными группами связующего ВСЭ-34. Этот вывод подтверждается сравнением показателей β и γ : на стадии увлажнения возрастает вероятность превращения мобильной воды в связную (γ увеличивается от 0,43 до 0,64), и эта тенденция сохраняется на стадии сушки (γ увеличивается от 0,14 до 0,24 после старения в ГЦКИ).

После продолжения испытаний до 18–24 месяцев можно ожидать дальнейшее изменение показателя k и характеристик влагопереноса D и w_{max} , что позволит более обосновано сопоставить эквивалентность режимов УКИ 1 и УКИ 2, выяснить причины возможных различий и дать рекомендации по выбору режимов ускоренных испытаний ПКМ.

Заключение

Таким образом, результаты, полученные в проведенной работе, позволили получить важные данные для анализа начальной стадии климатического старения по показателям влагопереноса D и w_{max} и необратимых изменений пределов прочности σ_b при экспонировании пластин материала в натуральных климатических условиях и в имитационных лабораторных условиях.

Литература

1. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Том 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под ред. Каблова Е.Н. Москва, 2015. 270 с.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // Russian Metallurgy (Metally). 2012. No. 4. P. 323–329.
3. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие. II // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
4. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имамединов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л II // Труды ВИАМ. 2018. № 3. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
5. Старцев В.О., Нечаев А.А. Влияние натуральных и ускоренных климатических испытаний на прочность наномодифицированного углепластика // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 3 (72). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-3-134-151.
6. Иванов М.С., Морозова В.С., Павлюкович Н.Г. Влияние эксплуатационных факторов на свойства углепластика на основе полиэфирэфиркетона // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). Ст. 08. URI: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-99-108.
7. Nishizaki I., Kishima T., Sasaki I. Deterioration of mechanical properties of pultruded FRP through exposure tests // Third International

Conference on Durability & Field Applications of FRP Composites for Construction. 2007. P. 159–166.

8. Nishizaki I., Sasaki I., Tomiyama T. Outdoor exposure tests of pultruded CFRP plates II Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012), Rote, Italy, 13-15 June, 2012. Paper 11-096.

9. Cruz R., Correia L., Dushimimana A., Cabral-Fonseca S., Sena-Cruz J. Durability of Epoxy Adhesives and Carbon Fibre Reinforced Polymer Laminates Used in Strengthening Systems: Accelerated Ageing versus Natural Ageing II Materials. 2021. Vol. 14, No. 6. P. 1533.

10. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: ниц «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2023. 520 с.

11. 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.

12. Koval' T.V., Veligodskii I.M., Gromova A.A. Change in the Properties of BSR-3M Binder in VKU-46 Carbon-Fiber-Reinforced Polymer after Prolonged Climatic Aging // Polymer Science, Series D. 2023. Vol. 16. No. 3. P. 687–693.

13. Korkees F. Moisture absorption behavior and diffusion characteristics of continuous carbon fiber reinforced epoxy composites: a review I/ Polymer-Plastics Technology and Materials. 2023. Vol. 62. No. 14. P. 1789–1822

14. Loos A.C., Springer G.S. Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air // Journal of Composite Materials. 1979. Vol. 13. No. 2. P. 131–147.

15. Mei J., Tan P.J., Liu J., He Z., Huang W. Moisture absorption characteristics and mechanical degradation of composite lattice truss core

sandwich panel in a hygrothermal environment II Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 127. C. Article 105647.

16. Scott P., Toumpanaki E., Lees J.M. Solution Uptake in Cylindrical Carbon-Fibre-Reinforced Polymer (CFRP) Tendons /I Advances in Polymer Technology / ed. Li W. 2022. Vol. 2022. Article 1981256.

17. Almudaihesh F., Holford K., Pullin R., Eaton M. A comparison study of water diffusion in unidirectional and 2D woven carbon/epoxy composites II Polymer Composites. 2022. Vol. 43. No. 1. P. 118–129.

18. Bone J.E., Sims G.D, Maxwell A.S., Frenz S., Ogin S.L., Foreman C., Dorey R.A. On the relationship between moisture uptake and mechanical property changes in a carbon fibre/epoxy composite // Journal of Composite Materials. 2022. Vol. 56. No. 14. P. 2189–2199.

19. Aithal S., Hossagadde P.N., Kini M.V., Pai D. Durability study of quasi-isotropic carbon/epoxy composites under various environmental conditions // Iranian Polymer Journal. 2023. Vol. 32. No. 7. P. 873–885.

20. Hussnain S.M., Shah S.Z.H., Megat-Yusoff P.S.M., Hussain M.Z. Degradation and mechanical performance of fibre-reinforced polymer composites under marine environments: A review of recent advancements II Polymer Degradation and Stability. 2023. Vol. 215. Article 110452.

21. Mayandi K., Rajini N., Ayrlimis N., Indira Devi M.P., Siengchin S., Mohammad F., Al-Lohedan H.A. An overview of endurance and ageing performance under various environmental conditions of hybrid polymer composites II Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9. No. 6. P. 15962–15988.

22. Kychkin A.K., Gavrilieva A.A., Vasilieva A.A., Kychkin A.A., Lebedev M.P., Sivtseva A. V. Assessment of Extremely Cold Subarctic Climate Environment Destruction of the Basalt Fiber Reinforced Epoxy (BFRE) Rebar Using Its Moisture Uptake Kinetics // Polymers. 2021. Vol. 13. No. 24. Article 4325.

23. Kychkin A.K., Gavrilieva A.A., Kychkin A.A., Lukachevskaya I.G., Lebedev M.P. The Initial Stage of Climatic Aging of Basalt-Reinforced and Glass-Reinforced Plastics in Extremely Cold Climates: Regularities I // *Polymers*. 2024. Vol. 16. No. 7. Article 866.

24. Кычкин А.К., Гаврильева А.А., Васильева Е.Д., Марков А.Е., Андреев А.С. Исследование стекло- и базальтотекстолитов по кинетике сорбции и десорбции влаги после экспонирования в условиях холодного климата II // *Вестник машиностроения*. 2024. Т. 103. № 4. С. 336–342.

25. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) II // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.

26. ГОСТР 51369-99 Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие влажности. М.: Госстандарт России, 2000. 15 с.

27. 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 (103). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307.6046-2021-0-9-1 05-116.

28. Старцев В.О., Молоков М.В., Постнов В.И., Старостина И.В. Оценка влияния климатического воздействия на свойства стеклопластика ВПС-53К // *Известия Самарского научного центра Российской Академии наук*. 2017. Т. 19. № 4 (2). С.220–228.

29. ГОСТ 9.707-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на

климатическое старение. М.: Издательство стандартов, 1990. 79 с.

30. ГОСТ 16350-80. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. М.: Издательство стандартов, 1981. 150 с.

31. ГОСТ Р 51370-99. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытание на воздействие солнечного излучения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 11 с.

32. 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 (99). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/stoykost-ugleplastikov-i-stekloplastikov-na-osnove-rasplavnyh-svyazuyuschih-k-vozdeystviyu-umerenno-holodnogo-i-umerenno-teplogo> (дата обращения: 28.08.2024).

33. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.

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

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

36. Bonniau P., Bunsell A.R. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites // Journal of Composite Materials. 1981. Vol. 15. No. 5. P. 272–293.

37. Carter H.G., Kibler K.G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins /I Journal of Composite Materials. 1978. Vol. 12, No. 5. P. 118–131.

38. Glaskova T.I., Guedes R.M., Morais J.J., Aniskevich A.N. A comparative analysis of moisture transport models as applied to an epoxy binder // Mechanics of Composite Materials. 2007. Vol. 43. No. 4. P. 377–388.

УДК 620.193.3

**СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNi-X
И АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ
ХЛОРИД-ИОНОВ И РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

В.А. Воркель¹; В.Э. Игнатенко¹, к.х.н.; А.А. Рыбкина¹, к.х.н.

**COMPARISON OF CORROSION RESISTANCE
OF HIGH-ENTROPY ALLOYS CoCrFeNi-X
AND AUSTENITIC STEELS IN THE PRESENCE
OF CHLORIDE IONS AND VARIOUS OXIDIZERS**

V.A. Vorkel¹; V.E. Ignatenko¹; A.A. Rybkina¹

vvorkel@mail.ru

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина»
Российской академии наук, 119071, Москва*

¹*FSBIS Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the
Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow*

Аннотация

В настоящее время ведутся активные исследования высокоэнтропийных сплавов 3d-переходных металлов. Данный тип металлических материалов рассматривается в качестве альтернативы нержавеющей стали, широко применяемым в промышленности, но склонным к локальной коррозии. В настоящей работе проведена сравнительная оценка коррозионной стойкости высокоэнтропийных

сплавов CoCrFeNi-X и сталей AISI 304 и AISI 316L в кислых хлоридных растворах, содержащих различные окислители.

Ключевые слова:

высокоэнтропийный сплав, селективная коррозия, сильный окислитель

Abstract

Currently, 3d-transition high-entropy alloys are being intensively studied. This type of metallic materials is considered as an alternative to stainless steels, which are widely used in industry but are prone to local corrosion. In this work, a comparative assessment of the corrosion resistance of high-entropy alloys CoCrFeNi-X and AISI 304 and AISI 316L steels in acidic chloride solutions containing various oxidizers was carried out.

Keywords:

high-entropy alloy, selective corrosion, strong oxidizer

Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) на основе 3d-переходных металлов, содержащие Fe, Cr, Ni и Co, представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения ввиду потенциала их использования в качестве функциональных и конструкционных материалов. Введение дополнительных элементов, таких как Mo, Al или Cu, позволяет варьировать структуру и свойства сплавов [1, 2]. Таким путем возможно добиваться характеристик ВЭС, позволяющих им конкурировать с традиционными материалами. Так, аустенитные нержавеющие стали широко применяются в различных областях промышленности, однако известно, что они подвержены локальным видам коррозии в присутствии хлорид-ионов и окислителей.

Большинство ВЭС системы CoCrFeNi-X (X=Mo; Al; Cu) склонны к пассивации в кислых растворах, а их коррозионная стойкость во многом определяется микроструктурой сплава и составом пассивной пленки. Стабильность пассивного слоя может быть снижена ввиду микроструктурной гетерогенности сплава, выражающейся в наличии разных фаз и сегрегаций [3, 4]. Известно, что Mo положительно влияет на защитные свойства пассивной пленки на основе Cr. На данный момент также установлено, что рост концентрации Mo, Al или Cu в составе ВЭС приводит к увеличению содержания вторичных фаз. При этом может происходить снижение коррозионной стойкости в результате селективного растворения одной из структурных составляющих [5, 6]. Степень проявления этого эффекта зависит как от относительного содержания вторичных фаз, так и от состава коррозионно-активной среды, например от концентрации хлорид-ионов [7, 8]. Тем не менее, влияние отдельных компонентов раствора на эволюцию коррозионных свойств ВЭС детально не изучено. К тому же, лабораторные ускоренные испытания, основанные на электрохимических измерениях, не всегда позволяют достоверно определить длительную коррозионную стойкость и проследить эволюцию свойств сплава. Эти аспекты являются особенно важными при прогнозировании поведения материалов в долгосрочной перспективе и обоснования их возможного практического применения.

Целью настоящей работы являлось определение длительной коррозионной стойкости ВЭС CoCrFeNiMo_{0,4}, CoCrFeNiMo, CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} в кислых хлоридных растворах, содержащих окислители различного типа. Дополнительной задачей было сравнение коррозионного поведения и свойств ВЭС с соответствующими показателями аустенитных сталей AISI 304 и AISI 316L.

Материалы и методы

В настоящей работе для получения ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$, CoCrFeNiMo и $\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ использовали технически чистые металлы. Изготовление ВЭС проводили методом дуговой плавки в протоке защитной атмосферы (Ar) в присутствии геттера (Zr). Слитки переворачивали и переплавляли 5 раз для минимизации химической неоднородности. Кристаллизация происходила в медной водоохлаждаемой изложнице. Затем сплавы отжигали в вакуумной печи при температуре 900 °С в течение 1 часа и охлаждали со скоростью 5 °С/мин для снятия остаточных напряжений. Слитки разрезали на образцы. Образцы шлифовали и полировали кругами абразивностью от P80 до P2500 и алмазными суспензиями с дисперсностью частиц от 9 до 0,01 мкм, затем очищали в ультразвуковой ванне, обезжиривали этанолом и промывали дистиллированной водой. Для каждого испытания использовали по 4 образца каждого сплава. Номинальные составы ВЭС и сталей приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Составы ВЭС

ВЭС	Типа содержания	Содержание элемента						
		Co	Cr	Fe	Ni	Mo	Al	Cu
$\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$	ат. %	22,7	22,7	22,7	22,7	9,1	–	–
	мас. %	22,3	19,7	21,2	22,3	14,5	–	–
CoCrFeNiMo	ат. %	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	–	–
	мас. %	18,3	16,2	17,4	18,3	29,9	–	–
$\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$	ат. %	20,0	20,0	20,0	20,0	–	10,0	10,0
	мас. %	21,8	19,2	20,6	21,7	–	5,0	11,7

Таблица 2

Составы сталей

Сталь	Содержание элемента, мас. %					
	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Mo
AISI 304	Осн.	0,08	19,0	9,5	2,0	–
AISI 316L	Осн.	0,03	17,0	12,0	2,0	2,5

Микроструктуру образцов и морфологию их поверхностей исследовали методами сканирующей электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 750 пА. Для изучения элементного состава и распределения элементов использовали энергодисперсионный спектрометр, оснащенный кремниевым дрейфовым детектором, при напряжении 10 кВ. Фазовый состав сплавов определяли методом рентгеновской дифрактометрии с использованием характеристического K_{α} излучения медного анода (длина волны 1,54060 Å) в симметричной геометрии съемки по Брэггу-Брентано (« $\theta-2\theta$ »).

Составы рабочих растворов приведены в табл. 3. Испытательные среды готовили на основе дистиллированной воды с использованием химически чистых реагентов. В течение коррозионных испытаний и электрохимических измерений растворы находились в условиях естественной аэрации при температуре 22 ± 1 °С.

Таблица 3

Параметры испытательных растворов и длительность

Раствор	Состав	pH	Время испытания, ч
P1	0,6 М NaCl + 0,1 М HCl	0,9	4320
P2	0,6 М NaCl + 0,1 М HCl + 10 мМ H ₂ O ₂	0,9	4320
P3	0,4 М FeCl ₃	1,1	2352

Массы образцов определяли с помощью электронных весов с точностью 0,01 мг. Скорость общей коррозии v (мм/год) рассчитывали по формуле (1):

$$v = \frac{8.76 \cdot 10^4 \cdot W}{t \cdot A \cdot D} \quad (1)$$

где W – изменение массы после выдержки в растворе, г; t – время выдержки в растворе, ч; A – площадь рабочей поверхности, находящейся в контакте с раствором, см^2 ; D – плотность сплава, г/см^3 . Использовали следующие значения плотностей (г/см^3): 8,42 для $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$; 7,49 для $\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$; 7,94 для AISI 304; и 7,98 для AISI 316L.

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной ячейке, оборудованной капилляром Луггина. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, а вспомогательным – платиновая пластина. Анодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 0,2 мВ/с.

Результаты и обсуждения

Фактические составы сплавов были близки к номинальным. ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ обладал доэвтектической микроструктурой, а CoCrFeNiMo – заэвтектической. В обоих сплавах присутствовали выделения вторичной фазы, обогащенной хромом и молибденом. Относительное содержание этой фазы было существенно ниже в $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$, чем в CoCrFeNiMo . Это было связано с изначально более низкой концентрацией Mo в $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$. Таким образом, в данном сплаве обеднение матрицы молибденом происходило в меньшей степени. В обоих сплавах по краям вторичных фаз были также заметны наноразмерные частицы игольчатой формы.

В микроструктуре ВЭС $\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ были обнаружены выделения вторичной фазы на основе меди. Согласно рентгеновским спектрам, матрицы сплавов $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ и CoCrFeNiMo представляют собой ГЦК твердые растворы типа Ni; вторичные фазы – $\sigma\text{-CrFeMo}$; наноразмерные фазы игольчатой формы – $\mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$. Матрица сплава

CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} также обладала структурой ГЦК твердого раствора типа Ni, а вторичные фазы являлись предположительно Al₂Cu или Al₄Cu₉.

Скорости коррозии в CoCrFeNiMo_{0,4}, CoCrFeNiMo, AISI 304 и AISI 316L не превышали 3 мкм/год в растворе P1. Тем не менее, у молибденсодержащих сплавов этот показатель был выше по сравнению с AISI 304. В случае ВЭС эффект мог быть связан с образованием микрогальванической пары между матрицей и σ -фазой и преимущественным растворением твердого раствора, особенно на начальных этапах коррозии, до наступления стационарного пассивного состояния. Скорость коррозии ВЭС CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} в растворе P1 составила около 40 мкм/год. Скорость коррозии CoCrFeNiMo увеличилась на порядок (с 1 до 21 мкм/год) в присутствии 10 мМ H₂O₂. Скорости коррозии CoCrFeNiMo_{0,4} и сталей в растворе P2 не превышали 5 мкм/год. Скорость коррозии CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} увеличилась в 5,5 раз при добавлении 10 мМ H₂O₂. В растворе P3 скорость коррозии CoCrFeNiMo_{0,4} непрерывно снижалась с течением времени, при этом средняя скорость коррозии (за весь период испытаний 2352 ч) составила всего 3 мкм/год. В тех же условиях скорость коррозии CoCrFeNiMo составила 260 мкм/год, а CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} – 1,08 мм/год. В случае AISI 304 наиболее быстрый рост скорости коррозии произошел в течение первых 672 ч испытаний. Затем увеличение замедлилось, после чего скорость коррозии снизилась и вышла на постоянное значение 0,4–0,5 мм/год. Максимальная скорость коррозии AISI 316L была достигнута в течение первых 336 ч испытаний, после чего снизилась и вышла на постоянное значение около 40 мкм/год.

Согласно анодным поляризационным кривым, потенциал питтингообразования ВЭС CoCrFeNiMo_{0,4} оказался на 680 и 900 мВ положительнее, чем у сталей 316L и 304 соответственно. Однако плотность тока в пассивной области составила 2–3 мкА/см². Эта величина в несколько раз превышала соответствующие параметры AISI 304 и 316L,

что согласуется с более высокой скоростью коррозии $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ в растворе P1. На анодной кривой ВЭС $\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ наблюдалось постепенное увеличение тока растворения и отсутствие пассивной области в растворе P1. Наличие кислородсодержащего окислителя (10 мМ H_2O_2) в растворе P2 привело к отсутствию пассивных областей у всех сплавов, кроме $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$. Ширина пассивной области в этом случае уменьшилась, однако это было связано со смещением потенциала коррозии в положительную область, а не с уменьшением потенциала питтингообразования. В растворе P3 стали также не пассивировались, в то время как плотность тока в пассивной области ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ не превышала 1 мкА/см^2 . Увеличение концентрации хлорид-ионов в среде и наличие сильного окислителя ускоряло активное растворение ВЭС $\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$, при этом те же факторы оказывали слабое влияние на потенциалы питтингообразования молибденсодержащих ВЭС.

Исследование морфологии поврежденных поверхностей и анализ их элементного состава позволили заключить, что в ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ происходит преимущественное растворение областей матрицы вблизи границы с σ -фазой с образованием локальных дефектов размером менее 1 мкм. Поврежденные участки были обеднены молибденом как по сравнению с σ -фазой, так и с участками матрицы, расположенными дальше от границы раздела фаз сплава. В случае CoCrFeNiMo селективная коррозия матрицы протекала более интенсивно. Так, в присутствии сильного окислителя и хлорид-ионов стабильность пассивного слоя снижалась, что приводило к ускорению растворения за счет высокого относительного содержания σ -фазы, выступающей катодом. На поверхности ВЭС $\text{CoCrFeNiAl}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ протекало активное локальное растворение, инициирующееся в местах выделений вторичных фаз на основе меди. Места коррозионных повреждений были обеднены алюминием и медью и обогащены хромом. Вероятно, наличие Al и Cu в

продуктах коррозии снижало стабильность и защитную способность слоя на основе Cr. Стали AISI 304 и AISI 316L в присутствии хлорид-ионов и сильных окислителей были подвержены питтинговой и в большей степени межкристаллитной коррозии. В растворе 0,4 М FeCl₃ коррозия стали 304 приводила к макроскопическим изменениям рельефа поверхности.

Выводы

В настоящей работе была проведена сравнительная оценка коррозионной стойкости высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMo_{0,4}, CoCrFeNiMo, CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} и аустенитных сталей AISI 304 и AISI 316L. Согласно гравиметрическим испытаниям, в растворе 0,6 М NaCl + 0,1 М HCl с добавкой 10 мМ H₂O₂ и без нее скорости общей коррозии молибденсодержащих CoCrFeNiMo_{0,4} и AISI 316L были выше по сравнению с AISI 304 из-за неравномерного распределения Cr и Mo в микроструктуре и более низкого содержания Cr в составе сплава соответственно. Однако обе стали были значительно подвержены межкристаллитной коррозии в присутствии сильного окислителя. В случае же CoCrFeNiMo_{0,4} только области матрицы, обедненные Mo и расположенные вблизи обогащенной хромом и молибденом σ -фазы, были склонны к питтинговой коррозии. В растворе 0,4 М FeCl₃ скорость коррозии CoCrFeNiMo_{0,4} также была значительно ниже, чем у обеих сталей. Таким образом, небольшое содержание σ -фазы в микроструктуре CoCrFeNiMo_{0,4} и общее распределение Cr и Mo эффективно подавляли селективную коррозию сплава и обеспечивали стабильно высокую коррозионную стойкость в кислых растворах, содержащих хлорид-ионы и окислители. При более высокой концентрации Mo в сплаве (CoCrFeNiMo) происходило интенсивное селективное растворение ГЦК-матрицы в присутствии сильных окислителей. ВЭС CoCrFeNiAl_{0,5}Cu_{0,5} не пассивировался ни в одном из испытательных растворов, а наличие в среде

окислителя ускоряло его активное растворение, которое инициировалось в местах выделений фазы на основе меди.

Литература

1. Fan Q., Li B., Zhang Y. Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of $(\text{FeCrNiCo})\text{Al}_x\text{Cu}_y$ high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 614 (2014) 203–210, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.090>.

2. Niu Z., Wang Y., Geng C., Xu J., Wan Y. Microstructural evolution, mechanical and corrosion behaviors of as-annealed CoCrFeNiMo_x ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$) high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 820 (2020) 153273, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153273>.

3. Dai C., Zhao T., Du C., Li Y., Zhang D. Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMo_x high-entropy alloys, *Journal of Materials Science & Technology* 46 (2020) 64–73, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.10.020>.

4. Wang Z., Liu Z., Jin J., Tang D., Zhang L. Selective corrosion mechanism of CoCrFeMoNi high-entropy alloy in the transpassive region based on the passive film characterization by ToF-SIMS, *Corros. Sci.* 218 (2023) 111206, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111206>.

5. Liang, W. Qin, Corrosion mechanism of eutectic high-entropy alloy induced by micro-galvanic corrosion in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.* 206 (2022) 110525, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110525>.

6. Song L., Hu W., Zhang X., Liao B., Shan W., Kang L., Guo X. Corrosion behavior of the $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy in chloride-containing sulfuric acid solutions at different temperatures, *Materials* 15(14) (2022) 4822, <https://doi.org/10.3390/ma15144822>.

7. Hu Q., Ye C., Zhang S., Wang X., Du Z., Wang H. Mo content-dependent competition between Cr_2O_3 enrichment and selective dissolution of

CoCrFeNiMo_x high entropy alloys, *npj Mater. Degrad.* 6(1) (2022), <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00313-6>.

8. Li B., Peng K., Hu A., Zhou L., Zhu J., Li D. Structure and properties of FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x high-entropy alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(3) (2013) 735–741, [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(13\)62523-6](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(13)62523-6).

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