

---

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



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

---

**X Всероссийская научно-техническая  
конференция «Климат-2025:  
современные подходы к оценке воздействия  
внешних факторов на материалы и  
сложные технические системы»**

Материалы конференции

24 октября 2025 г.

Электронное издание

**Москва**

**2025**

УДК 66.018.8

ББК 30.3

К49

*Редакционная коллегия:*

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

**Климат-2025: современные подходы к оценке воздействия  
К49 внешних факторов на материалы и сложные технические  
системы:**

материалы X Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 24 октября 2025 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2025. – 333 с. : ил. – ISBN 978-5-6055468-0-1. – 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

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

**Председатель:**

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

**Заместитель председателя:**

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

**Члены организационного комитета:**

О.А. Самарина – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

В.О. Старцев – д.т.н., начальник лаборатории № 620 «Лаборатория климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов»;

А.Б. Лаптев – д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории № 620 «Лаборатория климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов»;

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

**Современные проблемы испытаний свойств материалов при воздействии коррозии, старения и биоповреждения .....7**

М..А. Горбовец.

**Теоретические и прикладные проблемы арктического материаловедения .....17**

М.П. Лебедев, О.В. Старцев, А.К. Кычкин.

**Анализ климатической стойкости эпоксидных полимеров в различных зонах эксплуатации .....27**

Т.А. Низина, Д.Р. Низин, И.П. Спирин, И.А. Чибулаев, Н.А. Пивкин.

**Исследование климатического старения систем лакокрасочных покрытий .....40**

В.О. Старцев.

**Защитные покрытия на основе полиолефинов для нанесения на металлические и бетонные поверхности .....53**

О.Р. Латыпов.

**Способность к росту на полимерных материалах штаммов *Aspergillus flavus*, выделенных из разных климатических зон .....63**

А.А. Кривушина, Д.Н. Мосунова, Ю.С. Горяшник, Т.В. Яковенко.

**Индивидуальные особенности воздействия на материалы факторов солнечного излучения, ветра и перехода температуры воздуха через нулевое значение .....77**

А.Б. Лаптев, В.Р. Садков.

**Некоторые особенности формирования сообщества обрастания на экспериментальных пластинах с ЛКП в зоне смешения морских и речных вод .....96**

Н..И. Булышева, Г.Г. Матишов, Г.Ю. Глущенко, к.б.н. К.В. Кренёва, В.Ю. Шматко.

**Изучение воздействия морской воды на литьевой полиуретан .....110**

В.В. Мельников, Т.А. Ненашева, А.А. Далинкевич.



**Оптимизация параметров отверждения углепластика по результатам термоактивационного анализа.....125**

Е.В. Двирная, Е.А. Вешкин, Г.В. Корниенко, О.В. Старцев.

**Влияние экстремальных условий и биогенных факторов на физико-механические свойства базальтопластиковой арматуры.....139**

А.Л. Салтыкова, И.Г. Лукачевская, Л.А. Ерофеевская, А.К. Кычкин, А.А. Кычкин, Е.А. Далбаева.

**Влияние экспозиции в различных климатических зонах на изменение стойкости ПКМ к пластифицирующему действию влаги .....154**

Г.В. Корниенко, О.В. Старцев, Е.В. Двирная.

**Натурные испытания материалов и покрытий на коррозионной станции института химии ДВО РАН .....175**

В.С. Егоркин, У.В. Харченко, И.Е. Вялый, А.К. Цветников, А.Н. Минаев, В.Е. Силантьев, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков.

**Сохраняемость свойств герметизирующих материалов авиационной техники при длительной экспозиции в условиях тропического влажного климата .....189**

Е.О. Валевин, А.А. Скирта, М.Р. Павлов, В.О. Старцев.

**Взаимодействие микроорганизмов с полимерными материалами в условиях холодного климата: анализ и прогнозирование последствий.....201**

Л.А. Ерофеевская, А.К. Кычкин, А.Л. Салтыкова, Е.А. Далбаева, А.А. Дьяконов, А.Л. Терешкин.

**Разработка и исследование гальванического покрытия коррозионностойких сталей с целью защиты от коррозии при контакте с алюминиевыми сплавами .....217**

Л.И. Закирова, С.В. Сибилева, А.И. Вдовин, М.А. Кольцова.

**Методы оценки и объем внедрения новых судостроительных ЛКМ по результатам климатических и коррозионных испытаний .....235**

Н.С. Яковлев, Н.Ф. Обыденных.

**Состояние авиационных ЛКП после 8 и 13 лет климатического старения .....243**

Т.В. Коваль, О.В. Старцев.

**Методология определения свойств полимерного композиционного материала для изготовления трубопроводов нефтяных и газовых промыслов.....264**

В.О. Токарев.

**Исследование старения стеклопластика ВПС-53/Т-25 после натуральных и ускоренных климатических испытаний .....276**

А.А. Нечаев, В.О. Старцев, М.Р. Павлов.

**Прогнозирование изменения гиперупругих и усталостных характеристик резины в процессе термоокислительного старения.....295**

Д.Д. Пензев, М.Н. Нагорная, В.В. Бохан, С.А. Граков.

**Вопросы мониторинга и защиты бетонных, железобетонных и металлических поверхностей строительных конструкций от биообрастаний в различных климатических условиях.....312**

И.М. Царовцева, Л.Э. Беллендир, Д.Ю. Власов, Е.Ю. Борисова.

**Морозостойкость 3D-печатных образцов PETG-пластика.....320**

Д.Р. Низин, Н.А. Пивкин, Т.А. Низина, И.П. Спирин, И.А. Чибулаев.

УДК 620.193:620.197:620.193.91

## **СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПЫТАНИЙ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЯ**

М.А. Горбовец

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

*Москва, Россия*

*E-mail: [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)*

***Аннотация.** Рассмотрены проблемы оценки стойкости материалов при комплексном воздействии деградационных факторов. Проанализированы основные вызовы, связанные с возрастанием агрессивности окружающей среды, недостатками нормативной базы и дефицитом квалифицированных кадров. Предложены пути решения на основе внедрения цифровых двойников материалов, методов математического моделирования и технологий искусственного интеллекта.*

***Ключевые слова:** коррозия, старение материалов, биоповреждения, климатические испытания, цифровые двойники, искусственный интеллект.*

## **MODERN PROBLEMS OF TESTING MATERIAL PROPERTIES UNDER THE INFLUENCE OF CORROSION, AGING AND BIODAMAGE**

М.А. Gorbovets

*Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials" of the National Research Center "Kurchatov Institute" (SIC "Kurchatov Institute" - VIAM)*

*Moscow, Russia*

E-mail: [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Abstract.** *The problems of assessing material resistance under the combined influence of degradation factors are considered. The main challenges related to the increasing aggressiveness of the environment, shortcomings of the regulatory framework and shortage of qualified personnel are analyzed. Solutions based on the introduction of digital twins of materials, mathematical modeling methods and artificial intelligence technologies are proposed.*

**Keywords:** *corrosion, material aging, biodamage, climatic testing, digital twins, artificial intelligence.*

## Реферат

В работе проведен комплексный анализ современных проблем испытаний свойств материалов при воздействии коррозии, старения и биоповреждения. Исследование выполнено с применением системного подхода, включающего анализ статистических данных, нормативной документации и образовательных программ. Установлено, что существующая система оценки долговечности материалов не соответствует задачам по ускорению их внедрения. Выявлены основные системные проблемы: возрастание агрессивности окружающей среды, недостаточное внимание к микробиологически инициированной коррозии, дефицит квалифицированных кадров и несовершенство нормативной базы. Предложена методология перехода к цифровым технологиям испытаний, включающая создание цифровых двойников материалов, применение математического моделирования и искусственного интеллекта. Разработаны практические рекомендации для органов государственного управления, научно-исследовательских организаций и образовательных учреждений. Результаты исследования могут быть применены при

разработке стратегий развития материаловедения и совершенствовании системы испытаний материалов.

## **Введение**

Современные конструкционные материалы, используемые в ответственных отраслях промышленности – авиакосмической технике, энергетическом машиностроении, транспортной инфраструктуре – в процессе эксплуатации подвергаются комплексному воздействию агрессивных факторов различной природы. Сочетанное влияние процессов коррозии, климатического старения и биологических повреждений приводит к возникновению синергетических эффектов, значительно ускоряющих процессы деградации материалов [1].

Статистические данные свидетельствуют, что до 40% всех отказов промышленного оборудования непосредственно связаны с коррозионными процессами различного типа. Экономические потери от коррозии в мировом масштабе составляют 3-4% валового внутреннего продукта развитых стран [2]. При этом в Российской Федерации отсутствует система комплексной оценки таких потерь, что затрудняет принятие эффективных управленческих решений.

Новизна решения научной задачи заключается в разработке комплексного подхода к трансформации системы испытаний материалов на основе внедрения цифровых технологий, что позволит существенно сократить сроки разработки и внедрения новых материалов при обеспечении требуемой надежности и долговечности.

## **Методика исследования**

Исследование выполнено с применением системного анализа, включающего следующие методы:

- анализ статистических данных по коррозионным потерям и отказам оборудования;

- экспертная оценка состояния нормативной базы в области промышленной безопасности;
- анализ образовательных программ ведущих технических вузов Российской Федерации;
- изучение современных тенденций развития методов испытаний материалов;
- разработка методологических основ перехода к цифровым технологиям испытаний.

Для обеспечения достоверности результатов использовались только опубликованные данные из рецензируемых научных изданий, включенных в перечень ВАК РФ и международных баз данных. Все ссылки на литературные источники приведены в соответствии с требованиями ГОСТ.

## **Результаты и обсуждение**

### **Анализ системных проблем**

Проведенный анализ выявил четыре основные группы проблем, препятствующих ускорению разработки и внедрения новых материалов.

Возрастание агрессивности окружающей среды. Наблюдается устойчивая тенденция к увеличению коррозионной агрессивности атмосферы, обусловленная ростом концентрации промышленных выбросов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), изменением климатических параметров и интенсификацией процессов биоповреждений. Исследования показывают существенное влияние ветра на температурный режим и увлажнение образцов материалов при климатических испытаниях [3]. Экспериментальные данные демонстрируют изменение коррозионной агрессивности воды при транспорте водонефтяной смеси [4]. Отмечаются случаи аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки [5].

Проблема микробиологически инициированной коррозии (МИК). МИК становится значимым фактором деградации материалов. Ее вклад в общие коррозионные потери оценивается в 10-20%. До 40% повреждений внутренних поверхностей трубопроводов связаны с деятельностью микроорганизмов [6]. Исследования биокоррозии металлов выявили основные механизмы разрушения, связанные с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий и других микроорганизмов [7]. Филогенетическое разнообразие микробных сообществ на поверхности полиэтилентерефталата в различных водных средах демонстрирует адаптационный потенциал микроорганизмов [8].

Биоповреждение полимерных материалов. Биоповреждение полимеров представляет серьезную проблему для современных материалов [9]. Исследования показывают особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах [10]. Общий механизм биологического разрушения полимерных материалов включает комплекс физико-химических и биологических процессов [11]. Изучение развития макрообрастания на образцах токсичных и инертных полимерных материалов в условиях Черного моря показало специфику формирования биологических сообществ [12].

Старение полимерных композиционных материалов. Процессы старения полимерных композиционных материалов под действием климатических факторов требуют системного подхода к исследованиям [13]. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата является важным аспектом оценки долговечности [14]. Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях существенно влияет на кинетику их старения [15]. Источники светового излучения для имитации старения полимерных материалов под

воздействием солнечной радиации должны адекватно воспроизводить природные условия [16].

Современные подходы к испытаниям и прогнозированию

Современные тенденции развития испытаний. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам включают переход к комплексным методам оценки [17]. Обоснование сроков натурных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья требует учета специфики региона [18]. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков позволяет повысить достоверность прогнозных моделей [19]. Метод учета ускоренного разрушения кромок образцов при определении эффективности ингибиторов коррозии совершенствует методическую базу испытаний [20].

Математическое моделирование процессов деградации. Для прогнозирования долговечности материалов применяются кинетические модели. Модель Аррениуса описывает температурную зависимость скорости химических реакций и процессов деградации:  $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ , где  $k$  - константа скорости процесса,  $A$  - предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  - энергия активации,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура. Модель накопления повреждений описывает кинетику изменения свойств материалов во времени:  $D = 1 - \exp(-(t/\tau)^\beta)$ , где  $D$  - степень повреждения (0-1),  $t$  - время эксплуатации,  $\tau$  - характеристическое время,  $\beta$  - параметр формы кривой.

Цифровые двойники и искусственный интеллект. Перспективными направлениями являются разработка цифровых двойников материалов – компьютерных моделей, точно воспроизводящих поведение материалов в различных условиях эксплуатации и позволяющих прогнозировать их остаточный ресурс [21]. Применение искусственного интеллекта позволяет



анализировать большие массивы данных испытаний, выявлять скрытые закономерности и оптимизировать программы испытаний.

### **Выводы и рекомендации**

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы:

1. Существующая система оценки долговечности материалов не соответствует задачам по ускорению их внедрения, определенным в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации.
2. Решение проблемы требует комплексного подхода, включающего развитие системы мониторинга агрессивности среды и коррозионных потерь, совершенствование нормативной базы, модернизацию образовательных программ и внедрение современных методов испытаний.
3. Ключевым элементом трансформации должно стать широкое внедрение математического моделирования, технологий искусственного интеллекта и цифровых двойников материалов.

### **Заключения**

Необходимо совместными усилиями заинтересованных организаций создать систему мониторинга коррозионных потерь и агрессивности среды на территории РФ, актуализировать нормативную базу с включением требований к прогнозному моделированию долговечности.

Внедрить методики, основанные на создании цифровых двойников материалов, обеспечить интеграцию подразделений, занимающихся физическими экспериментами и математическим моделированием.

Актуализировать учебные программы в области материаловедения и машиностроения, включив дисциплины по вычислительным методам, науке о данных и прогнозированию долговечности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 47–58.
2. Koch G. et al. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. NACE International, 2016.
3. Лаптев А.Б., Садков В.Р., Николаев Е.В., Зеленева Т.О. Влияние ветра на температуру и увлажнение образцов материалов при климатических испытаниях // *Авиационные материалы и технологии*. 2024. № 4 (65). Ст. 08.
4. Тюсенков А.С., Кононов Д.В., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Изменение коррозионной агрессивности воды при транспорте водонефтяной смеси по футерованному трубопроводу // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. 2011. № 5. С. 89-95.
5. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А., Белова Н.А. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки // *Нефтяное хозяйство*. 2016. № 1. С. 118-121.
6. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов // *Практика противокоррозионной защиты*. 2016. № 2 (80). С. 36-57.
7. Tourova T.P., Sokolova D.S., Nazina T.N., Gruzdev D.S., Laptev A.B. Phylogenetic diversity of microbial communities from the surface of polyethylene terephthalate materials exposed to different water environments // *Microbiology*. 2020. Vol. 89. No. 1. P. 96-106.
8. Tourova T., Sokolova D., Nazina T., Grouzdev D., Kurshev E., Laptev A. Biodiversity of microorganisms colonizing the surface of

polystyrene samples exposed to different aqueous environments // Sustainability. 2020. Vol. 12. No. 9. P. 3624.

9. Биоповреждение полимеров / А.Б. Лаптев, О.П. Полтаруха, А.А. Кривушина [и др.]. Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2024. 453 с.

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

11. Лаптев А.Б., Кривушина А.А. Общий механизм биологического разрушения полимерных материалов (обзор) // Коррозия: защита, материалы. Приложение к журналу "Технология металлов". 2023. № 16. С. 5-14.

12. Poltarukha O.P., Laptev A.B., Akhiyarov R.Zh. Preliminary Data on the Early Stage of the Development of a Macrofouling Community on Samples of Toxic and Inert Polymeric Materials in the Black Sea // AIP Conference Proceedings. 2023. Vol. 2999. P. 20002.

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. Москва: ВИАМ, 2023. 536 с.

14. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08.

15. Лаптев А.Б., Матишов Г.Г., Садков В.Р. [и др.] Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях // Труды ВИАМ. 2025. № 5(147). С. 112-120.

16. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Зеленева Т.О. Источники светового излучения для имитации старения полимерных материалов

под воздействием солнечной радиации // Труды ВИАМ. 2024. № 5(135). С. 71-82.

17. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор) Часть 2. Основные тенденции // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 11.

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

19. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // Пластические массы. 2016. № 3-4. С. 58-64.

20. Matishov G.G., Laptev A.B., Akhiyarov R.Zh. [et al.] Method of accounting for the accelerated destruction of coupon edges when determining the effectiveness of corrosion inhibitors // Corrosion Reviews. 2024.

21. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.

УДК 539.3:620.17

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ АРКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

М.П.Лебедев<sup>1,3</sup>, О.В. Старцев<sup>1,2</sup>, А. К. Кычкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»  
Якутск, Россия

<sup>2</sup> ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт  
авиационных материалов» Национального исследовательского центра  
«Курчатовский институт»  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО  
РАН – обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН  
Якутск, Россия  
kuchkinplasma@mail.ru

**Аннотация.** Проблемы разрушения технических систем в условиях экстремального холода требуют комплексного подхода, включающего выбор подходящих материалов, проектирование с учетом климатических условий, а также разработку эффективных методов эксплуатации и обслуживания. Базовым направлением арктического материаловедения является развитие концептуальных принципов и создание инновационных материалов с регулируемой структурой для эффективного использования в северо-арктических регионах на основе исследования влияния составов, структурно-фазовых состояний, физико-химических и технологических факторов на уровень реализуемых свойств с учетом процессов деградации при воздействии различных эксплуатационных нагрузок и природно-климатических условий

**Ключевые слова:** Арктика, материаловедение, полимерные материалы, алмазные инструменты, низкие температуры, деформация, долговечность.

## THEORETICAL AND APPLIED PROBLEMS OF ARCTIC MATERIALS SCIENCE

M.P. Lebedev<sup>1,3</sup>, O.V. Startsev<sup>1,2</sup>, A. K. Kychkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”  
Yakutsk, Russia*

<sup>2</sup>*Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Research Institute of Aviation Materials" of the National Research Center "Kurchatov Institute"  
Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS  
Yakutsk, Russia  
kychkinplasma@mail.ru*

**Abstract.** *Problems of destruction of technical systems in conditions of extreme cold require an integrated approach, including the selection of suitable materials, design taking into account climatic conditions, as well as the development of effective methods of operation and maintenance. The basic direction of Arctic materials science is the development of conceptual principles and the creation of innovative materials with a controlled structure for effective use in the northern Arctic regions based on the study of the influence of compositions, structural-phase states, physicochemical and technological factors on the level of implemented properties, taking into account the degradation processes under the influence of various operational loads and natural and climatic conditions.*

**Key words:** *Arctic, materials science, polymeric materials, diamond tools, low temperatures, deformation, durability.*

## **Реферат**

Рассмотрены основные принципы создания материалов для Арктики как приоритетного направления науки о материалах, основанные на фундаментальных и прикладных исследованиях, направленных на обеспечение долговечности, реализацию полного жизненного цикла от создания до утилизации, а также на неразрывность материалов, технологий и конструкций. Главной задачей является разработка и испытание новых материалов, способных надежно работать в условиях экстремально низких температур, сезонных перепадов климата, воздействия влаги и коррозионных факторов. Подчеркивается, что успех освоения холодных территорий во многом зависит от развития арктического материаловедения, инфраструктуры климатических испытаний и тесного сотрудничества ЯНЦ СО РАН с ведущими научными центрами России, включая НИЦ «Курчатовский институт» и ВИАМ, обеспечивающего комплексный подход к оценке работоспособности и прогнозу ресурса новых материалов.

### **Арктическое материаловедение: состояние и задачи**

Динамичным и активно развиваемым научным направлением в ФИЦ Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (ЯНЦ СО РАН) является арктическое материаловедение. Базовыми принципами этого актуального раздела науки о материалах являются фундаментальные исследования, направленные на обеспечение долговечности материалов, реализацию полного жизненного цикла от создания до утилизации, неразрывность материалов, технологий и конструкций. Эти принципы и междисциплинарные фундаментальные исследования реализуются как Стратегические направления арктических исследований в ЯНЦ СО РАН.

Главной проблемой воздействия экстремально низких температур



является разрушение горнодобывающей техники, сварных конструкций, крупных резервуаров, магистральных газопроводов. Большую сложность весеннего периода представляют систематические наводнения. Зимняя температура, достигающая  $-64^{\circ}\text{C}$ , приводит к снижению эластичности и охрупчиванию резины, что вызывает растрескивание автошин, существенно осложняя грузоперевозки.

Аварии в жилищной инфраструктуре являются постоянной заботой коммунальных служб и требуют от институтов ЯНЦ СО РАН решений по использованию новых материалов, защитных систем и технологий их применения. Часто сварка и другие восстановительные работы происходят при очень низких климатических температурах.

Техника, эксплуатируемая в Якутии, должна быть работоспособной при перепаде температур в  $100^{\circ}\text{C}$ . Исследования влияния суточных и сезонных перепадов температуры являются приоритетными задачами Якутского центра климатических испытаний и его климатических станций, площадок и полигонов.

### **Климатическая стойкость конструкционных материалов**

В основополагающих работах академиков РАН Каблова Е.Н. и Бузника В.М. [1,2] дан системный анализ состояния и перспектив создания новых материалов для использования в условиях Арктики и Крайнего Севера. Успех освоения холодных территорий во многом определяется наличием материалов, которые могут надежно и эффективно работать в экстремальных условиях этих регионов. Из большого количества новых разработанных материалов должны быть выбраны те их разновидности, которые сохраняют прочность, деформативность и долговечность, а также понизят аварийность техники и сооружений при сезонных колебаниях температуры.

В полной мере это относится к полимерным композиционным



материалам (ПКМ) на основе термореактивных матриц [3]. В настоящее время в ЯНЦ СО РАН ведутся углубленные исследования закономерностей пластической деформации, деструкции, микрорастрескивания, и других структурных и физико-химических превращений в эпоксидных матрицах ПКМ при низкотемпературных климатических воздействиях [4,5].

Анализ результатов показал [6], что в углепластиках, стеклопластиках, базальтопластиках и других ПКМ под действием различных факторов происходит интенсивная деструкция эпоксидной матрицы, что приводит к ухудшению свойств композиционных материалов. Это подтверждается снижением пределов прочности и модулей упругости, уменьшением массового содержания полимерной матрицы в объеме экспонированных пластин, понижением температуры стеклования полимерной матрицы, изменением коэффициента линейного температурного расширения в широком интервале температур. Сравнением результатов и математическим моделированием доказано, что главной причиной разрушения полимерной матрицы является действие внутренних напряжений, усиливающееся при низких температурах из-за различий коэффициентов линейного термического расширения углеродных, стеклянных, базальтовых волокон и эпоксидной матрицы [5]. Сравнения прочностных показателей, потерь массы, результатов динамического механического анализа, термомеханического анализа [7] показывают преимущества и недостатки различных марок ПКМ применительно к длительной работе элементов техники в условиях арктического климата.

В открытых климатических условиях значащим фактором старения ПКМ является вода в воздушной атмосфере, росе, осадках. Эпоксидные матрицы ПКМ умеренно гидрофильны, однако поглощение даже малого количества воды (менее 1 %) ослабляет адгезию дисперсной фазы к

матрице и ухудшает физико-механические и прочностные характеристики композитов Р (пределов прочности и модулей упругости при растяжении, сжатии, изгибе, сдвиге) композитов [8-11]. Это связано с тем, что вода проникает в материал, вызывая изменение структуры, разрушение более слабых межмолекулярных связей и окисление.

Исследования последних лет показали, что главными физико-химическими превращениями ПКМ в открытых климатических условиях являются:

- пластификация полимерных матриц атмосферной влагой;
- набухание (увеличение толщины) образцов при сорбции влаги;
- деструкция полимерных матриц под действием солнечной УФ-радиации и кислорода воздуха;
- гидролиз полимерных матриц под действием влаги;
- доотверждение полимерных матриц, активируемое температурой и пластифицирующим воздействием влаги;
- разориентация органических волокон под действием естественного УФ-облучения, термовлажностного циклирования и механических нагрузок;
- структурная релаксация и усадка волокон, образующих каркас из армирующего наполнителя;
- структурная релаксация полимерных матриц;
- образование микротрещин в объеме полимерных матриц и на границе полимер-наполнитель;
- образование поверхностных трещин, расслоений и других дефектов.

Примером решения крупной проблемы прикладного характера является производство многокристальных алмазных инструментов [12]. Для этого использованы алмазосодержащие композиционные материалы на основе вольфрамокобальтовой композиции W-Co и карбида вольфрама

WC. Шариним П.П. [12] разработана методика получения алмазосодержащего материала Салм.-Cr-WC-Co-Cu, совмещающая в одном цикле работы вакуумной печи два процесса: металлизацию алмаза хромом и спекание матричного материала с пропиткой медью. Установлено, что в зоне контакта алмаз-сталь с содержанием углерода не более 0,1 мас.% жидкая эвтектика Fe-C образуется при минимальной температуре 1165°C в условиях изотермической выдержки в течение 5 мин. В результате разработан алмазосодержащий бескобальтовый материал Салм.-WC-Fe-C, имеющий в качестве матрицы WC и эвтектику Fe-C в качестве связки.

### **Приоритетные направления исследований**

Многолетнее сотрудничество институтов ЯНЦ СО РАН и НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ позволяет использовать инфраструктуру научных лабораторий и климатических полигонов для обоснования работоспособности новых материалов в арктических условиях.

Приоритетными задачами текущего периода являются:

- развитие испытаний на климатическую стойкость материалов и сложных технических систем в сочетании с воздействием факторов эксплуатации;
- прогнозирование, оценка срока службы и ресурса материалов;
- защита материалов от старения, коррозии и биоповреждения;
- повышение надежности прогноза коррозии, старения и биоповреждений при объединении лабораторных и натурных методов климатических испытаний;
- проведение климатической квалификации в обеспечение требований и правил по безопасности;
- развитие инфраструктуры арктических испытаний;
- расширение испытаний в типовых климатических регионах;

- развитие методов исследований, чувствительных к ранним стадиям коррозии, старения и биоповреждений;
- исследования агрессивности атмосферы в типовых климатических зонах РФ;
- актуализация нормативной документации в интересах обеспечения эффективности средств и методов защиты от коррозии, старения и биоповреждений.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWRS -2024-0036).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buznik V.M., Kablov E.N. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. V. 87. No. 5. P. 397–408. DOI: 10.1134/S101933161705001X.
2. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск. Издательский дом Томского государственного университета. 2018. 44 С.
3. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А // Авиационные материалы и технологии. 2023. №2 (71). С. 122-144. DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Каблов Е.Н., Лебедев М.П., Старцев О.В., Голиков Н.И. Климатические испытания материалов, элементов конструкций, техники и оборудования в условиях экстремально низких температур. В сборнике: Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EURASTRENCOLD-2013. 2013. С. 5-7.
5. Lebedev M.P., Startsev O.V. // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. No .2. P. 553-565. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3819-1>.

6. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: II. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and through-thickness gradient of properties. //Russian Metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. № 10. С. 1001-1007.

7. Аммосова О.А., Андреева А.В., Аргунова А.Г., Ачикасова В.С., Ботвин Г.В., Буренина О.Н., Буслаева И.И., Гаврильева А.А., Гоголева О.В., Голиков Н.И., Григорьев А.В., Давыдова М.Л., Данзанова Е.В., Дьячковский И.И., Иванова А.А., Капитонова Т.А., Колесова Е.С., Копылов В.Е., Копырин М.М., Кычкин А.А. и др. Надежность материалов, техники и конструкций в условиях экстремально холодного климата. Монография. СО РАН. Новосибирск. 2025. 372 с. DOI: 10.53954/9785605250203

8. Старцев О.В., Перепечко И.И. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита. 1. Влияние типа армирующего наполнителя. // Механика композитных материалов. 1984. № 3. С. 387-391.

9. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Панин С.В. Влагоперенос в углепластике с деструктированной поверхностью. // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 433-436

10. Filistovich D.V., Startsev O.V., Kuznetsov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dement'eva L.A. Effect of moisture on the anisotropy of the dynamic shear modulus of glass-reinforced plastics. // Doklady Physics. 2003. Т. 48. № 6. С. 306-308.

11. Лебедев М.П. Старцев О.В. Корниенко Г.В. Диффузионная модель упругих свойств полимерных композиционных материалов во влажной среде// Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2024. Т. 519. С. 25-31. DOI: 10.31857/S2686953524060043.

12. Шарин П.П. Алмазосодержащие материалы инструментального назначения на основе твердых сплавов: получение,

структура, физико-механические и служебные характеристики. // Дис.  
д.т.н. Национальный исследовательский Томский государственный  
университет. 2024. 272 с.

УДК 691.175

## **АНАЛИЗ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ\***

Т.А. Низина<sup>1</sup>, Д.Р. Низин<sup>1</sup>, И.А. Чибулаев<sup>1</sup>, И.П. Спирин<sup>1</sup>, Н.А. Пивкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва  
Саранск, Россия  
nizinata@yandex.ru

**Аннотация.** Представлены результаты исследования образцов эпоксидного полимера Этал-247/Этал-45М, экспонированных в четырех различных климатических зонах: умеренно континентальной, субтропической, экстремально холодной и арктической в течение 6 месяцев. Приведен анализ изменения упруго-прочностных показателей (предел прочности при растяжении, напряжение растяжения при разрыве, модуль упругости, относительные удлинения при максимальном напряжении и при разрыве) для трех уровней влажностного состояния («высушенное», «равновесное» и «влажноссыщенное»). Рассчитаны значения обратимого, необратимого и синергетического эффекта в зависимости от длительности и от зоны экспонирования.

**Ключевые слова:** эпоксидные полимеры, климатическое старение, влагосодержание, предельные влажностные состояния, упруго-прочностные показатели, обратимые изменения, необратимые изменения, синергетические изменения.

## **ANALYSIS OF CLIMATIC RESISTANCE OF EPOXY POLYMERS UNDER VARIOUS OPERATING CONDITIONS\***

T.A. Nizina<sup>1</sup>, D.R. Nizin<sup>1</sup>, I.A. Chibulaev<sup>1</sup>, I.P. Spirin<sup>1</sup>, N.A. Pivkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Mordovia State University,  
Saransk, Russia  
nizinata@yandex.ru

**Abstract.** *The results of the study of samples of the epoxy polymer composition Etal-247/Etal-45M exposed in four different climates: moderately continental, subtropical, extremely cold and arctic for 6 months are presented. The analysis of the change in elastic-strength indicators (tensile strength, tensile stress at break, modulus of elasticity, and relative elongations at maximum stress and at break) for three levels of moisture state («dried», «equilibrium» and «moisture-saturated») is carried out. The values of the reversible, irreversible, and synergistic effects are calculated depending on the duration and zone of exposure.*

**Keywords:** *epoxy polymers, climatic aging, moisture content, ultimate moisture states, elastic-strength indicators, reversible changes, irreversible changes, synergistic changes.*

## **Введение**

Окружающая среда представляет собой самый распространенный вид агрессивного воздействия, которому подвержены практически все виды строительных изделий и конструкций. При этом, учитывая широчайший диапазон варьирования климатических условий на территории Российской Федерации, говорить о стойкости и долговечности того или иного материала без указания региона эксплуатации не корректно [1 – 5].

В данной работе представлены результаты исследования образцов эпоксидного полимера, получаемого на основе смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45М (оба – производства АО «ЭПНЦ Эпитал»), экспонированных в четырех различных климатах: умеренно континентальном (г. Саранск), субтропическом (г. Геленджик), экстремально холодном (г. Якутск) и арктическом (пос. Тикси). Натурное экспонирование проводилось в течение шести месяцев (с декабря 2024 г. по май 2025 г. включительно) на натуральных климатических площадках, соответствующих требованиям ГОСТ 9.906-83 «Единая система защиты от



коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования» [6]. Фиксация действующих факторов окружающей среды (температура, относительная и абсолютная влажность, скорость и направление ветра, вид и количество осадков, актинометрические показатели и др.) осуществлялась с помощью станций автоматического контроля [7].

Эпоксидная смола Этал-247 представляет собой низковязкую модифицированную смолу с массовой долей эпоксидных групп 21,4%; динамическая вязкость при 25° – не более 0,65÷0,75 Па×с. Отвердитель Этал-45М представляет собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой.

Определение физико-механических характеристик эпоксидных полимеров осуществлялось на образцах-восьмерках (тип 2 ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение»). В рамках экспериментального исследования производилась оценка свойств серий эпоксидного полимера в трех различных влажностных состояниях: двух предельных («высушенное» и «влагонасыщенное»), а также в равновесном влажностном состоянии, соответствующем моменту снятия образцов с испытательной площадки. В каждой экспериментальной точке испытывалось не менее 8 образцов.

Влагонасыщение образцов осуществлялось путем полного погружения образцов в дистиллированную воду при комнатной температуре. Сушка образцов проводилась при температуре 60 °С. За момент достижения предельного влажностного состояния (высушенного или влагонасыщенного) принимался момент времени, в который изменение среднего влагосодержания образцов за каждый из двух последовательных контрольных периодов взвешивания составляло менее 0,02% (в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Методы определения влагопоглощения и равновесного состояния»). Перед

проведением механических испытаний образцы кондиционировались в эксикаторах (при н.у.) не менее 18 ч.

В качестве исследуемых характеристик оценивали (согласно ГОСТ 11262-2017) изменения предела прочности при растяжении ( $\sigma_{рм.}$ , МПа), напряжения растяжения при разрыве ( $\sigma_{рр.}$ , МПа), относительного удлинения при максимальном напряжении ( $\epsilon_{рм.}$ , %) и разрыве ( $\epsilon_{рр.}$ , %), модуля упругости ( $E$ , МПа). Также для каждой серии проводили фиксацию влагосодержания образцов ( $W$ , %), соответствующего предельным влажностным (серии «высушенные» и «влагонасыщенные») и равновесному состояниям. Результаты исследований в виде средних значений после статистической обработки для контрольных образцов и через 6 месяцев климатического старения в четырех исследуемых зонах приведены в таблице 1.

Кривые деформирования образцов исследуемого эпоксидного полимера при растяжении в контрольном состоянии представлены на рисунке 1. Выявлено существенное влияние концентрации влаги в структуре полимерных образцов, характеризуемое снижением модуля упругости, предела текучести и предела прочности при растяжении, соответственно, на 43, 44 и 46% для влагонасыщенных образцов по сравнению с высушенными (таблица 1). Предельная концентрация влаги для контрольной серии образцов состава Этал-247/Этал-45М составляет 2,184% по массе. Здесь и далее по тексту статьи на рисунках приводятся средние значения концентрации влаги в структуре эпоксидного полимера для трех исследуемых серий.

Таблица 1

**Результаты экспериментальных исследований изменения влагосодержания и упруго-механических характеристик эпоксидного полимера состава Этал-247/Этал-45М в контрольном состоянии и после экспонирования в течение 6 месяцев в умеренно континентальном, субтропическом, экстремально холодном и арктическом климатах**

Климат (населенный пункт)	Серия *	Исследуемые характеристики серий образцов					
		$M$ , %	$\sigma_{рм.}$ , МПа	$\varepsilon_{рм.}$ , %	$E$ , МПа	$\sigma_{рр.}$ , МПа	$\varepsilon_{рр.}$ , %
Контрольные	Вс	0,023	38,6	3,48	2281	33,2	7,53
	Р	1,398	27,8	3,21	1719	23,1	12,96
	Вл	2,184	21,5	3,02	1297	18,1	12,91
Умеренно континентальный (г. Саранск)	Вс	0,024	40,1	3,73	2301	36,0	7,89
	Р	0,611	36,9	3,50	2053	30,0	10,42
	Вл	2,407	29,8	3,32	1682	25,2	7,25
Субтропический (г. Геленджик)	Вс	0,010	48,0	4,20	2512	43,2	6,46
	Р	1,035	36,3	3,48	2083	29,6	7,75
	Вл	2,253	30,2	3,27	1755	24,9	8,08
Экстремально холодный (г. Якутск)	Вс	0,017	44,8	3,52	2506	43,9	3,90
	Р	0,825	38,4	3,52	2146	33,8	5,47
	Вл	2,707	29,1	3,46	1663	25,7	6,19
Арктический (пос. Тикси)	Вс	0,021	45,7	3,84	2447	41,0	5,56
	Р	0,588	39,6	3,89	2175	34,2	6,73
	Вл	2,385	29,4	3,37	1640	24,6	7,30

\* серии: Вс – высушенные; Р – равновесные; Вл – влагонасыщенные.

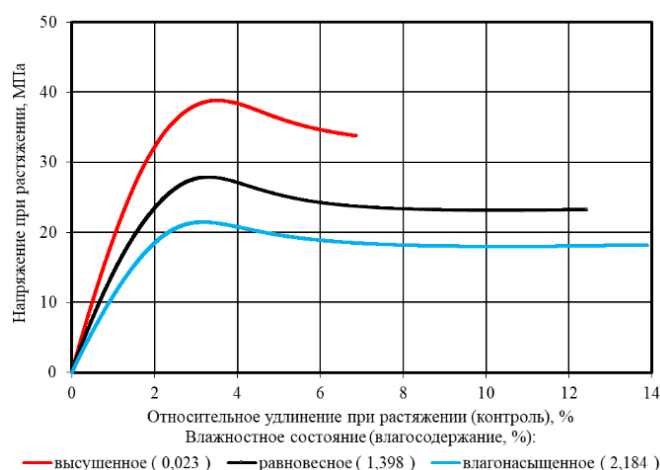


Рисунок 1 – Типовые кривые деформирования образцов эпоксидного полимера состава Этал-247/Этал-45М (контроль) в различном влажностном состоянии

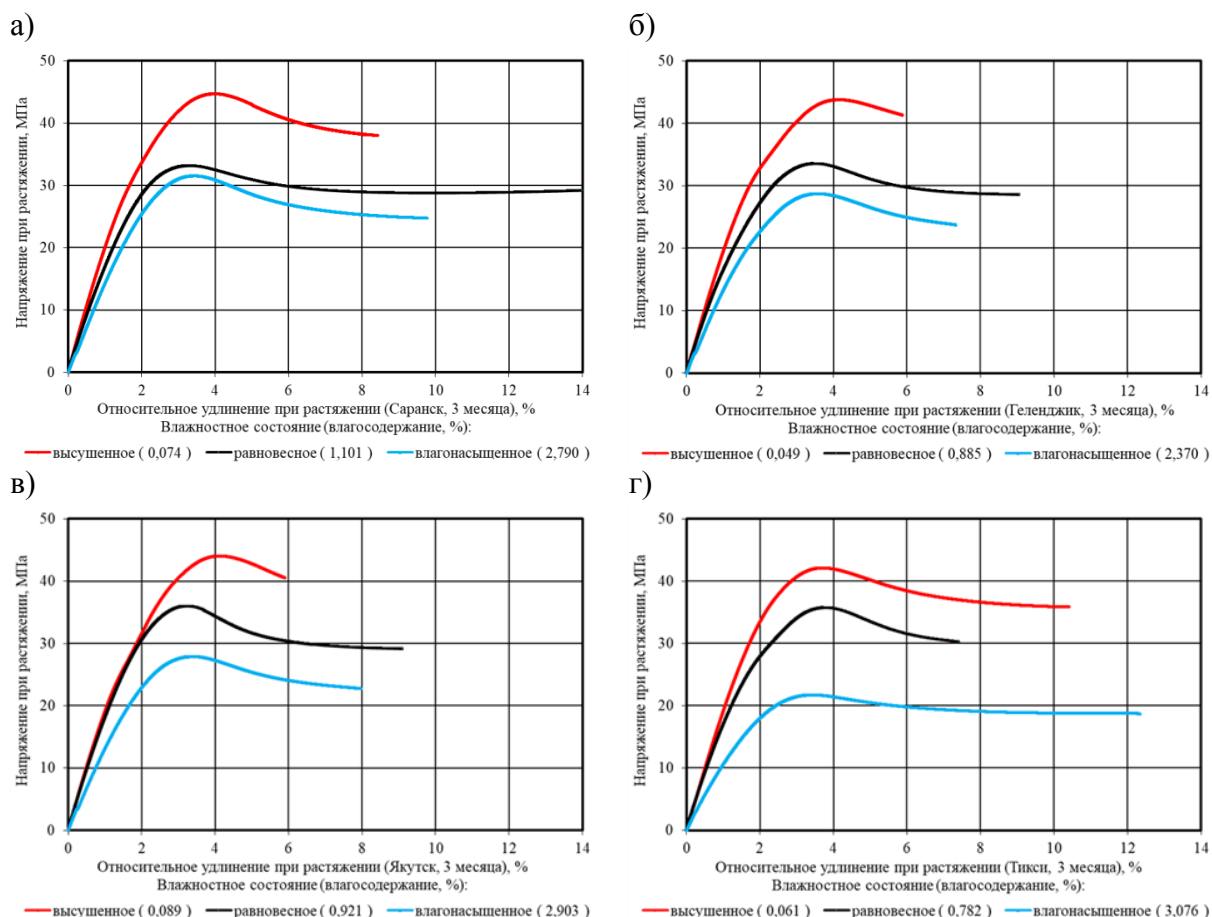


Рисунок 2 – Типовые кривые деформирования образцов эпоксидного полимера состава Этал-247/Этал-45М в различном влажностном состоянии после экспонирования в течение 3 месяцев в различных климатических зонах: а – умеренно континентальный (г. Саранск), б – субтропический (г. Геленджик), в – экстремально холодный (г. Якутск), г – арктический (пос. Тикси)

В целом, кривые деформирования полимерных образцов при растяжении до и после натурального экспонирования имеют подобный вид, что говорит о неизменности характера разрушения (без перехода к хрупкому и вязкотекучему, что наблюдается для ряда других полимеров при изменении концентрации сорбированной влаги [11]) на всем диапазоне влажностных состояний от высушенного до влагонасыщенного. При этом разброс прочностных показателей (предел текучести) в предельно-влажностных состояниях также значителен (таблица 1) и варьируется в зависимости от климатической зоны от 17,2 МПа (контроль) до 13,3÷20,3 МПа (3 месяца) и 10,3÷18,0 МПа (6 месяцев натурального экспонирования).

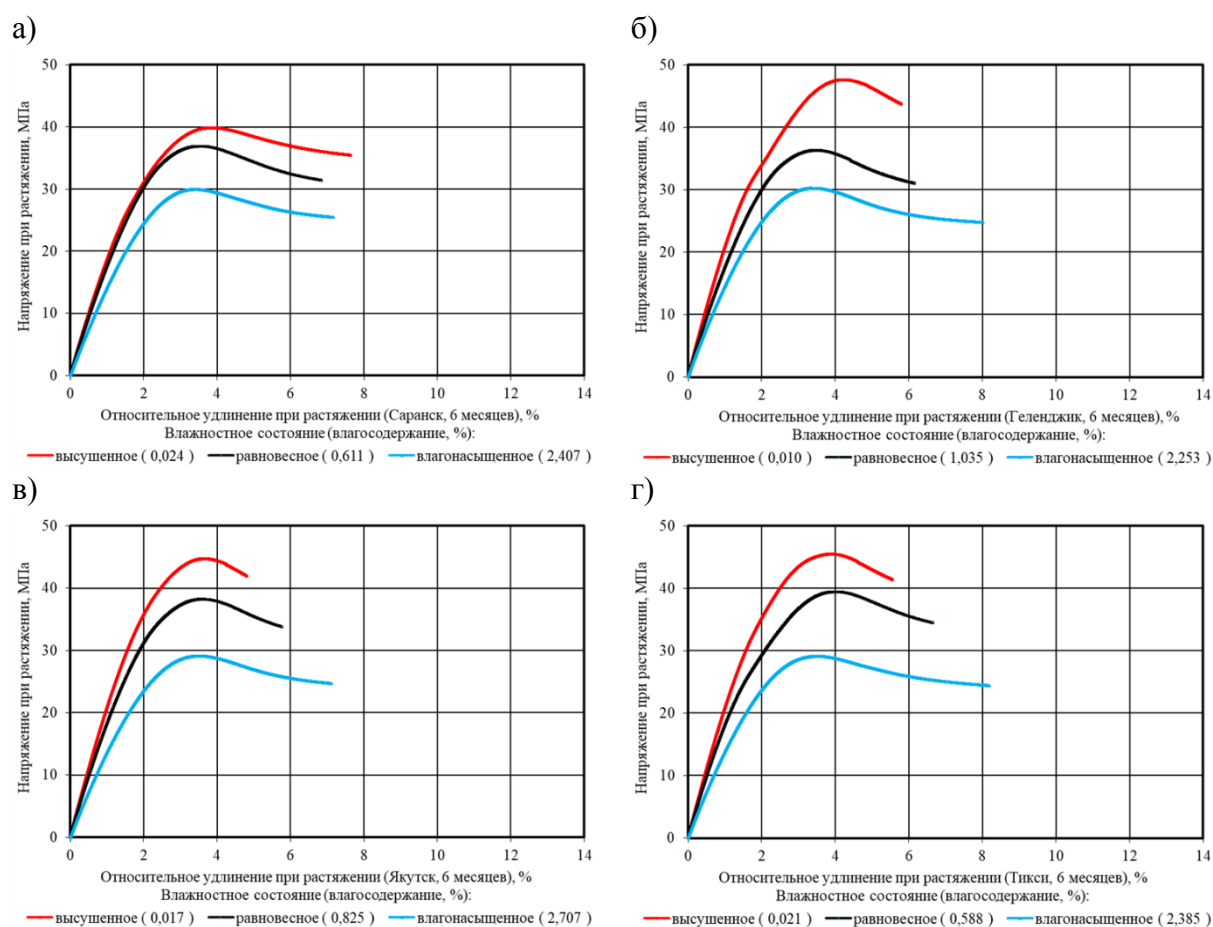


Рисунок 3 – Типовые кривые деформирования образцов эпоксидного полимера состава Этал-247/Этал-45М в различном влажностном состоянии после экспонирования в течение 6 месяцев в различных климатических зонах: а – умеренно континентальный (г. Саранск), б – субтропический (г. Геленджик), в – экстремально холодный (г. Якутск), г – арктический (пос. Тикси)

Натурное экспонирование в течение 3 и 6 месяцев привело к повышению предела прочности при растяжении (серия «высушенное»), варьирующемуся в зависимости от климатической зоны экспонирования, соответственно, на  $8,9 \div 16,0$  и  $3,7 \div 24,3\%$ . Наибольший прирост прочностных показателей в высушенном состоянии через три месяца климатического воздействия зафиксирован для умеренно континентального климата, наименьший – для арктического. Повышение длительности воздействия факторов окружающей среды до полугода приводит к значительному повышению прироста прочности (до  $24,3\%$ ) для

субтропического климата, что, в первую очередь, связано с более мягкими условиями эксплуатации на данном временном интервале, в частности, значительным числом дней с положительной температурой в интервале от 10 до 15 °С (рисунок 4). Для экстремально холодного и арктического климата данный временной промежуток характеризуется снижением минимальной температуры до -49,6 и -40,6 °С соответственно, причем области с наиболее часто встречающимися значениями варьируются в интервалах -35÷-30 и -30÷-20 °С.

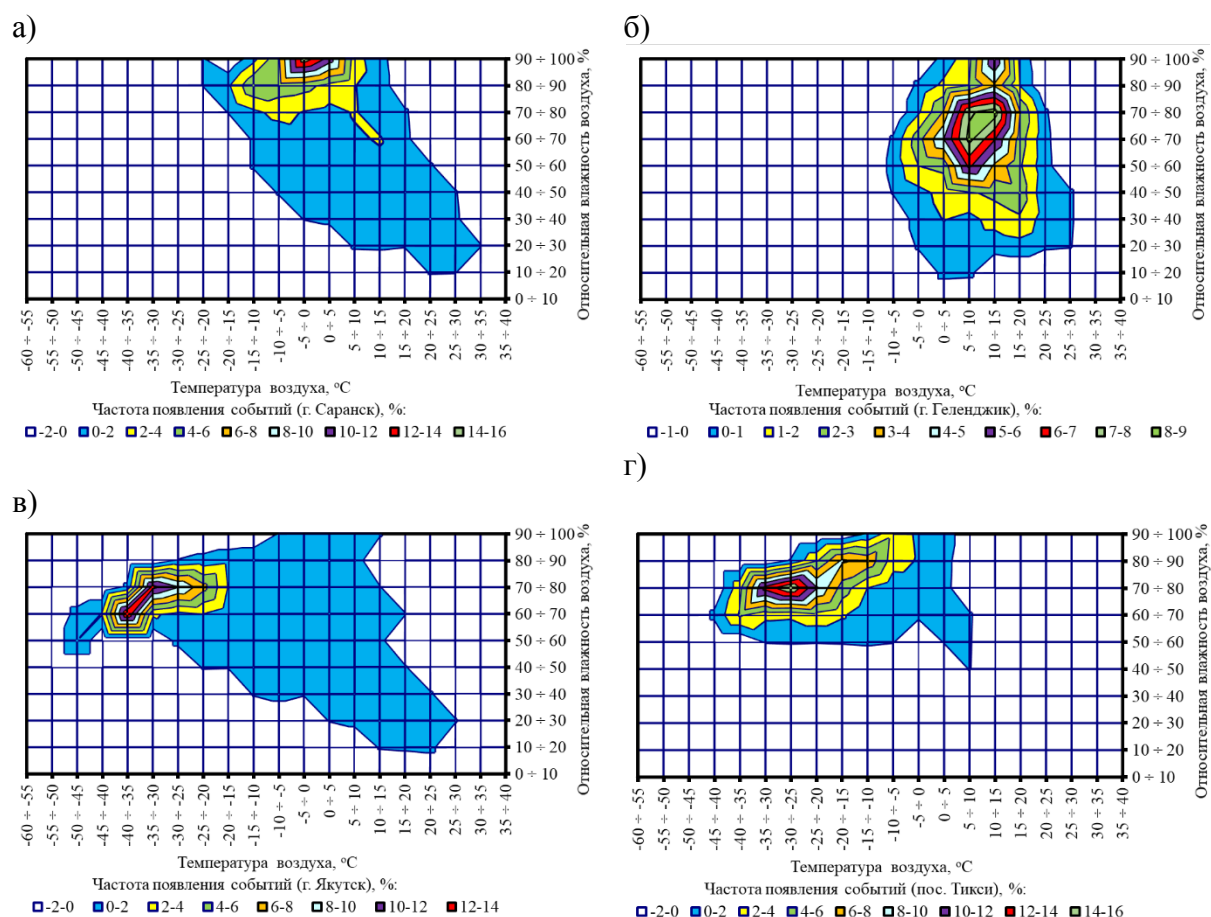


Рисунок 4 – Карты распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха в умеренно континентальном (а), субтропическом (б), экстремально холодном (в) и арктическом (г) климатах в течение исследуемого временного периода натурного экспонирования (с декабря 2024 г. по май 2025 г. включительно)

Для серий «влажносодержащие» также зафиксировано повышение предела прочности при растяжении после натурального климатического старения, составляющее от 1,7 до 46,7% для 3 месяцев и от 23,7 до 40,8% для полугода. Относительное удлинение при максимальной растягивающей нагрузке для серий с предельным влагосодержанием повышается на  $8,0 \div 14,0\%$ . При этом обозначенный деформативный показатель для серий «высушенные» варьируется в более широком диапазоне – от 4,6 до 20,4% и от 1,2 до 20,8%.

Проведем анализ различий в изменении предела прочности при растяжении в высушенном и влагонасыщенном состоянии для различных климатических зон и длительности экспонирования (таблица 2). Подобный анализ позволяет установить существование синергетического эффекта  $\Delta R_{\text{синерг.}}$  между необратимыми структурными изменениями полимерной матрицы  $\Delta R_{\text{необр.}}$ , протекающими под действием факторов окружающей среды, и обратимыми – под влиянием сорбированной влаги, а также количественно оценить его вклад в результирующее значение прочности [12 – 14]. Графическая интерпретация проводимых расчетов на примере г. Якутск представлена на рисунке 5.

Таблица 2

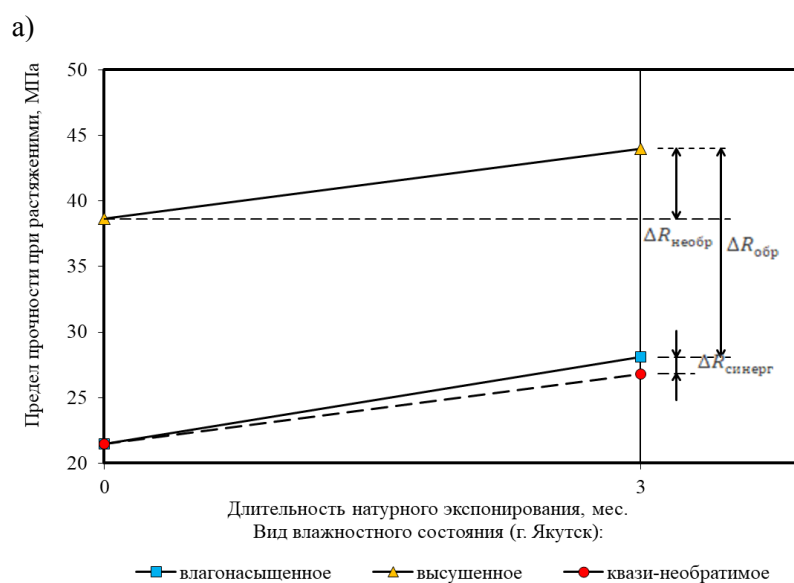
**Абсолютные значения необратимых, обратимых и синергетических изменений механической прочности образцов состава Этал-247/Этал-45М после экспонирования в течение 3 и 6 месяцев в умеренно континентальном, субтропическом, экстремально холодном и арктическом климатах**

Климат (населенный пункт)	Длительность натурного экспонирования, мес.	Необратимые изменения $\Delta R_{\text{необр.}}$ , МПа	Обратимые изменения $\Delta R_{\text{обр.}}$ , МПа	Синергетические изменения $\Delta R_{\text{синерг.}}$ , МПа
Контроль	0	-	17,16	-
Умеренно континентальн. (г. Саранск)	3	6,19	13,33	3,83
	6	1,45	10,3	6,86
Субтропический (г. Геленджик)	3	5,00	15,08	2,08
	6	9,39	17,79	-0,63



Экстремально холодный (г. Якутск)	3	5,34	15,89	1,28
	6	6,17	15,68	1,48
Арктический (пос. Тикси)	3	3,44	20,25	-3,09
	6	7,08	16,34	0,82

По результатам проведенных вычислений установлено, что доля необратимых изменений через 3 месяца натурного экспонирования составляет  $3,4 \div 6,2$  МПа, что соответствует повышению предела текучести на  $8,9 \div 16,0\%$  от исходной прочности контрольных образцов в высушенном состоянии. Для длительности климатического старения 6 месяцев необратимое изменение свойств варьируется в интервале от 1,5 до 9,4 МПа (повышение на  $3,7 \div 24,3\%$ ).





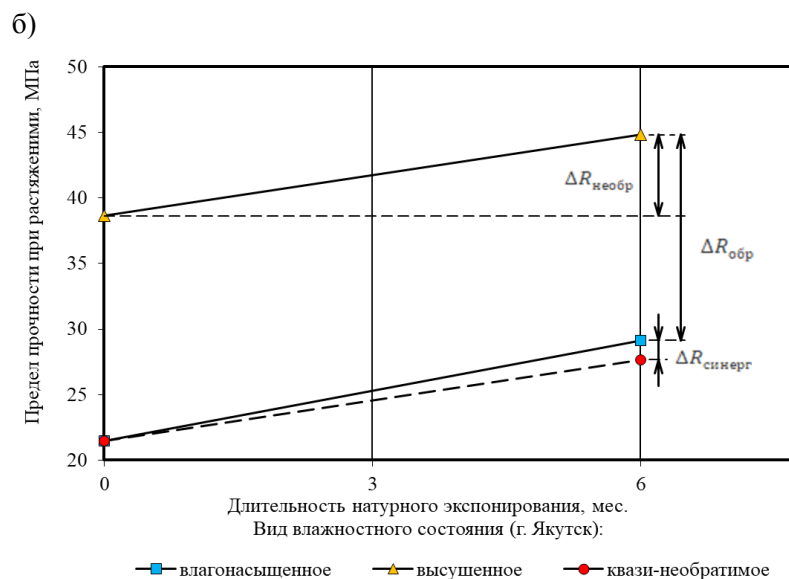


Рисунок 5 – Соотношение обратимых, необратимых и синергетических изменений предела прочности при растяжении серий образцов состава Этал-247/Этал-45М после 3 (а) и 6 (б) месяцев натурального экспонирования в условиях экстремально холодного климата

Обратимое изменение свойств, характеризующее разницу прочностных показателей в граничных влажностных условиях, достигает  $13,3 \div 20,3$  МПа для 3 месяцев, что соответствует потере прочностных показателей на  $34,5 \div 52,4\%$ . Для 6 месяцев климатического старения вышеуказанный диапазон составляет от 10,3 до 18,0 МПа ( $26,7 \div 46,5\%$ ).

Синергетическое изменение свойств для относительно непродолжительного климатического воздействия не превышает 7 МПа (умеренный континентальный климат, 6 месяцев). Очевидно, можно предполагать, что эффект от пластифицирующего воздействия влаги, компенсирующего необратимое изменение свойств, может проявляться для более поздних этапов экспонирования. При этом концентрация сорбированной влаги представляет собой значимый источник обратимых изменений упруго-прочностных показателей исследуемого полимера, что необходимо учитывать при проведении натуральных климатических исследований, независимо от зоны экспонирования.

*\* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FWRS-2024-0095).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 536 с.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 11. С. 19–27.
3. Старцев В.О. Методы исследования старения полимерных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №9. С. 16-26.
4. Климатические испытания строительных материалов / под общ. ред. д-ра техн. наук проф. О.В. Старцева, д-ра техн. наук проф. В.Т. Ерофеева, д-ра техн. наук проф. В.П. Селяева. М.: Издательство АСВ, 2017. 558 с.
5. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. 188 с.
6. ГОСТ 9.906-83 «Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования». 1985. 20 с.
7. Низина Т.А., Селяев В.П. Материальная база вуза как инновационный ресурс развития национального исследовательского университета // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. С. 115-121.
8. Низина Т.А., Низин Д.Р., Селяев В.П., Спирин И.П., Станкевич А.С. Большие данные при прогнозировании климатической стойкости строительных материалов. I. Температура и влажность воздуха // Строительные материалы и изделия. 2023. Том 6. № 3. С. 18-30. DOI: 10.58224/2618-7183-2023-6-3-18-30.

9. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чибулаев И.А., Спирин И.П., Пивкин Н.А. «Большие данные» при прогнозировании климатической стойкости строительных материалов. Актинометрические показатели // Academia. Архитектура и строительства. 2024. №4. С. 124-133. Doi: 10.22337/2077-9038-2024-4-124-133.

10. Низина Т.А., Чибулаев И.А., Низин Д.Р., Спирин И.П., Пивкин Н.А. Комплексный анализ количественных значений метеорологических факторов для умеренного, субтропического, экстремального холодного и арктического климатов. Часть II. Абсолютная влажность // Эксперт: теория и практика. 2025. №1. С. 150-156.

11. Низина Т.А., Низин Д.Р., Канаева Н.С., Климентьева Д.А., Порватова А.А. Влияние влажностного состояния на кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений // Эксперт: теория и практика. 2022. №1. С. 37-45.

12. Старцев В.О., Низина Т.А. Обратимое воздействие влаги на механические свойства эпоксидных полимеров при климатическом старении. Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. ФГУП ВИАМ, 2016. режим доступа: <https://conf.viam.ru/conf/194/proceedings>.

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

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

УДК 620.193.21:691.771

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ СИСТЕМ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В.О. Старцев<sup>1</sup>

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

Москва, Россия

vostartsev@viam.ru

***Аннотация.** Исследовано изменение цветового расстояния систем лакокрасочных покрытий и прогнозной модели его изменения при натурном экспонировании в умеренном, умеренно теплом и сухом субтропическом климате. Приведены сведения по различию изменения цветового расстояния при экспонировании в различных климатических зонах. Рассмотрены корреляционные зависимости между изменением цветового расстояния при натурном экспонировании и лабораторных испытаниях. Показано, что использование дозовой модели изменения цветового расстояния и полученных корреляционных зависимостей позволяет сделать точный расчет продолжительности лабораторных имитационных испытаний.*

*Ключевые слова:* старение, лакокрасочное покрытие, цветовое расстояние, солнечная радиация, математическое моделирование, прогнозирование.

## **STUDY OF CLIMATIC AGING OF PAINT COATING SYSTEMS**

V.O. Startsev<sup>1</sup>

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

Moscow, Russia

vostartsev@viam.ru

**Abstract.** *The change in the color distance of paint and varnish coating systems and the predictive model of its change during natural exposure in a moderate, moderately warm and dry subtropical climate are studied. Information is provided on the difference in the change in the color distance during exposure in different climatic zones. Correlation dependencies between the change in the color distance during natural exposure and laboratory tests are considered. It is shown that the use of a dose model of change in the color distance and the obtained correlation dependencies allows for an accurate calculation of the duration of laboratory simulation tests.*

**Keywords:** *aging, paint coating, color distance, solar radiation, mathematical modeling, forecasting.*

## **Введение**

Системы лакокрасочных покрытий широко применяются для защиты материалов от внешних воздействующих факторов. Ранее был проведен ряд работ по прогнозированию климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей [1,2], в том числе анализировали влияние актинометрических параметров на цветовые характеристики [3]. В работе [4] проанализировано влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик на протяжении одного года экспонирования в открытых климатических условиях.

Многолетними исследованиями [5,6] выявлены и подробно охарактеризованы факторы, ухудшающие состояние лакокрасочных покрытий в открытых климатических условиях. Механические, декоративные и защитные свойства покрытий снижаются под влиянием кислорода воздуха, действие которого усиливается температурой, влагой и солнечным излучением [7,8]. Состояние лакокрасочных покрытий, находящихся в натуральных климатических условиях, и сущность эффектов

дополимеризации, фотоокисления, состав продуктов деструкции, гидролиза и другие молекулярные превращения исследуются такими физическими методами, как инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, конфокальная рамановской спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионным рентгеновским анализом, атомно-силовая спектроскопия, электрохимическая импедансная спектроскопия [9–12]. Однако доминирующая роль в получении информации о старении лакокрасочных покрытий в открытых климатических условиях принадлежит методам колориметрии [13–15]. Цветовые характеристики чрезвычайно чувствительны к самым первым молекулярным превращениям в пленкообразующих [16] и весьма перспективны для учета сезонных колебаний температуры, влажности и солнечной радиации в открытых климатических условиях [17].

В настоящей работе поставлены цели исследования влияния длительных сроков экспонирования (до 7 лет) в условиях умеренно теплого климата на цветовые показатели системы лакокрасочных покрытий, а также возможности их достоверного прогнозирования, исследования различий изменения цветовых показателей при экспонировании в условиях умеренного, умеренно теплого и сухого субтропического климата в течение 2 лет, а также сравнение изменения цветовых показателей при проведении лабораторных (ускоренных) климатических испытаний и после климатических испытаний в условиях умеренного, умеренно теплого и сухого субтропического климата.

### **Материалы и методы исследования**

Для проведения масштабных исследований климатического старения систем лакокрасочных покрытий было изготовлено 700 (4 группы по 175) образцов алюминиевого деформируемого сплава размером 150×75×1 мм.



Далее образцы были подвергнуты сернокислотному оксидированию с последующим наполнением в хромпике. На поверхность образцов было нанесено 2 грунтовых слоя холодной и горячей сушки, а также фторполиуретановое покрытие ВЭ-69 (группы 1 и 2) и эпоксидное покрытие ЭП-140 (группы 3 и 4) с добавлением пигментов красного (группы 1 и 3) и серого (группа 2 и 4) цвета. Часть образцов была выставлена на натурное экспонирование в условиях умеренного, умеренно теплого и сухого субтропического климата в начале весеннего сезона (март 2022 года). Внешний вид стендов показан на рис. 1.

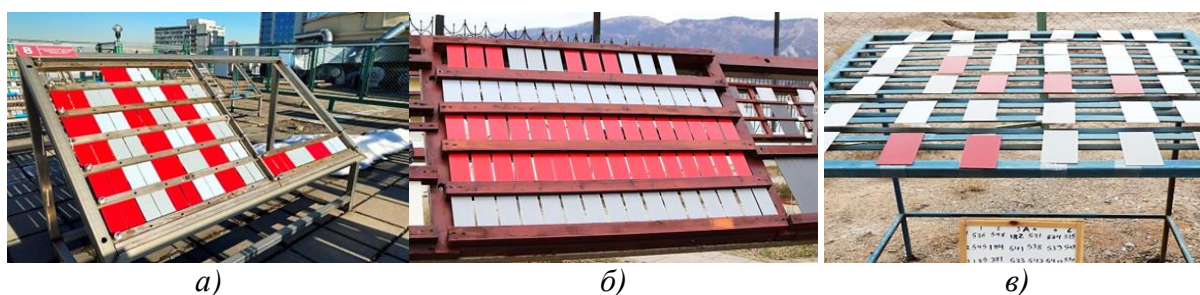


Рисунок 1. Образцы алюминиевого сплава с нанесенными системами ЛКП на стендах для проведения экспонирования в условиях умеренного (а), умеренно теплого (б) и сухого субтропического климата (в)

Для проведения лабораторных климатических испытаний, имитирующих нахождение образцов на открытой площадке, использовалась климатическая камера для имитации годового цикла с системой излучения. Воздействие солнечного излучения проводили в непрерывном режиме, при температуре воздуха  $45^{\circ}\text{C}$  (относительная влажность при проведении испытаний не нормировалась и составляла менее 10%). Полный спектральный диапазон создаваемого излучения составлял от 290 до 3000 нм. Интегральная плотность потока излучения в интервале длин волн от 290 до 3000 нм —  $1400 \text{ Вт/м}^2$ . Плотности потока ультрафиолетового излучения в интервале длин волн от 290 до 400 нм —  $120 \text{ Вт/м}^2$ .

С помощью спектрофотометра со сферической геометрией измерения ежедневно (при экспонировании в климатической камере) и еженедельно (при натурном экспонировании) определяли значения различия цвета, светлоты, цветового тона систем лакокрасочных покрытий на экспонируемых образцах и рассчитывали значение полного цветового различия (цветового расстояния)  $\Delta E$  в системе CIE L\*a\*b\*. Полученные данные цветового расстояния аппроксимировали с помощью соотношения

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

где  $\Delta E_{max}$  — предельное значение цветового расстояния, усл. ед.,  $\tau$  — параметр, характеризующий срок достижения  $0,63 \Delta E_{max}$ , сут. и соотношения

$$\Delta E = \Delta E_{max}(1 - e^{-\frac{SR}{s}}) \quad (2)$$

где  $\Delta E_{max}$  — предельное значение цветового расстояния, усл. ед.,  $SR$  — доза солнечной радиации, МДж/м<sup>2</sup>,  $s$  — параметр, характеризующий дозу солнечной радиации для достижения  $0,63 \Delta E_{max}$ , МДж/м<sup>2</sup>.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 показано изменение цветового расстояния исследованных систем ЛКП при открытом натурном экспонировании в трех климатических зонах.

Значение изменения цветового расстояния за двухлетний период экспонирования у системы ЛКП на основе ЭП-140 существенно зависит от цвета пигмента — диапазон изменений  $\Delta E$  с пигментом красного цвета составляет 10,11–20,79 усл. ед., а для образцов с пигментом серого цвета диапазон  $\Delta E$  составляет 2,00–5,55 усл. ед. Изменение цветового расстояния системы ЛКП с эмалью ВЭ-69 при натурном экспонировании значительно

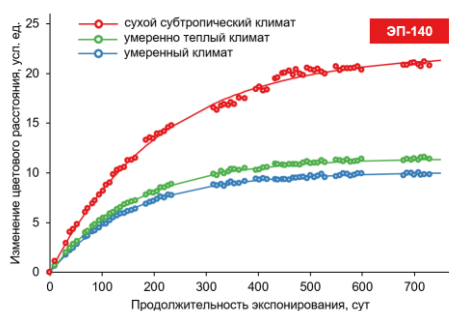


ниже, чем у системы ЛКП на основе ЭП-140. При экспонировании в сухом субтропическом климате изменение цветового расстояния системы на основе ВЭ-69 и с красным, и с серым пигментом ниже в 3 раза с аналогичным изменением для системы на основе ЭП-140. При экспонировании в умеренном и умеренно теплом климате аналогичные показатели различаются в 4 раза.

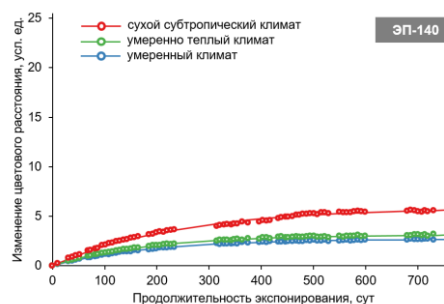
Рассчитанные параметры модели (1) для экспериментальных данных показывают, что модель (1) адекватно описывает экспериментальные данные. Коэффициент детерминации составляет 0,97–0,99, значение среднеквадратичной ошибки составляет 0,01–0,14.

Ранее было показано, что основным воздействующим фактором при изменении цветового расстояния систем ЛКП при натурном экспонировании является доза солнечной радиации. Характер зависимостей изменения цветового расстояния исследованных систем ЛКП от поглощенной дозы солнечной радиации (рис. 3) отличается от временных зависимостей (рис. 2).

Для всех исследованных систем ЛКП с различными пигментами наблюдается одинаковый характер изменения цветового расстояния до набора дозы солнечной радиации  $\sim 5000$  МДж/м<sup>2</sup> во всех климатических зонах. После этого значения характер изменения цветового расстояния в умеренном и умеренно теплом климате остается схожим, а в сухом субтропическом климате значительно изменяется.



а)



б)

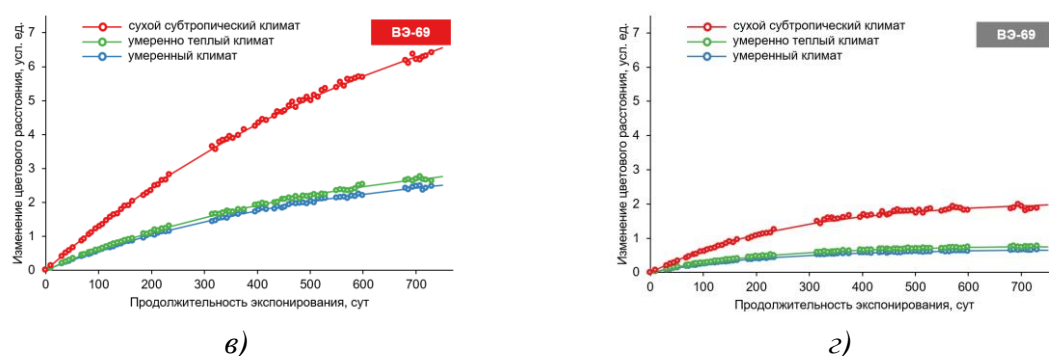


Рисунок 2. Изменение цветового расстояния системы ЛКП на основе ЭП-140 (а, б) и ВЭ-69 (в, г) с добавлением пигментов красного (а, в) и серого (б, г) цвета при натурных климатических испытаниях в трех климатических зонах; точки — экспериментальные данные, линии — модель (1)

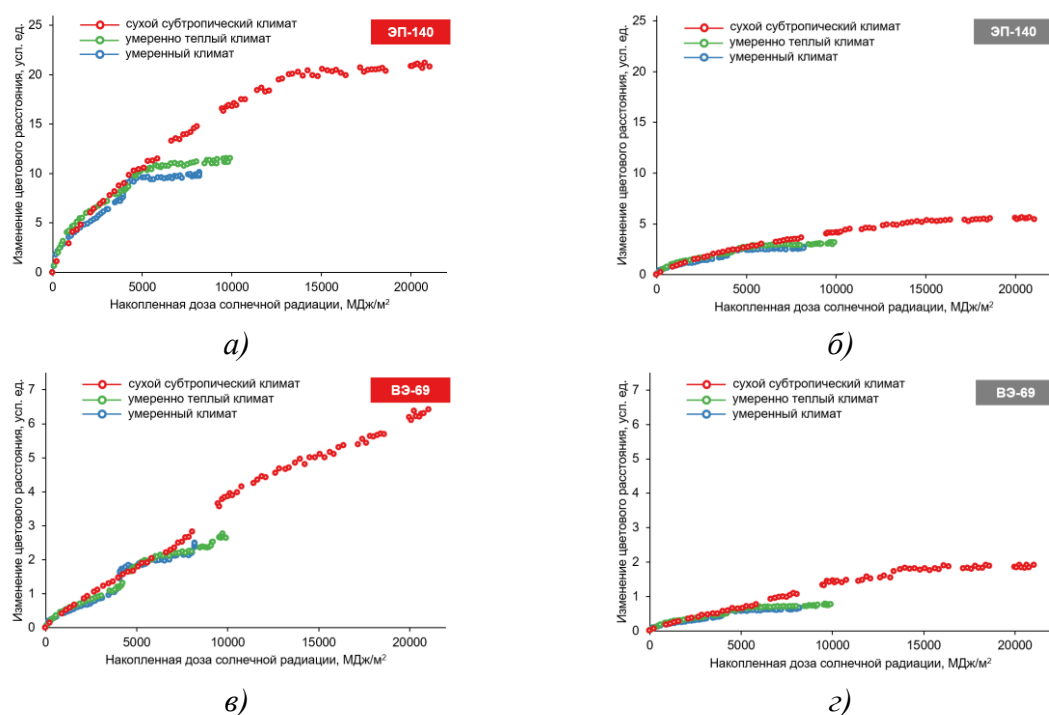


Рисунок 3. Изменение цветового расстояния системы ЛКП на основе ЭП-140 (а, б) и ВЭ-69 (в, г) с добавлением пигментов красного (а, в) и серого (б, г) цвета при натурных климатических испытаниях в трех климатических зонах от накопленной дозы солнечной радиации; точки — экспериментальные данные, линии — модель (1)

Использование модели (2) для аппроксимации экспериментальных данных с дозой накопленной радиации в качестве аргумента показывает, что среднеквадратичная ошибка возрастает до 0,26–0,87, а коэффициент детерминации снижается до 0,74–0,83. Это означает, что, помимо

солнечной радиации, есть другие значимые факторы воздействия, влияющие на изменение цветовых показателей в сухом субтропическом климате.

В сухом субтропическом климате в течение года наблюдается более 50 дней с пыльными явлениями. Возможно, дополнительное воздействие песка и пыли в сухом субтропическом климате, незначительное в первые 3,5 мес. (за период накопления дозы солнечной радиации до  $5000 \text{ МДж/м}^2$ ), становится значимым при дальнейшем экспонировании. Дополнительным аргументом в пользу этой гипотезы является тот факт, что характер кривых изменения цветового расстояния для умеренного и умеренно теплого климата одинаков.

На рис. 4 приведены корреляционные зависимости между суммарной дозой солнечной радиации в климатической камере и суммарной дозой солнечной радиации при натурных испытаниях, рассчитанных по изменению цветового расстояния изученных систем ЛКП. Для сухого субтропического климата зависимость является линейной и увеличение степени полинома не увеличивает значение коэффициента детерминации ( $R^2 \geq 0,99$ ). Корреляционные зависимости для умеренного и умеренно теплого климата аппроксимируются полиномом второй степени с коэффициентами детерминации  $R^2 \geq 0,99$ , повышение степени полинома не влияет на значение  $R^2$ .

Полученные данные об изменении цветового расстояния при натурных и лабораторных испытаниях и корреляционные кривые между дозами радиации в климатической камере и натурном экспонировании можно использовать при расчете сроков лабораторного экспонирования в климатической камере для проведения высокоточных имитационных климатических испытаний систем ЛКП на начальной стадии старения с учетом сезона, при котором начаты натурные климатические испытания.

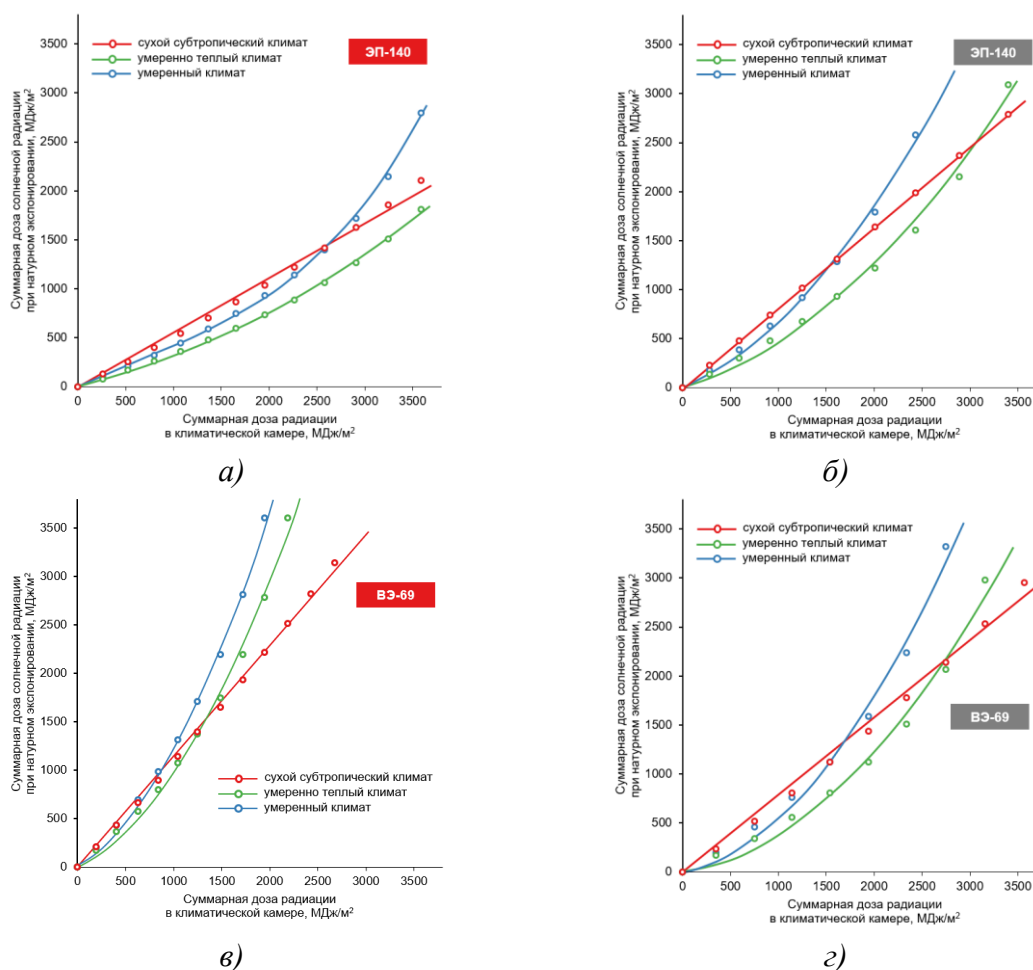


Рисунок 4. Корреляционные зависимости между суммарной дозой радиации в климатической камере и суммарной дозой солнечной радиации для системы ЛКП ЭП-140 с красным (а) и серым (б) пигментом и системы ЛКП на основе ВЭ-69 с красным (в) и серым (г) пигментом; кривые — аппроксимация полиномом (см. текст)

Например, требуется определить длительность лабораторных испытаний систем ЛКП на основе ЭП-140 с пигментом красного цвета для имитации натурного экспонирования в условиях умеренного климата в течение 6 месяцев с учетом сезонности. Взяв данные рис. 4 в аналитическом виде и данные по достижению среднегодовой дозы солнечной радиации (ГОСТ 16350), можно рассчитать, что доза солнечной радиации при натурном экспонировании составит 1496, 2928, 2179 и 747 МДж/м<sup>2</sup>, соответственно, в зимний, весенний, летний и осенний сезоны, а

срок экспонирования в климатической камере при этом составят 21, 31, 27 и 14 суток.

### **Заключение**

Полученные результаты с учетом работ [18–22] позволяют существенно уточнить расчет продолжительности лабораторных имитационных испытаний при начальной стадии старения систем ЛКП, при этом будет учтен эффект сезонности изменения цветовых показателей.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей / Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2015. № 12. С. 80–85.
2. Старцев В.О., Молоков М.В., Старцев О.В., Низина Т.А., Низин Д.Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20. / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 12. С. 26–36.
3. Низина Т.А., Старцев В.О., Селяев В.П., Старцев О.В., Низин Д.Р. Анализ влияния актинометрических параметров на интенсивность изменения цветовых характеристик эпоксидных композитов в условиях морского климата / Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 5. С. 95–101.
4. Старцев В.О., Хрулёв К.А., Евдокимов А.А. Влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик эпоксидной эмали ЭП-140 / Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 31–36.

5. 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.
6. 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.
7. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники / Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4. С. 56–61.
8. Лебедев М.П., Старцев О.В., Коваль Т.В., Велигодский И.М. Мультиплетные релаксационные  $\alpha$ -переходы во фторуретановом покрытии после климатического старения / Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2024. Vol. 516, No 1. P. 45–51.
9. Cai G., Zhang D., Jiang D., Dong Z. Degradation of fluorinated polyurethane coating under UVA and salt spray. Part II: Molecular structures and depth profile / Progress in Organic Coatings. 2018. Vol. 124. P. 25–32.
10. Huang H., Guo H., Feng Y. Study on UV-aging performance of fluorinated polymer coating and application on painted muds / Materials Research Express. 2021. Vol. 8, No 1. Article 015301.
11. Molina M.T., Cano E., Ramírez-Barat B. Testing protective coatings for metal conservation: the influence of the application method / Heritage Science. 2023. Vol. 11, No 1. Article 94.
12. Zhang T., Zhang T., He Y., Wang Y., Bi Y. Corrosion and aging of organic aviation coatings: A review / Chinese Journal of Aeronautics. 2023. Vol. 36, No 4. p. 1–35.
13. Павлов А.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Меркулова Ю.И. Климатические испытания лакокрасочного покрытия на основе

- фторопласта и особенности его деструкции / Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2019. № 5. С. 103–110.
14. Chen J., Li B., Zeng X., Li Z., Wen Y., Hu Q., Yang Q., Zhou M., Yang B. Study on the Influence of Accelerated Aging on the Properties of an RTV Anti-Pollution Flashover Coating / Polymers. 2023. Vol. 15, No 3. Article 751.
15. Руднев В.П. Влияние окружающей среды влажных субтропиков на цветовые характеристики защитных полимерных покрытий / Системы контроля окружающей среды. 2020. № 3. С. 56–64.
16. Pánek M., Reinprecht L. Critical view on the possibility of color changes prediction in the surfaces of painted wood exposed outdoors using accelerated weathering in Xenotest / Journal of Coatings Technology and Research. 2019. Vol. 16, No 2. P. 339–352.
17. Zhumadilova Z.O., Selyaev V.P., Nurlybayev R.E., Orynbekov Y.S., Sangulova I.B., Kuldeyev E.I. Prediction of Durability of Thermal Insulating Epoxy Coatings with Regard to Climatic Ageing / Polymers. 2022. Vol. 14, № 9. Article 1650.
18. Старцев В.О., Коган А.М., Зеленева Т.О. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. 1. Влияние длительных сроков экспонирования на цветовые показатели // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2025. №5 (147). С. 99-111.
19. Старцев В.О. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. 2. Влияние различных климатических зон // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2025. №6 (148). С. 86-97.
20. Старцев В.О. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. 3. Сопоставление результатов натурных и ускоренных климатических испытаний с учетом эффекта сезонности // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2025. №7 (149). С. 105-118.

21. Старцев В.О. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. 4. Аддитивность воздействия климатических факторов // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2025. №8 (150). С. 152-162.
22. Старцев В.О. Климатическое старение систем лакокрасочных покрытий. 5. Влияние продолжительности эрозионного воздействия // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2025. №9 (151). С. 149-160.



УДК: 620.197.6

## **ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И БЕТОННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ**

О.Р. Латыпов

*ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»*

*Уфа, Россия*

[\*o.r.latypov@mail.ru\*](mailto:o.r.latypov@mail.ru)

***Аннотация.** Разработано 2 состава порошковой полимерной краски на основе полиолефинов. Исследования изменения прочности материала термопластичного покрытия из краски на основе полиолефинов показали, что после его экспозиции в коррозионно-активных растворах, снижение предела прочности составило не выше 10%, а изменения внешнего вида не произошло, что является весьма хорошим результатом.*

***Ключевые слова:** порошковая полимерная краска, термопластичное покрытие, полиолефины, химическая стойкость, пластичность, адгезия.*

## **POLYOLEFIN-BASED PROTECTIVE COATINGS FOR APPLICATION TO METAL AND CONCRETE SURFACES**

O.R. Latypov

*Ufa State Petroleum Technological University*

*Ufa, Russia*

[\*o.r.latypov@mail.ru\*](mailto:o.r.latypov@mail.ru)

***Abstract.** Two compositions of powder polymer paint based on polyolefin have been developed. Studies of changes in the strength of the thermoplastic coating material made from polyolefin-based paint showed that after its exposure to corrosive solutions, the reduction in tensile strength was no more than 10%, and there was no change in appearance, which is a very good result.*

**Keywords:** *powder polymer paint, thermoplastic coating, polyolefin, chemical resistance, plasticity, adhesion.*

Одним из наиболее эффективных способов защиты металлической поверхности оборудования от воздействия коррозионной среды является применение полимерных покрытий. В последнее время стало актуальным расширить линейку общепринятых пленкообразователей. Лакокрасочные материалы на основе органических растворителей зачастую требуют особых условий нанесения: ограниченный интервал температур, тщательная подготовка поверхности, долгий период сушки и т.п., что весьма ограничивает область их применения [1]. Для многих из них отсутствует возможность регулирования требуемой толщины, сплошности и омического сопротивления, например, для создания систем защитных покрытий подземных сооружений и трубопроводов. Стоит также отметить весьма узкий срок эксплуатации покрытий из жидких лакокрасочных материалов – в атмосферных условиях не более 10 лет. Отмечается нарушение сплошности покрытий уже через 2-3 года после их нанесения на металлические покрытия в атмосферных условиях под воздействием низких температур и солнечной радиации [2-4]. Отмечается ухудшение адгезии покрытия в период эксплуатации за счет диффузии электролита сквозь поры покрытия и его дефекты [5-7]. Все это способствует развитию локальных коррозионных процессов металла непосредственно под защитным покрытием: нитевидной, подпленочной и язвенной коррозии [8]. Наиболее опасным развитием коррозии магистральных трубопроводов является коррозионное растрескивание под напряжением. В связи с этим, в настоящее время, становится целесообразным распространение порошковых полимерных красок, из которых получают термореактивные и термопластичные покрытия. Однако требования в нормативной

документации к данному виду покрытий полностью отсутствуют, так как статистика опыта его применения еще не достаточно показана.

В зависимости от химического состава для производства антикоррозионных покрытий широкое применение нашли термореактивные и термопластичные порошковые лакокрасочные материалы [1–3]. Главная их отличительная особенность состоит в том, что термореактивные краски формируют покрытия за счет сплавления частиц и протекания последующих химических превращений. Химический состав покрытий из таких красок существенно отличается от своего первоначального. Образующиеся покрытия уже являются неплавкими и необратимыми [7]. Термопластичные порошковые лакокрасочные материалы образуют покрытия за счет сплавления частиц и охлаждения полимерных расплавов без протекания химических превращений [4]. Состав образующихся при этом пленок соответствует составу исходного материала. Защитные покрытия также формируются термопластичными, то есть обладают обратимыми свойствами при их повторном нагревании. Выбор того или иного состава покрытия связан в первую очередь с условиями эксплуатации защищаемого оборудования, главным образом с агрессивностью среды [8].

В последнее время наиболее перспективными к применению в нефтегазовой отрасли являются термопластичные антикоррозионные покрытия на основе полиолефинов [9-13]. Покрытия на основе полиолефинов в сравнении с уже применяющимися материалами имеют ряд существенных преимуществ: высокая химическая стойкость, отличные механические характеристики и экологичность при нанесении и эксплуатации. В случае модификации путем введения специальных добавок достигается возможность придания дополнительных свойств: устойчивость к истиранию, фрикционные свойства, повышенная светостойкость и ударная прочность. Для получения таких покрытий

применяется порошковая полиэтиленовая краска, состоящая из полиолефиновой основы, адгезива и пигментов [1-5].

Производство порошковой полимерной краски на основе полиолефинов включает пять основных технологических операций: смешивание компонентов, экструдирование, гранулирование, помол гранул и фракционирование. Стоит заметить, что данная технологическая линия производства краски имеет минимальные выбросы химических веществ, парниковых газов и механических примесей в атмосферу.

Целью исследовательской работы была разработка оригинальных составов порошковой полимерной краски на основе полиолефинов для их нанесения в виде термопластичного покрытия на металлические конструкции, эксплуатирующиеся в агрессивных природных и технологических средах. Особенностью разработанных термопластичных покрытий является повышенные значения адгезии к металлу, прочности и пластичности, что дает возможность его применения как в области машиностроения, так и для защиты нефтегазового оборудования и трубопроводов от коррозии.

С целью обеспечения заданных физико-химических свойств покрытия, необходимых при эксплуатации нефтегазового оборудования, было разработано 2 состава порошковой полимерной краски, состоящей из термопластичного пленкообразователя на основе полиэтилена низкого давления. Расширение эксплуатационных свойств покрытий обеспечивали введением в их состав помимо пленкообразователя (полиэтилена) различных модификаторов: адгезива, антиоксидантов и пигмента [9-13]. При структурировании полиэтилена существенно меняется его структура: уменьшается степень кристалличности, изменяется морфология надмолекулярных структур, образуются мостичные связи, характер которых зависит от условий проведения процесса. Эти изменения в структуре положительно сказываются на свойствах полиэтилена и

получаемых из него покрытий. В частности, снижается модуль упругости полимера и увеличиваются прочность при растяжении, относительное удлинение и адгезия покрытий. Запас прочности покрытий, представляющий собой отношение разрушающего напряжения при растяжении к величине внутренних напряжений, возрос с 3 до 6 раз. Адгезия образцов к стали при структурировании увеличилась от 2 до 5 раз в зависимости от состава и концентрации адгезива. Таким образом, вероятность растрескивания и отслаивания покрытий при длительной эксплуатации резко уменьшилась.

Первоначально проводили исследование морфологии (внешнее строение объекта, форма, размеры) и топографии (взаимное расположение частиц) объектов с помощью сканирующего электронного микроскопа MINI SEM A5000 с детектором обратно-рассеянных электронов. Особое внимание обращали на наличие частиц неправильной формы и имеющих пористое и чешуйчатое строение, что становится заметно при большом увеличении. Отличительной особенностью разработанных составов является равномерные размеры частиц и их распределение в порошковой полимерной краске (рисунок 1).

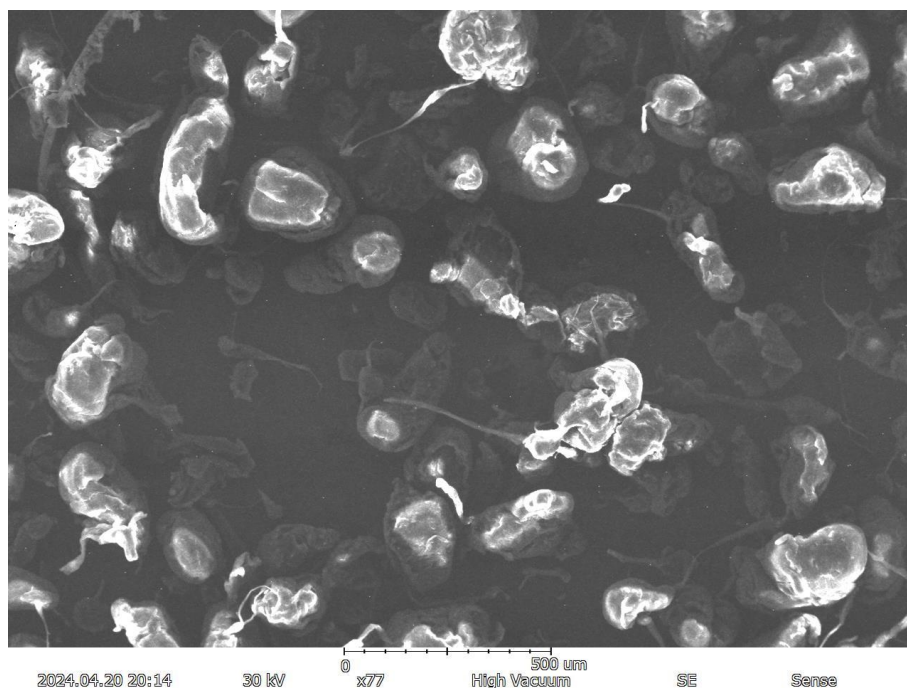


Рис. 1 – Внешний вид частиц порошковой полимерной краски (77<sup>х</sup>)

Размер частиц порошковой полимерной краски составлял от 165 до 315 мкм. Такой размер частиц необходим для обеспечения технологического процесса нанесения покрытия (исключает «пыление», слеживаемость при транспортировке и хранении).

Определяли физико-механические свойства и проводили визуальную оценку изменения внешнего вида образцов термопластичного покрытия после статического воздействия на них водных растворов солей, кислот и щелочей, термоциклирования и механических испытаний для определения предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Растворы агрессивных сред могут вызвать деградацию полимерных материалов, что приводит к потере прочности, упругости и других свойств полимеров. Воздействие агрессивных сред на термопластичное полимерное покрытие может вызвать его преждевременное старение и коррозию металлических поверхностей под покрытием, если они проникают сквозь покрытие и взаимодействуют с

металлом. Также агрессивные среды могут привести к потере адгезии между полимерным покрытием и основным материалом.

По результатам проведенных экспериментов можно утверждать, что, разработанное термопластичное покрытие на основе полиэтилена обладает высокой химической стойкостью к коррозионным средам, и не способствует снижению физико-механических характеристик после экспозиции в них. Применение термопластичных покрытий для нанесения на металлические поверхности оборудования, эксплуатирующегося в средах нефтегазовой отрасли, позволит обеспечить его надежную защиту от коррозионных процессов.

Покрытия на основе полиолефинов позволяют их наносить на металлические и бетонные поверхности различными способами: газопламенным напылением, окунанием в «псевдоожиг» слой и электростатическим напылением. Потери порошковой краски при ее нанесении на металлические и бетонные поверхности такими способами по сравнению с жидкими лакокрасочными материалами значительно меньше, а качество образовавшегося покрытия является вполне удовлетворительным в течение требуемого срока эксплуатации. Такие лакокрасочные материалы плавятся в определенном температурном диапазоне и имеют вязкость расплава, которая обеспечивает им хороший розлив. Перед отверждением расплав хорошо растекается, обеспечивая формирование сплошного гладкого термопластичного покрытия.

Разработанные составы покрытия прошли опытно-промышленные испытания на ряде объектов, где показали отличные эксплуатационные характеристики. В качестве перспективы применения разработанных составов термопластичного покрытия на основе полиолефинов рассматривается технология их нанесения на сварные стыки труб при строительстве магистральных трубопроводов взамен



термоусаживающихся манжет и ремонт заводского покрытия из экструдированного полиэтилена.

## **Выводы**

Применение полимеров является весьма актуальной задачей, так как многие полимеры имеют более высокую термодинамическую стабильность в коррозионно-активных средах, чем металлы и сплавы. Это раскрывает перспективы применения полимеров в качестве основы для изготовления деталей и конструкций. Основная проблема сводится к достаточно низкой прочности термопластичных полимеров по сравнению с металлами и сплавами. В связи с чем их рекомендуется применять в качестве защитного антикоррозионного покрытия нефтегазового оборудования и трубопроводов.

Исследование физико-механических свойств разработанных термопластичных покрытий показало удовлетворительные показатели: соответствующие их применению во многих условиях эксплуатации нефтегазового оборудования.

Оценка химической стойкости поверхности термопластичного покрытия после экспозиции покрытия в растворах кислот, солей и щелочей с концентрациями 5, 10 и 15 % показала полное отсутствие изменения его декоративных и защитных свойств.

Анализ изменения механических характеристик материала покрытия после его экспозиции в растворах кислот, солей и щелочей с концентрацией 10 % показал приемлемое снижение предела прочности не более 10% по сравнению с контрольным данными. После испытаний значение относительного удлинения при разрыве составило более 95% от начального значения.

Таким образом применение термопластичных покрытия для металлической поверхности нефтегазового оборудования позволит



значительно увеличить срок его эксплуатации в условиях воздействия коррозионно-активных сред.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишенок, М.В. Современные полимерные материалы / М.В. Шишенок. – Минск: Высш. шк., 2017. – 273 с.
2. Бондарь, М. А. Разработка состава интеллектуального покрытия для защиты от коррозии оборудования нефтепереработки / М.А. Бондарь, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Инженер. физика. – 2023. – № 7. – С. 3–6.
3. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика пленкообразующих веществ / Н.Р. Прокопчук, А.Л. Шутова, П.П. Казаков. – Минск: БГТУ, 2014. – 365 с.
4. Разработка компонентного состава порошковой краски с антистатическими свойствами на основе полиэфирной смолы / Л.Н. Наумова [и др.] // Вестн. Сыктывкар. ун-та. Сер. 2, Биология. Геология. Химия. Экология. – 2023. – № 2 (26). – С. 54–69.
5. Защита бетонных конструкций от коррозии покрытиями на основе полиолефинов / Ямщиков Е.И., Сараева Н.А., Ямщикова С.А. // Актуальные проблемы защиты от коррозии нефтегазового оборудования и трубопроводов (КОРРОЗИЯ-2025): матер. III Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа, 2025. – С. 26-28.
6. Spyrou, E. Powder Coatings: Chemistry and Technology / E. Spyrou. – 3<sup>rd</sup> ed. – Vincentz Network, 2012. – 380 p.
7. Барабанов, С. Н. Исследование технологических параметров порошковых покрытий / С. Н. Барабанов, Т. Е. Карасева // Науч. горизонты. – 2023. – № 6 (70). – С. 91–96.
8. Yamshchikova, S. A. Selection of Protective Coating System for Tank Inner Surface / S. A. Yamshchikova, O. A. Nasibullina // Mater. Sci. Forum. – 2023. – Vol. 1083. – P. 178–182.

9. Современные возможности применения порошковых лакокрасочных материалов в нефтегазовой отрасли / Латыпов О.Р., Ямщикова С.А., Антонов А.В., Даминев Р.Р., Латыпова Д.Р., Туркин И.С. // Башкирский химический журнал. 2024. Т. 31. № 3. С. 76-80.

10. Разработка рецептуры порошковой полимерной краски для защиты нефтегазовых объектов от коррозии / Латыпов О.Р., Ямщикова С.А., Антонов А.В., Даминев Р.Р., Латыпова Д.Р., Туркин И.С., Бондарь М.А., Исрафилов Э.И. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2024. № 4. С. 91-110.

11. Оценка физико-механических свойств термопластичного покрытия на основе полиолефинов / Латыпов О.Р., Ямщикова С.А., Антонов А.В., Даминев Р.Р., Латыпова Д.Р., Туркин И.С., Бондарь М.А., Исрафилов Э.И. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2024. № 5. С. 177-192.

12. Эффективность использования модификаторов и наполнителей в порошковых лакокрасочных материалах / Латыпов О.Р., Ямщикова С.А., Антонов А.В., Даминев Р.Р., Латыпова Д.Р., Туркин И.С. // Башкирский химический журнал. 2024. Т. 31. № 4. С. 86-91.

13. Анализ химической стойкости термопластичных полимерных покрытий на основе полиолефинов в растворах кислот, солей и щелочей / О. Р. Латыпов, Ямщикова С.А., Антонов А.В., Даминев Р.Р., Латыпова Д.Р., Туркин И.С., Исрафилов Э.И. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 7–16.

УДК 582.284.51+52 (571.51)

**ДЕСТРУКТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ШТАММОВ ГРИБА  
*ASPERGILLUS FLAVUS*, ВЫДЕЛЕННЫХ С ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ В РАЗНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ**

А.А. Кривушина<sup>1</sup>, Д.Н. Мосунова<sup>1</sup>, Ю.С. Горяшник<sup>1</sup>, Т.В. Яковенко<sup>1</sup>

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

Москва, Россия

E-mail: admin@viam.ru

**Аннотация.** Штаммы вида *Aspergillus flavus*, известного патогена агропродукции, довольно часто выделяют с поверхности зданий, техники, памятников, произведений искусства и т. п. Целью работы было определение способности к росту на образцах полимерных материалов 8 штаммов *A. flavus*, выделенных с поверхности неметаллических материалов, проходящих испытания на микробиологическую стойкость в условиях различных климатических зон. Показано, что все исследуемые штаммы проявили в той или иной степени способность к росту на выбранных материалах. Наиболее активный рост грибов отмечен на образцах чехольной ткани, меньше на образцах хлопчатобумажной ткани, резиновой смеси и тиоколового герметика. Данные штаммы могут быть применены для проведения испытаний на грибостойкость полимерных материалов и изделий, а также для исследований эффективности фунгицидов, применимых для защиты полимерных материалов.

**Ключевые слова:** *Aspergillus flavus*, биоповреждения, грибостойкость, контаминация материалов, микробиологическая стойкость, микромицеты-деструкторы.

## DESTRUCTIVE ACTIVITY OF *ASPERGILLUS FLAVUS* STRAINS ISOLATED FROM POLYMERIC MATERIALS IN DIFFERENT CLIMATIC ZONES

A.A. Krivushina<sup>1</sup>, D.N. Mosunova<sup>1</sup>, Y.S. Goryashnik<sup>1</sup>, T.V. Yakovenko<sup>1</sup>

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

*Moscow, Russia*

*E-mail: admin@viam.ru*

**Abstract.** *Strains of the Aspergillus flavus species, a well-known pathogen of agricultural products, are quite often isolated from the surface of buildings, machinery, monuments, works of art, etc. The aim of the work was to determine the ability to grow on samples of polymer materials of 8 A. flavus strains isolated from the surface of non-metallic materials undergoing microbiological resistance tests in various climatic zones. It was shown that all the studied strains showed, to one degree or another, the ability to grow on the selected materials. The most active growth of fungi was noted on samples of cover fabric, less on samples of cotton fabric, rubber compound and thiocol sealant. These strains can be used to test the fungal resistance of polymer materials and products, as well as to study the effectiveness of fungicides used to protect polymer materials.*

**Keywords:** *Aspergillus flavus, biodeterioration, fungal resistance, contamination of materials, microbiological resistance, micromycetes-destroyers.*

### **Введение.**

Вид *Aspergillus flavus* Link широко распространен, обитает на различных субстратах, в основном, известен как контаминант агропродукции во многих странах мира. Гриб обладает способностью к продуцированию

большой группы токсичных метаболитов, в частности, наиболее известного афлатоксина [1–4]. Однако вид довольно часто является еще и причиной биоповреждений различных материалов и изделий, его нередко выделяют с поверхности зданий, техники, памятников, произведений искусства и т.п. [5–14]. *A. flavus* обнаружен на различных типах полимерных материалов: кремнийорганических материалах, фторопластах, полиамидах, искусственной и натуральной коже и др. Отмечено, что штаммы *A. flavus* способны разрушать такие материалы как полиэтилен, поливинилхлориды, лакокрасочные покрытия, резины и герметики [15]. Штаммы данного вида неоднократно выделяли из отсеков космических кораблей – со станции «МИР» и РС МКС, в дальнейшем показана их способность вызывать коррозию алюминиево-магниевого сплава [16].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ при проведении исследований с выделением в чистые культуры новых штаммов микроскопических грибов, контаминирующих материалы, неоднократно были встречены представители данного вида. В коллекции ВИАМ депонировано 8 штаммов *A. flavus*, выделенных в различных климатических зонах.

Несмотря на то, что представителей вида *A. flavus* часто выделяют с различных субстратов антропогенного происхождения, в ряде случаев остается открытым вопрос об их причастности к реальным процессам биодеструкции. Действительно ли большинство выделенных с материалов и изделий микромицетов данного вида использовали материалы антропогенного происхождения в качестве источника питания, либо же высокая частота выделения штаммов вида связана с его частой встречаемостью и широким его распространением. Другими словами, как часто выделяемые штаммы вида *A. flavus* являются истинными биодеструкторами, а не просто контаминантами материалов. Целью данной работы было изучить способность к росту на полимерных

материалах штаммов вида *A. flavus*, выделенных из различных регионов и климатических зон.

### **Материалы и методы.**

Для исследования были взяты 8 штаммов вида *A. flavus*, 7 из них выделены с поверхности неметаллических материалов, проходивших испытания на микробиологическую стойкость в специализированных стендах на микологических площадках в условиях различных климатических зон. Штаммы № 0014, № 0067 выделены с материалов после экспозиции на микологических площадках в условиях субтропиков, № 0030, № 0090, № 0140, № 0155 – в умеренных широтах, № 0113 – в зоне тропиков. Также в исследовании использован штамм *A. flavus* № 0011, входящий в состав тест-культур для испытаний материалов на микологическую стойкость по российским и международным стандартам в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Штаммы поддерживаются в коллекции с использованием методов криоконсервации и лиофилизации, которые позволяют сохранить физиологические свойства изучаемых штаммов в течение долгого срока хранения [17].

Для исследования способности роста изучаемых штаммов на полимерных материалах были выбраны 4 типа материалов: хлопчатобумажная ткань, чехольная ткань, резиновая смесь на основе бутил-нитрильного каучука средней вязкости (РБС) и тиоколовый герметик с содержанием хроматов (ГТХ). Опыты проводили по методике ГОСТ 9.049–91 метод 1 [18], для этого готовили суспензию спор каждого изучаемого штамма в отдельности. Культуры предварительно выращивали в течение 10-12 дней на агаризованном сусле при температуре +28°C. Образцы материалов помещали в квадратные чашки Петри, обрабатывали суспензией спор каждого штамма в отдельности и помещали в климатические камеры с постоянной температурой +28°C и влажностью

90±2% сроком на 1 месяц. По окончании испытаний проводили осмотр образцов с помощью стереомикроскопа с измерением площади поверхности, покрытой мицелием микромицетов. Итоговую оценку проводили в соответствии с 6-балльной шкалой ГОСТ 9.048–89 [19]. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

### Результаты и обсуждение.

Результаты исследования способности роста штаммов *A. flavus* на различных типах материалов представлены в табл. 1 и на рис. 1–4.

Таблица 1

Оценка роста штаммов *A. flavus* на поверхности неметаллических материалов по ГОСТ 9.048-89 [19], баллы\*

№ штамма	Материал			
	Тиоколовый герметик	Резиновая смесь	Хлопчато-бумажная ткань	Чехольная ткань
0011	3	5	3	5
0014	2	5	3	5
0030	2	5	4	5
0067	3	4	4	5
0090	3	5	5	5
0113	2	5	5	5
0140	3	5	5	5
0155	1	2	1	4

\*0 – под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено;

1 – под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий;

2 – под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение;

3 – невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом;

4 – невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности;

5 – невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности.

Основным критерием оценки грибостойкости материалов при испытаниях является интенсивность роста микромицетов на поверхности исследуемых образцов, которая оценивается визуально и с помощью микроскопа по 6-балльной шкале ГОСТ 9.048 [19]. Помимо визуальной оценки проводятся различные физико-механические испытания образцов изучаемых материалов после испытаний на грибостойкость с целью выявления изменений эксплуатационных свойств. В случае резин и герметиков, как показывает практика, даже при активном развитии на поверхности образцов микромицетов не наблюдается существенных изменений основных показателей материалов [20-25]. Поэтому в данном исследовании подобные испытания не проводились.

Все исследуемые штаммы проявили в той или иной степени способность к росту на испытанных материалах. Наиболее активный рост микромицетов отмечен на чехольной ткани (рис. 1). Площадь практически всех образцов данного материала была покрыта мицелием и спороношениями, характерными для *A. flavus*. Также сильно были поражены образцы хлопчатобумажной ткани и резиновой смеси (рис. 2, 4), чуть меньше зона обрастания отмечена на образцах тиоколового герметика (рис. 3).



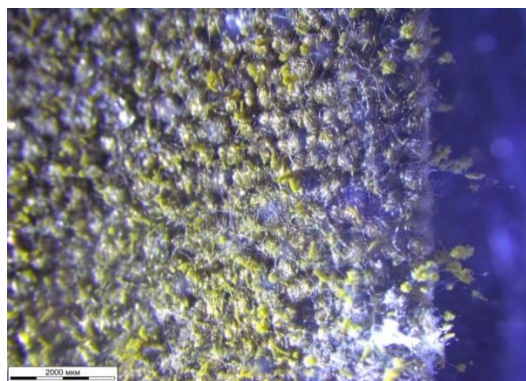


Рис. 1. Рост *A. flavus* на чехольной ткани, увеличение х60

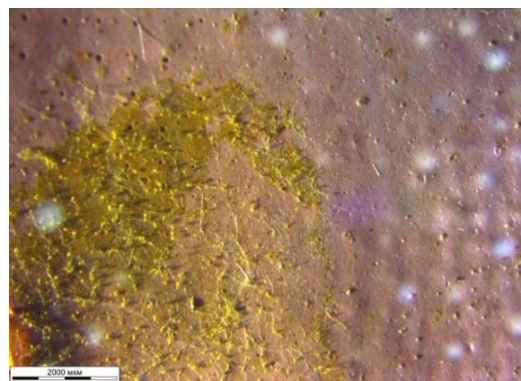


Рис. 3. Рост *A. flavus* на тиоколовом герметике, увеличение х60

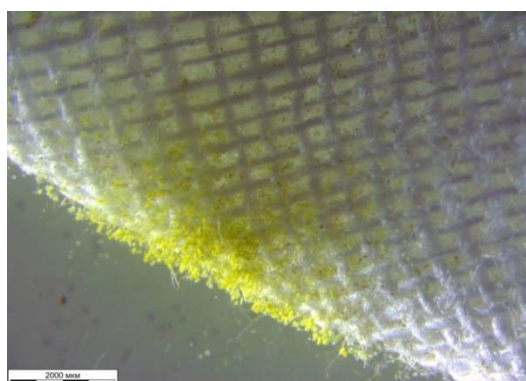


Рис. 2. Рост *A. flavus* на хлопчатобумажной ткани, увеличение х60

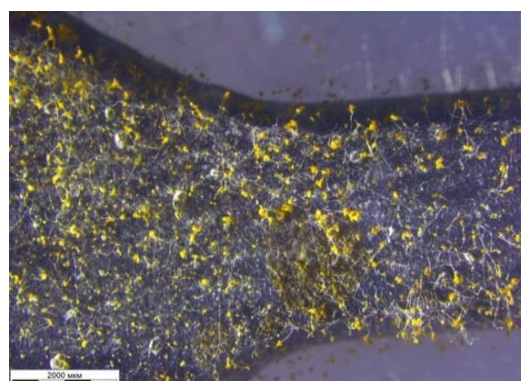


Рис. 4. Рост *A. flavus* на резиновой смеси, увеличение х60

Штамм № 0011 *A. flavus* входит в состав тест-культур и используется в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для испытаний полимерных материалов (пластмасс, компаундов, резин, клеев, герметиков и др.) и их компонентов на грибостойкость по ГОСТ 9.049-91 [18], а также для испытаний по зарубежным стандартам. В нашем исследовании наиболее активный рост штамма № 0011 отмечен на резиновой смеси и чехольной ткани, мицелий гриба покрывал более 25% площади образцов. Более слабый, но, тем не менее, выраженный рост штамма № 0011 отмечен на тиоколовом герметике и хлопчатобумажной ткани. О деструктивной активности штамма № 0011 было известно заранее, поскольку он используется в испытаниях по оценке грибостойкости материалов и изделий, в наше исследование он был включен в качестве контроля и для дальнейшего сравнения с интенсивностью роста штаммов, выделенных из естественных условий.

Штамм № 0014, выделенный в условиях субтропического климата, и штамм № 0030, выделенный в условиях умеренного климата, показали схожие данные по активности роста на различных материалах, что и тест-культура, однако на тиоколовом герметике развивались чуть менее активно. При визуальном осмотре образцов рост микромицетов не был практически замечен, однако при осмотре с помощью микроскопа обнаруживались гифы мицелия и небольшое количество спороношений. Штамм № 0067, выделенный в условиях субтропиков, напротив чуть более активно развивался на герметике, но менее активно, в сравнении с предыдущими штаммами, на резине – мицелием и спороношениями было покрыто, в среднем, 10–15% площади образцов при подсчете при микроскопировании, что соответствует 4 баллам по шкале ГОСТ 9.048-89 [19]. Крайне активно развивались на материалах три штамма: № 0090, № 0113 и № 0140. Образцы резины, хлопчатобумажной и чехольной ткани были практически

полностью покрыты мицелием и спороношениями *A. flavus*. На тиоколовом герметике при осмотре невооруженным глазом рост микромицетов не всегда был явно различим, но отчетливо виден под микроскопом.

Наименее активный рост на образцах материалов отмечен для штамма № 0155. На образцах герметика и хлопчатобумажной ткани видимых повреждений не прослеживалось вовсе, при осмотре под микроскопом были найдено небольшое количество проросших в гифы спор, на образцах резины чуть большее количество мицелия и редкие отдельные спороношения. Однако на чехольной ткани отмечено активное развитие, пораженная площадь образцов под микроскопом составила 15–20%, что говорит о наличии у штамма № 0155 способности повреждать определенные материалы.

Сравнивая активность роста микромицетов, не прослеживается какой-либо корреляции с климатической зоной выделения штамма и интенсивностью его развития на материале. Активность роста была больше связана с типом субстрата. Так, для штамма № 0113, выделенного в тропическом климате, характерны схожие данные по росту, что и для штамма № 0090, выделенного в зоне умеренного климата.

## Выводы

Таким образом, все исследуемые нами штаммы вида *A. flavus* оказались способными к росту на различных полимерных материалах. Все изученные в данной работе штаммы могут быть применены для проведения испытаний на грибостойкость полимерных материалов и изделий с подобным составом, а также для проведения исследований эффективности фунгицидов, применимых для защиты полимерных материалов. Поскольку довольно велико количество исследований по выделению микромицетов и других микроорганизмов с различных материалов, конструкций, зданий и

т. п., то говорить о реальной причастности выделенных культур к процессам деструкции можно только после проведения дополнительных исследований.

Каждый микроорганизм-деструктор приспосабливается к существованию за счет компонентов материалов антропогенного происхождения своими определенными физиологическими путями. Невозможно унифицировать и подобрать одну селективную среду для проверки способности штаммов микромицетов вызывать деструкцию материала, также как и нельзя отказаться от определения деструктивной способности выделенных микромицетов классическими методами. В настоящее время в мире проводится множество современных исследований по выявлению и выделению конкретных метаболитов, к примеру, ферментов, отвечающих за разложение того или иного компонента. Однако наряду с такими узконаправленными исследованиями необходимо проводить и классические испытания на микробиологическую стойкость и изучать рост микроорганизмов на самих материалах, что, в совокупности с биохимическими и другими данными, позволит получить наиболее полную характеристику изучаемых культур микроорганизмов-деструкторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононенко Г.П., Пирязева Е.А., Зотова Е.В., Буркин А.А. Хемо- и фенотипы потенциально токсигенного гриба *Aspergillus flavus* // Микология и фитопатология, 2022. Т. 56, №4. С. 276-283.
2. Musangi C.R., Juma B.S., Mukhebi D.W., Isoe E.M., Kibiti C.M., Mbinda W.M. *Aspergillus* population diversity and its role in aflatoxin contamination of cashew nuts from coastal Kenya // Plos one. 2024. Т. 19. №. 1. С. E0292519. doi.org/10.1371/journal.pone.0292519

3. Singh P. P., Jaiswal A. K., Singh R., Kumar A., Gupta V., Raghuvanshi T.S., Prakash B. Assessment of *Trachyspermum ammi* essential oil against *Aspergillus flavus*, aflatoxin B1 contamination, and post-harvest quality of *Sorghum bicolor* // Food Chemistry. 2024. T. 443. C. 138502. doi: 10.1016/j.foodchem.2024.138502
4. Plascencia-Jatomea M., Cortez-Rocha M.O., Rodríguez-Félix F., Mouriño-Pérez R.R., Lizardi-Mendoza J., Sánchez-Maríñez R.I., López-Meneses A.K. Synthesis and toxicological study of chitosan–pirul (*Schinus molle* L.) essential oil nanoparticles on *Aspergillus flavus* // Archives of Microbiology. 2024. T. 206. №. 3. C. 133. DOI: 10.1007/s00203-024-03859-y
5. Смоляницкая О.Л. Микромицеты как потенциальные агенты биоповреждения культурных ценностей и стратегия защиты от них в государственном Эрмитаже: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Санкт-Петербург, 2007. 26 с.
6. Shabbir A., Khan M.A., Khan A.M., Iqbal M., Ahmad F. Fungal Biodeterioration: a case study in the Zoological Museum of the Punjab University // Journal of Animal and Plant Sciences. 2007. T. 17. №. 3. C. 90-92.
7. Sharma K., Agarwal M. Prevalence of airborne *Aspergillus* in the air of monuments: Impact on biodeterioration and human health // Current Botany. 2011. T. 2. №. 1. P. 25.
8. Helmi F.M., Elmitwalli H.R., Rizk M.A., Hagrassy A. F. Antibiotic extraction as a recent biocontrol method for *Aspergillus niger* and *Aspergillus flavus* fungi in ancient Egyptian mural paintings // Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2011. T. 11. №. 2. C. 1-7.
9. Singh P., Chauhan M. Influence of environmental factors on the growth of building deteriorating fungi: *Aspergillus flavus* and *Penicillium chrysogenum* // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. 2013. T. 4. №. 1. C. 425 DOI: 10.1080/00173134.2011.643920

10. Арсланова М.М., Ямпольская Т.Д. Микроорганизмы как биодеструкторы различных материалов // Вестник СурГУ. Вып. 3(9). 2015. С. 14-22.
11. Fouda A., Abdel-Maksoud G., Abdel-Rahman M.A., Eid A.M., Barghoth M.G., El-Sadany M.A.H. Monitoring the effect of biosynthesized nanoparticles against biodeterioration of cellulose-based materials by *Aspergillus niger* // Cellulose. 2019. T. 26. C. 6583-6597.
12. Afifi H.A.M., Mansour M.M., Hassan, A.G., Salem M.Z. Biodeterioration effects of three *Aspergillus* species on stucco supported on a wooden panel modeled from Sultan al-Ashraf Qaytbay Mausoleum, Egypt // Scientific Reports. 2023. T. 13. №. 1. C. 15241.
13. . Abdel-Maksoud G.G., Abdel-Nasser M., Hassan S.E.D., Eid A.M., Abdel-Nasser A., Fouda A. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using probiotic bacterial strain, *Lactobacillus rhamnosus*, and evaluate of their biocompatibility and antifungal activity // Biomass Conversion and Biorefinery. 2023. C. 1-23. DOI:10.1007/s13399-023-04587-x
14. Elchishcheva T., Lediaikina O., Lediaikin N., Rodin A. Species composition of microorganisms in the air above the samples of cement composites // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2023. T. 2612. №. 1. P. 040013 DOI:10.1063/5.0113758
15. Кураков А.В., Геворкян С.А., Гогинян В.Б., Озерская С.М. Разнообразие и особенности состава микроскопических грибов на синтетических полимерных материалах // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. №2. С. 232-235.
16. Алехова Т.А., Александрова А.В., Новожилова Т.Ю., Лысак Л.В., Загустина Н.А. Эксперимент «Начальные этапы биodeградации и биоповреждений в условиях космоса» // Вестник Московского университета. 2008. Сер. 16. Биология. №4. С. 27-33.



17. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Яковенко Т.В., Николаев Е.В. Методы хранения микроорганизмов-деструкторов в коллекции ФГУП «ВИАМ» // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 89-94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-89-94.
18. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1992. 15 с.
19. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1989. 23 с.
20. Горяшник Ю.С., Смирнов Д.Н., Кривушина А.А., Бухарев Г.М. Полисульфидные герметики под воздействием микроорганизмов-деструкторов. Часть 2. // Клеи, герметики, технологии. Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 11. С. 8-13.
21. Лаптев А.Б., Полтаруха О.П., Кривушина А.А., Старцев В.О., Антипов В.В. Биоповреждение полимеров: учебное пособие. М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. 2024. 456 с.
22. Кривушина А.А., Мосунова Д.Н., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Способность к росту на полимерных материалах штаммов *Aspergillus flavus*, выделенных из разных климатических зон // Системы контроля окружающей среды. 2024. №3 (57). С. 79-87.
23. Laptev A.B., Krivushina A.A. General mechanism of biological degradation of polymeric materials (review) // Steel in Translation. 2023. T. 53. № 12. С. 1192-1199.

24. Startsev V.O., Krivushina A.A., Mineeva T.V. Development of methods for testing polymer materials for microbiological resistance. Review // Polymer Science, Series D. 2023. Т. 16. № 3. С. 609-615.

25. Лаптев А.Б., Кривушина А.А. Общий механизм биологического разрушения полимерных материалов (обзор) // Коррозия: защита, материалы. Приложение к журналу "Технология металлов". 2023. № 16. С. 5-14. DOI: 10.31044/1684-2499-2023-0-16-5-14.



УДК 678.8

## **ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МАТЕРИАЛЫ ФАКТОРОВ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ВЕТРА И ПЕРЕХОДА ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА ЧЕРЕЗ НУЛЕВОЕ ЗНАЧЕНИЕ**

А.Б. Лаптев, В.А. Садков

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)  
Москва, Россия  
E-mail: admin@viam.ru*

***Аннотация.** В докладе рассмотрены процессы воздействия солнечного излучения, переходов температуры воздуха через нулевое значение и потоков воздуха. Приведены особенности изменения температуры материала при действии ветра на влажную и сухую поверхность, определены особенности воздействия составляющих спектра солнечного излучения и приведен механизм деформации и разрушения материала при капиллярном проникновении влаги и замораживании ее в порах.*

***Ключевые слова:** Старение полимеров, УФ-излучение, спектр солнечного излучения, переход температуры воздуха через нулевое значение, поток воздуха.*

## **INDIVIDUAL CHARACTERISTICS OF THE IMPACT ON MATERIALS OF FACTORS OF SOLAR RADIATION, WIND AND THE TRANSITION OF AIR TEMPERATURE THROUGH ZERO**

A.B. Laptev, V.R. Sadkov

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»  
Moscow, Russia  
E-mail: admin@viam.ru*

**Abstract.** *The report examines the processes of exposure to solar radiation, transitions of air temperature through zero, and air flows. The features of the temperature change of the material under the action of wind on wet and dry surfaces are given, the features of the effect of the reducing spectrum of solar radiation are determined, and the mechanism of deformation and destruction of the material during capillary penetration of moisture and its freezing in the pores is given.*

**Keywords:** *Polymer aging, UV radiation, solar radiation spectrum, air temperature transition through zero value, air flow.*

Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности - от авиационно-космической техники до строительства и инфраструктурных объектов. Однако их длительная эксплуатация в естественных условиях сопряжена с комплексным воздействием множества климатических факторов, которые должны учитываться при оценке старения материалов. К числу наиболее значимых процессов деградации относятся: образование микрповреждений в объемной структуре материала, поверхностная эрозия, выветривание полимерных связующих и постепенное снижение механических характеристик [1-5].

Научная проблема заключается в недостаточной изученности количественного влияния таких факторов как: скорость ветра, интенсивность и тип осадков, УФ-составляющая солнечного излучения, многоцикловые переходы температуры воздуха через 0°C на температурные и деструктивные изменения ПКМ с учетом различного уровня увлажнения. Существующие методики не позволяют адекватно оценить синергетический эффект от совместного воздействия этих факторов, что существенно затрудняет достоверное прогнозирование

климатической стойкости материалов в реальных условиях эксплуатации и целенаправленную разработку новых, более устойчивых к климатическим воздействиям полимерных композитов.

Традиционно основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении влияния температуры, влажности и солнечной радиации на эксплуатационные характеристики ПКМ. Однако, как показывают последние исследования, существенную роль играют также ветровые потоки, которые способны значительно изменять термодинамические процессы на поверхности материала, влияя на интенсивность тепло- и массообмена, а следовательно — на температурный режим и влагосодержание материала. Не менее важными факторами являются жидкие и твердые осадки, а также многочисленные переходы температуры воздуха через  $0^{\circ}\text{C}$ , вызывающие циклическое замораживание-оттаивание влаги в пористой структуре материала.

#### **Детальный анализ спектральных характеристик солнечного излучения**

Солнечное излучение представляет собой сложный многокомпонентный поток электромагнитной энергии, спектральный состав которого существенно изменяется при прохождении через атмосферу Земли. Спектр солнечного излучения над атмосферой (желтая кривая) и на поверхности Земли (красная кривая) демонстрирует значительные различия, обусловленные селективным поглощением в различных слоях атмосферы. Хотя солнечная корона является источником экстремального ультрафиолетового и рентгеновского излучения, эти лучи составляют лишь очень малую часть выходной мощности Солнца.

Практически весь спектр солнечного электромагнитного излучения, достигающего атмосферы Земли, охватывает диапазон длин волн от 100 нм

до 1 мм. Этот диапазон может быть разделен на пять основных областей в порядке возрастания длин волн:

Ультрафиолетовый диапазон С (UVC) охватывает интервал от 100 до 280 нм. Термин "ультрафиолетовый" отражает тот факт, что излучение имеет более высокую частоту, чем фиолетовый свет, и поэтому невидимо для человеческого глаза. Благодаря эффективному поглощению атмосферой, особенно озоном, излучение этого диапазона практически не достигает земной поверхности. Важной особенностью UVC-излучения являются его выраженные бактерицидные свойства, которые активно используются в специализированных лампах.

Ультрафиолетовый диапазон В (UVB) занимает спектральный интервал от 280 до 315 нм. Данный тип излучения также значительно поглощается земной атмосферой и совместно с UVC-излучением инициирует фотохимические реакции, приводящие к образованию озонового слоя. UVB-излучение обладает способностью непосредственно повреждать молекулы ДНК и вызывать солнечные ожоги. Помимо краткосрочных эффектов, оно ускоряет процессы старения кожи и вносит существенный вклад в развитие онкологических заболеваний кожи, хотя одновременно необходимо для синтеза витамина D в коже млекопитающих.

Ультрафиолетовый диапазон А (UVA) простирается от 315 до 400 нм. Данная спектральная полоса традиционно считалась менее опасной с точки зрения прямого повреждения ДНК, в связи с чем использовалась в косметологии для искусственного загара и в медицинской практике для ПУВА-терапии псориаза. Однако современные исследования демонстрируют, что UVA-излучение способно вызывать значительные повреждения ДНК непрямыми путями — через образование свободных

радикалов и активных форм кислорода — и может провоцировать развитие раковых заболеваний.

Видимый диапазон охватывает интервал от 380 до 700 нм и, как следует из названия, воспринимается человеческим глазом. Этот диапазон характеризуется наиболее высокой интенсивностью в общем спектре солнечного излучения, достигающего поверхности Земли.

Инфракрасный диапазон простирается от 700 нм до 1 мм и составляет значительную часть электромагнитного излучения, достигающего Земли. В научной практике инфракрасный диапазон принято разделять на три поддиапазона:

Инфракрасный-А: 700-1400 нм

Инфракрасный-В: 1400-3000 нм

Инфракрасный-С: 3000 нм - 1 мм

Спектральный состав солнечного излучения на уровне моря демонстрирует сложную зависимость от множества факторов атмосферных условий. Сравнение спектров мощности прямого солнечного света при оптимальных условиях (желтая линия) с излучением, рассеянным облачным покровом, и с непрямым солнечным светом при различной степени облачности показывает существенные различия в распределении энергии по спектру.

### **Экспериментальные данные по УФ-воздействию на земной поверхности**

Современные высокоточные измерения позволяют зафиксировать существенные различия в спектральном составе УФ-излучения в различных условиях. На рисунке 1 демонстрируется, что зеленая кривая охватывает более широкий диапазон УФ-излучений по сравнению с розовой кривой. Однако наиболее важным является тот факт, что красная и

черная кривые распространяются на еще более широкий спектральный диапазон.

Сравнение результатов измерения спектральной освещенности поверхности Земли, полученных с использованием спектрального радиометра (зеленая и розовая кривые) [6] и экспериментального оборудования ILT950UV с фракционным нанометровым разрешением в коротковолновой части УФ-спектра с отклонением рассеянного света  $>99,7\%$ , подтверждает наличие на поверхности Земли излучения диапазонов УФ-В и УФ-С.

Авторы работы [7] провели измерения спектральной освещенности на горных склонах Огненной Земли в Аргентине на высотах 245-655 метров над уровнем моря. С использованием высокочувствительного спектрометра было достоверно обнаружено излучение диапазона УФ-С. Это служит убедительным доказательством того, что данные, полученные другими исследователями при определении интенсивности излучений диапазонов УФ-С и УФ-В, не являются артефактом методики измерения или результатом регистрации отраженных сигналов. Точность используемого спектрометрического оборудования составляет  $\pm 20\%$  в диапазоне длин волн 200-350 нм и  $\pm 10\%$  в диапазоне 350-400 нм соответственно [8]. Средняя абсолютная погрешность измерений не превышает 1,26% от общей солнечной освещенности в интегральном диапазоне длин волн 165-3000 нм.

### **Физико-химические механизмы фотодеструкции полимерных материалов**

Основной причиной светового старения полимеров является процесс фотолиза [24]. При поглощении кванта света молекуле полимера сообщается определенная энергия, величина которой обратно пропорциональна длине волны излучения — чем выше частота, тем

больше энергия кванта. В результате поглощения фотона происходит увеличение энергии внешних заполненных молекулярных орбиталей, что приводит молекулу в активированное состояние с повышенной реакционной способностью. Таким образом инициируются фотохимические реакции, которые в обычных условиях (в отсутствие света) не происходят или протекают с ничтожно малой скоростью.

Спектр солнечного света характеризуется не только широким диапазоном частот, но и значительным разбросом величин энергии фотонов. Энергия фотона плавно снижается с 12,4 эВ (1200 кДж/моль) при длине волны 100 нм до 0,8 эВ (80 кДж/моль) при длине волны 1500 нм. Соответственно, наиболее энергоемкие лучи УФ-диапазона оказывают максимальное деструктивное воздействие на полимерные материалы. Энергия излучения в области УФ-А оказывается достаточной для разрыва большинства ковалентных связей, характерных для органических соединений: связи C=C (145 ккал/моль), связи C-H (98 ккал/моль), связи C-S (~80 ккал/моль), связи C-O (82 ккал/моль) [9].

Для количественной оценки влияния УФ-излучения на процессы деградации материалов измеряют спектры, при которых начинается активация полимерных молекул. Экспериментально установлены критические длины волн для различных полимеров: 300 нм для полиэтилена, 370 нм для полипропилена, 310 нм для поливинилхлорида, 298 нм для ацетобутирата целлюлозы, 318 нм для полистирола.

Важной характеристикой фотохимических процессов является величина квантового выхода, определяемая как отношение числа квантов света, вызывающих различные виды фотохимических реакций, к общему количеству поглощенных квантов. Квантовый выход существенно зависит от длины волны падающего света, наличия примесей в полимере и ненасыщенных химических связей в полимерной цепи (см. таблицу).



Низкий квантовый выход при фотолизе может быть связан с преобразованием большей части поглощенной световой энергии в теплоту.

В работе [10] показано, что взаимное расположение хромофорных групп в полимере существенно влияет на сопротивление нагрузке при растяжении. Включение фотохимически нейтрального фуллерена C<sub>60</sub> в качестве наполнителя в состав полиметилметакрилата или полиэтилена низкого давления оказывает выраженное светостабилизирующее действие за счет эффективного поглощения УФ-излучения.

### **Проблемы моделирования солнечного излучения в лабораторных условиях**

К искусственным источникам УФ-радиации, используемым в лабораторной практике, относятся следующие виды ламп:

- прямые ртутно-кварцевые и дуговые ртутно-кварцевые, генерирующие излучение в диапазоне волн 240-380 нм;
- эритемные увиолевые (ЭУВ-15, ЭУВ-30, ЛЭ-30) - в диапазоне 285-380 нм;
- бактерицидные увиолевые (БУЛ-30, ЛБ-30) - в диапазоне 240-380 нм.

Анализ спектров излучения данных ламп показывает, что ни один из существующих искусственных источников света не обеспечивает точной имитации солнечного излучения в полном спектральном диапазоне. Соответственно, проведение экспериментов с их использованием дает лишь приблизительное представление о характере и скорости старения полимерных материалов в реальных условиях.

### **Критический анализ нормативной базы и перспективные направления**

В соответствии с ГОСТ 9.401-91 при климатических испытаниях материалов на стойкость к солнечному свету используют ксеноновые



лампы, спектр освещения которых характеризуется значительно завышенными амплитудными значениями в УФ-диапазоне и существенно заниженными – в видимом и инфракрасном диапазонах по сравнению с естественным солнечным излучением на уровне Земли. Кроме того, данные лампы демонстрируют пиковые отклонения в видимом диапазоне, не соответствующие реальному солнечному спектру.

Использование норм средних показателей солнечной радиации за последние несколько лет не отражает реальных значений солнечного излучения в момент испытаний и не учитывает возможные изменения в будущем. Стойкость материалов к солнечному излучению следует прогнозировать с учетом оптимистических и пессимистических сценариев изменения климата в целом и уровня солнечного излучения в частности.

Загрязнение атмосферы аэрозольными частицами, особенно углеродными, значительно снижает количество света, падающего на поверхность Земли. Повышение температуры Земли приводит к увеличению количества водяного пара в атмосфере, который существенно снижает интенсивность некоторых частот видимого и инфракрасного излучения.

Современные источники света на основе светодиодных технологий способны испускать свет широкого диапазона частот с достаточной дискретностью. С их помощью можно эффективно и с минимальной погрешностью имитировать спектр солнечного света.

Применение наборов светодиодов, точно имитирующих солнечное излучение, для лабораторных климатических испытаний, а также прогнозирование изменения солнечного спектра и интенсивности излучения в процессе изменения климата и загрязнения атмосферы позволят в значительной степени уменьшить систематические ошибки при определении сохраняемости свойств материалов.

## **Влияние влажности и циклов замораживания-оттаивания на деградацию ПКМ**

Экспериментальные данные показывают, что масса образцов при натурной экспозиции изменяется скачкообразно, что свидетельствует о наличии двух конкурирующих процессов — обратимого влагонасыщения при увеличении массы и обратимого высыхания образца при снижении массы. При этом на всем протяжении эксперимента наблюдается унос частиц материала с поверхности, приводящий к постоянному и необратимому снижению массы.

Таким образом, процесс циклического увлажнения-сушки приводит не только к обратимым изменениям влагосодержания, но и к необратимому уносу вещества. Деструкция поверхности, образование выкрошенных микрочастиц и их последующий унос могут быть обусловлены не только непосредственным действием влаги, но, прежде всего, образованием значительных механических напряжений в поверхностном слое материала вследствие циклического набухания и усадки.

Относительное изменение массы образца в процессе длительного экспонирования в натуральных условиях [11] демонстрирует сложный нелинейный характер, обусловленный superposition различных физико-химических процессов.

Молекулярные механизмы взаимодействия воды с полимерными материалами

Структура воды в порах и капиллярах полимерных материалов имеет сложный многослойный характер. С увеличением энергии системы за счет повышения температуры или давления толщина третьего слоя уменьшается, а молекулы воды теряют ориентацию. Критические изменения толщины структурированного слоя начинаются при

температурах 60-80°C. На толщину упорядоченного слоя существенное влияние оказывает количество гидратированных ионов.

Молекулы воды в капилляре совершают броуновское движение, при этом стремясь занять положение с минимальной энергией. Если поверхностное натяжение воды оказывается меньше энергии адсорбционного взаимодействия воды с материалом капилляра, вода начинает заполнять стенки с силой, определяемой капиллярным давлением.

На отрицательно заряженной стенке полимерного материала адсорбируются молекулы воды, ориентированные положительным зарядом своих диполей, а также положительно заряженные ионы. Следующий слой молекул воды толщиной 0,2-1,0 нм также ориентируется относительно отрицательного заряда адсорбированных молекул воды, хотя плотность и степень ориентации во втором слое несколько ниже. Энергия статических электрических связей во втором слое остается достаточно высокой. В третьем слое толщиной 1-10 нм молекулы и ионы характеризуются меньшей ориентацией (менее структурированы). Энергия статического электрического взаимодействия на таком удалении от стенки капилляра становится незначительной. В четвертом слое, толщина которого ограничена лишь геометрией капилляра и толщинами первых слоев, содержится свободная вода, где ориентационные молекулярные взаимодействия, за исключением гидратных оболочек ионов, практически отсутствуют.

### **Термодинамические аспекты фазовых переходов воды в порах**

Скрытая теплота плавления воды составляет 333,55 кДж/кг при 0°C: для плавления льда требуется такое же количество энергии, как для нагревания льда от -160°C до температуры плавления или для нагрева эквивалентного количества воды примерно на 80°C. Из распространенных

веществ только энтальпия плавления аммиака превышает данное значение. Это свойство обуславливает устойчивость льда к плавлению.

Молекулы льда, наблюдаемые в тонкой свободно стоящей пленке воды толщиной 8 нм, уравновешенной при  $T = 206$  К, при  $t = 2,63$  нс демонстрируют сложные кинетические закономерности. Сравнение скорости зародышеобразования показало, что в водных пленках толщиной  $L = 8, 6$  и  $4$  нм интенсивность зародышеобразования при разных температурах может увеличиваться на 100-500%.

Безусловно, все материалы, особенно полимерные, подвержены сжатию. Модуль объёмной упругости связывает приложенное давление с относительным уменьшением объёма. Модуль объёмной упругости льда при  $0^{\circ}\text{C}$  составляет около 8 ГПа, что означает, что для изменения объёма на -0,1% требуется давление около 8 МПа или 80 атмосфер.

При замерзании воды в замкнутом и недеформируемом объеме, каким может быть трещина или пора в полимере, происходит процесс, хорошо иллюстрируемый фазовой диаграммой воды в координатах «объём-температура». По фазовой диаграмме можно предсказать равновесную реакцию при нагревании или охлаждении воды при постоянном объёме или при сжатии/расширении воды при постоянной температуре.

При постоянном объёме и начальной плотности воды, при постепенном снижении температуры, вода остывает до  $0^{\circ}\text{C}$ . Затем, по мере дальнейшего охлаждения, она переходит из состояния воды при  $0^{\circ}\text{C}$  в состояние ледяной воды при  $0^{\circ}\text{C}$  до достижения давления около 10 атмосфер. Затем вода охлаждается до  $-22^{\circ}\text{C}$  в виде смеси воды и льда, и для сохранения того же объёма/плотности потребуются давление более 2017 атмосфер. При меньшем давлении и температуре ниже  $-22^{\circ}\text{C}$  вода окончательно превращается в лёд.

### **Механизмы разрушения ПКМ при фазовых переходах воды**

Основные поры в массе ПКМ образуются вдоль волокон, в местах контакта волокна и связующего, поэтому влага наиболее интенсивно проникает именно через сечение образца ПКМ. При проникновении влаги трансверсально — через слой связующего, и распределении свободной влаги на границе волокно-связующее, ее количество значительно меньше. Однако в обоих случаях при переходе температуры через нулевое значение начинает образовываться лед-Іh малой плотности и большего объема, и давление увеличивается до 1 МПа. Постепенное снижение температуры до  $-5...-7^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению давления до 10 МПа, а при охлаждении до  $-22^{\circ}\text{C}$  — до 200 МПа.

Если силы адгезии и упругости связующего меньше указанных значений, происходит отрыв связующего от волокна или расширение поры/трещины в связующем. Причем этот процесс развивается по пути наименьшего сопротивления — разрушение происходит не поперек, а вдоль армирующего волокна. Этот процесс приводит к интенсивному выкрашиванию связующего на поверхности ПКМ, оголению волокон, увеличению площади поверхности, ее шероховатости и дальнейшему ускорению развития процессов старения и деструкции материала [12].

### **Количественные выводы о влиянии замораживания воды в порах**

При переходе температуры ПКМ через нулевое значение и последующем замерзании, в порах размером более 8 нм происходит постепенное образование кристаллов льда. Наиболее интенсивное зародышеобразование происходит на границе раздела фаз "воздух-вода", благодаря чему лед образует пробку и запирает оставшуюся воду в замкнутом объеме. По мере понижения температуры и увеличения доли

льда в воде, при постоянном объеме, начинает расти давление вплоть до 10 атмосфер.

При понижении температуры до  $-22^{\circ}\text{C}$  давление в объеме увеличивается до 2017 атмосфер. При таком давлении (напряжении) возможно повреждение не только связующего, но и армирующих стекло- и углеродных волокон.

Причинами разрушения ПКМ при переходе температуры через нулевое значение является наличие пор и трещин размером более 10 нм, капиллярное движение жидкости, то есть гидрофильность поверхности поры или трещины, волокна, понижение температуры до значений, при которых давление превышает предел прочности материала.

### **Экспериментальное исследование влияния ветра на температурный режим ПКМ**

Для полимерных композиционных материалов были рассчитаны изменения температуры и влагонасыщения в зависимости от скорости ветра и угла его воздействия. Также разработан алгоритм количественной оценки температуры поверхности ПКМ с учетом динамики увлажнения. Полученные результаты позволяют усовершенствовать модели долговечности ПКМ при эксплуатации в реальных климатических условиях.

Разработанная методика позволяет более точно прогнозировать поведение ПКМ в реальных условиях эксплуатации. Результаты исследования могут быть успешно применены в авиастроении, судостроении, строительстве и других отраслях, где важна климатическая стойкость материалов. Улучшение эксплуатационных характеристик ПКМ повысит их долговечность и снизит затраты на обслуживание техники.

Экспериментальные исследования изменения температуры образцов (№6, №247, №25) во времени при различных скоростях ветра (2,3; 3,5; 4,4

м/с) и уровнях увлажнения (влажность воздуха 21%) выявили следующие закономерности:

Снижение температуры поверхности с увеличением скорости ветра (особенно заметно на увлажненных образцах из-за испарительного охлаждения).

Различная реакция материалов на воздействие в зависимости от их типа и начальной влажности.

### **Сокращение времени достижения относительной температурной стабильности с ростом скорости ветра**

Результаты математического анализа показывают, что увеличение скорости ветра приводит к росту общего теплового потока  $Q$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Наличие влажности усиливает охлаждающий эффект за счет интенсификации процесса испарения. На основе полученных данных мы можем оценить время присутствия влаги на поверхности образца, что в свою очередь позволяет прогнозировать поведение материала в реальных условиях эксплуатации.

### **Разработка расчетных методов и практические рекомендации**

Проведено исследование процесса взаимодействия потока воздуха с поверхностью ПКМ, установлено, что увеличение скорости ветра усиливает отвод тепла за счёт роста коэффициента конвекции. Конвективный теплообмен является доминирующим фактором, определяющим динамику охлаждения влажного материала [13-14].

Экспериментальное определение влияния скорости ветра на изменение температуры поверхности ПКМ во времени выявило, что рост скорости ветра с 2,3 м/с до 4,4 м/с снижает температуру поверхности на 15-20%.

Оценка выпадения влаги на поверхности ПКМ показала, что при относительной влажности воздуха 25% точка росы составляет около -

0,8°C, что исключает конденсацию влаги. Однако повышение влажности до 60% и более смещает точку росы в положительный диапазон, провоцируя конденсацию влаги на поверхности. Повышение влажности воздуха увеличивает время охлаждения образца.

Определены ключевые критерии:  $\gamma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $v$  — скорость ветра; и создан экспериментально подтвержденный метод расчета изменений температуры материала при воздействии ветра и времени поддержания пониженной температуры. Методика включает: формулу расчета теплового потока с учётом скорости ветра, влажности и коэффициентов конвекции, алгоритм расчёта точки росы по формуле Магнуса для прогнозирования условий конденсации, а также формулу расчета времени поддержания пониженной температуры.

Существующие методики не позволяют adequately прогнозировать климатическую стойкость материалов в реальных условиях эксплуатации, что затрудняет разработку новых, более устойчивых к климатическим воздействиям ПКМ. Разработанный расчетный метод оценки температуры поверхности и времени высыхания позволяют значительно точнее прогнозировать климатическую стойкость материала в реальных условиях эксплуатации и обеспечивать целенаправленную разработку новых устойчивых к воздействиям ветра полимерных композиционных материалов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е Н Старение полимерных композиционных материалов / Е Н Каблов, В О Старцев, А Б Лаптев – Москва : Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ "Курчатовский институт", 2023 – 536 с – ISBN 978-5-905217-90-6 – EDN FRJUIJ.



2. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (Обзор) часть 1 Испытания новых материалов / А Б Лаптев, М Р Павлов, А А Новиков, А В Славин // Труды ВИАМ – 2021 – № 1(95) – С 114-122 – DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122 – EDN CPPPZA.
3. Луценко, А Н Обоснование сроков натурных 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 – EDN WXFIFV.
4. Биоповреждение полимеров / А Б Лаптев, О П Полтаруха, А А Кривушина [и др.] – Москва : НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2024 – 453 с – ISBN 978-5-905217-95-1 – EDN FGRXFK.
5. Method of accounting for the accelerated destruction of coupon edges when determining the effectiveness of corrosion inhibitors Corrosion Reviews / G G Matishov, A B Laptev, R Zh Akhiyarov [et al.] // Corrosion Reviews – DOI 10.1515/corrrev-2024-0143 – EDN QYHETW.
6. Лаптев, А Б Источники светового излучения для имитации старения полимерных материалов под воздействием солнечной радиации / А Б Лаптев, М Р Павлов, Т О Зеленева // Труды ВИАМ – 2024 – № 5(135) – С 71-82 – DOI 10.18577/2307-6046-2024-0-5-71-82 – EDN CARUHZ.
7. Herndon J.M., Williams D.D., Whiteside M Previously unrecognized primary factors in the demise of endangered torrey pines: A microcosm of global forest die-offs // Journal of Geography, Environmental and Earth Science International 2018 Vol 16 (4) P 1–14.
8. Zong Y Simple spectral stray light correction method for array spectroradiometers // Applied optics 2006 Vol 45 (6) P 1111–1119.

9. Ravanat J.-L., Douki T UV and ionizing radiations induced DNA damage, differences and similarities // Radiation Physics and Chemistry 2016 Vol 128 P 92–102.
10. 24 Herndon J.M Obtaining evidence of coal fly ash content in weather modification (geoengineering) through analyses of post-aerosol spraying rainwater and solid substances// Indian Journal Science, Research and Technology 2016; 4(1):30-6.
11. Вечканов Е.М., Внуков В.В Термодинамика и кинетика биологических процессов: учеб метод пособие для вузов Ростов-на-Дону: Изд-во Копи-Центр, 2011 53 с.
12. Старцев В О., Старцев О В., Зеленева Т О., Варданын А М Влияние осадков на изменение массы образцов полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях // Климат-2023: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы : Сборник докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 29 сентября 2023 года – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 2023 – С 131-153.
13. Matthew J Powell-PalmMatthew J Powell-PalmBoris RubinskyBoris RubinskyWenhao SunWenhao Sun Freezing water at constant volume and under confinement // February 2020Communications Physics 3(1) DOI: 10.1038/s42005-020-0303-9.
14. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности "волокно-матрица" в углепластике на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном / А И Гуляев, П Н Медведев, С В Сбитнева, А А Петров // Авиационные материалы и

технологии – 2019 – № 4(57) – С 80-86 – DOI 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86 – EDN BUUUNM.

15. Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях / А Б Лаптев, Г Г Матишов, В Р Садков [и др.] // Труды ВИАМ – 2025 – № 5(147) – С 112-120 – DOI 10.18577/2307-6046-2025-0-5-112-120 – EDN ONAPQI.
16. Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях / А Б Лаптев, Г Г Матишов, В Р Садков [и др.] // Труды ВИАМ – 2025 – № 5(147) – С 112-120 – DOI 10.18577/2307-6046-2025-0-5-112-120 – EDN ONAPQI.

УДК 574.589:[57.045+57.047]

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СООБЩЕСТВА  
ОБРАСТАНИЯ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПЛАСТИНАХ С ЛКП  
В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ МОРСКИХ И РЕЧНЫХ ВОД**

Г.Г. Матишов, Н.И. Булышева, Г.Ю. Глущенко, К. В. Кренёва,  
В.Ю. Шматко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр Южный научный центр  
Российской академии наук»  
Ростов на Дону, Россия  
[bulysheva@ssc-ras.ru](mailto:bulysheva@ssc-ras.ru)*

***Аннотация.** Натурные испытания образцов в зоне смешения морских и речных вод, изготовленных из стали с нанесенными на поверхность лакокрасочных покрытий различного состава, показали, что покрытия обладают выраженными защитными свойствами против макрообрастания в водной среде, по крайней мере, в течение трех месяцев, но совершенно не препятствуют заселению на их поверхности фитоперифитона.*

***Ключевые слова:** факторы среды, натурные испытания, эстуарные зоны, сообщества обрастания, лакокрасочное покрытие.*

**SOME FEATURES OF THE FORMATION OF A FOULING  
COMMUNITY ON EXPERIMENTAL PLATES WITH PAINT AND  
VARNISH COATINGS IN THE MIXING ZONE OF SEA AND RIVER  
WATERS**

G.G. Matishov, N.I. Bulysheva, G.Y. Glushchenko, K.V. Kreneva,  
V. Y. Shmatko

*Federal State Budget Institution of Science «Federal Research Centre the  
Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences»  
Rostov on Don , Russia  
[bulysheva@ssc-ras.ru](mailto:bulysheva@ssc-ras.ru)*

**Abstract.** *Field tests of samples made of steel with paint and varnish coatings of various compositions applied to the surface in the mixing zone of sea and river waters showed that the coatings have pronounced protective properties against macrofouling in the aquatic environment for at least three months, but do not prevent the colonization of phytoperiphyton on their surface.*

**Keywords:** *environmental factors, field tests, estuarine zones, fouling communities, paint and varnish coatings.*

Одной из актуальных задач материаловедения по-прежнему является изучение влияния климатических условий на свойства и устойчивость материалов, используемых для организации пространства прибрежной территории (гидротехнические сооружения, портовая инфраструктура, береговые средства навигационного оборудования и др.). Несмотря на то, что основные факторы хорошо изучены, описаны закономерности их воздействия, но для каждого конкретного бассейна набор ведущих факторов и их значимость (вес фактора) существенно отличаются, соответственно, будет различной и степень устойчивости материалов и конструкций. В настоящее время как отечественные, так и зарубежные исследователи подчеркивают, что повреждения материалов под действием природных факторов представляют собой комплексную проблему. Несмотря на широкий спектр предложенных теорий, описывающих причины и механизмы коррозионных разрушений, многие аспекты этих процессов до сих пор не до конца изучены и являются объектами активных споров. С учётом разработки Стратегии развития Приазовского макрорегиона (№Пр-650 от 01.04.2023), где один из этапов – реконструкция имеющихся и строительство новых портовых сооружений в Азовском бассейне, актуальной задачей является исследование стойкости материалов, эксплуатирующихся в прибрежных зонах. При этом

необходимо учитывать, что обросшие гидробионтами объекты обладают меньшим эксплуатационным ресурсом, что выступает стимулом поиска новых путей борьбы с обрастанием. Традиционно – это покрытие материалов различными типами антикоррозийной изоляции, которая преимущественно представлена различными видами лакокрасочных покрытий (ЛКП).

Цель исследования – выявление особенностей формирования сообществ обрастания на погруженных экспериментальных пластинах с различными типами ЛКП в условиях Азово-Донского взморья – важнейшего транспортного района Азовского моря, включающего крупные порты и водные пути, и являющегося ключевым перевалочным пунктом на Юге России.

### **Материалы и методы**

Наиболее доступным и распространенным методом изучения процессов формирования обрастания и коррозии являются натурные стендовые испытания с применением образцов. При изготовлении гидротехнических сооружений наиболее часто используют стали различных марок, что учитывалось при выборе материалов для изготовления образцов. В рамках настоящего исследования были использованы пластины из стали 08 кп, размером 50x100x0,7 мм, которые далее были покрыты различными типами ЛКП. Образцы подготовлены специалистами лаборатории «Климатические, микробиологические исследования и пожароопасность материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Для проведения испытаний использовали 5 типов ЛКП: 1) грунт ГФ-21, эмаль эпоксидная белая (№1); 2) грунт ГФ-21, эмаль алкидная ПФ-115 голубая (№2); 3) грунт ГФ-21, эмаль акрил-полиуретановая белая (№3); 4) грунт ГФ-21, эмаль алкидная 3 в 1 по

ржавчине коричневая (№4); 5) грунт ГФ-21, грунт глифталевый серый (№5).

Стенды с образцами были размещены 25 сентября 2024 г. у причала на Береговой научно-экспедиционной базе «Кагальник» ЮНЦ РАН (Азовский район, протока Свиное гирло) на глубине 2 м (рис. 1) при полном погружении (от водной поверхности расстояние составляло 0,5-1,0 м). Схема эксперимента предполагала изъятие образцов через 3, 6, 12 месяцев с момента начала эксперимента. Первый съем образцов был произведен 25 декабря 2024 г.

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

Параметры воздушной и водной среды фиксировали в автоматическом режиме с дискретностью 10 минут на автоматическом гидрометеопосту ЮНЦ РАН. Соленость измеряли кондуктометрическим способом и рассчитывали с помощью уравнения состояния морской воды УС-80 [1]. Проводились работы по измерению скоростей течений.



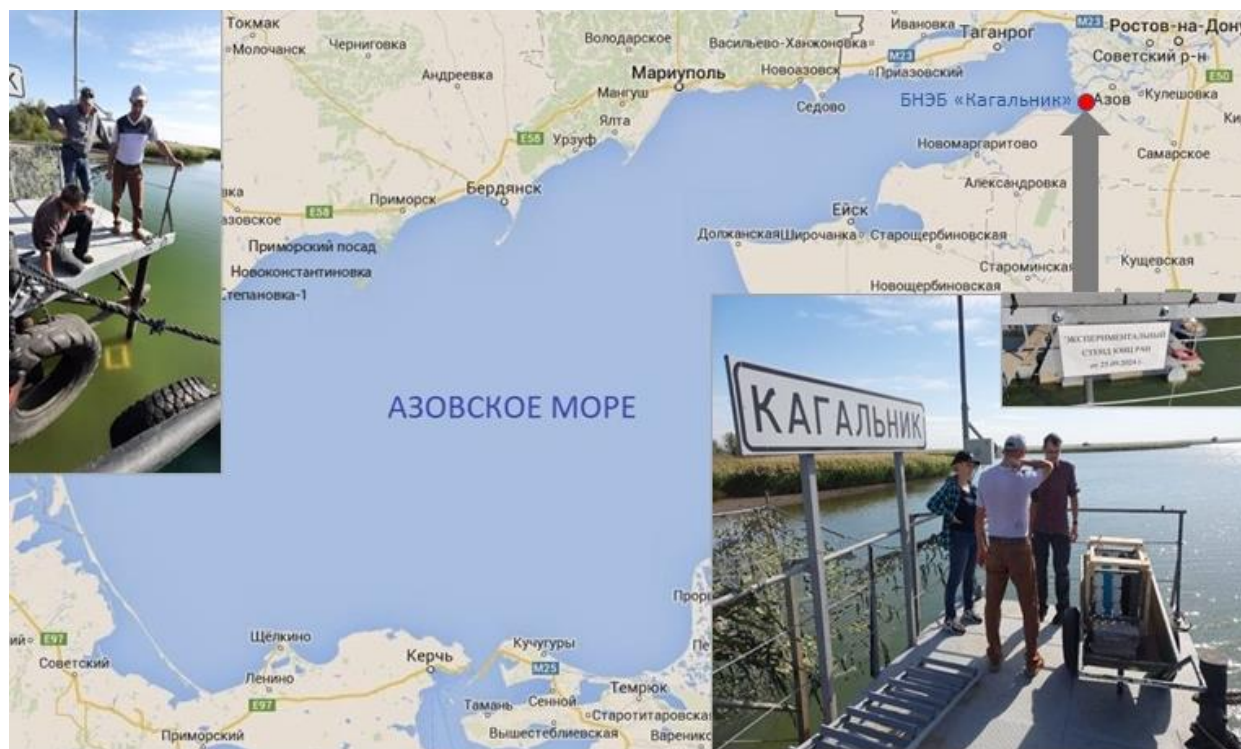


Рисунок 1 – Установка подводных стенов на БНЭБ «Кагальник»

Отбор и обработка организмов-обрастателей осуществлялись по общепринятым гидробиологическим методикам [2]. Далее экспериментальные пластины были направлены в ГЦКИ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт» для проведения комплексных исследований по оценке стойкости материалов к факторам среды и степени уноса ЛКП.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей формирования сообществ обрастания на экспериментальных пластинах с ЛКП, экспонировавшиеся при полном погружении в течение 3 месяцев. Для сравнения результатов были использованы фондовые данные ЮНЦ РАН, полученные в экспериментах 2018–2021 гг.

### Результаты и обсуждения

Для Азовского моря наиболее подробно организмы-обрастатели описаны в работах Е.М. Парталы [3–5]. Тем не менее опубликованные данные о закономерностях формирования и структуре сообществ обрастания в эстуарных зонах Азовского моря – это результаты стендовых



испытаний, проводимых ЮНЦ РАН совместно с ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова – НИЦ «Курчатовский институт» в 2018–2021 гг. [6, 7 и др.]. В ходе экспериментов было выявлено, что в естественных климатических условиях в дельте Дона и в устьевой области Азовского моря, даже в холодное время года (зимний–ранневесенний период) происходила колонизация образцов микрофито- и микрозооперифитомом, а также макрообрастателями [6, 7 и др.]. Установлено, что акватория проведения эксперимента, как и всё Азово-Донское взморье, характеризуется малой инертностью и быстрой реакцией на климатические колебания и антропогенные воздействия, что приводит к большой изменчивости её гидролого-гидрохимических характеристик [8]. На химический состав вод Азово-Донского взморья значительное влияние оказывает чередование сгонов и нагонов. При этом во время нагонов в дельту Дона перемещается зона смешения морских и речных вод. Вода приобретает черты смешанного ионного состава, повышается общая минерализация, жесткость и содержание хлоридов. При сгонах водотоки дельты заполняются минерализованными грунтовыми водами, которые имеют сульфатно-натриевый состав [8]. Соответственно, абиотические факторы могут воздействовать на экспонирующиеся образцы как непосредственно, так и опосредованно, через влияние на состав и структуру сообществ обрастания.

После трех месяцев экспонирования в воде на экспериментальных пластинах при визуальном осмотре были отмечены микрообрастания. Макрообрастания выявлены не были (рис. 2).

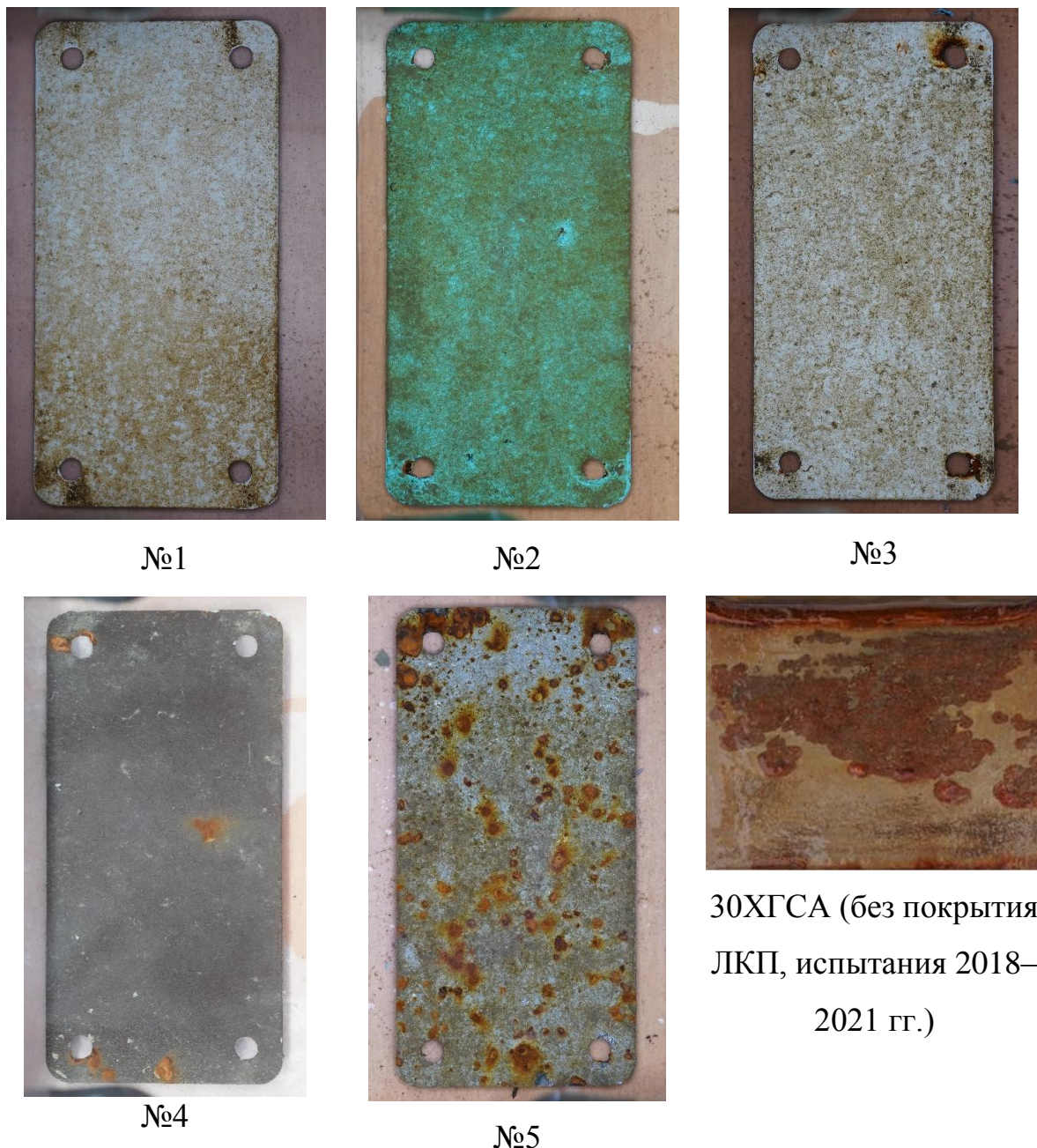


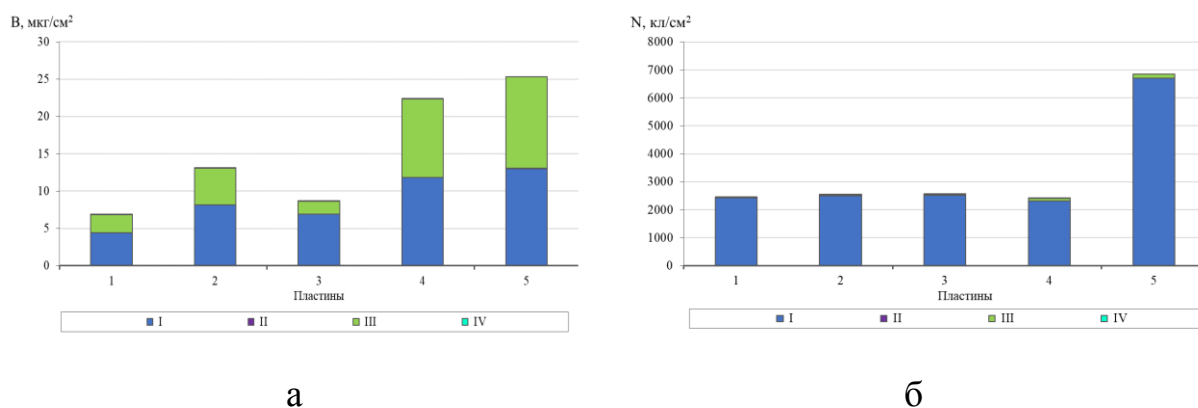
Рисунок 2 – Внешний вид образцов, находящихся в воде в течение 3-х месяцев на БНЭБ «Кагальник»  
(описание покрытий приведены в разделе «Материалы и методы»)

Исследования фитоперифитона показали, что в таксономическом составе водорослей наиболее часто встречаемыми были представители перифитонной и бентосной флоры отдела Bacillariophyta (более 10 родов). Число видов диатомовых водорослей на разных пластинах изменялось от 29 до 34. Меньшее количество видов и частота встречаемости отмечены у

водорослей из отделов Chlorophyta (до 6 видов), Cyanobacteria (до 3 видов) и Euglenophyta (1 таксон). На момент исследования всего отмечено 53 таксона эукариотических микроводорослей и цианобактерий рангом ниже рода из 4 отделов (Bacillariophyta, Euglenophyta, Chlorophyta и Cyanobacteria).

Доминирование диатомовых водорослей по количественным показателям отмечали на всех пластинах. Их доля в суммарной биомассе составила 51–80%, в общей численности – 96–99%. Остальной вклад в показатели вносили зеленые водоросли – 20–49% и 1–4% соответственно, в основном за счет развития нитчатой водоросли *Cladophora* Kützinger, 1843. Следует отметить, что пластины №1 и №3 визуальнo были наименее обросшими. Анализ соскоба и результаты пересчета биомассы водорослей, проиллюстрированные на рисунке 3а, подтвердили, что на них фитообрастатели образовывали биомассу в меньшей степени. Наибольшие значения биомассы перифитона были отмечены на образцах №4 и №5. В целом биомасса варьировала от 5,4 до 25,3 мкг/см<sup>2</sup>. Значения суммарной численности водорослей на четырех пластинах изменялись в диапазоне от 1775 до 6847 кл/см<sup>2</sup>, но, как видно из рисунка 3б, значительно большими значениями отличалась пластина №5. Средняя численность перифитонных водорослей на исследованных пластинах составила  $3368 \pm 2633$  кл/см<sup>2</sup>, биомасса –  $15,3 \pm 8,1$  мкг/см<sup>2</sup>.

Полученные значения количественных показателей фитоперифитона выше по сравнению с выявленными ранее в экспериментах на углеродистых сталях без ЛКП в дельте реки Дон и в устьевой зоне Азовского моря ( $959 \pm 909$  кл/см<sup>2</sup> и  $2,2 \pm 2,0$  мкг/см<sup>2</sup>) [8, 9], где в начале колонизации в структуре сообществ также преобладала диатомовая флора.



Пояснения: I–IV – отделы водорослей: I – Bacillariophyta, II – Euglenophyta, III – Chlorophyta IV – Cyanobacteria

Рисунок 3 – Значения средней суммарной биомассы ( $\text{мкг}/\text{см}^2$ ) (а) и численности (б) фитоперифитона ( $\text{кл}/\text{см}^2$ ) на пластинах, экспонировавшихся в водной среде в течение трех месяцев

Среди микрозооперифитона на экспериментальных пластинах по истечении трех месяцев экспонирования в воде обнаружено 37 форм инфузорий, относящихся к 29 родам и 6 классам. По количеству обнаруженных видов, классы распределены неравномерно. Наиболее разнообразно был представлен класс Oligohymenoforea – 17 видов. Также, как видно из рисунка 4 значительную долю в структуре сообщества в декабре занимали представители класса Phyllopharyngea – хищные суктории (6 видов).

Комплекс массовых видов на пластинах с различным покрытием был сходен. Он был представлен такими видами, как *Carchesium polypinum* Linnaeus, 1758, *Zoothamnium* sp., *Aspidisca costata* (Dujardin, 1841) Stein, 1859, *Acineta tuberosa* Ehrenberg, 1834, *Cothurnia annulata* Stokes, 1885, *Pelagovorticella natans* (Faure-Fremiet, 1924) и несколькими видами вортицелл, относящихся к группе Convalaria.

Обнаруженные виды инфузорий представлены как «истинно перифитонными» формами (53%), прикрепляющимися к субстрату, так и планкто-бентосными (47%).



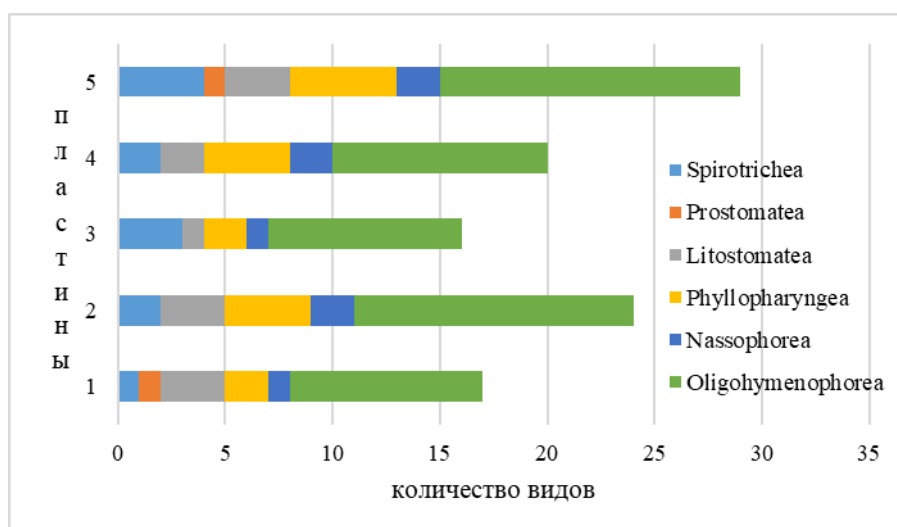


Рисунок 4 – Количество видов в классах перифитонных инфузорий на образцах, экспонированных в водной среде в течение трех месяцев

В уровне развития количественных характеристик наблюдались серьёзные различия. Численность и биомасса инфузорий на пластинах 4 и 5 были на порядок выше, чем на пластинках 1–3. В целом, численность инфузорий на пластинах обрастаний колебалась от 6,85 до 92,7 кл/см<sup>2</sup>, в среднем составив  $42 \pm 16$  кл/см<sup>2</sup>. Биомасса колебалась от 0,29 до 2,94 мкг/см<sup>2</sup>, в среднем составив  $1,53 \pm 0,531$  мкг/см<sup>2</sup>.

Обращаясь к фондовым данным ЮНЦ РАН, следует отметить, что количественные показатели микрозооперифитона в настоящих исследованиях несколько ниже, чем в предыдущих. По итогам экспозиции в течение трех месяцев в 2019 г. численность инфузорий колебалась от 70,7 до 707 кл/см<sup>2</sup>, в среднем составив 335,8 кл/см<sup>2</sup>, а биомасса – от 0,3 до 19,7 мкг/см<sup>2</sup>, в среднем составив 10,5 мкг/см<sup>2</sup>. Можно сделать вывод, что ЛКП выполняет функцию защиты от интенсивного формирования микрозооперифитона на стальных образцах, как минимум, в течение трех месяцев с момента постановки эксперимента.

Кроме инфузорий, в составе микрозооперифитона на пластинках 3-месячной экспозиции было обнаружено 2 вида коловраток: *Colurella adriatica* Ehrenberg, 1831 и *Synchaeta* sp. Оба вида встречались на всех

типах пластинок. Численность коловраток была невысока и колебалась от 1–5 шт/см<sup>2</sup>.

В отличие от микрообрастания представители макрозообентоса, формирующие сообщества макрообрастания, на экспериментальных пластинах были отмечены в единичных экземплярах. На образцах №1 (1 экз.) и №2 (2 экз.) отмечены только особи корофиид *Corophium volutator* (Pallas, 1766). На этих пластинах отмечено начало формирования специфического субстрата – корофиидного ила. Формирование корофиидного ила будет способствовать дальнейшему заселению образцов организмами макрозообентоса. Эти результаты отличаются от полученных результатов в 2019 г. при экспонировании экспериментальных пластин в течение трех месяцев. В ходе предыдущих исследований макробеспозвоночные начали заселение экспериментальных пластин с образцов стали марки 30 ХГСА, где были обнаружены единичные особи двустворчатого моллюска, фильтратора-сестонофага *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), формирующего богатые по биомассе друзовые сообщества в дельте Дона и кутовой части Таганрогского залива, а также нематоды отряда Enoplida и амфиподы *Pontogammarus (Obesogammarus) crassus* (G.O. Sars, 1894) [7]. При этом в ходе настоящего исследования на образцах обнаружены в большом количестве организмы, относящиеся к мейобентосу, представленные преимущественно нематодами (все типы образцов), на образцах №1 и 5 были отмечены тихоходки. Всего было выявлено 9 видов нематод, относящихся к 8 родами из 8 семейств и 3 отрядов. Из них 2 вида относятся к хищным нематодам, 7 видов – к бактериотрофам. В обрастаниях всех пластинок присутствует эти трофические группы.

Подводя итог, можно сделать вывод, что по истечению 3-х месяцев экспонирования на образцах с ЛКП выявлено, преимущественное развитие

микроперифитонного сообщества, сформированного одиночными и колониальными эукариотическими, прокариотическими водорослями и протистами.

Сообщество макрообрастания по истечению 3-х месяцев экспонирования находилось на начальной стадии и было представлено только видами, относящимися к мейобентосу несмотря на то, что начало эксперимента в 2024 г. приходилось на теплый период, когда оседание на субстрат личинок максимально. Эти данные отличаются от результатов исследований 2018–2021 гг., когда на стальных образцах без покрытия ЛКП были отмечены организмы макрозообентоса. Мейобентос в текущих исследованиях представлен преимущественно нематодами. Следует отметить, что для зоны смешения морских и речных вод Азовского моря таксономический состав нематод, обитающих в сообществах обрастания, описан впервые.

Подводя итог, можно говорить о том, что покрытие ЛКП на протяжении первых 3-х месяцев выполняет защитную функцию от развития на экспериментальных пластинах микрозооперифитона и макрообрастателей, при этом не препятствуя формированию альгоценоза на их поверхности.

Публикация подготовлена в рамках Соглашения с Минобрнауки России № 075-15-2024-528 от 24.04.2024 г. на реализацию КНП по приоритетным направлениям научно-технологического развития.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 296 с.
2. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 239 с.

3. Парталы Е.М. Обрастание в Азовском море. – Мариуполь: «Рената» 2007. – 378 с.
4. Парталы Е.М. Обрастание как индикатор изменений в экосистеме Азовского моря // Научные труды SWORLD. – 2013. – Т. 49. – С.33 – 34.
5. Парталы Е.М. Новые и редкие виды в экосистеме Азовского моря за 55 (1960-2015) лет // Научные труды SWORLD. – 2015. – Вып. № 2(39). – Т.18. – С.13 – 19.
6. Bulysheva N.I., Glushchenko G.Y., Kleschenkov A.V., Varchenko E.A. Formation of fouling communities on experimental plates after 6 months of exposition in the mouth area of the Don River // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management. – 2020. – Vol. 20. – I. 3.1. – P. 131–138. – DOI: 10.5593/sgem2020/3.1/s12.017.
7. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Клещенков А.В., Глущенко Г.Ю., Варченко Е.А., Гончаров А.А., Гладких А.В. Эстуарии Азовского моря – уникальные полигоны для исследования биокоррозии. Опыт постановки эксперимента // Наука Юга России. – 2020. – Т. 16, № 2. – С. 63-75. – DOI 10.7868/S25000640200207.
8. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Клещенков А.В., Григоренко К.С., Глущенко Г.Ю. Факторы среды и их влияние на материалы в зоне смешения речных и морских вод // Климат-2023: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Сборник докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции (Москва, 29 сентября 2023 г.). – Москва НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. – С. 72-81.
9. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Клещенков А.В., Глущенко Г.Ю., Кренёва К.В., Григоренко К.С., Назаренко А.В., Варченко Е.А.,



Гончаров А.А., Гладких А.В. Влияние абиотических и биотических факторов на образцы алюминиевого сплава Д16 в зоне смешения морских и речных вод // Наука юга России. – 2021. – Т. 17. – № 3. – С. 80–93. – DOI: 10.7868/S25000640210310.

УДК 678.019.391

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ НА ЛИТЬЕВОЙ ПОЛИУРЕТАН

В.В. Мельников<sup>1</sup> Т.А. Ненашева<sup>2</sup>, А.А. Далинкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения

Хотьково, Россия

[baited@mail.ru](mailto:baited@mail.ru), [dalinckevich@yandex.ru](mailto:dalinckevich@yandex.ru),

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Москва, Россия

[tnenasheva@inbox.ru](mailto:tnenasheva@inbox.ru)

**Аннотация.** Изучена кинетика диффузии морской воды в полиуретане СКУ-ПФЛ-100 при выдержке в морской воде (в температурном интервале 20–80 °С) и установлена корреляционная связь изменения механических свойств изученного материала с количеством сорбированной воды.

**Ключевые слова:** полиуретан СКУ-ПФЛ-100, старение в морской воде, диффузия и сорбция воды в полиуретане, старение и прочность полиуретанов.

## STUDYING THE EFFECTS OF SEAWATER ON INJECTION MOLDED POLYURETHANE

V.V. Melnikov<sup>1</sup>, T.A. Nenasheva<sup>2</sup>, A.A. Dalinkevich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AO Central Scientific Research Institute of Special Engineering

Khotkovo, Russia

[baited@mail.ru](mailto:baited@mail.ru), [dalinckevich@yandex.ru](mailto:dalinckevich@yandex.ru),

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Institution of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences  
Moscow, Russia

[tnenasheva@inbox.ru](mailto:tnenasheva@inbox.ru)

**Abstract.** *The kinetics of seawater diffusion in the polyurethane SKU-PFL-100 during exposure to seawater (in the temperature range of 20–80 °C) have been studied, and a correlation relationship in the mechanical properties of the studied material and the amount of absorbed water has been established.*

**Keywords:** *polyurethane SKU-PFL-100, ageing in seawater, diffusion and sorption of water in polyurethane, aging and strength of polyurethanes.*

## **Введение**

Способность различных полиуретанов (ПУ) к взаимодействию с водой была отмечена еще в ранних, ныне ставших классическими, работах [1,2]. Молекулы воды, проникшие в ПУ-материал в результате диффузии, образуют ассоциаты с полярными группами и это приводит к частичной пластификации полимера [1-4] вследствие ослабления межцепного взаимодействия. Поэтому, кинетические закономерности сорбции воды и различных водных сред в той или иной мере будут управлять изменением практически важных механических свойств полимерного материала.

В ходе работы необходимо было выяснить порог снижения физико-механических характеристик полиуретана SKU-ПФЛ-100 после влияния морской воды при -2 и +4°C. Так как в этом интервале температур скорость диффузии мала и эксперимент затянется на месяцы, для прогнозных оценок была построена температурная зависимость диффузионных параметров и относительной прочности при растяжении для температур 20, 45, 60 и 80°C.

## **Экспериментально-методическая часть**

В работе были использованы образцы полиуретана в виде прямоугольных пластинок с размерами 35×25×2 мм. Образцы вырубали из предварительно отлитой пластины-заготовки с размерами 145×195×2 мм. Для отливки пластины-заготовки была использована система из

форполимера (СКУ-ПФЛ) и удлинителя цепи (Диамет  $X$ ), взятых в соотношении 5:1. Длительность выдержки реакционной массы в форме при температуре 100-120°C составляла  $\approx 1$  час. Перед помещением образцов в раствор морской соли (37‰) их сушили при температуре 80 °C в течении 2,5 часов для удаления имеющейся в них воды и летучих продуктов. Выдержку в растворе морской соли («морской воде») проводили при температуре 20, 45, 60 и 80°C. После извлечения из сосудов с водой образцы однократно ополаскивали в дистиллированной воде, сушили фильтровальной бумагой и взвешивали с точностью до  $10^{-4}$  г. По результатам периодического взвешивания рассчитывали содержание сорбированной морской воды  $c(t)$ :

$$c(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где:  $m_0$  - масса исходного образца;  $m(t)$ - масса образца после выдержки в водном растворе в течении времени  $t$ .

Механические испытания полиуретана СКУ-ПФЛ-100 в исходном и водонасыщенном состоянии проводили на образцах в виде двухсторонних лопаток с длиной рабочей части 40 мм и сечением 2×6 мм. Влияние морской воды (раствора морской соли), поглощенной полимером, на его механические свойства было изучено на двух группах образцов. К первой группе были отнесены влагонасыщенные образцы, взятые на механические испытания сразу по достижении равновесной концентрации сорбированной среды  $c_{\text{равн}}$ , т.е. при относительно малых временах выдержки (1-2 суток, т.н. этап 1). Во вторую группу входили образцы, которые после достижения  $c_{\text{равн}}$  (завершения этапа 1) продолжили длительно (15-35 суток) выдерживать в воде перед механическими испытаниями. Механические испытания на растяжение образцов-лопаток (10 шт. для каждой точки на экспериментальных кривых) проводили на

испытательной машине типа УТС 110М-50-1-У при скорости подвижного захвата 100 мм/мин. Диаграммы растяжения образцов СКУ-ПФЛ-100 приведены к среднему значению с доверительной вероятностью 0,95.

### Обсуждение результатов эксперимента

Экспериментальные результаты по водопоглощению в образцах СКУ-ПФЛ-100, выдержанных в соляном растворе при различных температурах представлены на рисунке 1 *а-г*.

Из рисунка 1*а* видно, что только при 20°C кинетическая кривая сорбции имеет нормальный «фиковский» вид, а на сорбционных кривых, полученных при 45, 60 и 80°C, имеются максимумы различной степени выраженности. Это указывает на то, что с некоторого момента времени диффузия воды в полимер приобретает аномальный характер [5-8], т.е. существенно отклоняется от закона Фика.

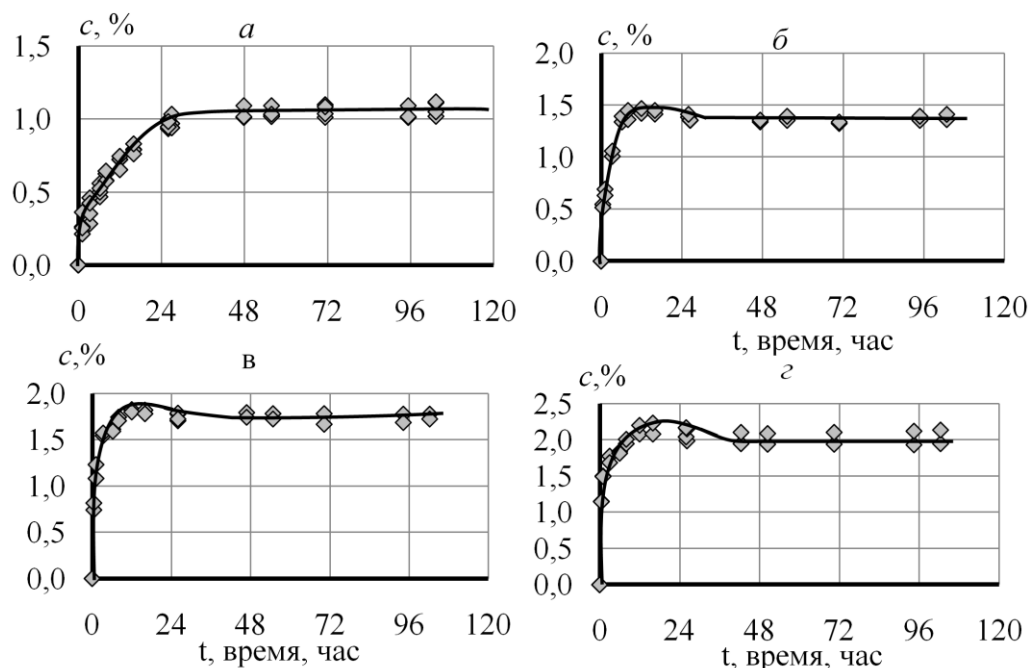


Рисунок 1 – Кинетические кривые сорбции морской воды образцами СКУ-ПФЛ-100 при температуре 20°C(*а*), 45°C(*б*), 60°C(*в*) и 80°C(*г*).

Появление максимума на сорбционных кривых связывается со структурно-релаксационными перестройками, протекающими в полимере на молекулярном и надмолекулярном уровне [6-9].

Известно [6,10], что в результате диффузионного проникновения воды в полимер часть молекул воды иммобилизуется на полярных группах полимерных цепей, и, вследствие экранирования, ослабляет межцепное (диполь-дипольное) взаимодействие между этими группами (т.н. жесткими сегментами).

Ослабление этого взаимодействия приводит к релаксации разнодлинных межузловых цепей в сетке полимера и соответственно, к релаксации свободного объема. Часть сорбированных молекул воды при этом высвобождается («отжимается») в окружающий объем и на сорбционной кривой фиксируется максимум, после прохождения которого полимер находится в квазиравновесном состоянии до тех пор пока не начнет проявляться («работать») более медленная стадия гидролиза.

Представляя начальные участки сорбционных кривых в т.н. диффузионных координатах  $c-t^{0,5}$ , из полученных зависимостей (рисунок 2а-г) были рассчитаны значения коэффициента диффузии воды в материал при каждой из температур по формуле (2):

$$c(t) = 2c_1 \frac{S}{V} \cdot \sqrt{\frac{D_1 t}{\pi}} = A\sqrt{t} \quad (2)$$

$$\text{где } A = 2c_1(S/V)\pi^{-0,5}D_1^{0,5},$$

- $c(t)$  – текущая концентрация влаги в материале, %;
- $S/V$  – отношение поверхности образца к его объему;
- $D_1$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{час}$ ;
- $t$  – время, час.

Когда  $c_1=c_{\max}$ , то рассчитанный по формуле (2) коэффициент диффузии  $D_1=D_{\max}$ , где  $c_{\max}$  – концентрация воды в максимуме (пике) сорбционной кривой.

Когда  $c_1=c_{\text{равн}}$ , то рассчитанный по формуле (2) коэффициент диффузии  $D_1=D_{\text{равн}}$ , где  $c_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация воды (плато на сорбционной кривой).

Значения диффузионно-сорбционных параметров влагопереноса для образцов СКУ-ПФЛ-100 представлены в таблице 1. С ростом температуры увеличиваются коэффициент диффузии и равновесная концентрация воды в материале.

Таблица 1

Значения коэффициентов диффузии, максимальной и равновесной концентрации морской воды в материале СКУ-ПФЛ-100 при различных температурах

Температура, °C	$D_{\max} 10^3$ , см <sup>2</sup> /час	$D_{\text{равн}} 10^3$ , см <sup>2</sup> /час	$c_{\max}$ , %	$c_{\text{равн}}$ , %
20	-	0,27	–	1,314
45	0,98	1,06	1,445	1,387
60	1,90	2,04	1,813	1,751
80	2,63	2,93	2,156	2,042

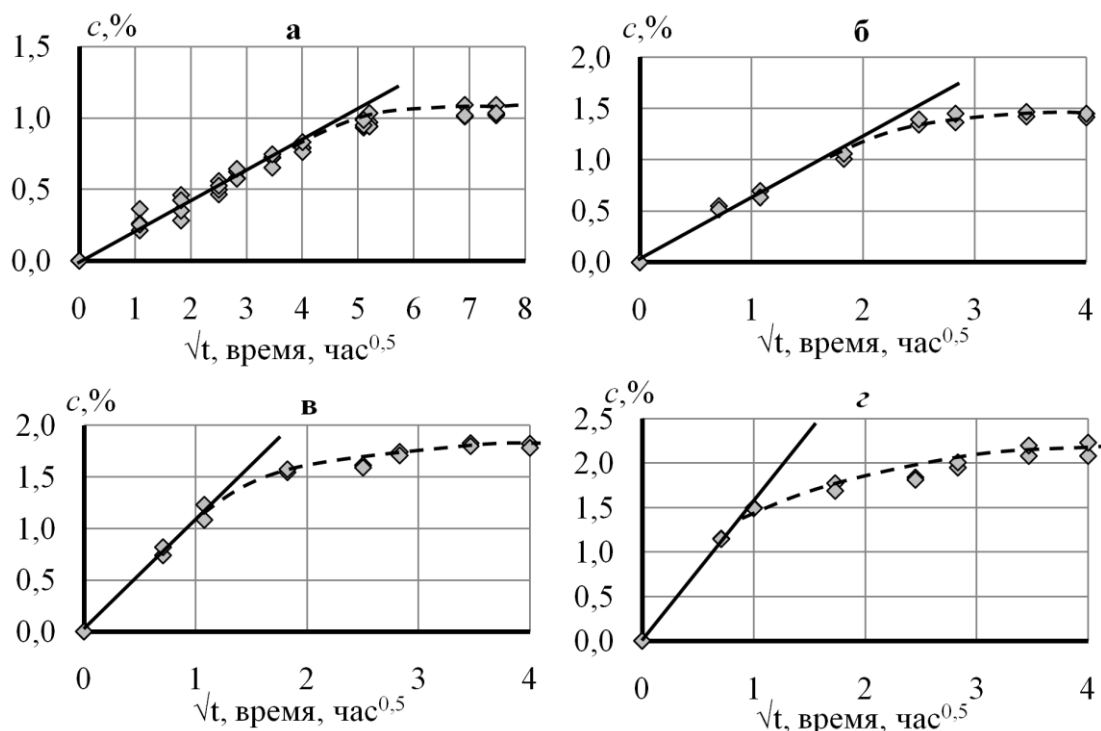


Рисунок 2 – Анаморфозы кинетических кривых сорбции морской воды образцами СКУ-ПФЛ-100 при различной температуре (рисунок 1а-г), представленные координатах уравнения (2):  $T = 20^{\circ}\text{C}$ (а) ,  $45^{\circ}\text{C}$ (б) ,  $60^{\circ}\text{C}$ (в) и  $80^{\circ}\text{C}$ (г)

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

$$\ln D = \text{const} - \frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{час}$ ,  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации,  $\text{кДж/моль}$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;

Из полученных экспериментальных данных можно сделать оценку энергии активации для коэффициента диффузии (рисунок 3), которая составляет  $E_{\text{акт}} \approx 36 \text{ кДж/моль}$  ( $E_{\text{акт}} \approx \text{tg} \alpha \cdot R$ ). Полученное значение характерно для диффузии воды в полимеры в высокоэластическом состоянии. Ранее, в работе [3] для энергии активации диффузии воды в эпоксипуретановый композит было получено значение  $\approx 30 \text{ кДж/моль}$ .



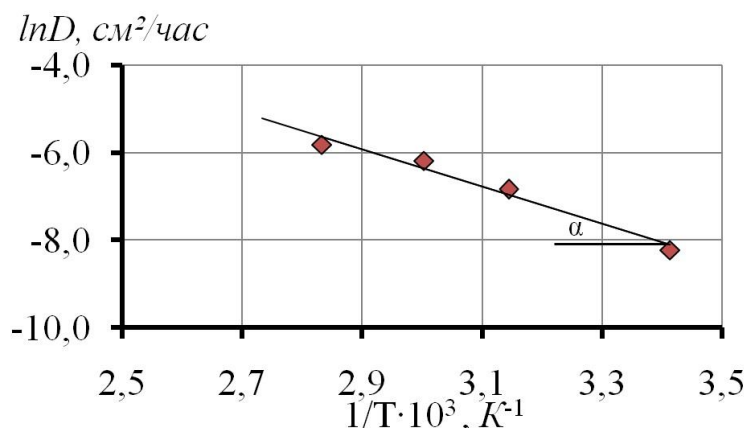


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента диффузии морской воды в образцы СКУ-ПФЛ-100 от температуры, представленная в координатах уравнения Аррениуса

Для описания температурной зависимости растворимости (равновесной концентрации сравн) воды в полимере принято использовать зависимость аррениусовского типа, аналогичную (3) [6]:

$$c_{\text{равн}} = c_0 \exp\left(-\frac{q_s}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

или:

$$\ln c_{\text{равн}} = \text{const} - \frac{q_s}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

где  $\text{const} = \ln c_0$ ,  $q_s$  – теплота растворения.

Из рисунка 4 видно, что для равновесной концентрации (растворимости) морской воды в СКУ-ПФЛ-100 отклонения от ожидаемой аррениусовской зависимости более существенны, чем в случае зависимости на рисунке 3. Из полученных данных по формуле (5) можно сделать только весьма приближенную оценку теплоты растворения значение которой составляет  $q_s \approx 6,5 \text{ кДж/моль}$  ( $q_s \approx \text{tg} \beta \cdot R$ ), что характерно для умеренно полярных полимеров в высокоэластическом состоянии [5,6,9].

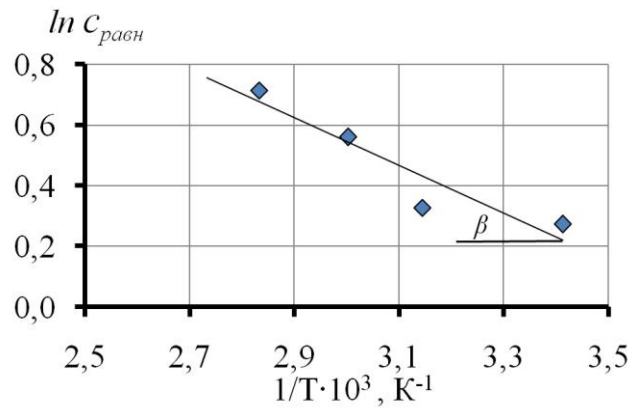


Рисунок 4 – Зависимость равновесной сорбции морской воды от температуры, представленная в координатах уравнения Аррениуса

Полученные данные позволяют оценить значения параметров коэффициента диффузии и равновесной концентрации материала СКУ-ПФЛ-100 при температуре морской воды от  $+4$  до  $-2^\circ\text{C}$  (т.е. в низкотемпературной части интервала эксплуатации). Экстраполяция аррениусовских зависимостей  $D$  и  $c_{равн}$  к соответствующим значениям обратной температуры дала следующие значения параметров:  $D = 1,3 \cdot 10^{-4}$  и  $0,83 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{час}$  и  $c_{равн} = 1,07$  и  $0,98 \%$  при  $+4$  и  $-2^\circ\text{C}$  соответственно.

Используя найденные значения  $D$  и  $c_{равн}$  можно оценить время насыщения морской водой полиуретанового слоя в конструкции в этом интервале температур. Для этого воспользуемся следующим известным выражением [5,6]:

$$\ln\left(1 - \frac{c}{c_{равн}}\right) = const - \frac{\pi D t}{4L^2} \quad (6)$$

где:  $c/c_{равн}$  – отношение заданной (или текущей) концентрации к равновесному значению,  $L$  – толщина слоя,  $const = \ln(8/\pi^2)$ .

Преобразуя (6) получим:

$$t = \frac{\left[const - \ln\left(1 - \frac{c}{c_{равн}}\right)\right] 4L^2}{\pi \cdot D} \quad (7)$$

Так как в выражении (7)  $c_{равн}$  является асимптотой, то для инженерных оценок обычно принимают отношение  $(c/c_{равн})=0,9 - 0,95$ .

Принимая в (7)  $(c/c_{равн})=0,95$  можно вычислить время насыщения морской водой полиуретановых слоев различной толщины при температуре  $+4$  и  $-2^{\circ}\text{C}$ . Так, для слоя полиуретана СКУ-ПФЛ-100 толщиной 4 мм при  $+4^{\circ}\text{C}$  это время составило 185 суток, а при  $-2^{\circ}\text{C}$  262 суток. Отсюда следует, что большую часть срока эксплуатации полиуретановое покрытие будет находиться во влагонасыщенном состоянии.

На рисунках 5-8 показаны диаграммы растяжения образцов СКУ-ПФЛ-100 в исходном состоянии и после различной длительности воздействия морской воды (старения) при различных температурах.

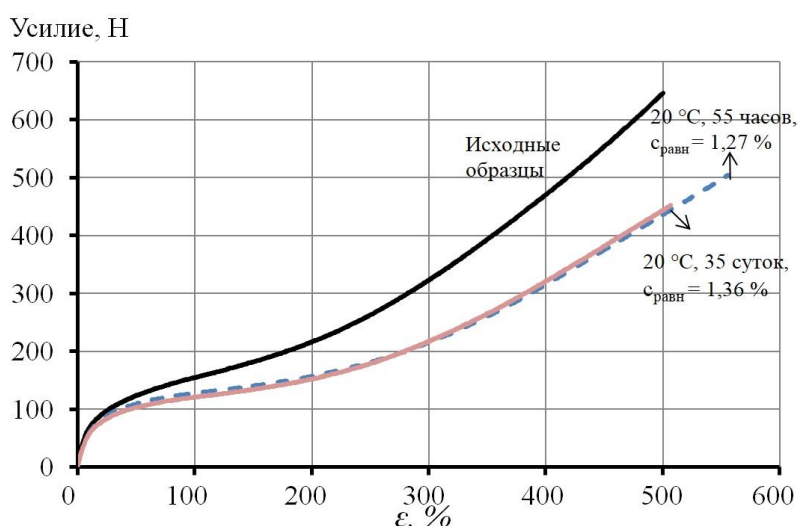


Рисунок 5 – Диаграмма растяжения образцов СКУ-ПФЛ-100 после различной выдержке в солевом растворе при  $T=20^{\circ}\text{C}$

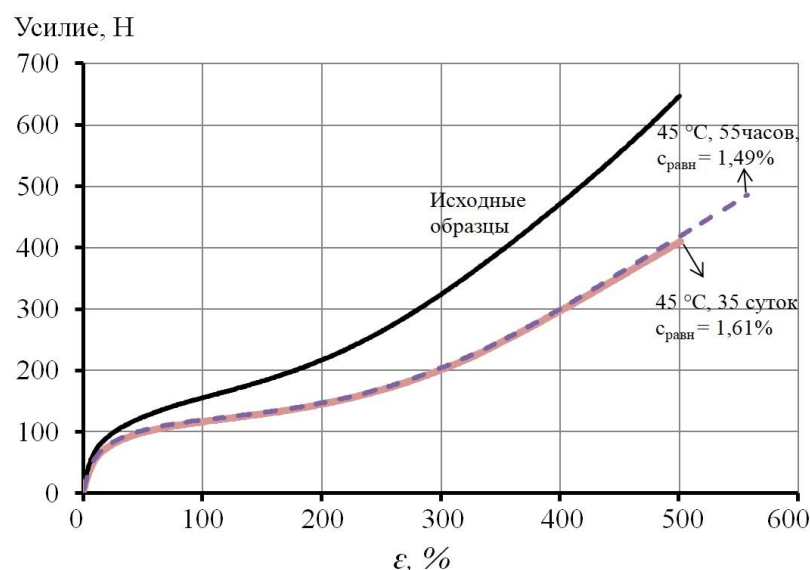


Рисунок 6 – Диаграмма растяжения образцов SKU-ПФЛ-100 после различной выдержке в солевом растворе при  $T = 45^{\circ}\text{C}$

В температурном интервале влажностного старения ( $20\text{--}45^{\circ}\text{C}$ ) диаграммы растяжения образцов обеих групп (при малой и большой выдержке в морской воде) практически совпадают (рисунок 5 и 6). Это обстоятельство, а также незначительные различия в количестве сорбированной воды четко указывают на то, что в данном случае старение полимера происходит на физической (физикохимической) стадии и гидролиз полимерных цепей в условиях эксперимента практически не проявляется.

Наблюдаемое на рисунках 5 и 6 снижение хода диаграмм растяжения, изменения разрушающей нагрузки и деформации при разрушении обусловлены пластификацией полимера вследствие гидратации полярных групп полимера в узлах сетки и межузловых цепей.

Иная картина наблюдается при влажностном старении образцов SKU-ПФЛ-100 при более повышенной температуре, 60 и  $80^{\circ}\text{C}$ . В этом случае ход диаграмм растяжения состаренных образцов из первой и второй групп существенно различается (рисунок 7 и 8). Диаграммы растяжения образцов второй группы (большие времена старения) идут ниже, чем первой (малые времена).

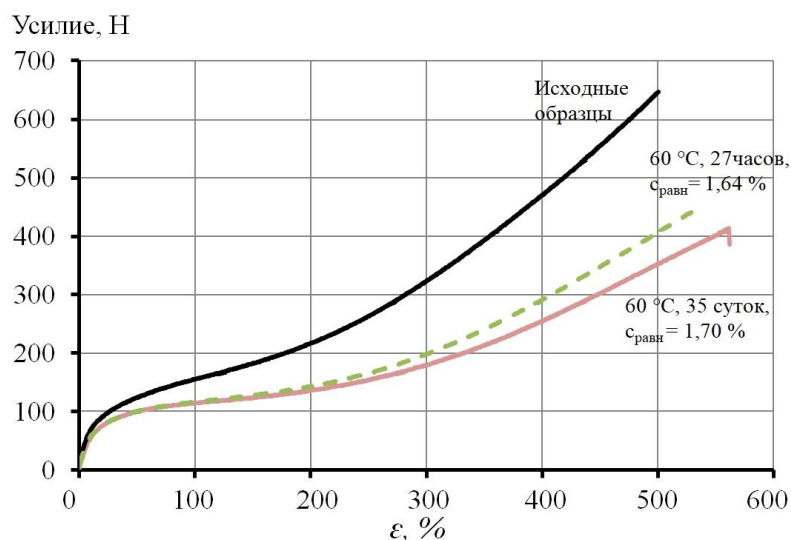


Рисунок 7 – Диаграмма растяжения образцов SKU-ПФЛ-100 после различной выдержке в солевом растворе при T= 60°C

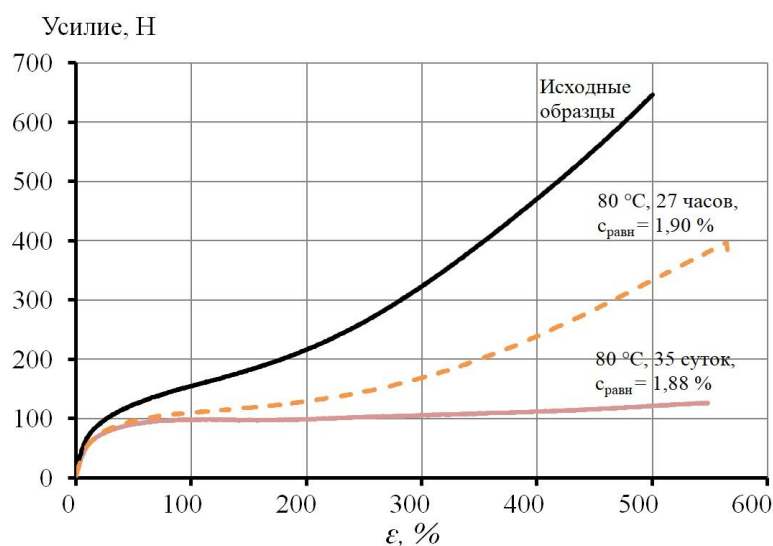


Рисунок 8 – Диаграмма растяжения образцов SKU-ПФЛ-100 после различной выдержке в солевом растворе при T= 80°C

Сорбция воды заметно снижает эффективную жесткость полимера, кривые растяжения состаренных образцов всегда находятся существенно ниже, чем исходных.

Причем, различия в концентрации сорбированной воды для образцов обеих групп в этом случае, также как и в рассмотренном выше незначительны.

Картина влажностного старения образцов СКУ-ПФЛ-100, наблюдаемая при температуре 60 и 80 °С может указывать на роль гидролиза узлов полимерной сетки, чем и обусловлено снижение разрывной нагрузки ( $\approx 40\%$ ) при  $T = 60^\circ\text{C}$ . Особенно сильно роль гидролиза проявилась у образцов второй группы, состаренных при  $80^\circ\text{C}$  (рисунок 8). У этих образцов коренным образом изменился вид диаграммы растяжения. Он перестал быть характерным для сшитого эластомера и стал подобным диаграмме растяжения линейного аморфного полимера с невысокой молекулярной массой. Снижение средней разрывной нагрузки при этом составило  $\approx 80\%$ .

Сравнительный анализ изменения прочности образцов СКУ-ПФЛ-100 с различным равновесным содержанием воды и водонасыщенных *на физическом этапе старения* показал (рисунок 9), что снижение прочности происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - A c_{\text{равн}} \quad (8)$$

где коэффициент  $A = 0,217$ ;  $\sigma$  – прочность при растяжении после выдержки в морской воде,  $\sigma_0$ , – прочность при растяжении в исходном состоянии.

Полученная зависимость позволяет делать простые прогнозные оценки относительной прочности при растяжении СКУ-ПФЛ-100 при различном содержании воды в полимере. Таким образом, по прогнозным оценкам равновесное содержание морской воды в СКУ-ПФЛ-100 при  $+4$  и  $-2^\circ\text{C}$  составляло соответственно 1,07 и 0,98% соответственно.

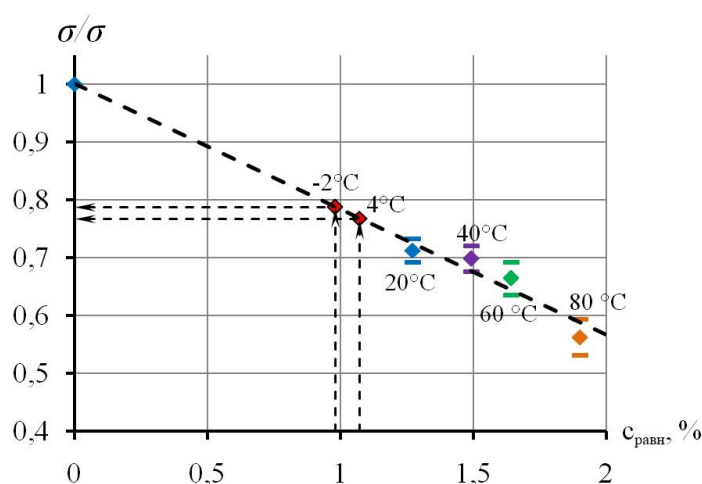


Рисунок 9 – Зависимость относительной прочности при растяжении SKU-ПФЛ-100 от концентрации сорбированной морской воды

Оценки относительной прочности  $\sigma/\sigma_0$ , сделанные по линейной зависимости (7), как это показано на рисунке 9, составили 0,76 и 0,78.

### Выводы

1. Показано, что диффузия морской воды в полиуретане SKU-ПФЛ-100 имеет аномальный характер. Установлены закономерности и определены параметры диффузии и сорбции морской воды в полиуретане SKU-ПФЛ-100 в температурном интервале 20–80  $^\circ\text{C}$ .
2. Определены физико-механические характеристики при растяжении образцов SKU-ПФЛ-100 после выдержки в морской воде, которые показывают, что сорбция воды заметно снижает эффективную жёсткость материала.
3. Снижение прочности полимера на физической стадии его старения при воздействии морской воды происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды. Полученная зависимость может быть использована для прогнозных оценок старения полимера в морской воде.
4. В интервале температур морской воды от  $-2$  до  $+4^\circ\text{C}$  в насыщенном состоянии прочность полимера снижается на  $\approx 24\%$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. Райт, А. Камминг. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия. 1973. С.194-230.
2. Апухтина Н.И. Набухание полиуретанов// Высокомолек. соедин. Т.9. №1. С.246.
3. Даштиев И.З. Литьевые полиуретаны. В кн.: Машиностроение. Энциклопедия. Т II-4. Неметаллические конструкционные материалы. С.408-420.
4. Далинкевич А.А., Кобилев А.С., Мельников В.В., Ненашева Т.А., Анискович В.А. // Влагоперенос и влажностное старение арамидного эпоксиуретанового органопластика // Вопросы оборонной техники. Сер.15. 2023. Вып.4. С.49-56.
5. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., Химия, 1979. С.114.
6. Бэр Э. Конструкционные свойства пластмасс (физико-химические основы применения). Пер. с англ. М., «Химия», 1967. С.207-235.
7. Далинкевич А.А., Фомин А.А. Ненашева Т.А. Мельников В.В., Калинина И.Г. Кинетика диффузии и сорбции в процессах старения полимерных материалов.// Коррозия, материалы, защита. 2021. №3. С.1-14
8. Гласкова Т.И., Гедэш Р.М., Мораэш Ж., Анискевич А.Н. Сравнительный анализ моделей влагоперноса применительно к эпоксидному связующему // Механика композит. Материалов. 2007. Т 43. №4.С.555-570.
9. Современные физические методы исследования полимеров. Под ред. Слонимского Г.Л. М., «Химия», 1982. С.198-208.



УДК 53.09: 620.22

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ  
УГЛЕПЛАСТИКА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ТЕРМОАКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА**

Е.А. Вешкин<sup>1</sup>, Е.В. Двирная<sup>1</sup>, Г.В. Корниенко<sup>1</sup>, О.В. Старцев<sup>1</sup>

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

*Москва, Россия*

*E-mail: admin@viam.ru*

**Аннотация.** В работе установлены закономерности изменения неупругих характеристик и долговечности углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленного при переменных параметрах отверждения. Для этого были проведены испытания на растяжение-сжатие с нарастающей амплитудой нагружения и межслойный сдвиг при разных скоростях нагружения, по результатам которых в ходе анализа были определены такие характеристики как долговечность и нагрузка, после которой материалы накапливают неупругую деформацию.

**Ключевые слова:** углепластик, долговечность, термоактивационный анализ, параметры отверждения.

**OPTIMIZATION OF CFRP CURING PARAMETERS BASED ON THE  
RESULTS OF THERMAL ACTIVATION ANALYSIS**

<sup>1</sup>Veshkin E.A., <sup>1</sup>Dvirnaya E.V., <sup>1</sup>Kornienko G.V., <sup>1</sup>Startsev O.V.

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

*Moscow, Russia*

*E-mail: admin@viam.ru*

### ***Annotation***

*The study examines patterns of changes in the elastic characteristics and durability of carbon fiber VKU-39/VTkU-2.20, manufactured using different curing parameters. Tensile-compression tests with increasing loading amplitudes and interlaminar shear tests at different loading rates were conducted. The results of these tests were used to determine characteristics such as the load the inelastic deformation.*

**Key words:** *carbon fiber reinforced polymers, durability, thermal activation analysis, curing parameters.*

### **Введение**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) — прежде всего углепластики (УП) стеклопластики (СП) — стали ключевой технологией в авиастроении благодаря сочетанию высокой удельной прочности и жёсткости с низким удельным весом [1,2]. Преимущества ПКМ приводят к снижению массы конструкций, уменьшению расхода топлива и углеродного следа, увеличению удельной прочности и сроков службы конструкций при сохранении или улучшении аэродинамической формы. Современные пассажирские самолёты демонстрируют крупномасштабное внедрение ПКМ: доля композиционных материалов в некоторых современных лайнерах превышает 50 % по массе, что подчёркивает важность этой технологии для отрасли [3,4].

Однако преимущества ПКМ сопровождаются особыми требованиями к технологии изготовления, контролю качества и учёту эксплуатационных факторов (влажность, температура, УФ-воздействие и т.д.) [5]. Малейшие отклонения в параметрах изготовления (температурные режимы отверждения, давление компакций, содержание связующего / объёмная доля волокна) заметно влияют на микроструктуру (например,

наличие пористости), межфазную адгезию (связь матрица–волокно) и, как следствие, на механические характеристики (прочность на растяжение/сжатие, межслоевой сдвиг, усталостную прочность и ударную вязкость) [6.7].

В работе [8] сообщается, что при росте волоконной доли модуль  $E_t$  и прочность  $\sigma_t$  по направлению волокон увеличиваются почти линейно в широком диапазоне. Однако при чрезмерном повышении доли волокна ухудшаются качество пропитки и прочностные характеристики при воздействии поперечных нагрузок.

Уменьшение пористости напрямую повышает механические характеристики и усталостную стойкость. Авторами [9] изучено влияние давления при изготовлении ПКМ на прочность при межслойном сдвиге  $\tau$ . Высокая пористость снижает  $\tau$  и повышают вероятность деламинации при ударе или циклических нагрузках. Давление во время консолидации и оптимальная степень отверждения улучшают эти показатели.

Наличие пор и дефекты являются критическими инициаторами усталостных трещин. Уменьшение пористости (через оптимизацию вакуума/давления) повышает усталостную долговечность. Также параметры отверждения (скорости нагрева/охлаждения и постотверждение) влияют на распределение остаточных напряжений и, следовательно, на усталость [10].

Устойчивость к климатическому старению — критический параметр для авиастроения, где материалы эксплуатируются в условиях резких перепадов температуры (от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), высоких нагрузок и многолетней эксплуатации. Стойкость композита к климатическому старению напрямую связана с его микроструктурой, которая формируется на стадии производства. Параметры изготовления определяют степень сшивки полимерной матрицы, объём пор, характер межфазного

взаимодействия волокно–матрица и распределение остаточных напряжений. Эти факторы, в свою очередь, влияют на способность композита сопротивляться влагонасыщению, термоциклированию, фотоокислительной деградации и другим процессам старения [11-15].

Авиационные ПКМ должны работать десятилетиями, но невозможно ждать столько времени для проверки. Формула Журкова (1) позволяет провести ускоренные испытания (при повышенных температурах и нагрузках), а затем экстраполировать результаты на реальные условия эксплуатации.

$$\tau = t_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $t_0$  – период тепловых колебаний атомов в твердом теле,  $10^{-13}$  s;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К;  $\sigma$  – максимальная или разрушающая нагрузка при межслойном сдвиге  $\tau$  или сжатии  $\sigma_c$ , МПа;  $\tau$  – долговечность материала или время до разрушения, с.

Это резко сокращает сроки и стоимость оценки ресурса. Формула Журкова учитывает влияние температуры и напряжений, а значит, позволяет оценивать долговечность при разных сценариях эксплуатации и моделировать критические режимы [16.17].

Целью данной работы является определение долговечности материалов посредством термоактивационного анализа (ТАА), по результатам которого можно определить характеристики, описывающие структурное состояние материала.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования был выбран авиационный углепластик ВКУ-39/ВТкУ-2.200 [18]. Материал был изготовлен при трех различных температурах отверждения полимерной матрицы, разном давлении и содержании связующего. Параметры изготовления углепластика приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры изготовления углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200

№	Шифр образца	Содержание связ. %	Давление, кг/ см <sup>2</sup>	Температура, °С
1	T160	36	7	160
2	T180	36	7	180
3	T200	36	7	200
4	C39P7	39	7	180
5	C37P7	37	7	180
6	C36P7	36	7	180
7	C33P7	33	7	180
8	C36P9	36	9	180
9	C36P3	36	3	180

Испытания на межслойный сдвиг методом короткой балки проводили при монотонном нагружении образцов с постоянной скоростью перемещения в интервале  $5\text{--}5\cdot 10^{-3}$  мм/мин. Образцы ПКМ и условия проведения нагружения соответствуют ГОСТ 32659-2014.

Испытания на растяжение-сжатие проводили на корсетных образцах размерами  $150 \times 28$  мм в соответствии с методикой, описанной в работе [19]. Нагружение проводили по ступенчатой программе (рис. 1), и на каждой ступени выполнялось четыре цикла, по которым получалось три значения раскрытия петли неупругости.

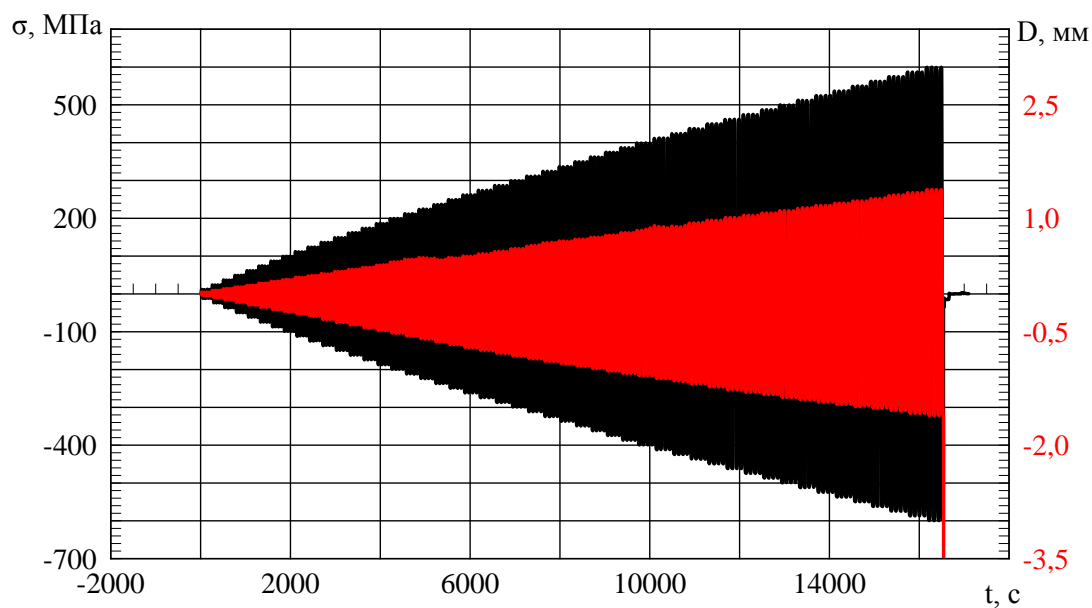


Рисунок 1 - Результат испытаний образца ВКУ-39/ ВТкУ-2.200 с нарастающей амплитудой нагружения

В результате анализа данных испытаний для каждого образца были построены зависимости раскрытия петель гистерезиса от амплитуды нагружения (рис. 2).

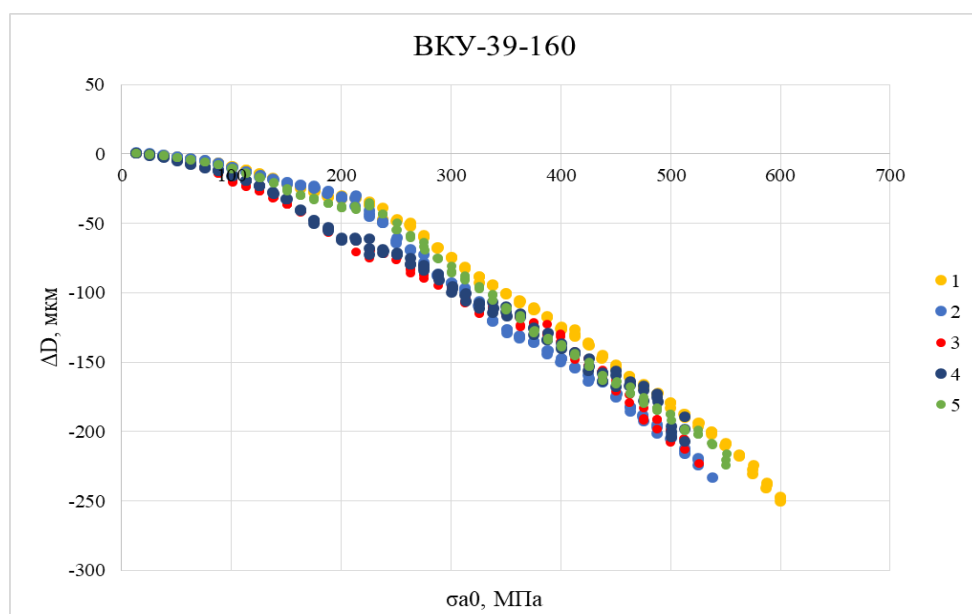


Рисунок 2 - Амплитудные зависимости раскрытия петель неупругости УП

## Обсуждение результатов

### Анализ неупругих свойств

По отклонению от линейности начального участка зависимости  $\Delta D(\sigma_a)$  (рис. 2) находили значение амплитуды  $\sigma_{a0}$ , характеризующее нагрузку, после которой начинается необратимая деформация (таблица 2).

Таблица 2

Значения  $\sigma_{a0}$  и разрушающей нагрузки  $\sigma_c$  углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленного при разных температурах отверждения

№	$\sigma_{a0}$ , МПа		
	T160	T180	T200
1	87,7	-	103,2
2	71,2	87,6	90,9
3	80,2	104,1	109,2
4	83,2	91,0	103,2
5	89,6	104,2	89,9
среднее	82,4 ( $\pm 7,2$ )	96,7 ( $\pm 8,7$ )	99,3 ( $\pm 8,5$ )

### Термоактивационный анализ

По результатам испытаний на растяжение-сжатие и межслойный сдвиг был проведен термоактивационный анализ (ТАА). ТАА заключается в получении силовых зависимостей энергии активации разрушения ( $U_i$ ), которые характеризуют процесс разрушения. Зависимость  $U(\tau_{\max})$  представляет собой прямую, вычисляемую по методу наименьших квадратов. Если структура материала не претерпевает изменений, энергия активации разрушения будет линейно зависеть от прилагаемой нагрузки (2).

$$U(\tau_{\max}) = U_0 - \gamma \sigma_c \in RT \ln(\tau_{eq}/v_0) \quad (2)$$

где  $v_0$  характерная дебаевская частота,  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К;  $U_0$  – начальная энергия активации разрушения,



кДж/моль;  $\gamma$  – активационный объем кДж/моль·МПа;  $\tau_{eq}$  эквивалентное время разрушения или время испытания до разрушения, с;  $\sigma$  – максимальная или разрушающая нагрузка при сжатии ( $\sigma_c$ ) или межслойном сдвиге ( $\tau$ ), МПа;

На рисунке 3 представлены зависимости  $U(\sigma)$  с заданными значениями начальной энергии активации разрушения  $U_0$ . Значение начальной ЭАР  $U_0 = 155,3$  кДж/моль было принято на основании результатов испытаний других марок углепластика, показавших такой же результат [20,21].

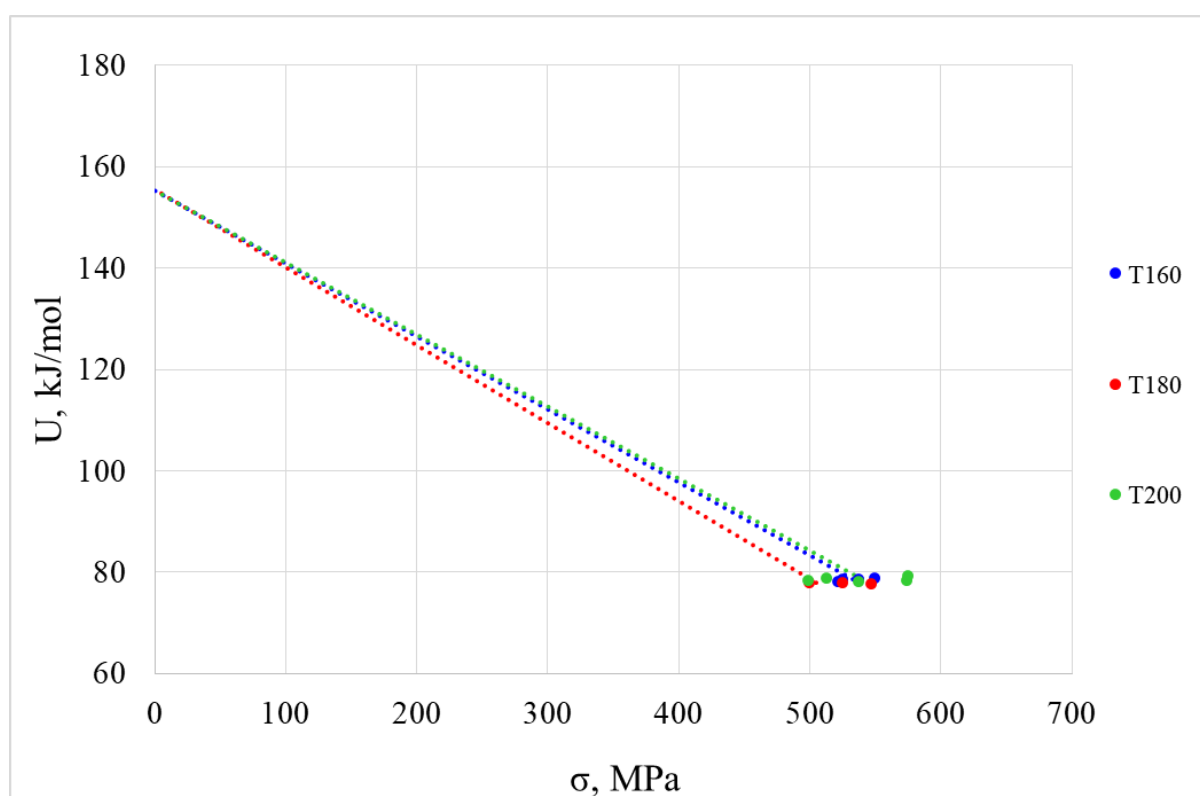


Рисунок 3 – Силовые зависимости ЭАР образцов ВКУ-39/ ВТкУ-2.200

Для четырех партий материалов было посчитано значение долговечности по формуле Журкова (1).

Кроме того, был рассчитан прочностной параметр  $P_{c,sh}$ , являющийся величиной, обратной значению активационного объема  $\gamma$ . Он имеет единственное

значение, если структура материала не претерпевает существенных изменений, и характеризует «прочность», независимо от температуры испытаний и траектории нагружения во времени.

Средние значения термодинамического параметра прочности  $P_{c,sh}$ , долговечности  $\tau$  и разрушающих нагрузок  $\sigma_c$  образцов УП представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Параметр прочности и долговечность углепластика в зависимости от температуры отверждения полимерной матрицы

Материал	$P_c$ , моль·МПа/кДж	$\tau$ , лет (298 К, 50 % от 300 МПа)	$\sigma_c$ , МПа
T160	5,56 ( $\pm 0,46$ )	49 ( $\pm 15$ )	547 ( $\pm 32$ )
T170	5,22 ( $\pm 0,49$ )	31 ( $\pm 20$ )	499 ( $\pm 39$ )
T200	7,03 ( $\pm 0,48$ )	52 ( $\pm 38$ )	539 ( $\pm 35$ )

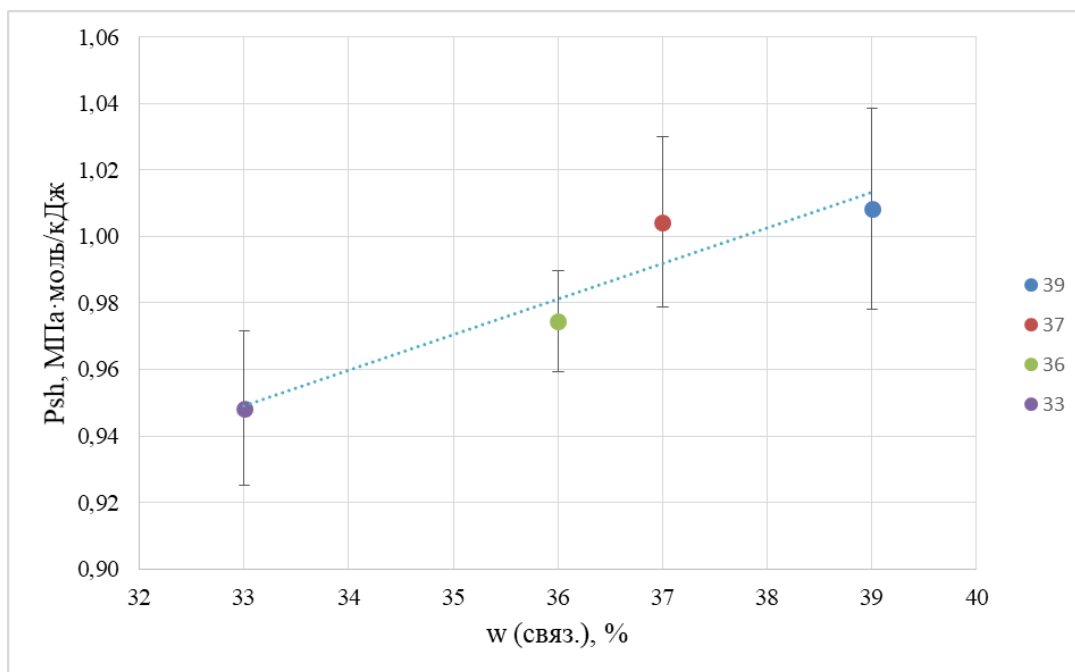
Таблица 4

Параметр прочности и долговечность углепластика в зависимости от процентного содержания наполнителя и давления при изготовлении, определенные при испытаниях на межслойный сдвиг

Материал	C33P7	C36P7	C37P7	C39P7	C36P3	C36P9
$P_{sh}$ , моль·МПа/кДж	0,95 ( $\pm 0,02$ )	0,97 ( $\pm 0,02$ )	1,00 ( $\pm 0,03$ )	1,01 ( $\pm 0,03$ )	0,88 ( $\pm 0,02$ )	0,91 ( $\pm 0,01$ )
$\tau$ , лет (298 К, 40 % от 80 МПа)	7 ( $\pm 2$ )	9 ( $\pm 2$ )	14 ( $\pm 5$ )	15 ( $\pm 7$ )	7 ( $\pm 3$ )	10 ( $\pm 2$ )

На основании полученных данных были построены зависимости изменения параметра прочности  $P_{sh}$  от изменяемых характеристик материала (рисунок 4).

а)



б)

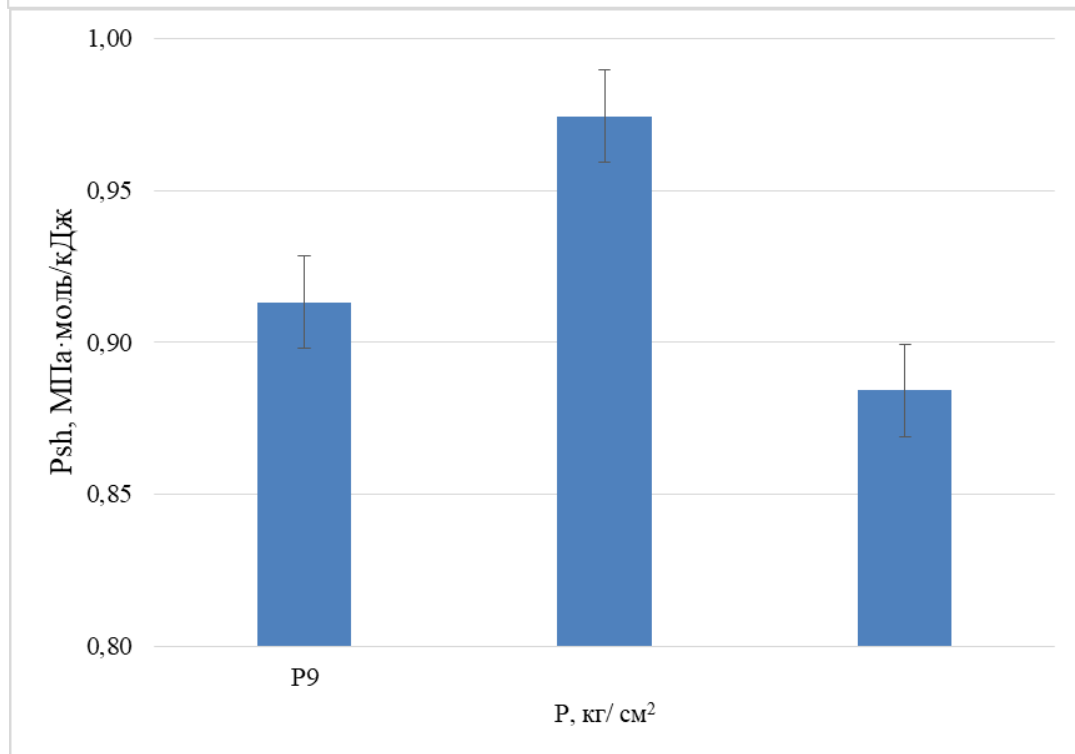


Рисунок 4 – Зависимость параметра прочности  $P_{sh}$  образцов ВКУ-39/ВТкУ-2.200 от содержания связующего (а) и давления при изготовлении (б)

В случае разного соотношения связующего, была выявлена тенденция роста параметра прочности и долговечности с увеличением содержания связующего. Таким образом, меняя процент связующего с 33 до 39 % параметр прочности увеличивается на 6,3 %.

Анализ данных испытаний образцов, изготовленных при разном давлении показал, что наибольшей прочностью обладает образец, изготовленный при давлении 7 кг/см<sup>2</sup>.

Можно ожидать, что термоактивационный анализ существенно расширит возможности традиционных деформационно-прочностных методов [19], динамической механической спектрометрии [21] как для оптимизации состава ПКМ [2-4], так и для прогнозирования их долговечности на разных этапах климатического старения [18,22, 23].

### **Выводы**

Анализ неупругих свойств углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200, посредством определения зависимости раскрытия петель гистерезиса от амплитуды нагружения, позволил различить состояние материалов, связующее которых было отверждено при разных температурах (Таблица 1). Показатель  $\sigma_{a0}$  возрастает с увеличением температуры отверждения с 82,4 до 99,3 МПа.

Результаты ТАА при испытаниях на растяжение-сжатие показали, что наибольшая прочность и долговечность наблюдается для ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленного при  $T = 200$  °С. При этом результаты ТАА при испытаниях на межслойный сдвиг позволили различить влияние содержания связующего в углепластике, а также давления, при котором был изготовлен образец.

Такие показатели как параметр прочности, долговечность и активационный объем углепластика были определены с низким значением отклонений (таблица 4), что показывает высокую чувствительность выбранного метода к изменениям параметров изготовления материалов.

*Данная работа финансировалась за счёт гранта Российского научного фонда № 24-19-00009.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parveez B. et al. Scientific advancements in composite materials for aircraft applications: a review //Polymers. – 2022. – Т. 14. – №. 22. – С. 5007.
2. Старцев В. О. и др. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) //Авиационные материалы и технологии. – 2023. – №. 2. – С. 71.
3. Путилина П. М., Куцевич К. Е., Исаев А. Ю. Полимерные композиционные материалы на основе углеродных и стеклянных волокон для изготовления деталей беспилотных летательных аппаратов и перспективы их развития //Труды ВИАМ. – 2023. – №. 8 (126). – С. 85-99.
4. Раскутин А. Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях //Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 5. – С. 349-367.
5. Haider I. et al. Environmental aging of reinforced polymer composite radome: Reliability and performance investigation //Frontiers in Materials. – 2024. – Т. 11. – С. 1427541.
6. Naresh K., et al., “Rate and temperature dependent compaction-creep behavior of glass/epoxy prepreg systems”, 2022.
7. Liang J. et al. Experimental study of curing temperature effect on mechanical performance of carbon fiber composites with application to filament winding pressure vessel design //Polymers. – 2023. – Т. 15. – №. 4. – С. 982.
8. Gong J. et al. Influences of fiber volume content on the mechanical properties of 2D plain carbon-fiber woven composite materials //Polymers. – 2023. – Т. 16. – №. 1. – С. 108.
9. Idrees M. et al. The effect of resin-rich layers on mechanical properties of 3D printed woven fiber-reinforced composites //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2021. – Т. 144. – С. 106339.

10. Boey F. Y. C., Lye S. W. Effects of vacuum and pressure in an autoclave curing process for a thermosetting fibre-reinforced composite //Journal of materials processing technology. – 1990. – Т. 23. – №. 2. – С. 121-131.
11. Harle S. M. Durability and long-term performance of fiber reinforced polymer (FRP) composites: A review //Structures. – Elsevier, 2024. – Т. 60. – С. 105881.
12. Wu C. et al. Manufacturing technologies of polymer composites—a review //Polymers. – 2023. – Т. 15. – №. 3. – С. 712.
13. Lu M. M., Van Vuure A. W. Effects of water immersion ageing on composites made of non-dry flax fibres //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Т. 31. – С. S206-S208.
14. Budelmann D., Gibhardt D., Fiedler B. A review on aging effects of thermoset prepregs //Composites Part B: Engineering. – 2025. – С. 112611.
15. Hassanpour B., Karbhari V. M. Characteristics and models of moisture uptake in fiber-reinforced composites: A topical review //Polymers. – 2024. – Т. 16. – №. 16. – С. 2265.
16. Петров М. Г. и др. Анализ разрушения и прогнозирование долговечности углепластика в различных температурно-силовых условиях и воздействиях внешней среды // Целостность и ресурс в экстремальных условиях. – 2024. – №. 1. – С. 36-39.
17. Петров М. Г. Исследование долговечности материалов с использованием кинетической концепции разрушения //Прикладная механика и техническая физика. – 2021. – Т. 62. – №. 1. – С. 165-178.
18. Startsev O.V., Skirta A.A., Startsev V.O., Valevin E.O. Kogan A.M. Ageing of VKU-39 carbon plastic under moderately warm and tropical climate conditions. 1. Changes of strength indicators. // Science, Series D. 2025. V. 178 P. 382-386. <https://doi.org/10.1134/S1995421225700236>.

19. Петров М. Г., РАН Лебедев М. П., Старцев О. В., Копырин М. М. Влияние низких температур и влаги на прочностные свойства углепластика // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. — 2021. — Т. 500. — С. 62–68.
20. Petrov M. G. et al. Strength characteristics of carbon fiber reinforced plastic in shear and cyclic extension-compression after 7 years of climate exposure //Universal Journal of Carbon Research. – 2024. – Т. 2. – №. 1. – С. 1-13.
21. Исупов В.В., Старцев О.В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров. // В книге: Математические модели и численные методы механики сплошных сред. Тезисы докладов Международной конференции, посвященной 75-летию выдающегося математика и механика, организатора науки академика Николая Николаевича Яненко. Редактор: академик Шокин Ю.И., 1996. С. 293-294.
22. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. climatic aging of composite aviation materials: II. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and through-thickness gradient of properties. // Russian Metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. № 10. С. 1001-1007.
23. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Панин С.В. Влагоперенос в углепластике с деструктированной поверхностью. // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 433-436.



УДК 579.69; 663.18; 678

## **ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И БИОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАЗАЛТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ**

А.Л. Салтыкова<sup>1,3</sup>, аспирант; И.Г. Лукачевская<sup>2</sup>, к.т.н., Л.А. Ерофеевская<sup>3</sup>, к.б.н.; А.К. Кычкин<sup>4</sup>, к.т.н.; А.А. Кычкин<sup>5</sup>, к.т.н.; Е.А. Далбаева<sup>6</sup>

<sup>1,2, 5,6</sup> *ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»*

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

<sup>4</sup> *Институт физико-технических проблем Севера им В. П. Ларионова СО РАН*

*Якутск, Россия*

*ny94@list.ru, mirkin1611@gmail.com, lora-07.65@mail.ru, kychkinplasma@mail.ru, icen.kychkin@mail.ru, aselka-333@mail.ru*

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты исследования воздействия биологических факторов на свойства базальтопластиковой арматуры (БПА) при длительной экспозиции в условиях отрицательных температур на открытом воздухе климатического полигона в г. Якутске. Для идентификации и выделения микроорганизмов использовались методы смыва с поверхности образцов и накопительных культур в минеральной питательной среде. Отбор проб проводился в три этапа в декабре при температурных условиях до  $-45^{\circ}\text{C}$ .

Исследование микробиологических контаминаций показало преобладание криофильных бактерий и плесневых грибов, при этом средняя доля жизнеспособных клеток составляла около 33 %. Уже через 12 месяцев экспозиции была установлена активность микромицетов рода *Aspergillus*, что свидетельствует о потенциале биодegradации БПА даже в условиях экстремально низких температур. Установлено, что

*микроорганизмы сохраняют жизнеспособность и биологическую активность при воздействии сурового холодного климата.*

*Полученные результаты демонстрируют, что биологические агенты могут вносить значительный вклад в процессы деструкции полимерных материалов, включая БПА, даже при длительном пребывании в условиях экстремально холодного климата.*

**Ключевые слова:** базальтопластиковая арматура (БПА), биодegradация, криофильные микроорганизмы, плесневые грибы, *Aspergillus*, отрицательные температуры, климатические испытания, микробиологическая устойчивость, экстремальные климатические условия.

## **INFLUENCE OF EXTREME CONDITIONS AND BIOGENIC FACTORS ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BASALT PLASTIC REINFORCEMENT**

A.L. Saltykova<sup>1,3</sup>, Postgraduate Student; I.G. Lukachevskaya<sup>2</sup>, PhD; L.A. Erofeevskaya<sup>3</sup>, PhD; A.K. Kychkin<sup>4</sup>, PhD; A.A. Kychkin<sup>5</sup>, PhD; E.A. Dalbaeva<sup>6</sup>

<sup>1,2, 5,6</sup> *Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»*

<sup>3</sup> *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”*

<sup>4</sup> *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” Yakutsk, Russia*

*ny94@list.ru, mirkin1611@gmail.com, lora-07.65@mail.ru, kychkinplasma@mail.ru, icen.kychkin@mail.ru, aselka-333@mail.ru*

**Abstract.** *This study presents the results of an investigation into the influence of biological factors on the properties of basalt fiber-reinforced*

*polymer rebar (BFRP) during long-term exposure to subzero temperatures at an open-air climate testing site in Yakutsk. To identify and isolate microorganisms, surface wash techniques and enrichment cultures in a mineral nutrient medium were used. Sampling was conducted in three stages during December, under temperature conditions reaching as low as  $-45^{\circ}\text{C}$ .*

*Microbiological analysis revealed the predominance of psychrophilic bacteria and mold fungi, with an average proportion of viable cells of approximately 33%. After 12 months of exposure, activity of *Aspergillus* spp. was detected, confirming the potential for biodegradation of BFRP even under extremely low temperatures. It was established that microorganisms retain both viability and biological activity when subjected to harsh cold-climate conditions.*

*The results demonstrate that biological agents can contribute significantly to the degradation processes of polymer materials, including BFRP, even during prolonged exposure to extreme cold environments.*

**Keywords:** *basalt fiber-reinforced bar (BFRB), biodegradation, psychrophilic microorganisms, mold fungi, *Aspergillus*, subzero temperatures, climate testing, microbiological resistance, extreme environmental conditions.*

**Вводная часть.** Биоразрушение полимерных композиционных материалов (ПКМ) представляет собой одну из ключевых эколого-технологических проблем. Для успешного решения данной проблемы необходимо проводить комплексные исследования экологических закономерностей взаимодействия материалов с биодеструкторами и внешними факторами. Изучение абиотических и биотических факторов является важным для установления фактического влияния окружающей среды (ОС) на изменения физико-химических свойств ПКМ в процессе эксплуатации.

При оптимальных условиях микроорганизмы способны разлагать материалы и их составляющие до углекислого газа и воды в процессе метаболизма с участием ферментного аппарата. В результате образуется безвредная для экосистемы микробная биомасса, которую затем перерабатывают другие микроорганизмы. В этих процессах ключевую роль играют факторы ОС. Каждая группа микроорганизмов обладает специфическими оптимальными условиями для жизни. Например, плесневые грибы предпочитают кислые, влажные и теплые среды, тогда как многие актинобактерии, такие как *Nocardia*, хотя и устойчивы к кислотам, лучше развиваются в щелочной среде. Некоторые микроорганизмы могут существовать в условиях, насыщенных токсичными продуктами разложения твердых бытовых отходов. При токсическом воздействии нефтяных углеводородов, например, могут развиваться как бактериальные, так и грибные организмы, некоторые из которых способны поддерживать метаболизм даже после длительного воздействия низких температур.

1. Бактерии рода *Bacillus* обладают способностью переносить как высокие, так и низкие температуры, а также экстремальные значения pH, что делает их ценными для производства коммерческих препаратов. Ранее считалось, что биodeградация возможна лишь в температурном диапазоне 20-40 °C, однако на практике она может происходить и при более низких температурах [1, с. 152-166; 2, с. 80-95; 3, с. 95-110]. Биodeградация определяется как изменение химической структуры полимера под воздействием биологических (почвенные бактерии, плесневые грибы, атмосферные микроорганизмы), физических (ультрафиолетовое излучение) и химических факторов (реагенты в водных средах). Оба типа факторов – абиотические и биотические – активируют процессы деградации полимерных компонентов, что приводит к образованию более

простых органических структур, которые легко усваиваются микробными сообществами, адсорбированными на композитах. Таким образом, биodeградация ПКМ может быть интегрирована в круговорот естественных природных биосистем.

В рамках проекта было изучено влияние биозагрязнения на свойства базальто-пластиковой арматуры (БПА) при экспозиции в условиях отрицательных температур на открытой площадке полигона климатических испытаний в городе Якутске.

### **Методы исследований**

Для выделения и идентификации микроорганизмов, колонизирующих поверхность базальтопластиковой арматуры (БПА), применялись методы смыва и культивирования в минеральной питательной среде с накопительным эффектом. Отбор проб осуществлялся в декабре в три временные точки, соответствующие различным срокам экспозиции образцов на открытом воздухе климатического полигона в г. Якутске.

Температурные условия в дни отбора проб составляли:

–42 °С – через 12 месяцев экспозиции;

–43 °С – через 24 месяца;

–45 °С – через 36 месяцев.

Смывы производились с поверхности образцов в асептических условиях с последующим внесением материала в питательные среды для выделения и накопления микроорганизмов, способных сохранять жизнеспособность и проявлять активность в условиях экстремально низких температур.

**Методы лабораторных исследований микроорганизмов** включали: выделение в культуру, идентификацию и исследование чистых

культур микроорганизмов биохимическим и генетическим методами, электронную и световую микроскопию.

В качестве основных параметров изучали пейзаж микробных сообществ, а также морфолого-культуральные признаки выделенных штаммов.

Для исследования ростовых характеристик бактерий и микроскопических грибов использовали классические методы культивирования: изучение скорости роста на элективных и дифференциально-диагностических питательных средах.

2. Идентификацию микроорганизмов осуществляли по общепринятым в микробиологии методам [3, р. 1450; 4, 44 с.; 5, с. 2; 6, с. 6-14; 7, с. 2; 8, с. 6-14].

### **Экспериментальная часть**

Из опытных образцов БПА, экспонируемых зимой в условиях открытого полигона климатических испытаний при экстремально низких температурах было выделено по три группы криофильных микроорганизмов:

- спорообразующие бактерии рода *Bacillus* (*B. subtilis*, *B. cereus*, *B. atropheus*, *B. vallismortis*), неферментирующие бактерии рода *Pseudomonas* (*Ps. aeruginosa*);

- актинобактерии рода *Nocardia* sp. и *Streptomyces albus*;

- микроскопические плесневые грибы: *Aspergillus niger* и *Fusarium* sp.

Доля жизнеспособных клеток микроорганизмов в смывном материале составляла в среднем по 33%.

Через 12 месяцев выделенные микроорганизмы были распределены в следующем соотношении: бактерии – 23%, плесневые грибы – 33%, актинобактерии – 44%.

Через 24 месяца выделенные микроорганизмы были распределены в следующем соотношении: бактерии– 46% и плесневые грибы –27%, актинобактерии – 27%

Через 36 месяцев выделенные микроорганизмы были распределены в следующем соотношении: бактерии– 47% и плесневые грибы –16%, актинобактерии – 37%.

Стоит отметить, что методом смыва было выделено больше микроорганизмов, чем методом нативного наложения опытных образцов на поверхность агаризированных питательных сред (таблица 1). Метод смыва позволяет более эффективно извлекать микроорганизмы с поверхности исследуемых образцов по следующим причинам. Во-первых, при смывании используется жидкость (в частности, стерильный физиологический раствор), которая обрабатывает всю поверхность образца, проникая в труднодоступные участки и удаляя микроорганизмы, которые могли быть связаны с поверхностью слабыми связями или свободно находились на ней. Во-вторых, этот метод снижает вероятность потери микроорганизмов, так как позволяет собрать их в единое целое, а не оставлять на поверхности. Такой подход также минимизирует воздействие на саму колонию, что повышает вероятность выделения большего числа живых клеток.

Таблица 1

Пейзаж микроорганизмов, выделенных из опытных образцов БПА

Наименование образца	Выделенные микроорганизмы					
	через 12 месяцев		через 24 месяца		через 36 месяцев	
	метод смыва	нативный метод	метод смыва	нативный метод	метод смыва	нативный метод
Базальтопластиковая арматура, образец №1	<i>A.niger</i> <i>Nocardiasp.</i>	<i>B.vallismortis</i> <i>A. niger</i>	<i>A. niger</i> <i>B. vallismortis</i> <i>B. atropheus</i> <i>Nocardiasp.</i>	<i>A. niger</i> <i>B.vallismortis</i> <i>s</i>	<i>A. niger</i> <i>B. atropheus</i> <i>Nocardia sp</i> <i>B.vallismortis</i> <i>s.</i>	<i>B. atropheus</i> <i>A. niger</i>



Базальтопластиковая арматура, образец №2	<i>Fusarium</i> sp. <i>Nocardia</i> sp. <i>B.vallismortis</i>	<i>B. vallismortis</i> <i>Fusarium</i> sp. <i>S. albus</i> <i>Nocardia</i> sp.	<i>Fusarium</i> sp. <i>Nocardia</i> sp. <i>B. vallismortis</i> <i>B. cereus</i> <i>S. albus</i>	<i>Fusarium</i> sp. <i>S. albus</i> <i>Nocardia</i> sp. <i>B. cereus</i>	<i>Nocardia</i> sp. <i>B. cereus</i> <i>B.vallismortis</i>	<i>Nocardia</i> sp. <i>B. cereus</i>
Базальтопластиковая арматура, образец №3	<i>A. niger</i> <i>Nocardia</i> sp.	<i>B. cereus</i> <i>A. niger</i>	<i>A. niger</i> <i>B. cereus</i> <i>B. atropheus</i> <i>Nocardia</i> sp.	<i>B. cereus</i> <i>A. niger</i>	<i>A. niger</i> <i>B. atropheus</i> <i>B. cereus</i> <i>Nocardia</i> sp.	<i>B. cereus</i> <i>A. niger</i>
Базальтопластиковая арматура, образец №4	<i>Nocardia</i> sp. <i>B. subtilis</i>	<i>B.subtilis</i> <i>A. fumigates</i> <i>Ps. aerugin.</i>	<i>Nocardia</i> sp. <i>B. atropheus</i> <i>B. subtilis</i> , <i>A. fumigatus</i>	<i>B. subtilis</i> , <i>A. fumigates</i> <i>Nocardia</i> sp.	<i>Nocardia</i> sp. <i>B. atropheus</i> <i>B. subtilis</i> ,	<i>B. subtilis</i> , <i>Nocardia</i> sp.

Биохимические свойства доминантных микробных культур представлены в таблице 2.

Таблица 2

Изученные свойства доминантных культур микроорганизмов

Свойство (тест)	Выделенные культуры					
	<i>Fuzarium</i> sp.	<i>B. cereus</i>	<i>Ps. aurugenosa</i>	<i>A. niger</i>	<i>Nocardia</i> sp.	<i>S. albus</i>
Окраска по Граму	+	+	—	+	+	+
Подвижность	-	+	+	-	-	-
Глюкоза	+	+	+	+	+	+
Лактоза	+	-	-	+	+	-
Сорбит	+	-	-	+	+	+
Инозит	-	+	-	-	+	-
Мальтоза	-	-	-	+	+	-
Маннит	+	+	+	+	+	-
Сахароза	+	+	-	+	+	+
Каталаза	-	+	-	-	+	-
Оксидаза	-	+	+	-	-	-
Лецитиназа	-	+	-	+	+	-
Малонат натрия	+	+	-	+	+	+

Примечание: + положительный тест, – отрицательный тест, (+) слабоположительный тест.

Микроскопическим методом установлено, что размер клеток бациллярных штаммов составляет 0,7-3,0 мкм; псевдомонад – 0,6 х 1,5 мкм; стрептомицетов – 1-2 мкм (диаметр гиф) и 0,5–2,0 мкм (диаметр спор); нокардий 0,5-2,0 мкм (диаметр гиф); фузариумов – 2,5-5,0 мкм (диаметр гиф воздушного мицелия), 8-12 мкм (хламидоспоры), 30х5 мкм



(макроконидии); аспергилл – 4-6 мкм (ширина мицелия), 7-10 мкм (гифы), 2-3,5 мкм (споры).

В пейзаже микроорганизмов, выделенных нативным методом, доминировали криофильные виды бактерий рода *Bacillus* (*B. subtilis*, *B. cereus*).

Для дальнейших исследований были отобраны две культуры плесневых грибов в составе *Aspergillus niger* и *Aspergillus fumigates* на основе которых был изготовлен биопрепарат, для заражения опытных образцов БПА с целью изучения их биоповреждающих свойств.

Подготовленные к опыту образцы БПА длиной 1 метр и поперечно разрезанные образцы БПА в виде дисков диаметром 20 мм и высотой 5 мм заражали полученным биопрепаратом на основе спор *Aspergillus niger* + *Aspergillus fumigatus* (в соотношении 1:1, с концентрацией не менее  $1 \cdot 10^9$  клеток на  $1 \text{ см}^3$ ) в соответствии с ГОСТ Р МЭК 60068-2-10-2009 «Испытания на воздействия внешних факторов. Часть 2-10. Испытания. Испытание J и руководство: Грибостойкость». После заражения спорами стержни БПА высушивали контактным способом и экспонировали на территории открытого полигона климатических испытаний в городе Якутске.

Уже через 12 месяцев после экспозиции в опытных образцах стержней БПА методом микроскопирования был обнаружен мицелий плесневых грибов рода *Aspergillus*, что свидетельствует об их выживаемости в условиях холодного климата. Рост мицелия был зафиксирован, как по направлению вдоль длины между базальтовых волокон на границах «волокну-связующее (отвердитель) – мицелий грибов – волокно», так и поперек волокон. Также при микроскопическом методе исследования на образцах стержней БПА зафиксированы палочкообразные клетки бактерий. Некоторые из них имели на одном из концов споры, что

свидетельствовало о сохранении микроорганизмов в толще стержней БПА после экспозиции в условиях экстремально низких температур. Длина грибного мицелия, проросшего в опытных образцах за 12 месяцев экспозиции, при микроскопическом исследовании зафиксирована на уровне от 1,4 до 1,8 мкм, что при пересчете на 1 грамм исследуемого образца БПА составляет около 0,035-0,045 см или 0,00035-0,00045 метров. Пересчет производили по методу Джонсона и Моллиса [8, 104 с.].

Да дисках, изготовленных из опытных образцов БПА, при визуальном контроле, начало деструкционного процесса под воздействием плесневых грибов выглядело в виде образований белого цвета и пигментирования, вызванного деградацией органических компонентов полимерной матрицы (рисунок 1).



а) до биозаражения



б) через 12 месяцев после биозаражения

Рисунок 1 – Опытные образцы дисков, изготовленных из БПА

Испытуемые образцы после биозаражения и экспонирования были помещены на чашки Петри с микробиологическим агаром и средой Чапека-Докса. Экспозиция опытов составила 30 суток, культивирование проводилось в термостате при постоянной влажности и температуре

25±2 °С. В ходе эксперимента было визуально зафиксировано развитие плесневых грибов, включая посторонние контаминанты, которые осели на опытных образцах в процессе экспонирования (рисунок 2). Что свидетельствует об устойчивости испытуемых видов плесневых грибов к условиям внешней среды и способности метаболизировать длительное время на поверхностях ПКМ, в частности БПА.



а) до опыта

б) после опыта

Рисунок 2 – Опытные образцы дисков, изготовленных из БПА на микробиологическом агаре

В лабораторных экспериментах также была изучена скорость роста микроорганизмов в условиях жидкой питательной среды Чапека-Докса с сахарозой. Для заражения фрагментов арматуры использовалась идентичная концентрация микробных клеток (1 млрд. КОЕ/см<sup>3</sup>). Контрольный высев микробной суспензии осуществлялся раз в неделю. Пик общей численности КОЕ для исследуемых штаммов пришелся на первую неделю культивирования. Прирост микробных клеток резко сократился после двух недель, вероятно, из-за токсических продуктов

метаболизма самих штаммов. Тем не менее, полной остановки развития плесневых грибов не наблюдалось, что подтверждается рисунком 3.

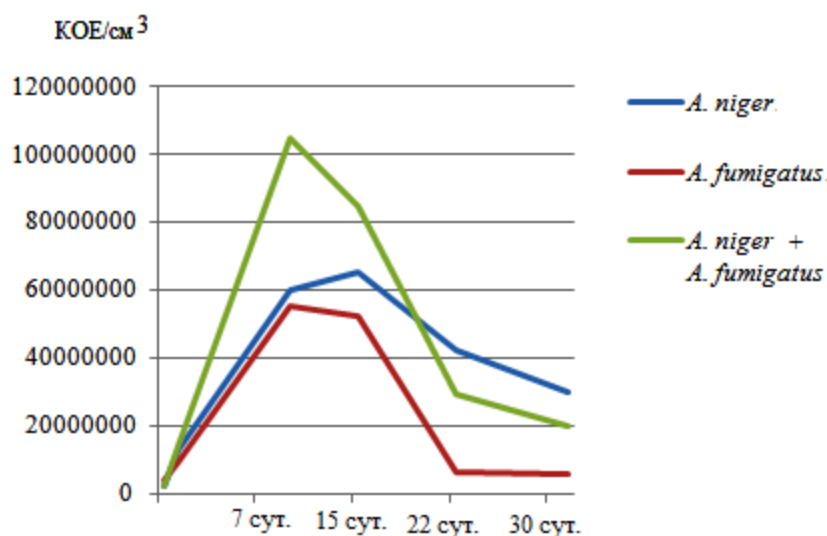


Рисунок 3 – Скорость роста плесневых грибов в варианте с жидкой питательной средой Чапека–Докса с сахарозой (KOE/cm³).

Следует отметить, что примерно на 20-22-е сутки культивирования процесс жизнедеятельности селектированных штаммов пошел по пути катаболизма и был связан, скорее всего, с образованием токсических продуктов метаболического распада исследуемых плесневых грибов, либо по другим причинам, что требует дополнительных исследований.

Таким образом, исследования воздействия плесневых грибов на БПА, показывают, что биологическая активность может значительно снижать их механические свойства и долговечность. Жизнедеятельность микроорганизмов приводит к процессам разрушения, таким как отслаивание и расслоение, что, в свою очередь, способствует образованию микротрещин и потере прочности [9, р. 125-132.]. Учитывая важность устойчивости материалов к микробной активности, необходимо разрабатывать и применять инновационные методы защиты, а также проводить регулярный мониторинг состояния конструкций. Эти меры имеют решающее значение для обеспечения надежности и долговечности

строительных объектов в условиях меняющейся окружающей среды [10, с. 219-232.].

### **Вывод**

Сравнительный анализ базальтопластиковой арматуры после экспонирования в условиях холодного климата показал, что микроорганизмы способны участвовать в процессах биодеструкции органических компонентов БПА. Установлено, что даже при воздействии экстремально низких температур (до  $-42...-45$  °С) микроорганизмы сохраняют жизнеспособность и способны возобновлять метаболическую активность при попадании в более благоприятные температурные и трофические условия. Данное свойство отражает типичный признак криофильности выделенных штаммов и подтверждает их потенциальную роль в деструктивных изменениях полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата.

*Работа выполнена в рамках проекта № FWRS-2024-0095 с использованием научного оборудования ЦКП ЯНЦ СО РАН.*

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ерофеевская Л. А., Кычкин А. К., Кычкин А. А., Лебедев М. П. Исследование биологического воздействия на базальтопластиковую арматуру // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2022. – Т. 27, № 1. – С. 152-166. – DOI 10.31242/2618-9712-2022-27-1-152-166.

2. Лукачевская И. Г., Салтыкова А. Л., Кычкин А. К., Ерофеевская Л. А. Исследование изменения прочностных характеристик базальтопластиковой арматуры в условиях Севера и Арктики при их провокационном биозаражении // Климат-2024: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы: Сборник докладов IX Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения д.т.н.,

профессора Лии Яковлевны Гурвич, Москва, 27 сентября 2024 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ "Курчатовский институт", 2024. – С. 80-95.

3. Кычкин А. К., Лукачевская И. Г., Салтыкова А. Л., Ерофеевская Л.А., Дьяконов А.А. Исследование влияния биозаражения на базальтопластиковую арматуру // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2024. – № 35. – С. 95-110. – DOI 10.17223/24135542/35/7.

4. Vos, P., Garrity, G., Jones, D., Krieg, N.R., Ludwig, W., Rainey, F.A., Schleifer, K.H. and Whitman, W., Eds. (2009) Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. 2nd Edition, Vol. 3, Springer-Verlag, New York. – P. 1450.

5. Чубенко, Г.И. Методы идентификации бактерий: учеб. пособие. Благовещенск: ФГБОУ ВО Амурская ГМА, 2018. – 44 с.

6. Казаков В.С. Решение на базе MALDI-TOF масс-спектрометрии для экспресс-идентификации микроорганизмов. – 2017. – С. 2.

7. Хаффарессас Я. Современные методы идентификации микроорганизмов / Я. Хаффарессас // Новый взгляд. Международный научный вестник : сборник научных трудов, Новосибирск, 28 мая 2017 года. – Новосибирск: Общество с ограниченной ответственностью "Центр развития научного сотрудничества", 2017. – С. 6-14.

8. Плесневые грибы. Методы выделения, идентификации, хранения. Справочное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям и специальностям экологического, биологического и биотехнологического профиля / Сост.: С.В. Еремеева. Астрахань: АГТУ, 2009. – 104 с.



9. Wagner P., Little B., Kevin R.H., Ray R.I. Biodegradation of Composite Materials // International Biodeterioration and Biodegradation. 1996. – Vol. 38. – P. 125-132.

10. Строительство, реконструкция и эксплуатация зданий и сооружений с учетом экологических и медицинских аспектов / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Д. А. Светлов [и др.] // Вестник Приволжского территориального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук : Сборник научных трудов / Ответственный редактор В.Н. Бобылев. Том Выпуск 22. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, 2019. – С. 219-232.

УДК 539.3:620.17

## **ВЛИЯНИЕ ЭКСПОЗИЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПКМ К ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕМУ ДЕЙСТВИЮ ВЛАГИ**

Г.В.Корниенко<sup>1</sup>, О.В. Старцев<sup>1</sup>, Е.В. Двирная<sup>1</sup>

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

Москва, Россия

E-mail: admin@viam.ru

**Аннотация.** В данной работе представлены исследования авиационных ПКМ, прошедших длительную экспозицию в различных климатических зонах России. С помощью применения неразрушающего метода была изучена кинетика изменения модуля сдвига в ходе цикла сушки-увлажнения образцов до и после экспонирования. Кинетические кривые изменения модуля сдвига были аппроксимированы с помощью аналогов второго закона Фика и модели Ленгмюра. В результате применения обеих моделей удалось достичь высоких значений  $R^2$ , установить наиболее устойчивый к старению материал и выявить влияние климатических зон на сохранение способности сопротивляться пластифицирующему действию влаги.

**Ключевые слова:** Модуль сдвига в плоскости листа, климатическое старение, пластификация, полимерные композиционные материалы, моделирование.

## **THE EFFECT OF EXPOSURE IN DIFFERENT CLIMATIC ZONES ON THE CHANGE IN THE RESISTANCE OF FRP TO THE PLASTICIZING EFFECT OF MOISTURE**

<sup>1</sup>Kornienko G.V., <sup>1</sup>Dvirnaya E.V., <sup>1</sup>Startsev O.V.



<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»,  
Moscow, 105005, Russia  
E-mail: admin@viam.ru*

### **Annotation**

*This paper presents studies of the aviation FRPs that have been exposed for a long time in various climatic zones of Russia. Using the non-destructive method, the kinetics of the shear modulus changes during the drying-wetting cycle of specimens before and after exposure was studied. The kinetic curves of the shear modulus change were approximated using the analogues of Fick's second law and the Langmuir model. As a result, we achieved high  $R^2$  values and established the most resistant material to aging. We also identified the influence of the different climatic zones on the ability of the materials to resist the plasticizing effect of moisture.*

**Key words:** *In plane shear modulus, outdoor weathering, plasticization, fiber reinforced plastic, modeling.*

### **Введение**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) востребованы в авиации, судостроении, автопроме, ветроэнергетике, строительстве и т.д. благодаря высокой удельной прочности, коррозионной стойкости. Однако долговечность ПКМ в реальных окружающих условиях подвержена множественным деградиационным факторам: влага, температура, ультрафиолет, механическая нагрузка, химические агенты и их комбинированное влияние. Эти факторы изменяют как матрицу, так и фазу матрица — волокно, что приводит к потере прочности, жёсткости, усталостной выносливости и другим деградиациям, что ограничивает

применение данных материалов и повышает требования к прогнозу ресурса [1-2].

Особенно критичное влияние имеет влага: она может проникать в матрицу, изменять локальную подвижность полимерных цепей (пластифицировать матрицу), вызывать набухание, микротрещинообразование из-за осмотических напряжений и ускорять химические реакции (гидролиз, окисление). Важным аспектом в изучении ПКМ является понимание того, как способность материала сопротивляться действию влаги меняется в ходе его эксплуатации [3].

Молекулы воды могут проникать в ПКМ несколькими путями:

- диффузия через матрицу (внутриполимерная диффузия — растворение и диффузия в свободных объёмах полимера);
- диффузия через наполнитель;
- диффузия вдоль дефектов/микротрещин.

Для большинства эпоксидных и термопластичных матриц в тонких изделиях первые стадии поглощения часто приближённо подчиняются второму закону Фика (1), однако, в большинстве реальных ПКМ наблюдаются отклонения, требующие расширенных моделей, как например модель Ленгмюра (2):

$$w^f(t) = w_0^f (1 - 8SUM_n); SUM_n = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\exp[-n^2 d_w t]}{n^2};$$
$$d_w = D_w/R^2; n = \pi(2i + 1); i = [0..N - 1]; \frac{1}{R^2} = \frac{2}{L^2} + \frac{1}{H^2} \quad (1)$$

$$w^l(t) = \frac{\beta}{\gamma + \beta} w^f(t) + w_0^f \left( 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \exp[-\beta t] - \frac{\beta}{\gamma + \beta} \right); \quad (2)$$

$$w^f(t) = w_0^f (1 - 8SUM_n),$$

где  $w$  — относительное влагосодержание,  $D_w$  — коэффициент диффузии влаги,  $L$  и  $H$  — длина и толщина квадратной пластины, верхние индексы  $f$  и  $l$  соответствуют моделям Фика и Ленгмюра,  $\beta$  — значение вероятности превращения связанной воды в мобильную,  $\gamma$  — значение вероятности превращения мобильной воды в связанную,  $w_0^f$  — исходное предельное значение на стадии сушки и максимальное на стадии насыщения относительное влагосодержание.

Вода оказывает действие на свойства ПКМ по нескольким основным механизмам. Полярные молекулы воды взаимодействуют с полимерными цепями за счет образования водородных связей с активными группами полимеров, происходит заполнение свободного объёма и уменьшается взаимодействия между цепями. Это приводит к снижению температуры стеклования ( $T_g$ ) и механических характеристик ( $P$ ), таких как модуль упругости и прочность, повышая при этом пластичность при условии постоянной температуры.

Также вода может гидролизовать или конкурировать за связи на границе матрица–волокно, ослабляя адгезию и уменьшая перенос нагрузки. Это проявляется в виде снижения межслойной прочности, межфазной прочности и т.д.

Более того, набухание матрицы создаёт локальные осмотические/механические напряжения у жёстких армирующих волокон, инициирующие микротрещины и отслоения.

И наконец, химическое разрушение. При повышенной температуре и/или агрессивной среде вода может вызывать гидролиз, что приводит к уменьшению молекулярной массы и ухудшению механических свойств.

Эти механизмы протекают совместно, например, пластификация полимерной матрицы делает ее более восприимчивой к механическим воздействиям, усиливая накопление повреждений под нагрузкой. Эффект

пластификации часто описывают через зависимость модуля и прочности от концентрации воды в материале. Такие зависимости — не линейны и часто зависят от предшествующей истории материала. Влагостойкость ПКМ может снижаться в ходе климатического старения.

В подавляющем большинстве известных работ отмечается, что после старения полимерные композиционные материалы становятся более уязвимыми к пластификации: для ПКМ, подвергшихся внешнему воздействию, механические характеристики при соизмеримом уровне влагонасыщения снижаются сильнее, чем у исходных материалов. Это, прежде всего, связывают с увеличением микротрещин, ростом дефектности и химической деградацией матрицы [4].

В сравнении с многими разновидностями ПКМ углепластики (УП) обладают сравнительно низкой способностью к влагонасыщению, в то же время, именно они активно применяются в авиации, где долговечность критична.

В работе [4] показано, что при увлажнении исходных образцов УП модуль упругости снижался примерно на 10–12 % при максимальном влагосодержании, а прочность на сдвиг — на 18 %. После ускоренных испытаний в УФ-камере с повышенной влажностью, предшествующего увлажнению, падение модуля составило уже около 20 %, а прочность на сдвиг снизилась почти на 35 % при том же уровне влагопоглощения. Авторы связали это с деградацией фазы волокно-матрица и деградацией связующего, выраженное снижением температуры стеклования ( $T_g$ ) на 15–20 °C.

Были проведены похожие исследования [5], в которых были изучены углеродные композиты после 1000 ч климатических циклов (УФ, влажность, температура) и последующего насыщения водой. В исходном

состоянии падение прочности на растяжение при полном насыщении не превышало 8 %, тогда как после старения — достигало 25 %.

Сравнительные исследования [6] показали, что коэффициент диффузии влаги для УП на основе эпоксидного связующего возрастал в 1,5–2 раза после УФ-старения, что объясняет ускоренное насыщение. Авторы отметили, что простые модели Фика (1) для деградированных образцов перестают работать: требуется введение дополнительных переменных коэффициентов диффузии [6].

Среди наиболее распространенных в промышленности ПКМ стеклопластики (СП) традиционно более подвержены влагонасыщению, особенно при использовании полиэфирных смол в качестве полимерного связующего.

Таким образом, в работе [7] представлены исследования стеклопластиков, которые показали, что после ускоренного климатического старения максимальное влагопоглощение возрастает примерно на 30 %, а модуль упругости при насыщении снижается почти в два раза активнее, чем у исходных образцов (-28 % и -14 % соответственно). Авторы отметили, что старение формирует поверхностные микротрещины, через которые влага проникает быстрее.

В обзоре [8] систематизированы данные по СП после натурной экспозиции в морских условиях. Через 5 лет экспозиции и последующего насыщения водой прочность на изгиб уменьшалась в среднем на 35–40 %, тогда как лабораторные контрольные образцы при том же влагосодержании теряли лишь 15–20 %. Автор подчёркивает, что снижение свойств, выраженное изменением способности сопротивляться пластифицирующему действию влаги, обусловлено именно деградацией фазы стекловолокно–связующее.

Известны исследования [9] полиэфирных стеклопластиков после экспозиции на открытом воздухе в течение 12 месяцев. Снижение  $T_g$  после увлажнения составило 20 °С для исходных образцов и 35 °С для образцов, прошедших экспозицию. Изменение модуля изгиба в нативном и увлажненном состоянии для образцов до и после экспозиции также возросла более чем в 2 раза – с 12 до 25 %.

В последнее время возрастает популярность ПКМ, изготовленных на основе натуральных и гибридных волокон, таких как лен, базальт и др. Однако важно заметить, что данные материалы особенно чувствительны к влаге из-за высокой гидрофильности таких наполнителей.

В обзоре [10] авторы отметили, что даже кратковременное насыщение водой снижает прочность на растяжение эпоксидных композитов на основе натурального джута на 25-30 %. В то же время, после 500 ч старения в УФ-камере падение данного механического показателя при том же насыщении возрастало до 50 %.

Известны исследования [11] ПКМ на основе натуральных волокон льна и биоразлагаемого полилактида в качестве полимерного связующего после 6 месяцев натурной экспозиции модуль упругости в увлажнённом состоянии был почти на 40 % ниже, чем у исходных увлажнённых образцов. Авторы связывают это с гидролизом полилактида и накоплением микротрещин на границе волокно–матрица [11].

В работе [12] были изучены гибридные системы углеродного и натурального волокон. Показано, что процессы деградации в натуральном компоненте после экспозиции приводит к ускоренному насыщению всего композита: механические свойства в увлажнённом состоянии падали на 30–35 %, тогда как у исходных образцов — лишь на 10-15 %.

В большинстве представленных выше работ приводятся результаты ускоренных климатических испытаний. Хотя ускоренные методы дают

сравнительную информацию за короткое время, они имитируют комбинированные воздействия и не всегда адекватно воспроизводят механизмы естественного старения. Сопоставление данных ускоренных испытаний и натурной экспозиции — важный аспект прогнозирования [13].

Для прогноза истинной долговечности важно проводить исследования влияния климатических факторов в ходе натурной экспозиции. Полимерные композиционные материалы, эксплуатируемые в реальных условиях, подвергаются воздействию сложных факторов окружающей среды, которые существенно варьируются в зависимости от климатической зоны:

- Тропический климат: высокая влажность (до 100 %), обильные осадки, интенсивное УФ-излучение, биологическая активность (грибы, микроорганизмы).
- Морской климат: чередование увлажнения солёным туманом и сушки, повышенная влажность, наличие солей, усиливающих гидролиз и коррозию арматуры.
- Пустынный климат: экстремальные колебания температуры (от –10 °С ночью до +50 °С днём), сильное солнечное излучение, низкая относительная влажность, абразивное воздействие песка.
- Умеренный климат: сезонные циклы температур и влажности, периодическое замораживание–оттаивание, умеренное УФ-излучение.
- Арктический климат: низкие температуры, циклы замораживания–оттаивания, ограниченное УФ-излучение, но высокая влажность при таянии льда/снега.

Наиболее агрессивные условия для ПКМ фиксируются в приморской атмосфере и тропическом климате.



Таким образом, в работе [8] было показано, что СП на основе эпоксидного связующего, прошедшие экспозицию в 24 месяца в средиземноморском прибрежном климате, теряли до 40 % прочности на изгиб. В тоже время, идентичные образцы после экспозиции в сухом континентальном климате, снижали прочность лишь на 10-15 % . В качестве фактора, оказавшего наибольшее влияние на разницу в свойствах образцов из разных климатических зон, авторы выделяют синергетическое действие влаги и солей, ускоряющих гидролиз связующего и деструкцию волокон.

Были проведены исследования [14] армированных полиэфирных ПКМ после экспозиции в ЮАР (влажный тропический климат) и в умеренной климатической зоне Европы. За 12 месяцев экспозиция в ЮАР привела к снижению прочности на сдвиг на 30 %, тогда как в Европе данный показатель снизился не более чем на 12 %. В похожих исследованиях СП при экспозиции в морском и умеренном климате после 12 месяцев  $T_g$  снизилась на 35 °С в морской атмосфере и лишь на 10 °С в умеренном континентальном климате.

Недостаток большинства приведенных выше работ заключается в краткосрочной экспозиции образцов ПКМ. Известно, что деградация свойств на начальном этапе несущественная, и свойства материалов после экспозиции 12 месяцев и после нескольких лет могут значительно отличаться. Учитывая, что конструкции на основе ПКМ могут экспонироваться в разных климатических на протяжении более длительных сроков, необходимо также проводить долгосрочные натурные климатические испытания.

Также важно заметить, что в большинстве работ образцы, изготовленные из образцов после климатического старения, испытываются только в нативном состоянии сразу после съема. В таком случае более

значительную деградацию свойств после экспозиции во влажных условиях тропического климата и приморской атмосферы можно объяснить большим влагосодержанием. Таким образом, при экспонировании образцов в разных климатических зонах важно оценивать их свойства не только в нативном, но и в высушенном и увлажненном состояниях. Такие испытания не только помогут разделить обратимое и необратимое действие влаги на свойства ПКМ, но и позволят провести оценку влияния экспозиции на способность сопротивляться пластифицирующему действию влаги.

В данной работе представлены исследования авиационных ПКМ после длительной экспозиции в типовых климатических зонах РФ. Основной целью данной работы являлось оценить влияние климатических зон на состояние ПКМ с разным влагосодержанием, а также провести моделирование данных изменения механических свойств в зависимости от времени увлажнения /сушки с помощью аналогов моделей (1) и (2).

### **Материалы и методы**

В качестве объекта исследования были выбраны ПКМ трех марок. СП ВПС-48/7781 и УП ВКУ-39 были изготовлены на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212. Углепластик КМКУ-3М.150.P14535.45 изготовлен из отечественной углеродной однонаправленной ленты УОЛ-300Р улучшенной текстильной формы и клеевого препрега [15]. Ранее, в работах [16-18], было показано, что материалы такого типа изменяют свою чувствительность к влаге на разных этапах климатического старения.

Пластины ПКМ размерами 300х300 мм были выставлены на экспозицию на открытых площадках в 5 климатических зонах. Среднегодовые значения основных метеопараметров для данных климатических зон представлены в таблице 1.

Таблица 1

Среднегодовые значения основных метеопараметров

Место экспозиции (обозначение)	Средняя тем-ра, °С	Средняя отн. влажность, %	Кол-во осадков, мм	Доза солнечной радиации, МДж/м <sup>2</sup>	Тип Климата
Г. Геленджик (ГЦКИ)	15,5	70	629	4865	Приморская атмосфера умеренно теплого климата с мягкой зимой
П. Дальние Зеленцы (СКС)	1,9	80	472	2519	Приморская атмосфера умеренного холодного климата
Г. Владивосток (ДВКС)	5,2	64	705	3253	Приморская атмосфера умеренно влажного климата
Г. Москва (МКС)	7,9	72	502	4343	Промышленная атмосфера умеренного климата
Г. Звенигород (ЗКС)	5,6	78	903	4343	Сельская атмосфера умеренного климата

После шести лет экспозиции плиты были сняты, из них, а также из исходных плит были вырезаны квадратные образцы размерами 70х70 мм.

Прежде всего, образцы были подвержены сушке при 60 °С над прокаленным силикагелем в эксикаторах. Далее образцы выдерживали над поверхностью воды в эксикаторах при относительной влажности воздуха  $\varphi = 98 \pm 2 \%$ , также при  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В ходе увлажнения измеряли модуль сдвига в плоскости листа ( $G_{12}$ ), в соответствии с стандартной методикой, с помощью метода кручения [15]. При этом получали график деформации, на начальном участке которого определяли показатель  $G_{12}$ . На каждом образце нагружение проводили по двум осям с каждой стороны. На полученных графиках определяли значения нагрузки  $F_1$  и  $F_2$  при величинах деформаций  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , используя которые находили  $G_{12}$  по формулам:

$$G_{12} = \frac{0,75\Delta a' a'' K}{1000h^3},$$

$$\Delta = \frac{F_1 - F_2}{\gamma_1 - \gamma_2},$$

где  $a'$ ,  $a''$  — среднее значение стороны образца, мм;  $h$  — среднее значение толщины, мм;  $K$  — поправочный коэффициент;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  — значения

деформации на начальном этапе;  $F_1$ ,  $F_2$  —соответствующие данной деформации нагрузки, Н.

По среднему значению  $G_{12}$ , измеренному по всем осям всех образцов из серии считали относительное изменение модуля сдвига в плоскости листа  $\Delta G_{12}(t)$  по формуле, аналогичной относительному изменению массы:

$$\Delta G_{12}(t) = \frac{G_{12}(t) - G_{12}(0)}{G_{12}(0)} * 100 \%,$$

где  $G_{12}(t)$  – модуль сдвига в плоскости листа материала в процессе кондиционирования, ГПа,  $G_{12}(0)$  – минимальное значение модуля сдвига в плоскости листа материала в процессе сушки, ГПа.

### Результаты, моделирование и обсуждение

Используя диффузионное моделирование, можно соотнести водопоглощение с экспериментальными данными, показывающими, как положение воды в материале вызывает изменения сдвиговых свойств. Таким образом, зависимость  $\Delta G_{12}(t)$  было решено аппроксимировать, используя аналог второго закона Фика:

$$\Delta G_{12}^f = \Delta G_0(1 - 8SUM_n)$$
$$SUM_n = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\exp[-n^2 dt]}{n^2}; \quad (3)$$

$$d = D_g/R^2; n = \pi(2i + 1); i = [0..N - 1]$$

где  $\Delta G_0$  – предельное значение  $\Delta G_{12}$ , %;  $D_g$  – аналог коэффициента диффузии (скорость изменения модуля сдвига), 1/сут; верхний индекс  $f$  соответствует модели Фика.

А также дополнительно было исследовано применение аналога модели Ленгмюра:

$$\Delta G_{12}^l(t) = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \Delta G_{12}^f(t) + \Delta G_0 \left( 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \exp[-\beta t] - \frac{\beta}{\gamma + \beta} \right) \quad (4)$$
$$\Delta G_{12}^f(t) = \Delta G_0(1 - 8SUM_n)$$

где  $\beta$  - вероятность в единицу времени превращения связанной воды в мобильную, 1/сут.;  $\gamma$  - вероятность в единицу времени превращения мобильной воды в связанную, 1/сут; верхний индекс  $l$  соответствует модели Ленгмюра.

Результаты применения моделей (3) и (4) представлены на рис. 1-3 и в таблицах 2-3.

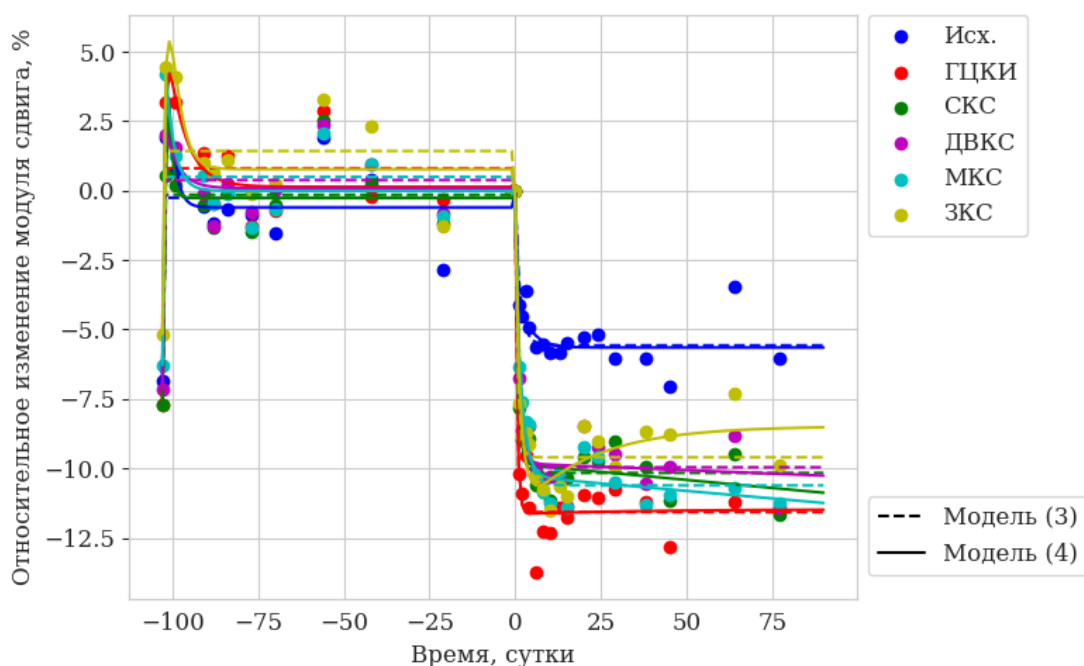


Рис. 1. Применение моделей (3) и (4) для результатов изменения модуля сдвига образцов стеклопластика ВПС-48/7781 до и после климатического старения в ходе увлажнения/сушки.

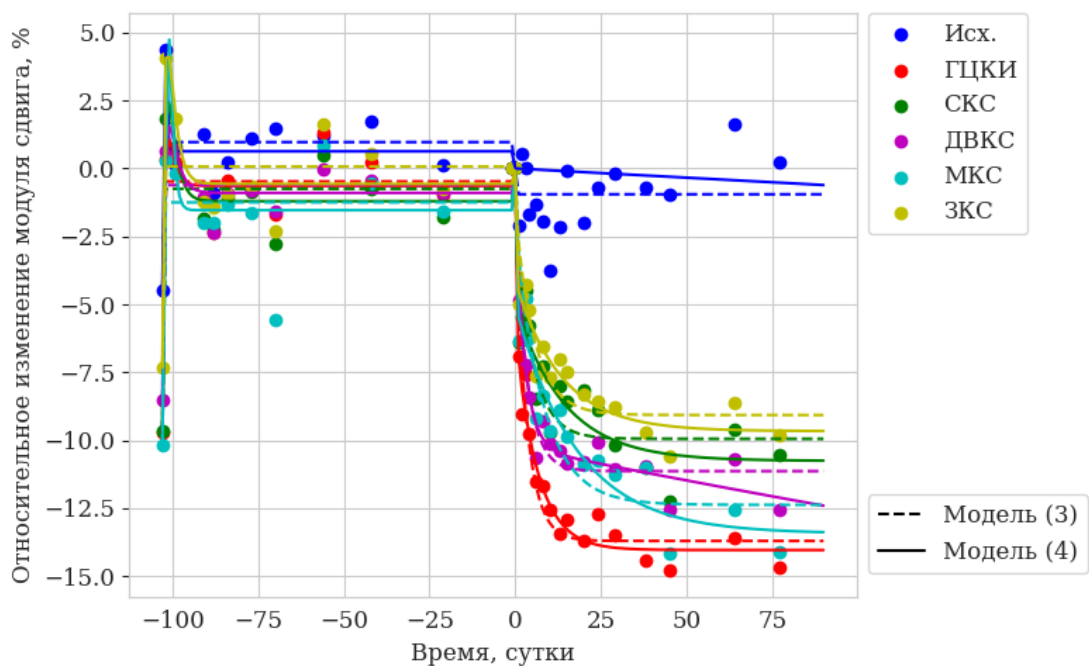


Рис. 2. Применение моделей (3) и (4) для результатов изменения модуля сдвига образцов углепластика КМКУ-3м.150.Р14535.45 до и после климатического старения в ходе увлажнения/сушки.

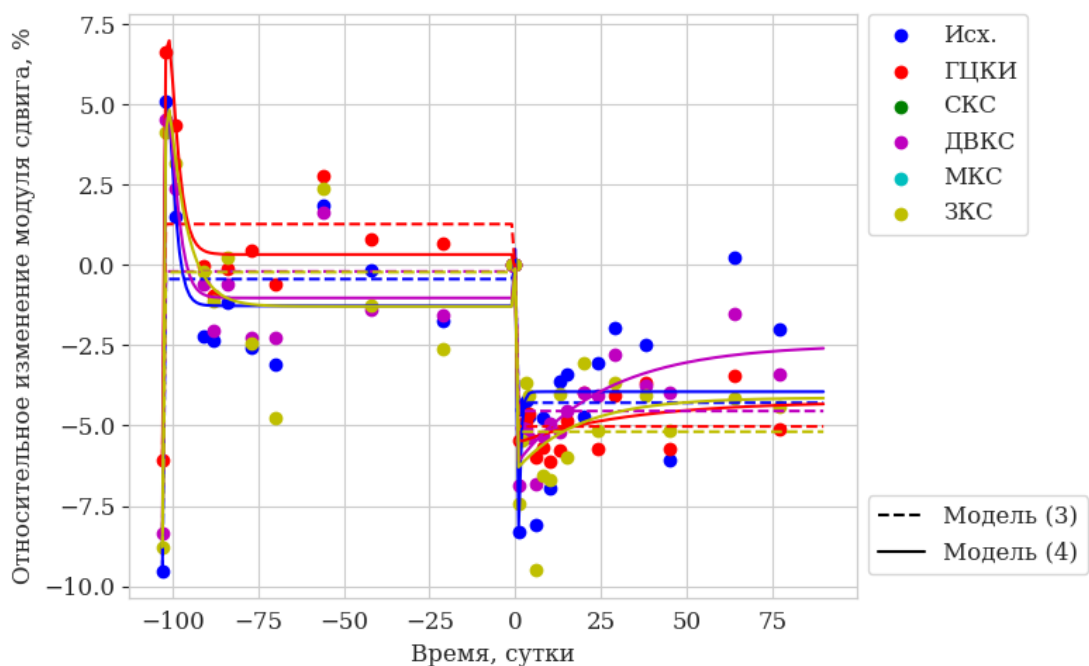


Рис. 3. Применение моделей (3) и (4) для результатов изменения модуля сдвига образцов углепластика ВКУ-39 до и после климатического старения в ходе увлажнения/сушки.

Таблица 2

Результаты применения модели (3) для данных изменения модуля сдвига образцов ПКМ в исходном состоянии и после экспозиции

Экспозиция	Материал	$R^2$	Сушка		Увлажнение	
			$\Delta G_0^f, \%$	$D_g^f, \text{мм}^2/\text{сут}$	$\Delta G_0^f, \%$	$D_g^f, \text{мм}^2/\text{сут}$
Исх.	ВПС-48/7781	0,86	6,77	11,08	-5,57	0,25
	КМКУ-3м.150.Р14535.4 5	0,48	5,59	10,50	-0,95	7,96
	ВКУ-39	0,52	9,30	13,05	-4,29	14,39
ГЦКИ	ВПС-48/7781	0,96	8,69	16,48	-11,57	0,70
	КМКУ-3м.150.Р14535.4 5	0,98	9,44	10,75	-13,70	0,11
	ВКУ-39	0,81	7,52	14,91	-5,03	19,59
СКС	ВПС-48/7781	0,97	7,73	12,23	-10,16	0,41
	КМКУ-3м.150.Р14535.4 5	0,91	9,09	10,94	-9,95	0,08
ДВКС	ВПС-48/7781	0,97	7,68	18,13	-9,96	0,34
	КМКУ-3м.150.Р14535.4 5	0,97	8,11	18,29	-11,13	0,11
	ВКУ-39	0,68	8,34	13,05	-4,55	9,05
МКС	ВПС-48/7781	0,96	6,93	15,45	-10,61	0,20
	КМКУ-3м.150.Р14535.4 5	0,91	9,15	20,20	-12,37	0,05
ЗКС	ВПС-48/7781	0,94	6,74	15,19	-9,60	0,51
	КМКУ-3м.150.Р14535.4 5	0,90	7,56	15,40	-9,07	0,07
	ВКУ-39	0,64	8,76	13,75	-5,19	25,04

Из результатов применения аналога второго закона Фика при моделировании изменения модуля сдвига (таблица 2) видно, что коэффициент детерминации аппроксимации ( $R^2$ ) изменяется в зависимости



от материала и предыстории. Таким образом, наименьшие значения  $R^2$  наблюдаются для исходных образцов, а среди отдельных материалов  $R^2$  для образцов ВКУ-39, независимо от зоны экспозиции, имеет наиболее заниженные значения. На рис. 1-3 на стадии увлажнения после резкого падения для данных образцов наблюдается постепенный рост значения модуля сдвига, который и приводит к снижению  $R^2$ .

Незначительное изменение показателя  $\Delta G_0^f$  на стадии увлажнения для образцов ВКУ-39 в экспонированном и в исходном состояниях свидетельствует о наибольшей устойчивости данного материала к старению. В случае ВПС-48/7781 и КМКУ-3м.150.Р14535.45 после экспозиции в среднем данный показатель снижается в 2 и 10 раз соответственно.

В соответствии с моделью (3) на стадии увлажнения скорость изменения и предельное значение изменения модуля сдвига для большинства экспонированных материалов имеет максимальное значение после экспозиции в г. Геленджике с наиболее агрессивной приморской атмосферой (рис. 1-3).

Таблица 3

Результаты применения модели (4) для данных изменения модуля сдвига образцов ПКМ в исходном состоянии и после экспозиции

Экспозиция	Материал	$R^2$	Сушка		Увлажнение	
			$\Delta G_0^f, \%$	$D_g^f, \text{мм}^2/\text{сут}$	$\Delta G_0^f, \%$	$D_w^f, \text{мм}^2/\text{сут}$
Исх.	ВПС-48/7781	0,90	6,91	0,38	-5,65	4,60
	КМКУ-3м.150.P14535.45	0,54	0,05	1,40	53,18	0,00
	ВКУ-39	0,72	9,39	0,38	-3,95	0,58
ГЦКИ	ВПС-48/7781	0,98	8,17	0,62	-11,48	0,67
	КМКУ-3м.150.P14535.45	0,99	9,69	0,40	-14,04	1,34
	ВКУ-39	0,95	7,36	0,32	-4,25	1,66
СКС	ВПС-48/7781	0,97	0,13	0,57	-94,27	0,48
	КМКУ-3м.150.P14535.45	0,95	9,22	0,36	-10,76	4,84
ДВКС	ВПС-48/7781	0,97	7,44	7,01	-16,32	0,36
	КМКУ-3м.150.P14535.45	0,98	8,23	0,34	-28,69	0,14
	ВКУ-39	0,91	8,56	0,27	-2,47	6,10
МКС	ВПС-48/7781	0,98	6,55	14,06	-100,0	0,23
	КМКУ-3м.150.P14535.45	0,94	0,41	0,48	-13,44	6,35
ЗКС	ВПС-48/7781	0,97	6,61	0,28	-8,48	0,24
	КМКУ-3м.150.P14535.45	0,96	7,60	0,36	-9,66	4,65
	ВКУ-39	0,79	7,89	0,70	-4,13	15,21

При усложнении аналога второго закона Фика (3) до аналога модели Ленгмюра (4) наблюдается рост коэффициента детерминации. Если в соответствии с моделью (3) среднее значение  $R^2$  для всех образцов и для образцов, которые не претерпевали рост  $\Delta G$  в конце этапа увлажнения, составляло 0,84 и 0,95, то в соответствии с моделью (4) значение  $R^2$  составляет 0,91 и 0,97.

Что касается изменения показателей  $\Delta G_0$  и  $D_g$ , при переходе к модели (4) особых изменений не наблюдается. Однако важно заметить, что значение  $\Delta G_0^f$  при увлажнении для КМКУ-3м.150.P14535.45 в исходном состоянии в соответствии с моделью (4) оказалось положительным, данное явление можно связать с вероятным процессом доотверждения. За исключением явных выбросов, наибольшее снижение данного показателя для большинства материалов наблюдается после экспозиции в г. Геленджике и г. Владивостоке с агрессивной приморской атмосферой. А наименьшее влияние на образцы ВПС-48/7781 и КМКУ-3м.150.P14535.45 оказала экспозиция в умеренном климате г. Звенигорода.

## Выводы

В данной работе были исследованы авиационные ПКМ ВПС-48/7781, КМКУ-3м.150.P14535.45 и ВКУ-39 после 6 лет климатического старения в 5 типовых климатических зонах РФ. С помощью неразрушающего метода определения модуля сдвига в плоскости листа была исследована способность материалов в исходном состоянии и после экспозиции сопротивляться пластифицирующему действию влаги.

Полученные во время цикла сушки-увлажнения кинетические кривые изменения относительного модуля сдвига были аппроксимированы с помощью аналогов второго закона Фика и модели Ленгмюра. Коэффициент детерминации для данных моделей составил 0,84 и 0,91 соответственно. Достаточно низкие значения  $R^2$  для обеих моделей наблюдался для образцов, демонстрирующих рост модуля сдвига на этапе увлажнения. Среднее значение  $R^2$  при исключении данных образцов возрастает до 0,95 и 0,97.

Параметры, определенные с помощью моделей (3) и (4) продемонстрировали, что наиболее устойчивым к старению среди исследуемых ПКМ оказался углепластик ВКУ-39. А наиболее

значительное снижение способности сопротивляться пластификации при увлажнении, выражаемое параметрами  $\Delta G_0$  и  $D_g$ , наблюдается для образцов прошедших экспозицию в условиях приморской агрессивной атмосферы г. Геленджике.

*Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляев И. Н., Павловский К. А. Высокомодульные углепластики для изделий гражданской авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. – 2023. – №. 3 (121). – Ст. 9. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.05.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.

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

3. Eslami Z. et al. A review of the effect of plasticizers on the physical and mechanical properties of alginate-based films //Molecules. – 2023. – Vol. 28. – No. 18. – P. 6637.

4. Wang X. et al. Influence of moisture absorption on mechanical properties and damage mechanisms of three-dimensional six-directional braided composites under hydrostatic pressure // Polymer Testing. – 2022. – Vol. 114. – P. 107693.

5. Khoshmardan M. A. et al. Experimental study of polymeric composite reinforced with carbon fiber for mud lost control application //Scientific Reports. – 2024. – Vol. 14. – No. 1. – P. 25225.

6. Pai Y., Pai K D., Kini M. V. Experimental investigations on the moisture absorption and mechanical behaviour of basalt-aramid/epoxy hybrid

interply composites under different ageing environments // Cogent Engineering. – 2022. – Vol. 9. – No. 1. – P. 2080354.

7. Das S. C. et al. Effect of accelerated weathering on the performance of natural fibre reinforced recyclable polymer composites and comparison with conventional composites // Composites Part C: Open Access. – 2023. – Vol. 12. – P. 100378.

8. Frigione M., Rodríguez-Prieto A. Can accelerated aging procedures predict the long term behavior of polymers exposed to different environments? // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – No. 16. – P. 2688.

9. Barreira-Pinto R. et al. Polymer-matrix composites: characterising the impact of environmental factors on their lifetime // Materials. – 2023. – Vol. 16. – No. 11. – P. 3913.

10. Wang Q. et al. Recent progress on moisture absorption aging of plant fiber reinforced polymer composites // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – No. 20. – P. 4121.

11. Pantaloni D. et al. Influence of water ageing on the mechanical properties of flax/PLA non-woven composites // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – Vol. 200. – P. 109957.

12. Osa-Uwagboe N., Silberschmidt V. V., Demirci E. Review on mechanical performance of Fibre-Reinforced Plastics in Marine environments // Applied Composite Materials. – 2024. – Vol. 31. – No. 6. – P. 1991-2018.

13. Nezafatkah S. et al. Understanding natural and accelerated weathering degradation mechanisms of glass and natural fiber composites: A review // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2025. – Article. 07316844251337240.

14. Nzimande M. C. et al. A review of weathering studies in plastics and biocomposites—Effects on mechanical properties and emissions of volatile organic compounds (VOCs) // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – No. 8. – P. 1103.

15. Старцев О.В., Корниенко Г.В., Гладких А.В., Горбовец М.А. Неразрушающие измерения модуля сдвига в плоскости листа при старении полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. №3. – 2024. – С. 21-30. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-3-21-30.

16. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде. // Перспективные материалы. 2004. – № 1. – С. 20-26.

17. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. climatic aging of composite aviation materials: II. Kelaxation of the initial structural nonequilibrium and through-thickness gradient of properties. // Russian Metallurgy (Metally). 2011. – Т. 2011. – №. 10. – С. 1001-1007.

18. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Панин С.В. Влагоперенос в углепластике с деструктированной поверхностью. // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461. – №. 4. – С. 433-436.

УДК 620.193.8

## **НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА КОРРОЗИОННОЙ СТАНЦИИ ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН**

В.С. Егоркин, У.В. Харченко, И.Е. Вялый, А.К. Цветников,  
А.Н. Минаев, В.Е. Силантьев, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН*

*Владивосток, Россия*

*E-mail: referent@ich.dvo.ru*

***Аннотация.** В работе представлена информация о развитии коррозионных исследований и натурных испытаний на коррозионной станции ИХ ДВО РАН в бухте Рында (Японское море). Приводятся данные основных климатических параметров станции в сравнении с другими известными климатическими станциями. Акцентируется внимание на необходимости проведения испытаний материалов с учетом биологического разрушающего фактора (биообрастания).*

***Ключевые слова:** натурные испытания, биообрастание, противообрастающие покрытия.*

## **FIELD TESTS OF METAL MATERIALS AND COATINGS AT THE CORROSION STATION OF THE INSTITUTE OF CHEMISTRY OF THE FAR EASTERN BRANCH OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES**

V.S. Egorkin, U.V. Kharchenko, I.E. Vyaliy, A.K. Tsvetnikov,  
A.N. Minaev, V.E. Silant'ev, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

*Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Chemistry FEB RAS  
Vladivostok, Russia*

*E-mail: referent@ich.dvo.ru*



***Abstract.** The paper provides an information about development of corrosion research and field testing at the station of the Institute of Chemistry FEB RAS in Rynda Bay (Sea of Japan). The data on the main climatic parameters at the station is presented in comparison to other well-known climatic stations. Attention is drawn to the need for testing materials with consideration for the biological destructive factor, such as biofouling.*

***Keywords:** field test, biofouling, antifouling coatings.*

## **Введение**

Высокая коррозионная активность некоторых конструкционных и функциональных материалов существенно ограничивает их использование в различных индустриальных областях. Экономические потери от коррозии металлов огромны. По оценкам специалистов различных стран эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали [1].

На сегодняшний день практически на всех континентах находятся коррозионные станции, проводящие испытания изделий, материалов и средств противокоррозионной защиты в естественных климатических условиях. Российская Федерация располагает собственными коррозионными станциями для натурных коррозионных испытаний. Например, при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук в г. Москве работает Московская коррозионная станция, в г. Звенигороде – Звенигородская коррозионная станция, в г. Мурманске – Северная коррозионная станция; при НИЦ «Курчатовский

институт» – ФГУП ВИАМ работает Геленджикский центр климатических испытаний (ГЦКИ им Г.В. Акимова); при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук в г. Владивостоке – Морская коррозионная станция (МКС). Владивостокская МКС – это действующее научно-исследовательское подразделение в России, занимающееся лабораторными прецизионными и натурными исследованиями в области электрохимической коррозии и находящееся у побережья вод океанического состава соленостью 33-35 ‰. Все вышеперечисленные станции находятся у побережья вод - существенно меньшей солености. Соленость Черного моря, например, составляет всего 17–18 ‰, что существенно ограничивает интенсивность электрохимической и биологической коррозии при натурных испытаниях, в сравнении с водой океанического состава. Низкая соленость приводит к уменьшению биоразнообразия (в том числе биообрастателей), так как большинство морских организмов негативно реагируют на соленость меньше 20 ‰.

Биообрастание поверхности материалов в морской воде является серьезной проблемой мирового масштаба, приводящей к значительным экономическим проблемам. Развитие биообраста усиливает процессы коррозии конструкционных материалов и приводит к досрочному выведению из эксплуатации различного оборудования. Повреждениям подвержены как подвижные, так и стационарные конструкции – суда, нефтяные и газовые платформы, океанографическое оборудование, конструкции марикультурных хозяйств и пр. Биообрастание увеличивает трение между корпусом судна и водой, что в результате приводит к увеличению расхода топлива (до 40–50%), а также уменьшению маневренности [2]. Корпус судна, не защищенный покрытием, может аккумулировать до 150 кг/м<sup>2</sup> обрастателей после 6 месяцев эксплуатации в

морской воде. Проблема биообрастания создает не только технические и экономические трудности, но также является серьезной помехой в области экологии вследствие распространения инвазивных видов обрастателей [3-5].

Для реализации государственной политики в области обеспечения химической, биологической и экологической безопасности России, снижения аварийности, экономического и экологического ущерба при эксплуатации морских сооружений и объектов, разработка методов предотвращения коррозии и обрастания морских сооружений является актуальной задачей. Для анализа и поиска таких решений требуется изучение особенностей морской коррозии и обрастания различных судовых материалов в природных условиях. Результаты таких исследований – это фундаментальная научная база для разработки новых методов борьбы с биообрастанием морских сооружений, в том числе экологически безопасных.

Практика показала, что испытания эффективности судовых покрытий необходимо проводить в естественных условиях окружающей среды. Для защитных покрытий главным разрушающим фактором воздействия морской среды является биологический, который трудно моделировать в лабораторных условиях. Никакие искусственные методы испытаний в данном случае не заменят натурных оценок эффективности противообрастающих покрытий и их стойкости к разрушениям в естественном морском климате. Мировая практика показывает необходимость проведения таких работ на специально оборудованных климатических испытательных станциях в условиях окружающей среды.

**Морская коррозионная станция Института химии ДВО РАН** была создана в 1984 году решением Президиума Академии наук СССР и

Минсудпрома. В строительство были вложены огромные финансовые средства и силы. В 1986 году станция начала проводить первые испытания на атмосферную, морскую и подземную коррозию для нужд промышленности и военного сектора, в том числе для Тихоокеанского флота. Оработка режимов формирования новых материалов проводится в лабораториях Института химии ДВО РАН, а натурные длительные испытания на разные типы коррозии осуществляются на МКС. По ГОСТ 9.906 станция соответствует двум типам: береговому и надводному стационарному. В соответствии с ГОСТ 16350 Морская коррозионная станция находится в умеренно-влажном климате. Коррозионная агрессивность атмосферы по ГОСТ 9.039 составляет 6 баллов.

В настоящее время морская коррозионная станция ИХ ДВО РАН (о. Русский, Японское море) располагает:

- атмосферной испытательной площадкой, находящейся на расстоянии 5 м от уреза воды;
- водным стационарным морским коррозионным стендом емкостью около 5 тысяч образцов. Стенд представляет собой железобетонную платформу на шпунтовых опорах, с глубиной моря 5-7 м, отстоящую от берега на 60 м и соединенную с ним железобетонной эстакадой. Подводная часть стенда (бетонная площадка), находящаяся ниже глубины промерзания, позволяет проводить круглогодичные испытания;
- базой информационных ресурсов, основанной на многолетних стационарных мониторинговых наблюдениях состояния климата и морской среды;
- оборудованием для коррозионных исследований, гидрохимического анализа морской воды и атмосферных осадков.

Метеонаблюдения осуществляются цифровой автоматической метеостанцией WS2500.

Таблица 1

Некоторые климатические параметры района бухты Рында

Показатель	Среднее значение	Максимальное значение	Минимальное значение
Температура воздуха, °С	4,6	30,6	-25,6
Относительная влажность, %	71	95	45
Температура воды, °С	13,6	29,2	-2,0
Общая соленость, ‰	32,89	35,48	27,50
Общая концентрация кислорода, мг/л	10,31	14,10	7,60

В Таблице 1 представлены некоторые рабочие параметры, характеризующие среду и район испытаний, в котором расположена коррозионная станция с морским испытательным стендом. Географические особенности расположения морского стенда, объясняющиеся смешением вод двух сталкивающихся течений – холодного с севера и ответвления теплого южного порождает разнообразие животного и растительного водного мира. Сообщества обрастания экспериментальных образцов в бухте Рында характеризуются доминированием небольшого числа видов, накоплением высокой биомассы и сезонностью смены сообществ в ходе сукцессии (рис. 1). В мае-июне, когда температура воды достигает 15-18 °С, на поверхности экспериментальных образцов отмечается резкое увеличение численности молоди баянусов (плотность поселения этого обрастателя превышает 10 000 экз/м<sup>2</sup> при биомассе 45 г/м<sup>2</sup>). Оседание

балайнусов прадаляжаа да канца июля-начала августа, их численность может превышать 50 000 экз/м<sup>2</sup>, а средний размер составляет 2-9 мм. К июлю в слое обрастания появляется молодь мидий, плотность поселения достигает 12 000 экз/м<sup>2</sup>. Начиная с августа наблюдается резкий рост показателей биомассы обрастания за счет роста осевших особей мидий; их размер увеличивается до 5-7 см. Мидии поселяются поверх сформированного слоя балайнусов, что зачастую приводит к их гибели. Также начиная с августа биоразнообразие обрастателей увеличивается, наблюдается увеличение биомассы гидроидов, асцидий, трубчатых червей, но доминирование по показателям биомассы по-прежнему остается за балайнусами и мидиями.

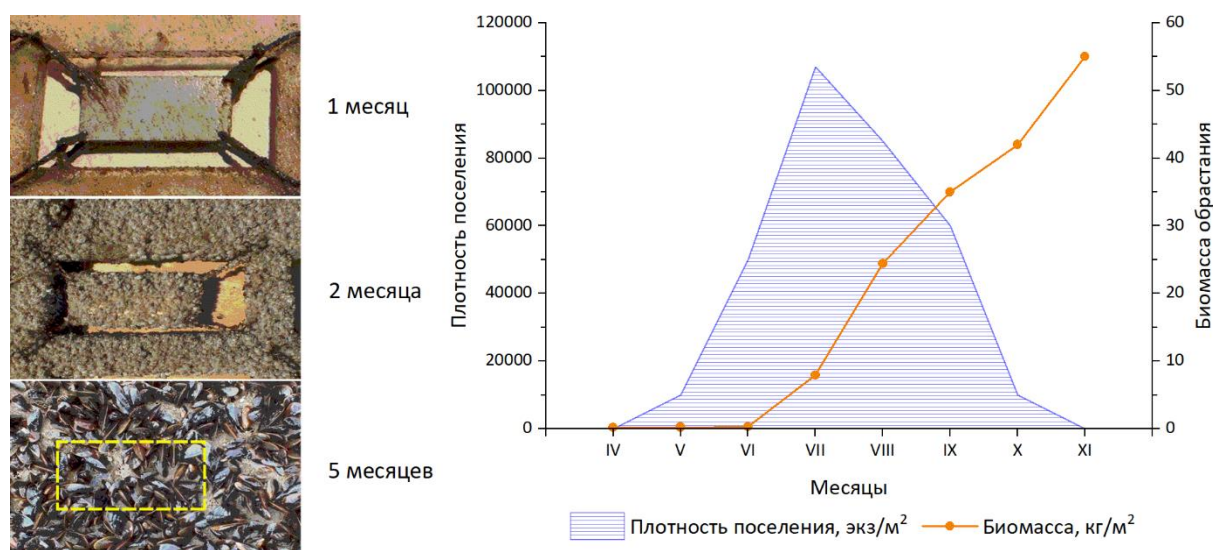
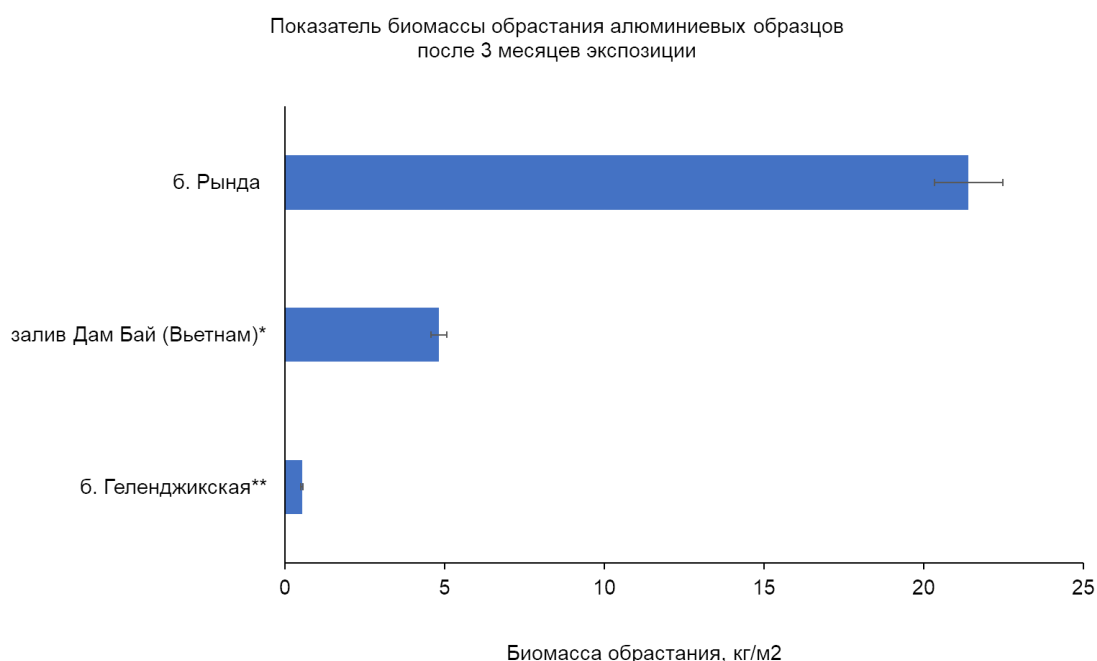


Рис. 1. Динамика показателей плотности оседания молоди балайнусов и мидий и биомассы обрастания алюминиевых образцов, экспонируемых в б. Рында в весенне-летний период (наблюдения 2023-2024 гг.)

На рисунке 2 представлены сравнительные характеристики биомассы обрастания и коррозионные показатели, полученные, как из литературных источников [6], так и собственные данные, полученные авторами

настоящей статьи в сотрудничестве с Тропическим центром (Вьетнам) [7]. Из представленных данных следует вывод о высокой биологической активности морской воды в бухте Рында. Такая высокая биологическая активность морской воды требует учета в испытаниях для оценки защитных свойств разных покрытий и биостойкости материалов.

О необходимости учета воздействия биологической активности среды при прогнозировании скорости коррозии металлов в морской воде указывалось многими авторами [8-10]. Известно, что жизнедеятельность представителей макрообрастания (устриц, баянусов и др.) на металлической поверхности приводит к существенному ускорению коррозионных процессов исследуемых материалов [11-13]. При этом следует отметить, что отмирание и разложение белковых тел представителей макрообрастания, в результате которого выделяются коррозионно-активные продукты, создают условия для развития и интенсификации процессов локальной коррозии (рис. 3).





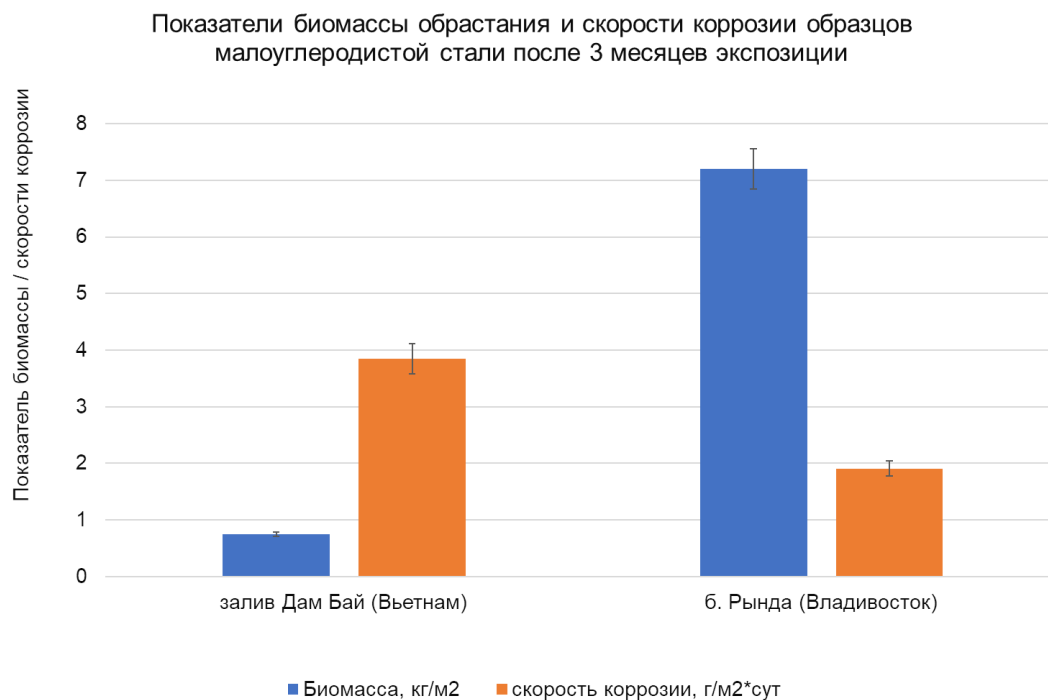


Рис. 2. Сравнительная характеристика биообрастания и скорости коррозии в районах расположения испытательных станций

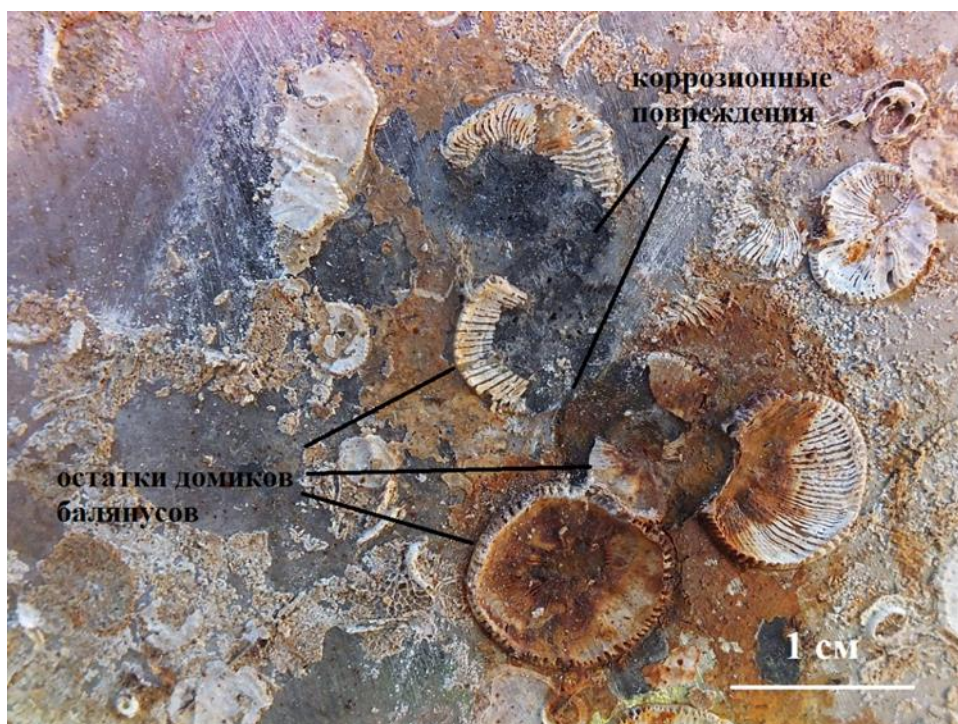


Рис. 3. Развитие коррозионных повреждений нержавеющей стали под базальными пластинами домиков баянусов



В бухте Рында в месте расположения морского испытательного стенда, климатические и гидрологические факторы способствуют массовому развитию и оседанию в весенне-летний период личинок представителей «жесткого» обрастания – баянусов и мидий, что позволяет проводить испытания на биообрастание в короткий период практически в режиме экспресс-тестирования. Уменьшение сроков экспозиции при испытании материалов и покрытий способствует быстрому получению результатов, что особенно важно при оценке эффективности противообрастающих покрытий.

На рисунке 4 представлены данные по результатам натурных испытаний образцов противообрастающего покрытия (Jotun Antifouling Seaforce 30), модифицированного добавкой суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) с целью улучшения механических свойств покрытия и эффективности его антикоррозионного и антиобрастающего действия.

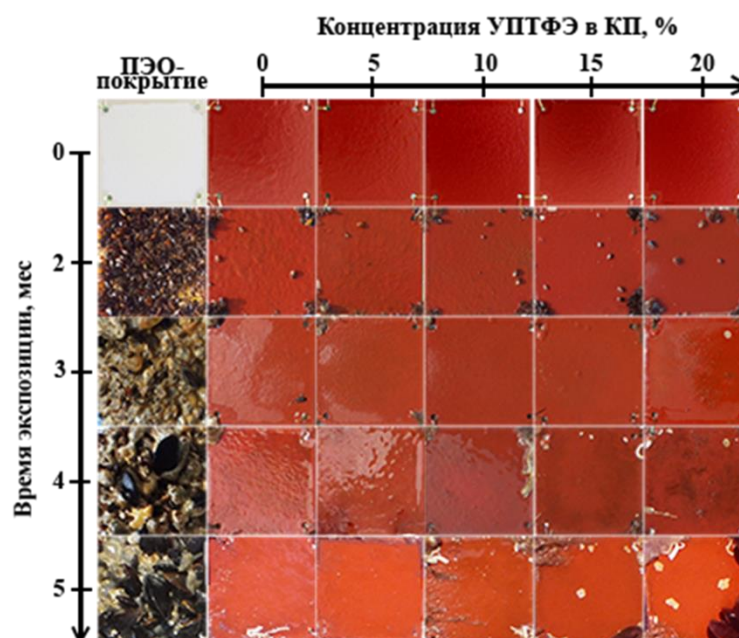


Рис. 4. Результаты натурных испытаний модифицированного противообрастающего покрытия в бухте Рында

Результаты натурных испытаний образцов покрытий в течение 5 месяцев на морском стенде в бухте Рында позволили установить, что модификация морской коммерческой краски добавкой суспензии УПТФЭ в количестве 5-10% (по сухому остатку) приводит к повышению его антиобрастающей эффективности. Кроме того, дополнительные комплексные исследования с применением различных методов продемонстрировали, что модификация полимерного покрытия добавками УПТФЭ (до 5%) также способствует повышению износостойкости, адгезии к поверхности и улучшению барьерных антикоррозионных свойств системы защиты (табл. 2).

Таблица 2

Физико-механические и коррозионные свойства полимерного покрытия на алюминиевой подложке

Кол-во УПТФЭ в покрытии, %	Износ (при нагрузке 15Н), $\times 10^{-4}$	Адгезия на отрыв, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Плотность тока коррозии, А/см <sup>2</sup>
0	$21,8 \pm 1,17$	$1,4 \pm 0,3$	$125 \pm 9$	$8,29 \cdot 10^{-11}$
5	$12,6 \pm 0,85$	$2,4 \pm 0,2$	$123 \pm 2$	$1,81 \cdot 10^{-11}$
10	$11,7 \pm 1,50$	$1,4 \pm 0,1$	$111 \pm 8$	$1,32 \cdot 10^{-10}$
15	$2,91 \pm 0,27$	$1,2 \pm 0,1$	$98 \pm 6$	$4,95 \cdot 10^{-10}$
20	$1,92 \pm 0,31$	$0,77 \pm 0,05$	$91 \pm 8$	$8,60 \cdot 10^{-10}$

Повышение антиобрастающей эффективности образцов с модифицированным покрытием, по-видимому, связано с тем, что добавки УПТФЭ минимизируют значения свободной поверхностной энергии, вследствие чего уменьшается сила адгезии обрастателей к поверхности покрытия и организмы эффективно удаляются с поверхности под воздействием гидродинамического фактора. Таким образом,

модифицирование полимерного покрытия добавками УПТФЭ будет увеличивать срок его эксплуатации посредством улучшения коррозионной стойкости и физико-механических свойств, а также уменьшения биообрастания.

### **Заключение**

Результаты многолетнего мониторинга биологических и коррозионных исследований, проводимых на коррозионной станции ИХ ДВО РАН, позволяет классифицировать морскую воду бухты Рында, как среду, обладающую высокой биологической активностью. При доминировании нескольких видов биообрастателей в б. Рында процесс обрастания характеризуется стремительным накоплением биомассы в теплый период, что позволяет сократить сроки тестирования образцов на биостойкость и противообрастающую активность.

Введение микро- и нанонаполнителей в покрытия позволяет регулировать в широких пределах барьерные, физико-механические, защитные свойства покрытий, при этом относительная простота данной технологии является несомненным преимуществом модификации покрытий и дает возможность применения доступных, широко распространенных в промышленности видов наполнителей, одним из которых является УПТФЭ. Благодаря наноэффекту нанопленки УПТФЭ легко наносятся на любую поверхность, что способствует технологичности его применения в любых композиционных материалах, в том числе в лакокрасочных.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Wang, Z., Zhou, Z., Xu, W. et al. Research status and development trends in the field of marine environment corrosion: a new perspective //

Environmental Science Pollution Res 28, 54403–54428 (2021).  
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-15974-0>

2. Schultz MP, Bendick JA, Holm ER, Hertel WM. Economic impact of biofouling on a naval surface ship // Biofouling. 2011. Vol. 27. № 1. P. 87–98.  
<https://doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>

3. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого Океана. Владивосток: Дальнаука, 2005. 432 с.

4. Giraud T. Biological globalisation: bioinvasions and their impacts on nature, the economy and public health // Environmental Science. 2008. Vol. 5. P. 214–216. <https://doi.org/10.1080/15693430801987636>

5. Орлова М.И., Родионов В.А. Биообрастание, морские и континентальные воды: теория, практика, перспективы региональных междисциплинарных исследований // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2020. Т. 13, № 4. С. 121–136. doi: 10.7868/S2073667320040103

6. Варченко Е.А., Ветрова Е.Ю. Исследование биологической и коррозионной стойкости образцов алюминиевого сплава после натурных испытаний в Геленджикской бухте. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2020. №6-7 (89). С. 91-100. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-91-100

7. Харченко У.В., Беленева И.А., Ковальчук Ю.Л., Карпов В.А. Оценка коррозионной агрессивности морской воды по показателям микробиологической активности сообществ обрастания металлических материалов // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 12. С. 30-34.

8. Zhu X., Huang G. Evaluation and classification of sea water corrosiveness by environmental factors // Chinese Journal of Oceanology and Limnology. 2005. Vol. 23. № 1. P. 43-47. <https://doi.org/10.1007/BF02845142>

9. Melchers R.E. Examples of mathematical modeling of long term general corrosion of structural steel in sea water // Corrosion Engineering,

Science and Technology. 2006. Vol. 41. № 1. P. 38-44.  
<https://doi.org/10.1179/174327806X93992>

10. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во научных изданий КМК. 2007. 156 с.

11. Корякова М.Д., Никитин В.М., Супонина А.П., Звягинцев А.Ю., Харченко У.В. Обрастание и биокоррозия высоколегированной стали в бухте Золотой Рог // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 544-548.

12. Blackwood D., Lim C. S., Teo S., Hu X., Pang J. Macrofouling Induced Localized Corrosion of Stainless Steel in Singapore Seawater// Corrosion Science. 2017. 129. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.008>.

13. Deng, P.; Shangguan, J.; Hu, J.; Geng, B.; Wang, P. Effect of Barnacles on the Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel. *Metals* **2023**, *13*, 1649. <https://doi.org/10.3390/met13101649>

УДК 541.64: 678.8

## **СОХРАНЯЕМОСТЬ СВОЙСТВ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО ВЛАЖНОГО КЛИМАТА**

Е.О. Валевин<sup>1</sup>, А.А. Скирта<sup>1</sup>, М.Р. Павлов<sup>1</sup>, В.О. Старцев<sup>1</sup>

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

*Москва, Россия*

*E-mail: admin@viam.ru; lab620@viam.ru*

***Аннотация.** В работе представлены экспериментальные результаты длительных натурных климатических испытаний в течение 5 лет функциональных герметизирующих материалов марок ВГЛ-М, ВИКСИНТ У-20-99, ВИТЭФ-1Б, применяемых в авиационной промышленности, в условиях тропического влажного климата, а также проведено сравнение полученных результатов с изменениями свойств в условиях умеренно теплого климата и после испытаний в регионах с тропическим климатом.*

***Ключевые слова:** климатические испытания, тропический климат, герметики.*

## **PRESERVATION OF THE PROPERTIES OF AVIATION SEALANTS DURING LONG-TERM EXPOSURE IN A TROPICAL HUMID CLIMATE**

Е.О. Valevin<sup>1</sup>, А.А. Skirta<sup>1</sup>, М.Р. Pavlov<sup>1</sup>, V.O. Startsev<sup>1</sup>

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

*Moscow, Russia*

*E-mail: admin@viam.ru; lab620@viam.ru*

**Abstract.** *Experimental results of long-term weathering tests of the functional sealers VGL-M, VIKSINT U-20-99, VITEF-1B, which applied of aviation industry, in open conditions in the humid tropical climate, and analyze results of similar tests in the in the moderately warm climate and tropical climate of different regions.*

**Keywords:** *climatic weathering tests, tropical climate, sealers.*

## **Введение**

Герметизирующие материалы играют важную роль для ряда конструктивных элементов авиационной, машиностроительной и другой техники, обеспечивающей непроницаемость соединений отдельных узлов или всей конструкции, работающей в различных средах и при разных температурах [1]. В зависимости от задачи, поставленной при выборе герметика, от требований, предъявляемых к ним в процессе эксплуатации конструкции, проводится выбор герметизирующего материала. В случае, когда при эксплуатации конструкции возникает вероятность воздействия всей совокупности климатических факторов (повышенная температура и влажность, солнечное излучение, осадки и т.д.) выбор герметизирующего материала осуществляется с позиции его стойкости к воздействию климатических факторов и их совокупности.

Исследование стабильности свойств материалов при длительных (в течение нескольких лет) натурных климатических испытаниях является необходимым для оценки сохраняемости свойств в условиях реального многофакторного воздействия климатических условий [1-3], что позволяет делать обоснованный выбор по применению тех или иных материалов в конструкциях, длительно эксплуатирующихся в заданных климатических условиях.



В приведенных примерах [4–12] показано, что наибольшее воздействие на ухудшение свойств герметизирующих материалов влияют такие климатические факторы как температура и относительная влажность воздуха, а также доза солнечной радиаций.

Сравнение результатов изменений свойств материалов в процессе климатических испытаний, полученных с разных станций, дает возможность оценить особенности поведения того или иного материала в зависимости от климатических и экологических условий экспозиции и попытаться определить доминантный фактор или совокупность нескольких ВВФ, которые наиболее активно влияют на разрушение исследуемого материала и дает возможность для разработки материалов с более высокой стойкостью.

Оценка сохраняемости свойств материалов после длительных натурных климатических испытаний в условиях тропического климата позволяет обоснованно использовать материалы в изделиях тропического исполнения согласно ГОСТ 15150 и ГОСТ 15151.

Результаты изменения свойств при экспозиции на о. Хайнань в работе сравнивали с результатами климатических испытаний герметизирующих материалов в естественных климатических условиях умеренно теплого климата на берегу Черного моря (РФ) и проведена их оценка.

### **Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования в данной работе рассматривали:

- полисульфидный герметик марки ВГМ-Л, применяемый для внутришовной герметизации клепаных и болтовых соединений, работающих в среде воздуха, авиационного топлива, минерального масла в интервале температур от –60 до 120°C [1,13];

- силиконовый герметик марки ВИКСИНТ У-20-99, применяемый для герметизации и защиты элементов электроники, резьбовых и телескопических соединений, эксплуатирующихся при температурах до 250° С [14];
- полисульфидный герметик марки ВИТЭФ-1Б, который используется для поверхностной и внутришовной герметизации заклепочных, сварных и болтовых соединений в интервале температур от –60 до 130 °С.

Климатические испытания образцов герметизирующих материалов проводили в натурных условиях на открытой площадке в соответствии с требованиями международных стандартов ASTM G7/G7M - 11, ISO 877, ISO 2810, ГОСТ 9.708, устанавливающих методы испытаний на старение в атмосферных условиях на пластмассы. Натурные климатические испытания в условиях влажного тропического климата проводили на о. Хайнань на берегу Южно-Китайского моря.

Для оценки сохраняемости свойств объектов исследования проводили испытания по определению прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве определяли по ГОСТ 21751 и твердости по Шору А в соответствии с ГОСТ 263.

Кроме того, были проведены сравнения полученных результатов изменения свойств в условиях тропического климата течение 5 лет с данными, полученными в умеренно теплом климате России с мягкой зимой.

При проведении натурных климатических испытаний фиксировались метеорологические параметры. На рис. 1 показано изменение температуры и относительной влажности в течение 5 лет экспозиции образцов на станциях о. Хайнань и на черноморском побережье РФ. Среднегодовые значения основных метеопараметров в местах проведения натурных испытаний представлены в таблице 1.

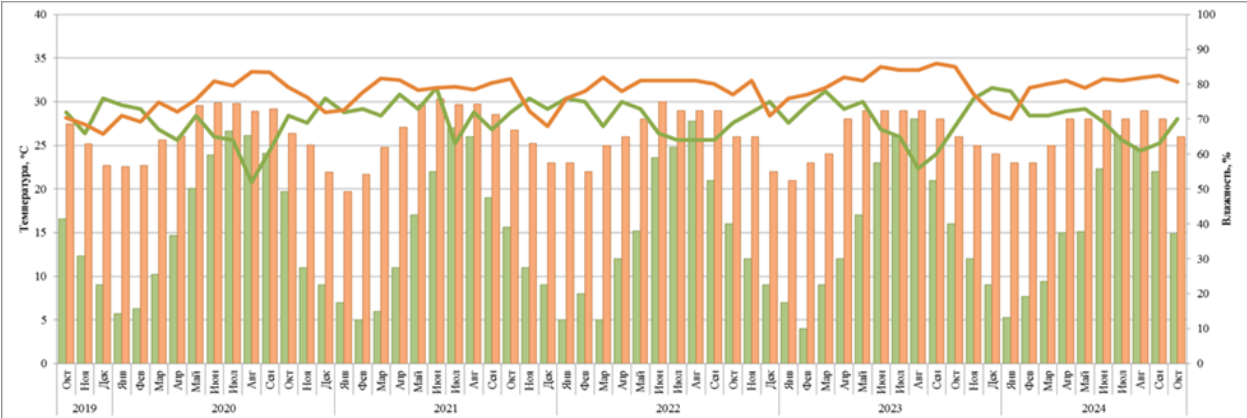


Рисунок 1. Значения относительной влажности воздуха и температуры воздуха в условиях умеренно теплого климата РФ (зеленый цвет) и в условиях влажного тропического климата о. Хайнань (оранжевый цвет).

Таблица 1

Месторасположение экспозиции	Среднегодовая температура, °С	Среднегодовая относительная влажность, %	Среднегодовая доза суммарного солнечного излучения, МДж/м <sup>2</sup>	Количество осадков, мм/год
Влажный тропический климат (о.Хайнань)	26	86	5730	1515
Умеренно теплый климата (РФ)	15	70	4923	724
Влажный тропический климат (Северная Америка)	25	78	6505	1129
Сухой тропический климат (Северная Америка)	26	35	8004	186

Анализ метеорологических параметров атмосферы влажного тропического климата (о. Хайнань) и умеренно теплого климата (РФ, Черноморское побережье) за период натурной экспозиции образцов материалов показал, что климатические условия о. Хайнань отличаются значительно более высокой среднегодовой температурой воздуха, а также большим значением относительной влажности воздуха на протяжении всего периода экспозиции. Кроме того, отличительная особенность

влажного тропического климата заключается в менее выраженной сезонности по значениям температуры воздуха, в отличие от умеренно теплого климата. Для сравнения представлены значения основных метеопараметров влажного тропического и сухого тропического климата Северной Америки.

### **Результаты испытаний**

Проведены физико-механические испытания образцов герметиков после 5 лет натурной экспозиции в условиях умеренно теплого климата и в условиях влажного тропического климата о. Хайнань. Для сравнения с другими тропическими регионами на рисунках 2-4 представлены значения сохранения свойств герметизирующих материалов после 3 лет натурных климатических испытаний в влажном тропическом климате и в сухом тропическом климате Северной Америки, результаты которых подробно рассмотрены в [15-17].

Герметик ВГМ-Л показал высокую сохраняемость свойств: после 5 лет экспозиции на о. Хайнань изменений прочности при растяжении составили не менее 93 %. Герметик ВИКСИНТ У-20-99 после экспозиции показал сохранение прочности при растяжении на уровне 81-82% от исходного значения как для условий влажного тропического климата о. Хайнань, так и для умеренно теплого климата черноморского побережья РФ. Прочность при растяжении герметика ВИТЭФ-1Б повысилась на 19,2 % после экспозиции в условиях влажного тропического климата и на 25 % – после экспозиции в условиях умеренно теплого климата. Обобщенная диаграмма сохраняемости условной прочности при растяжении герметизирующих материалов после 5 лет натурных климатических испытаний представлена на рисунке 2.

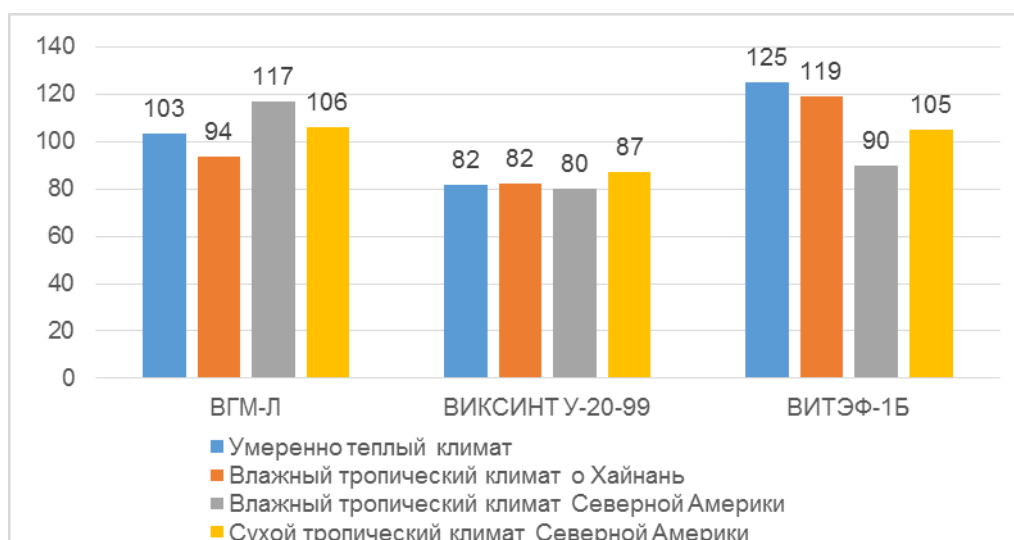


Рисунок 2. Сохраняемость в % от исходного значения условной прочности при растяжении герметизирующих материалов после длительных натурных климатических испытаний.

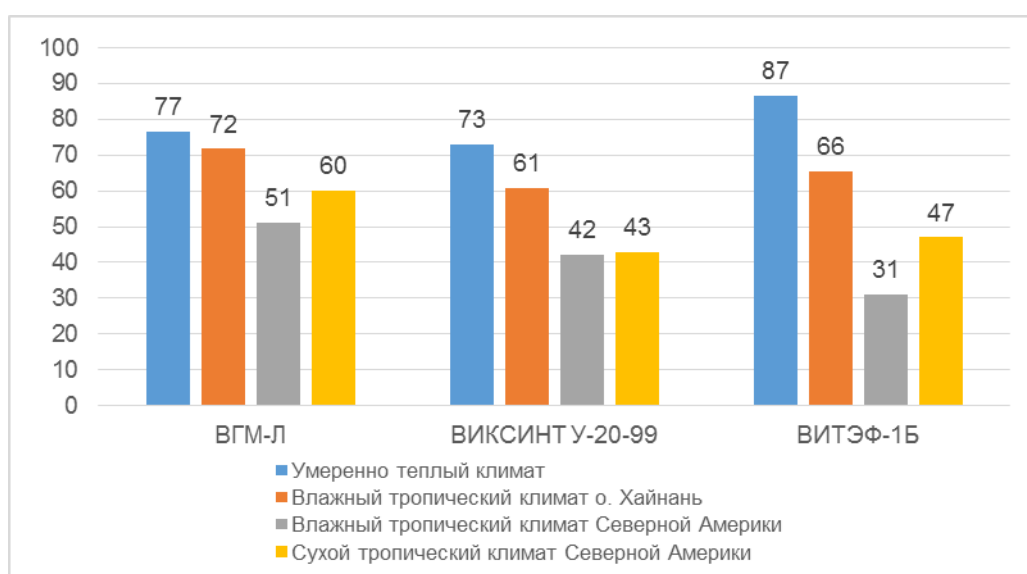


Рисунок 3. Сохраняемость в % от исходного значения относительного удлинения при разрыве герметизирующих материалов после длительных натурных климатических испытаний.

Значения сохраняемости относительного удлинения при разрыве после 5 лет экспозиции для исследованных образцов герметиков представлены на рисунке 3. В условиях влажного тропического климата для образцов герметика марки ВГМ-Л выше по сравнению с другими

исследуемыми марками герметиков и составляет не менее 73% от исходного значения.

Анализ изменения значения твердости по Шору для исследуемых герметизирующих материалов (рисунок 4) показал, что наибольшая сохраняемость (более 93%) данного показателя наблюдается также для герметика марки ВГМ-Л. Стоит также отметить, что результаты проведенных ранее исследований [16] сохраняемости твердости за первый год натурных климатических испытаний показали увеличение твёрдости по Шору более чем на 10 % относительно исходных значений. Высокие температуры и интенсивное солнечное излучение в зоне экспозиций влияют на процессы, протекающие в поверхностных слоях образцов материалов герметиков, связанные с образованием дополнительных связей, что и приводит к повышению твердости. Однако по результатам длительных (более 3 лет) климатических испытаний наблюдается снижение данной характеристики, в том числе до значений ниже исходных.

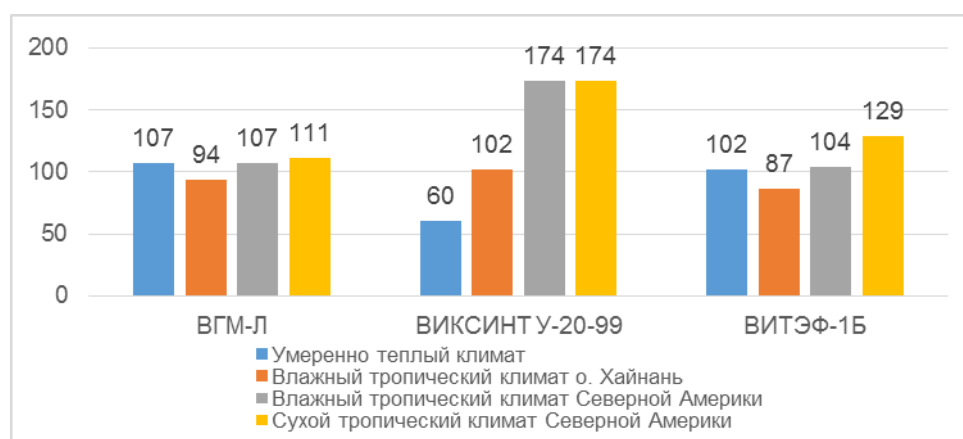


Рисунок 4. Сохраняемость в % от исходного значения твердости по Шору А герметизирующих материалов после длительных натурных климатических испытаний.

Стоит отметить что условия тропического климата как сухого, так и влажного приводят к большим изменениям свойств герметизирующих материалов по сравнению с условиями умеренно теплого климата. Данный

факт связан в первую очередь с большими значениями среднегодовой температуры воздуха в сочетании с высокими значениями дозы суммарного солнечного излучения. Среднегодовая доза суммарного солнечного излучения для представленных тропических районов Северной Америки выше по сравнению с другими районами экспонирования образцов, при равной среднегодовой температуре воздуха.

### **Выводы**

Результаты исследований климатической стойкости герметизирующих материалов в условиях тропического влажного климата показали, что высокие значения среднегодовых метеопараметров, таких как интенсивное воздействие солнечного излучения, высокие значения среднегодовых температур воздуха и относительной влажности, отсутствие ярко выраженной сезонности приводят к уменьшению эластичности (снижению относительного удлинения) и увеличению твердости данных материалов.

Высокая продолжительность увлажнения поверхности образцов герметизирующих материалов при высоких температурах и солнечном излучении в условиях тропического влажного климата о. Хайнань оказывают влияние на снижение прочностных свойств герметиков. Высокие температуры и интенсивное солнечное излучение тропического и тропического сухого климатов влияют на процессы, протекающие в поверхностных слоях образцов материалов герметиков, приводит к повышению твердости и снижению эластичности материалов. По результатам оценки сохраняемости свойств герметик марки ВГМ-Л обладает наибольшей стабильностью характеристик.

Стоит также отметить, что полученные результаты показывают сохраняемость свойств герметизирующих материалов только при воздействии внешних климатических факторов, но не дают полной



информации о поведении материалов в изделии с учетом других эксплуатационных факторов таких как, воздействие повышенных или пониженных рабочих температур, воздействие агрессивных сред (топливо, специальные жидкости и др.), воздействие вибрации и механического нагружения. Однако данные результаты позволяют обоснованно выбирать материалы для применения в изделиях, длительно эксплуатирующихся в экстремальных условиях тропического климата, что повышает срок службы и межремонтные интервалы изделий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309-314.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. №12. С. 7–163.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. №1. С. 15–21.
4. Савенкова А.В., Барановская Н.Б., Меркулова В.М. Влияние факторов климатического старения на свойства кремнийорганических герметиков // Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. 1987. С. 46–49.
5. Wang Y., Meng J. Effect of thermo-oxidative ageing on aviation polysulfide sealants // Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 152–154. P. 28–33.

6. Xie J., Zhou Y., Zhao Y., Mo R. Review of aging and corrosion of aircraft integral fuel tank sealing materials // International Journal of Materials Science and Applications. 2022. Vol. 11, No 5. P. 102–108.
7. Chang H., Wan Z., Chen X., Wan J., Luo L., Zhang H., Shu S., Tu Z. Temperature and humidity effect on aging of silicone rubbers as sealing materials for proton exchange membrane fuel cell applications // Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 104. P. 472–478.
8. De Lollis N.J., Montoya O. Outdoor aging of adhesive sealants. US, Sandia Labs., Albuquerque, N. Mex, 1971. 131 p.
9. Lerchenthal H., Rosenthal I. Changes in some characteristics of polysulphide-based joint sealants in accelerated aging tests // Matériaux et Constructions. 1972. Vol. 5, No 5. P. 323–330.
10. Oldfield D., Symes T. Long term natural ageing of silicone elastomers // Polymer Testing. 1996. Vol. 15, No 2. P. 115–128.
11. Vaccari J.A. Silicone rubbers resist heat, cold, weathering, chemicals // Materials Engineering. 1973. Vol. 4. P. 40–48.
12. Sam Williams R., Lacher S., Halpin C., White C. Evaluating cyclic fatigue of sealants during outdoor testing // In book «Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives» / Ed. by J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin, R.A. Dickie. NY. Springer. 2009. P. 129–151.
13. Краснов Л.Л., Елисеев О.А., Кирина З.В., Венедиктова М.А., Роговицкий В.А. Исследование и модификация термостойкого герметизирующего состава и разработка технологии изготовления ленточного герметика на его основе // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2017. № 4. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.07.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-8-8.

14. Савенкова А.А., Тихонова И.В., Требукова Е.А. Тепломорозостойкие герметики // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 432–439.
15. Старцев В.О., Валева Е.О., Павлов М.Р., Скирта А.А. Исследование климатической стойкости тиоколовых и силоксановых // Клеи. Герметики. Технологии. 2024. №1. С. 24-31.
16. Андреева Н.П., Валева Е.О., Павлов М.Р. Сохраняемость свойств функциональных материалов авиационной техники в условиях тропического влажного климата// Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №4. С. 6-11.
17. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Смирнов Д.Н., Герасимов Д.М. Исследование влияния атмосферных факторов на основные характеристики герметизирующих материалов авиационного назначения // Труды ВИАМ электрон. науч.-технич. журнал 2019. №2 С. 58-67. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-58-67.

УДК 577.151

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА:  
АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ**

Л.А. Ерофеевская<sup>1</sup>, А.К. Кычкин<sup>2</sup>, А.Л. Салтыкова<sup>3</sup>, Е.А. Далбаева<sup>4</sup>,  
А.Л. Терешкин<sup>5</sup>, А.А. Дьяконов<sup>6</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем нефти и газа СО РАН - подразделение Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»*

<sup>2</sup> *Институт физико-технических проблем Севера им В. П. Ларионова СО РАН*

<sup>3-5</sup> *ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН*

<sup>6</sup> *Северо-Восточный Федеральный Университета им. М.К. Аммосова*

*Якутск, Россия*

*lora-07.65@mail.ru, kychkinplasma@mail.ru, ny94@list.ru,  
aselka-333@mail.ru, afonya71185@mail.ru*

**Аннотация.** *Проведен анализ численности жизнеспособных клеток микроорганизмов, циркулирующих в условиях открытой экосистемы станции низкотемпературных испытаний в городе Якутске в течение 7 лет. Методом посева смывной жидкости на плотные питательные среды определены доминирующие виды микрофлоры, что продемонстрировало изменение качественного состава микроорганизмов, в объектах окружающей среды и на поверхностях опытных образцов полимерных композитов в разные годы. Среди доминирующих культур плесневых грибов выделялись следующие виды: Aspergillus (A. niger), Penicillium (P. chrysogenum, P. rubens), Rhizopus (R. oryzae), Chaetomium (C. globosum) и Scorpulariopsis (S. brevicaulis). Экспериментальные данные выявили также взаимосвязь между изменениями климатических условий и составом микробного населения.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, базальтопластик, микроорганизмы, плесневые грибы.

## INTERACTION OF MICROORGANISMS WITH POLYMER MATERIALS IN A COLD CLIMATE: ANALYSIS AND FORECASTING OF CONSEQUENCES

L.A. Erofeevskaya<sup>1</sup>, PhD; A.K. Kychkin<sup>2</sup>, PhD; A.L. Saltykova<sup>3</sup>, postgraduate student; E.A. Dalbaeva<sup>4</sup>; A.L. Tereshkin<sup>5</sup>; A.A. Dyakonov<sup>6</sup>, PhD

<sup>1</sup> *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»*

<sup>2</sup> *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”*

<sup>3-5</sup> *Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”*

<sup>6</sup> *Northeast Federal University named after M.K. Ammosov*

*Yakutsk, Russia*

*lora-07.65@mail.ru, kychkinplasma@mail.ru, ny94@list.ru, aselka-333@mail.ru, afonya71185@mail.ru*

**Abstract.** *An analysis was conducted on the abundance of viable microbial cells circulating in the open ecosystem of the low-temperature testing station in Yakutsk over a period of 7 years. By inoculating the wash liquid onto solid nutrient media, the dominant species of microflora were identified, demonstrating changes in the qualitative composition of microorganisms in environmental objects and on the surfaces of experimental polymer composite samples over the years. Among the dominant cultures of mold fungi, the following species were highlighted: Aspergillus (A. niger), Penicillium (P. chrysogenum, P. rubens), Rhizopus (R. oryzae), Chaetomium (C. globosum),*

*and Scopulariopsis (S. brevicaulis). Experimental data also revealed a correlation between changes in climatic conditions and the composition of the microbial population.*

**Keywords:** *polymer composite materials, basalt plastic, microorganisms, mold fungi.*

**Вводная часть.** Изучение взаимодействия микроорганизмов с полимерными материалами в условиях холодного климата представляет собой актуальную научную задачу, имеющую важное значение как для теории, так и для практики. В последние десятилетия вопросы климатического старения материалов и сокращения пластиковых отходов стали одними из острых экологических проблем, требующих разработки новых методов эксплуатации и утилизации полимерных материалов. В этой связи исследование роли микробных сообществ, в процессе биоповреждений полимеров и изучение биохимических механизмов, ответственных за процессы биodeградации полимеров в условиях экстремально холодного климата, представляют собой современные научные темы. Новизна данного исследования заключается в целенаправленном анализе адаптаций микроорганизмов к условиям холодного климата, что связано с малоизученной областью в микробиологии, материаловедении и экологии. Анализ влияния факторов климатического старения позволит более точно прогнозировать потенциальные методы эксплуатации строительных материалов на основе полимерных композитов и разработку устойчивых стратегий управления полимерными отходами. Результаты таких исследований могут стать основой для будущих научных проектов и практических решений, направленных на уменьшение негативных экологических последствий, возникающих в результате изнашивания и сокращения сроков

эксплуатации полимерных материалов, а также их утилизации по истечении срока службы.

**Материалом для микробиологических исследований** служили опытные образцы полимерных композиционных материалов (ПКМ), на основе стекло-, угле- и базальтоволокон, экспонируемые в условиях открытой экосистемы станции низкотемпературных испытаний в городе Якутске, а также образцы проб почвы, снежного покрова и атмосферного воздуха, отобранные из объектов окружающей среды (ОС).

#### **Методика микробиологических исследований.**

Для изучения взаимодействия микроорганизмов из ОС с ПКМ в условиях холодного климата была разработана последовательность стадий исследования:

1. Подготовка опытных образцов ПКМ (базальтопластика) к испытанию;
2. Микробиологическое исследование объектов ОС, выделение и идентификация микроорганизмов;
3. Выявления биологических агентов, которые могут вызывать биозаражение и биodeградацию ПКМ;
4. Инокуляция опытных образцов базальтопластика штаммами из рабочей коллекции; экспонирование биозараженных образцов в условиях открытой экосистемы станции низкотемпературных испытаний в городе Якутске и в лабораторных условиях;
5. Анализ изменений в химическом составе опытных образцов базальтопластика после биозаражения и экспонирования в условиях открытой экосистемы и в лабораторных условиях методом электронной растровой микроскопии (РЭМ).
7. Анализ полученных результатов исследований; прогнозирование последствий биозаражения базальтопластика.



### **Методы микробиологических исследований.**

Для определения численности жизнеспособных клеток микроорганизмов использовали метод посева смывной жидкости на плотные питательные среды: мясопептонный агар (МПА) и среду Чапека промышленного производства (Оболенск). Микробиологические посевы и учет результатов проводили в соответствии с методическими рекомендациями [1, 34 с.].

Результаты микробиологических исследований выражали в КОЕ/г ( $\text{см}^3$ ) (колониеобразующих единицах на 1 грамм ( $\text{см}^3$ ) испытуемого вещества), принимая во внимание, что КОЕ – это мера, используемая для оценки количества жизнеспособных микроорганизмов в образце. КОЕ позволяют оценить число клеток, которые способны развиваться и образовывать видимые колонии на питательной среде в определенных условиях.

Плотность обсеменения микроорганизмами рассчитывали по формуле:

$$X = (N \cdot V_2) / V_1,$$

где N – количество колоний на чашке;

$V_1$  – объем посеянной пробы (0,1-1,0 мл);

$V_2$  – объем пробы раствора для помещения смыва (2 мл).

За окончательный результат применяли среднее арифметическое значение двух результатов параллельных измерений, рассчитанное по формуле:

$$X = (X_1 + X_2) / 2,$$

где  $X_1$  – результат первого параллельного измерения;

$X_2$  – результат второго параллельного измерения.

Идентификацию микроорганизмов проводили в соответствии с общепринятыми в микробиологии тестами для идентификации

бактерий и грибов [2, 303 с.; 3, 799 с.; 4, 104 с.; 5, с. 219-232; 6, с. 6-14; 7, 44 с.; 8, р. 125-132; 9, р. 1450].

В работе использовали растровый электронный микроскоп JEOLJSM-7800F с диапазоном увеличений – от x25 до x1000000.

### Экспериментальная часть.

В ходе исследований проводили мониторинг изменения качественного состава микроорганизмов, выделенных в период с 2018 по 2024 годы с поверхностей ПКМ, экспонированных на территории станции низкотемпературных испытаний. Анализ полученных результатов показал, что в первые три года (2018-2020) на поверхностях опытных образцов наблюдалось преобладание бактериальной флоры. В 2021 году в составе микрофлоры произошло изменение, в результате которого плесневые грибы стали доминирующей группой микроорганизмов. В 2022 году численность плесневых грибов значительно снизилась, но в 2023 и в 2024 годы соотношение плесневых грибов по отношению к бактериям было выше в среднем на 30% (рисунок 1).

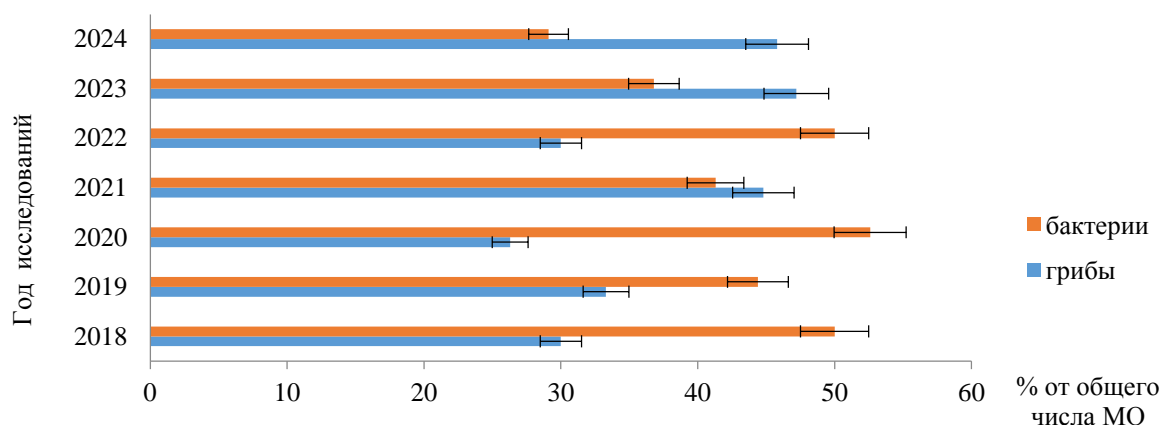


Рисунок 1 – Динамика изменения соотношения бактерий и грибов.

Вероятными причинами изменений в соотношении численности плесневых грибов и бактерий могли являться как условия ОС, включая

трансформации в составе загрязняющих веществ почвы и атмосферного воздуха, так и влияние внешних контаминационных факторов. При этом, определенные абиотические параметры, такие как изменение уровня влажности, оказали не существенное влияние на численность плесневых грибов.

Согласно данным климатического монитора ([http://www.pogodaiklimat.ru/history/24959\\_2.htm](http://www.pogodaiklimat.ru/history/24959_2.htm)), суммы среднегодовых осадков в период с 2018 по 2024 годы различались не существенно. При этом уровень среднегодовой влажности коррелировал с уровнем влажности в вегетационные периоды – с мая по август месяцы (рисунок 2).

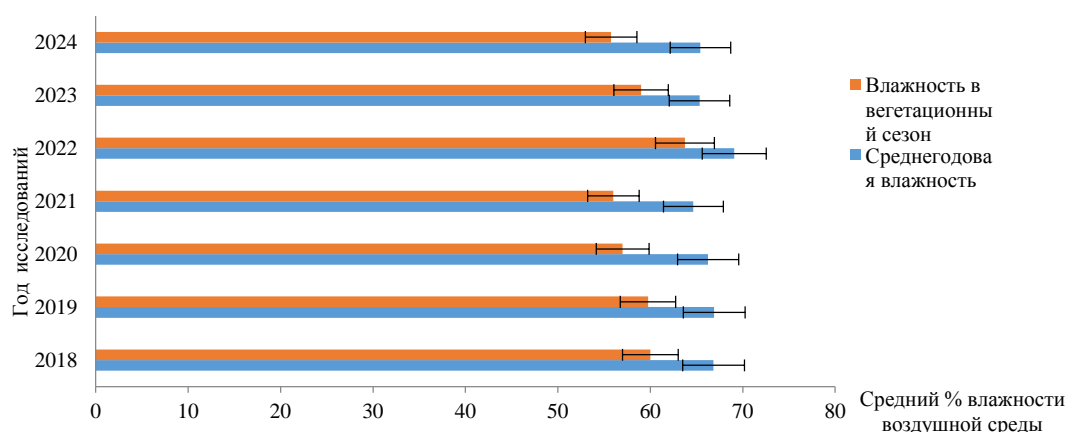


Рисунок 2 – Динамика изменения среднегодовой влажности воздуха.

На протяжении всего периода мониторинга было зафиксировано разнообразие видов плесневых грибов, среди которых выделялись представители следующих родов: *Aspergillus* (*A. niger*), *Penicillium* (*P. chrysogenum*, *P. rubens*), *Rhizopus* (*R. oryzae*), *Chaetomium* (*C. globosum*) и *Scopulariopsis* (*S. brevicaulis*) (рисунок 3). Данная информация может свидетельствовать о тесной взаимосвязи между климатическими изменениями и динамикой микробного состава ПКМ.



а) *Penicillium chrysogenum*



б) *Chaetomium globosum*



в) *Penicillium rubens*



г) *Rhizopus oryzae*



д) *Aspergillus niger*



ж) *Scopulariopsis brevicaulis*

Рисунок 3 – плесневые грибы, выделенные из опытных образцов ПКМ, экспонируемых в условиях открытой экосистемы станции низкотемпературных испытаний в городе Якутске.

На следующем этапе работы был осуществлен сравнительный анализ контаминантов ПКМ в корреляции с микробными сообществами, находящимися в атмосферном воздухе и почве. Результаты данного исследования показали, что микробный пейзаж, выделенный с поверхностей ПКМ, демонстрирует определенные аналогии с микробным составом объектов ОС. Это обусловлено тем, что микроорганизмы играют важнейшую роль в поддержании биологического разнообразия экосистемы полигона низкотемпературных испытаний. Атмосферный воздух содержит значительное количество микроорганизмов, которые могут переноситься с помощью воздушных потоков и осадков, что способствует их оседанию на поверхностях ПКМ и развитию в условиях, способствующих их жизнедеятельности. В свою очередь, почва является одним из основных резервуаров для различных микроорганизмов, часть из которых может

быть перенесена на поверхности ПКМ, особенно под воздействием осадков и других атмосферных условий. Открытые экосистемы выделяются рядом факторов, таких как доступность влаги, температура и наличие органических веществ, которые создают идеальные условия для активности почвенных микроорганизмов. Экспонирование ПКМ в таких условиях может привести к их быстрому загрязнению, так как микроорганизмы легко переносятся из почвы с потоком воздуха, оседая на объектах внешней среды, включая экспонируемые опытные образцы ПКМ.

В 2024 году качественный состав микрофлоры, выделенной из объектов ОС и опытных образцов ПКМ был представлен различными таксономическими группами (таблица 1).

Таблица 1

Качественный состав микроорганизмов, выделенных из объектов окружающей среды

Год	Выделенные микроорганизмы					
	С поверхностей ПКМ, экспонируемых на полигоне климатических испытаний			Из объектов ОС территории полигона климатических испытаний		
	Бактерии	Грибы	Актино-бактерии	Бактерии	Грибы	Актино-бактерии
1	2	3	4	5	6	7
2024	<i>Bacillus atrohpheus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Streptomyces albus</i>	<i>Bacillus licheniformis</i>	<i>Alternaria</i> sp	<i>Arthrobacter</i> sp.
	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Nocardia</i> sp.	<i>Bacillus atrohpheus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Kocuria</i> sp.
	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Arthrobacter</i> sp.	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Streptomyces albus</i>
	<i>Bacillus licheniformis</i>	<i>Penicillium rubens</i>	<i>Kocuria</i> sp.	<i>Bacillus mycoides</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>	<i>Nocardia</i> sp.
	<i>Serratia plymutica</i>	<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Chaetomium globosum</i>	
		<i>Candida albicans</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	
		<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>		<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Penicillium rubens</i>	
				<i>Escherichia coli</i>	<i>Rhizopus oryzae</i>	
				<i>Clostridium perfringens</i>	<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	
					<i>Trichoderma viride</i>	.
					<i>Fusarium</i> sp	
					<i>Candida albicans</i>	
					<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	

В ходе исследований было установлено, что состав микрофлоры, выделенной как с поверхностей экспериментальных образцов ПКМ, размещенных в открытой экосистеме, так и в объектах ОС (включая почву, атмосферный воздух и снежный покров) на территории станции низкотемпературных испытаний в различные годы, хоть и варьировался, однако в обоих случаях можно было наблюдать наличие микроорганизмов, характерных для всех исследуемых объектов, в частности, виды: *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* и *Streptomyces albus*. Это подчеркивает устойчивость определенных видов микроорганизмов в исследуемой среде.

В общей структуре почвенной микрофлоры на станции низкотемпературных испытаний микроскопические грибы составляли 39,86 %. С использованием классического микробиологического метода были выделены 14 культур грибов. В то время, как метагеномный анализ выявил 56 различных культур (рисунок 4). При этом совпадение в родовой принадлежности микроскопических грибов, выделенных классическим микробиологическим методом и метагеномным анализом, составило всего 9 %. Данные результаты подчеркивают разнообразие грибной микрофлоры в почвах, подвергающихся низкотемпературным испытаниям, и свидетельствуют о том, что классические методы выделения культур могут не всегда полностью отражать всё разнообразие микробиоты.

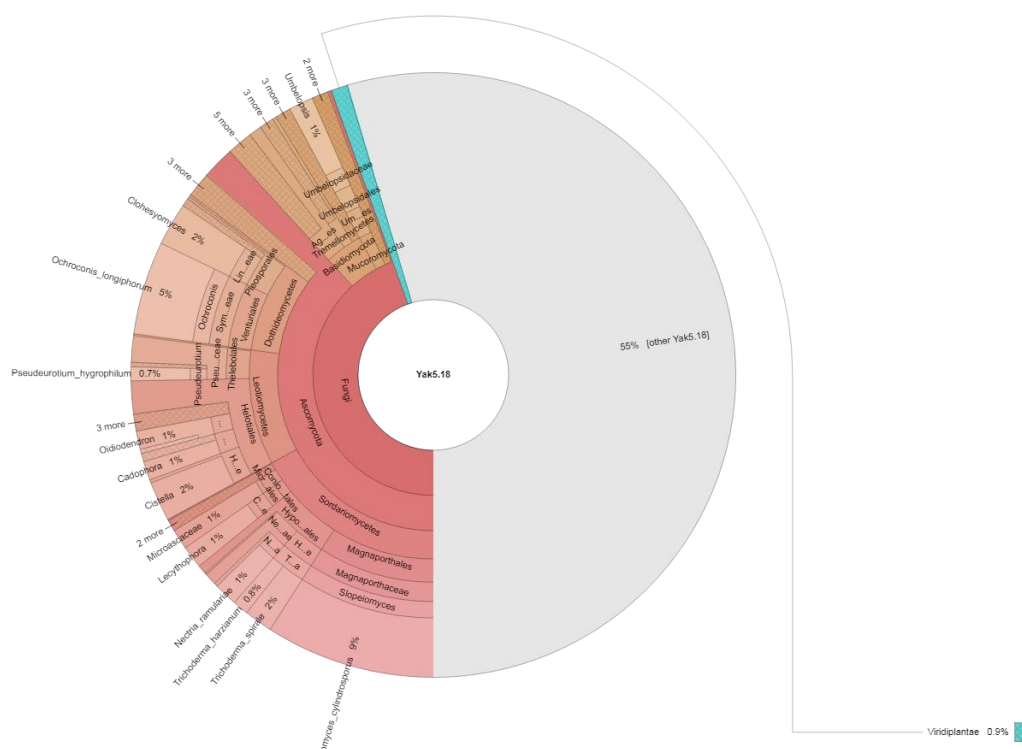


Рисунок 4 – Филогенетическая карта структуры мицелиальной компоненты почвы станции низкотемпературных испытаний (Якутск).

В рамках данного исследования было проведено изучение элементного состава базальтопластика после биологического заражения и экспонирования в течение 24 мес. в различных условиях (в открытой экосистеме) и в условиях закрытого помещения (в лаборатории).

Методом РЭМ было установлено, что после биозаражения и экспонирования в условиях открытой экосистемы химический состав образца был представлен двумя основными элементами: натрием (Na) и хлором (Cl), где: весовой % (NaK – 30,01 %; ClK – 69,99 %); атомный % (NaK – 39,80 %; ClK: 60,20 %).

Выявленное распределение элементов указывает на значительное преобладание хлора над натрием в составе базальтопластика, что может быть связано с процессами, которые происходили в условиях открытой экосистемы. Биозаражение, вероятно, способствовало изменению химического состава материала. Увеличение содержания хлора может свидетельствовать о том, что микроорганизмы, находящиеся в контакте с



базальтопластиком, могли производить или концентрировать хлорсодержащие соединения в процессе своего метаболизма. Это может быть результатом нескольких факторов:

1. Микробы способны выделять хлорсодержащие метаболиты или насыщать среду хлоридом в процессе своей жизнедеятельности;
2. Хлор может быть результатом взаимодействия органических веществ с минеральными компонентами и другими веществами в ОС.

Важным фактом является то, что на основе нормализованных данных, без пропущенных пиков, мы можем явно видеть, что хлор играет доминирующую роль не только в весовом, но и в атомном соотношении. Это подтверждает, что в условиях открытой экосистемы и при биозаражении ПКМ подвергаются определенным метаболическим изменениям.

В сравнении с образцом базальтопластика после биозаражения и экспонирования в условиях закрытого помещения, анализ химического состава показал, что состав базальтопластика был представлен двумя основными элементами: весовой % (СК – 80,14 %; ОК – 19,86%); атомный % (СК – 84.31 %; ОК – 15.69 %).

Выявленное распределение элементов показывает доминирование углерода (С) в составе образца. Углерод составляет более 80 % как по весу, так и в атомных процентах, что указывает на его значительное присутствие в структуре базальтопластика после воздействия на него биозаражения. Увеличение содержания углерода в образце может быть связано с следующими факторами:

1. В условиях закрытого помещения, углерод, скорее всего, является результатом биосинтетических процессов. Микроорганизмы могли активно использовать углерод, образуя углеродосодержащие соединения, что привело к повышенному его накоплению в материале;

2. Возможно, в закрытом помещении микросреда содержала большую концентрацию углеродсодержащих веществ, например, органические вещества, на основе которых изготавливаются питательных среды. Их частички могли оседать на поверхностях в лаборатории при взвешивании, приготовлении и автоклавировании и, которые могли вступать в реакцию с микроорганизмами и базальтопластиком после биозаражения;

3. В процессе биозаражения могла образовываться углеродная пленка на поверхности материала, что способствовало накоплению углерода в образце.

Содержание кислорода (О) в образце составляет чуть меньше 20%. Это может указывать на то, что кислород также играет важную роль в микроэкологии исследуемой среды. Он может быть частью различных органических соединений, которые образуются благодаря метаболической активности микроорганизмов.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в условиях закрытого помещения с биозаражением происходит изменение химического состава базальтопластика, с доминированием углерода, который может представлять интерес для дальнейших экологических и биохимических исследований.

**Прогноз:** аспектами процесса биоповреждения ПКМ являются взаимодействие микроорганизмов с материалом, влияние ОС на биозаражение, а также последствия для долговечности и устойчивости композитов. В условиях открытой экосистемы, как было показано, взаимодействие микроорганизмов, в частности, плесневых грибов р. *Aspergillus*, приводит к заметным изменениям в химическом составе базальтопластика. Обнаруженное преобладание хлора над натрием свидетельствует о том, что метаболические процессы микроорганизмов

могут изменять химический состав материала, производя хлорсодержащие соединения. В отличие от этого, в закрытом помещении увеличение содержания углерода указывает на активную биосинтетическую деятельность микроорганизмов, которые могут накапливать углерод за счет благоприятной среды, богатой органическими веществами. Это может привести к образованию углеродных пленок на поверхности и изменению химического состава материала в меньшей степени, чем в открытой экосистеме. Таким образом, в условиях открытой экосистемы биопоражение базальтопластика может быть более агрессивным, с проявлениями изменений в химическом составе, связанными с метаболитами, вырабатываемыми микроорганизмами, тогда как в закрытом помещении изменения могут быть менее выраженными и связаны с накоплением углерода. Эти факторы необходимо учитывать при оценке устойчивости базальтопластиковых материалов к биопоражению в различных экологических условиях.

**Вывод:** полученные результаты исследования подчеркивают важность постоянного мониторинга микробиологических показателей при проведении опытных работ с образцами ПКМ. Поддержание опытных образцов в максимально изолированном состоянии от биологических агентов, участвующих в биodeградации материалов, поможет минимизировать влияние потенциальных биодеструкторов. Биологические агенты могут нарушать естественные процессы или вносить нежелательные изменения в материалы в процессе их эксплуатации или длительного хранения.

*Работа выполнена в рамках ГЗ № FWRS-2024-0058 с использованием научного оборудования ЦКП ЯНЦ СО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каменская Е.П. Количественный учет микроорганизмов: методические рекомендации к выполнению лабораторных работ по курсам «Основы микробиологии», «Микробиология», «Общая биология и микробиология» для студентов специальностей 240901 «Биотехнология» и 260204 «Технология бродильных производств и виноделие» всех форм обучения / Е.П. Каменская, Е.В. Аверьянова. – Изд-во Алт. гос. тех. ун-та, – 2007. – 35 с.
2. Литвинов М. А. Определитель микроскопических грибов / М. А. Литвинов. – Л.: Наука, 1967. – 303 с.
3. Определитель бактерий Берджи / под ред. Хоулта Дж. [и др.] – 9-е изд. – М.: Мир. – 1997. – 799 с.
4. Плесневые грибы. Методы выделения, идентификации, хранения. Справочное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям и специальностям экологического, биологического и биотехнологического профиля / Сост.: С.В. Еремеева. Астрахань: АГТУ, 2009. – 104 с.
5. Строительство, реконструкция и эксплуатация зданий и сооружений с учетом экологических и медицинских аспектов / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Д. А. Светлов [и др.] // Вестник Приволжского территориального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук: Сборник научных трудов / Ответственный редактор В.Н. Бобылев. Том Выпуск 22. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, 2019. – С. 219-232.
6. Хаффарессас, Я. Современные методы идентификации микроорганизмов / Я. Хаффарессас // Новый взгляд. Международный научный вестник: сборник научных трудов, Новосибирск, 28 мая 2017

года. – Новосибирск: Общество с ограниченной ответственностью "Центр развития научного сотрудничества", 2017. – С. 6-14.

7. Чубенко, Г.И. Методы идентификации бактерий: учеб. пособие. Благовещенск: ФГБОУ ВО Амурская ГМА, 2018. - 44 с.

8. Wagner P., Little B., Kevin R.H., Ray R.I. Biodegradation of Composite Materials // International Biodeterioration and Biodegradation. 1996. – Vol. 38. – P. 125-132.

9. Vos, P., Garrity, G., Jones, D., Krieg, N.R., Ludwig, W., Rainey, F.A., Schleifer, K.H. and Whitman, W., Eds. (2009) Bergey's Manual of Systematic Bacteriology. 2nd Edition, Vol. 3, Springer-Verlag, New York. – P. 1450.

УДК 621.357.74

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ПРИ КОНТАКТЕ С АЛЮМИНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ**

Л. И. Закирова<sup>1</sup>, С.В. Сибилева<sup>1</sup>, А. И. Вдовин<sup>1</sup>, М. А. Кольцова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
Москва, Россия  
E-mail: admin@viam.ru

**Аннотация.** Проведены исследования гальванических покрытий коррозионностойких сталей для предотвращения контактной коррозии алюминиевых сплавов: выбраны способы подготовки поверхности, определены оптимальные режимы нанесения и термообработки покрытий. По результатам электрохимических исследований и ускоренных коррозионных испытаний конструктивно-подобных образцов в камере соляного тумана определено гальваническое покрытие коррозионностойких сталей, обладающее высокой защитной способностью в условиях возникновения контактной пары коррозионностойкая сталь/алюминий.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, гальваническое покрытие, электроосаждение, цинковое покрытие, кадмиевое покрытие, покрытие сплавами, гальванотермическое покрытие, электрохимические исследования ускоренные коррозионные испытания, конструктивно-подобный образец.

## DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR APPLYING AND RESEARCHING ELECTROPLATED COATING ON CORROSION-RESISTANT STEELS TO PROTECT THEM FROM CORROSION WHEN IN CONTACT WITH ALUMINUM ALLOYS

L.I. Zakirova<sup>1</sup>, S.V. Sibileva<sup>1</sup>, A.I. Vdovin<sup>1</sup>, M.A. Koltsova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia;*

*E-mail: admin@viam.ru*

**Abstract.** *Researches of galvanic coverings corrosion-resistant staly for prevention of contact corrosion of aluminum alloys are conducted: ways of surface preparation are chosen, optimum modes of drawing and heat treatment of coverings are defined. By results of electrochemical researches and the accelerated corrosion tests of constructive and similar samples in the camera of salt fog galvanic covering of corrosion-resistant staly, possessing high protective ability in the conditions of emergence of contact couple corrosion-resistant steel/aluminium are defined.*

**Keywords:** *aluminum alloy, galvanic covering, electrosedimentation, zinc coating, cadmic covering, covering alloys, galvanotermichesky covering, electrochemical researches the accelerated corrosion tests, constructive and similar sample.*

### Введение

В настоящее время алюминиевые сплавы благодаря прочности, лёгкости и простоте обработке играют большую роль в изготовлении деталей и узлов машин [1-5].

При производстве авиационных конструкций к применяемым крепежным элементам предъявляются повышенные требования к прочности и коррозионной стойкости, поэтому использование



коррозионностойкой стали в качестве основного материала для изготовления крепежа является приоритетным [6].

Таким образом, в усовершенствованных конструкциях различных летательных аппаратов возрастает количество контактов разнородных металлов, что значительно увеличивает риск образования гальванической пары при отсутствии изоляции между контактирующими поверхностями в условиях эксплуатации при воздействии влаги и других агрессивных факторов, приводя к усиленной контактной коррозии одной из деталей [7-11].

Одним из методов защиты алюминия и его сплавов от контактной коррозии в условиях возникновения контактной пары коррозионностойкая сталь/алюминий является осаждение на детали из стали металлических покрытий. Наиболее подходящими являются покрытия из кадмия и цинка, которые во многих условиях имеют близкие с алюминием электродные потенциалы, однако кадмиевое покрытие токсично и экологически опасно, поэтому в современных изделиях авиационной техники стараются минимизировать его использование [12].

Существующие альтернативы пока не могут обеспечить достаточную защиту от контактной коррозии в течение всего срока службы изделия, а некоторые из них сложны в применении и небезопасны [12-14].

Необходимо отметить, что применяемые в настоящее время покрытия не обеспечивают необходимую защиту от контактной коррозии в процессе длительной эксплуатации изделия, поэтому разработка технологии получения защитного гальванического покрытия коррозионностойкой стали для предотвращения контактной коррозии алюминиевых сплавов является актуальной задачей [15].

Наиболее перспективными являются смешанные цинковые покрытия сплавами с добавлением электроположительных элементов (никель, олово) для смещения потенциала коррозии цинка в положительную область и

уменьшения разности потенциалов пары алюминевый сплав-гальваническое покрытие [12,13,16-18], а также гальванотермические покрытия системы цинк-олово [14,15].

Прочность сцепления гальванического покрытия со сталью зависит от качества подготовки поверхности. Наличие на поверхности стали плотной пассивной плёнки препятствует нанесению гальванических покрытий, поэтому особое внимание необходимо уделить подготовке поверхности деталей из коррозионностойких сталей, которая включает в себя следующие операции: обезжиривание, активацию, нанесение подслоя никеля.

Существуют следующие способы активации поверхности деталей из коррозионностойких сталей перед нанесением гальванических покрытий:

1. Химическая обработка в кислотных растворах:

- травление в растворе плавиковой кислоты в ультразвуковой ванне с последующей промывкой в ацетоне и сушкой в атмосфере горячего азота для предотвращения пассивации стали на воздухе; второй вариант подразумевает промывку в метиловом спирте и сушку в сосуде, в котором создают разряжение, затем вакуум снимают подачей газообразного азота [19];

- травление в растворах соляной кислоты с концентрацией от 50 до 100 г/л в течение от 15 до 45 с [20].

2. Электрохимическая обработка в кислотных растворах:

- в растворе серной кислоты с концентрацией от 10 до 20 мас. % сначала при анодной, а затем при катодной плотности тока от 3 до 10 А/дм<sup>2</sup> [21];

- в растворах соляной кислоты с концентрацией от 50 до 310 г/л при катодной плотности тока от 3 до 5 А/дм<sup>2</sup> в течение от 5 до 10 мин с последующим осаждением подслоя никеля не более 1 мкм [22];

- в растворах серной кислоты с концентрацией от 5,0 до 18,5 % сначала при анодной, а затем при катодной плотностях тока 5,0 А/дм<sup>2</sup> в

течение от 5 до 10 минут с последующим нанесением подслоя никеля не более 1 мкм [22].

3. Электрохимическая обработка в кислотных растворах, содержащих соли никеля:

- в водных растворах серной или соляной кислот дополнительно содержащих соли никеля при катодной плотности тока от 2,5 до 10,0 А/дм<sup>2</sup> [23];

- в водном растворе соляной кислоты с увеличенной концентрацией солей никеля и выдержкой детали без тока с последующей обработкой при повышенной плотности тока [20].

Среди перечисленных методов подготовки поверхности коррозионностойких сталей преимуществом обладает электрохимическая обработка в кислотных растворах, содержащих соли никеля, так как в данном процессе одновременно осуществляется травление и нанесение никелевого подслоя, что упрощает процесс подготовки поверхности.

### **Материалы и методы**

В работе применяли образцы из сталей марок 08X18H10, 12X18H10T и сплавов алюминия 1163, 1933, В95.

Для подготовки, осаждения и наполнения покрытия на образцах из Al сплавов использовали электролиты в соответствии с [20]. Анодное оксидирование образцов из Al сплавов проводили в растворе серной кислоты с последующим наполнением покрытия в растворе калия двухромовокислого. Средняя толщина покрытия Ан.Окс.нхр составила 10 мкм.

Для приготовления растворов и электролитов применяли реактивы марок «хч» или «чда», деионизированную воду с электропроводностью не более 1 мкСм/см.

Обезжиривание образцов из сталей проводили в щелочном растворе [20]. В соответствии с [24] проводили контроль качества обезжиривания.

Активацию поверхности стальных образцов и нанесение никелевого подслоя проводили в соответствии с [20].

Термообработку (ТО) образцов с покрытиями проводили в воздушной среде в сушильном шкафу [25].

Прочность сцепления гальванических покрытий с поверхностью образцов из стали определяли методом нанесения сетки царапин (метод рисок) [25]. При испытаниях методом нанесения сетки царапин наносили 3 параллельные риски с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним также 3 параллельные риски и проверяли на наличие отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов.

Микроструктуру образцов из стали 08X18H10 с гальваническими покрытиями, нанесенными по различным режимам, исследовали на растровом электронном микроскопе приставкой для электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата. Использовали трехэлектродную ячейку объемом 350 мл, позволяющую задавать рабочую (контактную) площадь образца  $1 \text{ см}^2$ . Платиновую сетку (2,5x2,5 мм) применяли в качестве вспомогательного электрода, хлорсеребряный электрод (х.с.э.) в насыщенном растворе KCl – в качестве электрода сравнения (потенциал относительно нормального водородного электрода +197 мВ). В качестве рабочего электролита использовали 3 % раствор NaCl. Исследование проводили путем измерения потенциала разомкнутой цепи  $E_{pc}$  и регистрации потенциодинамических кривых: анодных (АПК) и катодных (КПК) поляризационных кривых.

Пакеты, состоящие из образцов коррозионностойких сталей с электрохимическими покрытиями и образцов из Al сплавов с An.Окс.нхр, для испытаний на контактную коррозию изготавливали в соответствии с [26] (тип 2). Испытания проводили в КСТ в соответствии с [27] (метод 1) с

непрерывным распылением 5% нейтрального раствора NaCl в течение 2160 ч при температуре  $35 \pm 2$  °C и относительной влажности 95 %. Соотношение площади стального образца к площади образца из Al сплава составляло 1:4.

### Результаты и обсуждение

Для исследования эффективности антикоррозионных гальванических покрытий в условиях возникновения контактной пары коррозионностойкая сталь/алюминий исследовались кадмиевое Кд9, цинковое Ц9, гальванотермические покрытия системы цинк-олово Ц4.О2 и цинк-олово-цинк-олово Ц4.О4.Ц2.О1, а также покрытия сплавами цинк-никель Ц-Н(85)9 и олово-цинк О-Ц(80)9.

Проведено исследование влияния наличия никелевого подслоя на образцах из коррозионностойкой стали 08Х18Н10 на прочность сцепления гальванических покрытий с поверхностью. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

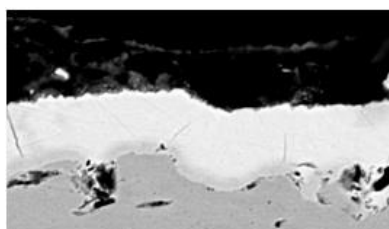
Прочность сцепления гальванических покрытий с поверхностью образцов из стали 08Х18Н10

Подслой никеля	Покрытие	Метод определения прочности сцепления покрытий [27] нанесения сетки царапин
В соответствии с [20]	Ц9 Кд9 Ц4.О4.Ц2.О1	отсутствие отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов
Без подслоя никеля	Ц4.О2 Ц-Н(85)9 О-Ц(80)9	наличие отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов

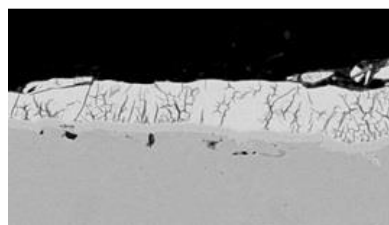
По результатам определения прочности сцепления покрытий методом нанесения сетки параллельных царапин установлено, что предварительное нанесение никелевого подслоя значительно повышает адгезию гальванических покрытий к образцам из коррозионностойких

сталей. Для дальнейших исследований применялась технология нанесения никелевого подслоя в соответствии с [15,20].

Нанесение гальванических покрытий сплавами представляет собой определенную сложность ввиду необходимости контроля содержания элементов, формирующих покрытие, а также контроля структуры. Для исследований структуры гальванических покрытий сплавом Ц-Н(85)9, полученных при различных режимах на образцах из коррозионностойкой стали с подслоем никеля, проведён качественный электронно-зондовый микроанализ, результаты представлены на рисунках 1 и 2.



а) режим 1



б) режим 2

Рисунок 1 – Микроструктура покрытия сплавом цинк-никель Ц-Н(85)9, полученного при различных режимах осаждения

Исследования микроструктуры покрытия сплавом цинк-никель Ц-Н(85)9 показали, что в составе покрытий кроме никеля и цинка присутствует кислород. В покрытии, полученном при более высокой плотности тока (режим 2), наблюдаются единичные вертикальные сквозные трещины (рисунок 1, б). Сформированные покрытия имеют слоистую структуру, состоящего из подслоя никеля и покрытия сплавами с содержанием цинка 85 мас. % и никеля 15 мас. %.

Исследования структуры гальванических покрытий сплавом олово-цинк О-Ц(80)9, полученных при различных режимах, представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Микроструктура покрытия сплавом олово-цинк О-Ц(80)9, полученного при различных режимах осаждения

Исследования микроструктуры покрытия сплавом олово-цинк О-Ц(80)9 показало наличие двухфазной структуры (рисунок 2), где металлические включения цинка распределены в оловянном покрытии. Вблизи никелевого подслоя наблюдается слоистая структура, состоящая из слоя сплава олово-цинк. При повышении плотности тока (режим 2) на поверхности образуется слой толщиной от 1 до 2 мкм сплава цинк-олово с большим содержанием цинка. По данным качественного ЭЗМА в составе покрытия кроме основных элементов присутствует кислород [15].

По результатам качественного анализа установлено, что оптимальным режимом для нанесения гальванических покрытий сплавами цинк-никель Ц-Н(85)9 и олово-цинк О-Ц(80)9 является режим с пониженной плотностью тока, который не приводит к образованию дефектов и трещин в покрытии и позволяет формировать покрытия с необходимым составом легирующих компонентов.

Определение стационарных потенциалов  $E_{ст}$  коррозионностойких сталей (без покрытий и с покрытием) и Al сплавов (без покрытий) показало, что потенциалы сталей без покрытий имеют наиболее положительные значения:  $-0,03$  В и  $-0,05$  В [28]. Благодаря формированию пассивной пленки на поверхности коррозионностойких сталей в нейтральных средах [29–31], их стационарные потенциалы смещаются в положительную область. Это приводит к тому, что они становятся более электроположительными по сравнению с углеродистыми сталями (со



стационарными потенциалами от -0,5 до -0,3 В) и потенциалом, определяемым равновесием Fe(II)/Fe (реакция 1) [1].



Разница между  $E_{\text{ст}}$  исследованных сталей и алюминиевых сплавов составила порядка 600-700 мВ, что свидетельствует о склонности этих материалов к контактной коррозии, при этом сталь будет являться катодом, а алюминиевый сплав – анодом, приводя к ускоренному окислению последнего. Этим определяется необходимость использования защитных покрытий при контакте металлов.

Значения  $E_{\text{ст}}$ , полученные для всех исследованных покрытий на сталях, оказались более отрицательными по сравнению со значениями  $E_{\text{ст}}$  для Al сплавов, что свидетельствует о том, что при контакте они будут являться анодами и выступать в качестве жертвенного покрытия, защищая тем самым от коррозии сплавы алюминия. Наиболее отрицательные значения  $E_{\text{ст}}$  в 3 % NaCl показывают цинковое Ц9.хр (-0,98 В) и гальванотермическое покрытие Ц4.О2.т.хр. (-0,89 В) и Ц4.О4.Ц2.О1.т.хр. (-0,91 В). Наиболее близкие к  $E_{\text{ст}}$  алюминиевых сплавов значения, а значит потенциально более низкую склонность к контактной коррозии, имеют кадмиевое Кд9.хр (-0,72 В), цинк-никелевое Ц-Н(85)9.хр (-0,84 В) и олово-цинковое О-Ц(80)9.хр (-0,88 В) покрытия [28].

Оценка защитных свойств гальванических покрытий на стальных образцах проводилась с помощью графического анализа, основанного на построении и интерпретации АПК и КПК.

Таблица 2

Значения потенциала контактной коррозии  $E_{к.к.}$  и плотности тока контактной коррозии  $i_{к.к.}$  контактных пар

№ п/ п	Покрытия на сталих 08X18H10 и 12X18H10T	Алюминиевые сплавы					
		1163		1933		B95	
		$E_{к.к.}$ $\pm 0,02$ , В	$i_{к.к.}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$E_{к.к.}$ , $\pm 0,0$ 2, В	$i_{к.к.}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$E_{к.к.}$ , $\pm 0,0$ 2, В	$i_{к.к.}$ , мкА/см <sup>2</sup>
1	Кд9. хр	-0,82	17,0*	-0,75	1,90*	-0,72	0,93
2	Ц9. хр	-0,95	20,90	-0,96	17,00	-0,96	3,98
3	Ц-Н(85)9. хр	-0,86	1,74*	-0,81	10,50	-0,83	2,69
4	О-Ц(80)9. хр	-0,86	1,91	-0,81	10,00	-0,85	2,57
5	Ц4.О4.Ц2.О 1.т.хр	-0,90	14,10	-0,90	14,80	-0,91	2,70
6	Ц4.О2.т.хр	-0,89	12,60	-0,89	14,10	-0,91	2,70
* алюминевый сплав является анодом							



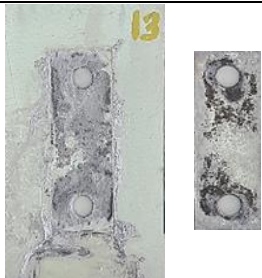






Величина плотности тока в общем случае является показателем скорости коррозионного процесса, что является следствием закона Фарадея. Согласно полученным данным наименьшими значениями плотности тока контактной коррозии обладают покрытия цинк-никель Ц-Н(85)9.хр, олово-цинк О-Ц(80)9.хр и кадмиевое Кд9.хр (в контакте со сплавом В95). Однако стоит отметить, что в двух других случаях покрытие Кд9.хр в контакте с А1 сплавами 1163 и 1933 выступало в качестве катода и не подходило на роль жертвенного покрытия [28].

По результатам проведённых электрохимических исследований для дальнейших испытаний выбраны покрытие сплавом цинк-никель Ц-Н(85)9.хр и многослойное гальванотермическое покрытие Ц4.О4.Ц2.О1.т.хр.

Проведённые ускоренные коррозионные испытания конструктивно-подобных образцов в течение 2160 ч показали отсутствие коррозионных поражений сталей. Для примера в таблице 3 показан внешний вид сборочных пакетов образцов 08X18H10 с покрытием – В95 с Ан.Окс.нхр до и после проведения ускоренных коррозионных испытаний в камере соляного тумана в течение 2160 ч.

Таблица 3

Внешний вид сборочных пакетов образцов 08X18H10 с покрытием – В95 с Ан.Окс.нхр до и после проведения ускоренных коррозионных испытаний в КСТ в течение 2160 ч

Сборочный образец (пакет)	До испытаний	После испытаний	
		в сборе	в разобранном виде
08X18H10 (Кд9.хр) – В95 (Ан.Окс.нхр)			
08X18H10 (Ц-Н(85)9.хр) – В95 (Ан.Окс.нхр)			
08X18H10 (Ц4.О4.Ц2.О1.т.хр) – В95 (Ан.Окс.нхр)			

Установлено, что на кадмиевом покрытии через 1 сутки испытаний обесцветилась желтая хроматная пленка, а первые продукты коррозии покрытия появились через 8 суток. Первые продукты коррозии покрытия сплавом цинк-никель Ц-Н(85)9.хр появились через 1 сутки, на гальванотермическом покрытии системы цинк-олово Ц4.О4.Ц2.О1.т.хр – через 4 суток. Таким образом, многослойное гальванотермическое покрытие системы цинк-олово обладает большей коррозионной стойкостью по сравнению с покрытием цинк-никель, однако менее всего подвержены коррозии алюминиевые сплавы, находящиеся в контакте с покрытием цинк-никель Ц-Н(85)9.хр. Полученные результаты также подтверждаются проведенными электрохимическими исследованиями

защитной способности покрытий, которые показали, что наименьшим образом контактной коррозии подвержено покрытие цинк-никель (Ц-Н(85)9.хр).

### **Обсуждение и заключение**

Защита деталей из алюминиевых сплавов и коррозионностойких сталей от контактной коррозии является актуальной задачей.

Для решения данной проблемы разрабатываются системы противокоррозионной защиты, включающие в себя изолирующие материалы и новые перспективные покрытия. Одним из подходов является нанесение на алюминиевый сплав анодного покрытия и гальванического покрытия на коррозионностойкую сталь. В данной работе исследовались различные гальванические покрытия на коррозионностойких сталях, включая покрытия сплавами и гальванотермические покрытия системы цинк-олово, а также методы подготовки поверхности для обеспечения адгезии. В результате исследований установлено, что для подготовки поверхности коррозионностойких сталей наилучшую адгезию защитных покрытий обеспечивает электрохимическая обработка в соляной кислоте с солями никеля с последующей обработкой при повышенной плотности тока.

Проведенные электрохимические исследования коррозионностойких сталей без покрытий и с покрытиями, а также образцов из Al сплавов показали, что значения стационарных потенциалов образцов из коррозионностойких сталей имеют положительное значение от  $-0,05$  до  $-0,03$  В; наиболее близкие к стационарным потенциалам алюминиевых сплавов значения, а значит потенциально более низкую склонность к контактной коррозии, имели кадмиевое Кд9.хр, цинк-никелевое Ц-Н(85)9.хр и олово-цинковое О-Ц(80)9.хр покрытия.

С целью оценки защитных свойств гальванических покрытий на стальных образцах определены значения потенциала и плотности тока контактной коррозии путем анализа анодных и катодных

поляризационных кривых. По результатам электрохимических исследований выбраны гальванические покрытия, обладающие высокими защитными свойствами: цинк-никелевое и гальванотермическое. В результате проведённых ускоренных коррозионных испытаний в камере соляного тумана установлено, что наиболее высокой защитной способностью в условиях возникновения контактной пары коррозионностойкая сталь/алюминий обладает цинк-никелевое покрытие.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возможности возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2021. №4. Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.09.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.

2. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Аллюминиевые сплавы в авиакосмической технике / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2001. 192 с.

3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Гирш Р.И., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н. Конструируемые слоистые материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов и стеклопластиков в конструкциях летательных аппаратов нового поколения // Вестник машиностроения. 2020. № 12. С. 46-52.

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

5. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Исследование применения комбинированного анодного растворения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu с целью прогнозирования потери механических свойств при атмосферной коррозии // Авиационные

материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 2. Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.09.2025). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.

6. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 1. Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 01.10.2025). DOI:10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.

7. Ruiz-Garciaa, Jimenez-Gonzalezb E., Canoc E., Mayen-Mondragona R., Genescaa J., Montoyaa R. The corrosion products in a carbon steel/aluminum alloy galvanic couple under thin electrolyte films: An efficient model // Electrochemistry Communications. 2019. Vol. 104. P. 106-485.

Matzdorf C.A., Nickerson W.C., Rincon Tronconis B.C., Frankel G.S., Li L., Buchheit R.G. Corrosion 69. 2013. Vol. 12. P. 1240-1246.

8. Синявский В.С., Калинин В.Д. Коррозионная долговечность алюминиевых сплавов и коррозионностойких сталей в подконструкциях вентилируемых фасадов // Стройпрофиль. 2011. № 6. С.27-28.

9. Жирнов А.Д., Каримова С.А., Головина В.М. Коррозионная стойкость и защита алюминиевых сплавов в строительных конструкциях // Стройпрофиль. 2010. № 2. С. 30-31.

10. Стогний Г.В. Перспективы исследования контактной коррозии металлов в современном корабле- и судостроении // Водный транспорт. 2013. № 2. С. 43-51.

11. ГОСТ 9.005-72. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические покрытия. Допустимые и недопустимые контакты с металлами и неметаллами. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.

12. Navinsek B., Panjan P., Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes // Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 116-119. P. 476-487.

13. Enders B., KnauB S., Wolf G. K. Corrosion properties of aluminum based alloys deposited by ion beam assisted deposition // Surface and Coatings Technology. 1994. Vol. 65. P. 203-207.

14. Jianming X., Weijiang Z., Wolf G. K. The corrosion properties of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayered coatings on CK45 steel deposited by IBAD // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 187. P. 194-198.

15. Закирова Л.И., Сибилева С.В., Демин С.А., Дуюнова В.А. Исследование гальванических покрытий коррозионностойких сталей для предотвращения контактной коррозии // Труды ВИАМ. 2024. № 9. Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 03.10.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-9-42-53.

16. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И., Вдовин А.И. Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 5. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-21-29.

17. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 3. Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.10.2025). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.

18. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Деговец М.Л. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-



технич. журн. 2020. № 4. Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.09.2025). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.

19. Способ подготовки поверхности изделий из легкоокисляющихся металлов: пат. 368762 Япония; заявл. 26.08.1970; опубл. 26.01.1973 Бюл. № 9.

20. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 105 с.

21. Способ подготовки поверхности изделий из нержавеющей стали перед гальваническим никелированием: пат. 2201478 Рос. Федерация; заявл. 18.02.2000; опубл. 27.03.2003.

22. Давлатьян Т.А., Конарев А.А., Круглов В.С. и др. Электроосаждение меди на композитные ленты «серебро-нержавеющая сталь» // Покрытия и обработка поверхности: сборник тезисов докладов 10 Международной конференции. Москва, 2013. С. 30-31.

23. Способ подготовки поверхности изделий из нержавеющей стали перед гальваническим меднением: пат. 2549037 Рос. Федерация; заявл. 03.07.2013; опубл. 20.04.2015 Бюл. № 11.

24. ГОСТ 9.402-2004. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию. М.: Стандартинформ, 2006. 43 с.

25. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 40 с.

26. ГОСТ 9.909-2023. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические, металлы и сплавы. Методы испытаний на климатических испытательных станциях. М.: ФГБУ "РСТ", 2023. 12 с.

27. ГОСТ 9.308-85. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. М.: Издательство стандартов, 1990. 21 с.

28. Закирова Л.И., Сибилева С.В., Вдовин А.И., Кольцова М.А. Выбор гальванического покрытия коррозионностойких сталей с целью защиты от коррозии при контакте с алюминиевыми сплавами// Труды ВИАМ. 2025. № 9. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 03.10.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-9-63-76.

29. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

30. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1959. 592 с.

31. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Загорских О.А., Павлов М.Р., Горбовец М.А. Методы исследования процессов коррозионно-механического разрушения и наводороживания металлов (обзор). Часть 2. Образование пассивных пленок и сероводородное растрескивание сталей // Труды ВИАМ. 2022. № 5. Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 03.10.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-138-146.

УДК 667.637.4

**МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ И ОБЪЕМ ВНЕДРЕНИЯ НОВЫХ  
СУДОСТРОИТЕЛЬНЫХ ЛКМ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ УСКОРЕННЫХ  
КЛИМАТИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ**

Н.С. Яковлев

*НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ»*

*Санкт-Петербург, Россия*

*mail@crism.ru*

***Аннотация.** В представленном докладе приводятся основные методы оценки противокоррозионных свойств лакокрасочных покрытий, основанных на международных и отечественных стандартах с прогнозированием сроков службы противокоррозионной защиты, и приводятся результаты испытаний лакокрасочных покрытий для применения в судостроении.*

***Ключевые слова:** системы защитных покрытий для судостроения, противокоррозионная защита, методики испытаний судовых покрытий.*

**ASSESSMENT METHODS AND SCOPE OF IMPLEMENTATION OF  
NEW PAINT AND VARNISH COATINGS FOR SHIPBUILDING BASED  
ON ACCELERATED CLIMATIC AND CORROSION TESTS**

N. Iakovlev

*SIC "KURCHATOV INSTITUTE" – Central Research Institute of  
KM "PROMETHEUS"*

*Saint Petersburg, Russia*

*mail@crism.ru*

***Abstract.** The presented report provides the main methods for assessing the anticorrosion properties of paint and varnish coatings based on international and domestic standards, as well as the prediction of the service life*

*of anticorrosion protection. The report also includes the results of testing paint and varnish coatings for use in shipbuilding.*

**Keywords:** *protective coating systems for shipbuilding, anticorrosion protection, testing methods for ship coatings.*

Разработка и применение новых систем лакокрасочных покрытий для защиты от коррозии основных корпусных конструкций неразрывно связано с необходимостью проведения ускоренных испытаний. Для оценки возможности внедрения новых систем покрытий взамен проведения длительных натурных и стендовых, испытания проводятся ускоренными лабораторными методами, позволяющими прогнозировать долговечность покрытий и подтверждать их эффективность в определенных условиях эксплуатации.

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» располагает комплексом испытательного оборудования, позволяющим моделировать

в широком диапазоне воздействие практически всех эксплуатационных и климатических факторов и выполнять любые ускоренные испытания. На успешно функционирующем более 30 лет лабораторно-эксплуатационном комплексе, испытаны более сотни материалов и покрытий для использования в судостроении, строительстве, энергетике в т.ч. атомной, нефте- и газодобывающей и перерабатывающей отраслях.

В связи с острой необходимостью импортозамещения, наблюдается высокая потребность в оценке свойств материалов Российского производства для применения в судостроении. Основные требования для покрытий предъявляются в зависимости от условий эксплуатации.

Основные конструкции испытывающие повышенный коррозионный износ и напрямую влияющие на работоспособность всего судна являются

подводная часть, постоянно находящаяся при погружении, надводный борт и конструкции подвергающиеся заплескиванию морской воды, повышенной влажности и солнечного излучения, балластные цистерны частично заполняемые морской водой и подвергающиеся воздействию повышенной влажности, внутренние служебные помещения, эксплуатация которых проводится в условиях повышенной влажности, конденсации влаги, воздействию химически агрессивных сред и пр.

Для подводной части и района переменной ватерлинии предъявляются требования в соответствии с ГОСТ 34667.6 (ISO 12944-6) для категории коррозионной активности Im2, со сроком службы «высокий» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» проводит испытания защитных свойств водостойких покрытий по данной методике.

Для подтверждения «высокого» срока службы (от 15 до 25 лет) испытания проводят при воздействии нейтрального соляного тумана (см. рис. 1) и при погружении в 5 % раствор NaCl в установке с подогревом и аэрацией (см. рис. 2).



Рис. 1. Камера соляного тумана и образец после испытаний на распространение коррозии от надреза.



Рис. 2. Установка гидроаэрационная УИП и образец для оценки адгезионной прочности после испытаний.

Одним из важных требований, предъявляемых к водостойким покрытиям, является совместимость с электрохимической защитой, характеризующим устойчивость противокоррозионных покрытий к катодному отслаиванию.

В «НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» разработана методика по оценке стойкости лакокрасочных и других органических покрытий к катодному отслаиванию при эксплуатации стальных конструкций, оснащенных катодной защитой в морской воде и изготовлена установка гальваностатическая катодная (см. рис. 3) для испытаний покрытий. За основу была взята методика международного стандарта ИСО 15711 (метод А), по определению сопротивления катодному разрушению лакокрасочных покрытий под воздействием морской воды.





Рис. 3. Установка гальваностатическая катодная (УГК) и образец для оценки совместимости покрытия с катодной защитой.

Для надводных конструкций проводятся ускоренные испытания атмосферостойких лакокрасочных покрытий на срок службы не менее 10 лет в соответствии с ГОСТ 9.401, метод 10, для внутренних помещений судов метод 20. Испытания проводятся с использованием комплекса климатического оборудования (см. рис. 4), позволяющего искусственно создавать комплекс климатических факторов, воздействующих на покрытия при их эксплуатации. Производится циклическое воздействие на испытываемые образцы соляного тумана и сернистого газа, солнечной радиации, тепла и влаги, тепла и холода.

Данные методы были разработаны специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» и широко апробированы.





Рис. 4. Климатическое оборудование.

Для оценки защитных свойств водостойких покрытий для балластных цистерн проводятся испытания в соответствии с Резолюцией ИМО MSC 215 (82) «Стандарт по применению защитных покрытий для балластных танков забортовой воды всех типов судов и пространств двойных бортов навалочных судов (PSPC)». Стандарт включает в себя технические требования к защитным покрытиям балластных танков забортовой воды всех типов судов валовой вместимостью не менее 500 тонн и пространств двойных бортов навалочных судов длиной 150 м и более, построенных из стали. Требования стандарта направлены на обеспечение планируемого срока службы покрытия в балластных танках и пространствах двойных бортов не менее 15 лет.

Для выполнения данных испытаний в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» разработан руководящий документ - «Методика квалификационных испытаний защитных лакокрасочных покрытий для балластных цистерн судов и межбортных пространств балкеров. Методические указания», включающий испытания в качающемся танке и в камере конденсации и согласован с Российским морским регистром судоходства.

Требования методики включают, идентификацию лакокрасочного материала (основы и отвердителя) методами ИК-спектроскопии и определение плотности.

Результаты испытаний должны соответствовать критериям, приведенным в PSPC а также правилах Морского и Речного регистров.

Проведение ускоренных испытаний проводятся на стенде «качающийся танк» (см рис. 5) имитирующим все возможные воздействия на защитное покрытие в балластных цистернах, а также в камере конденсации влаги и в термокамере.



Рис. 5. Испытательный стенд «качающийся танк» и образцы после испытаний.

При НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» работает Межведомственная комиссия по приемке новых материалов для конструкций, изделий и покрытий для судостроения. В составе МВК 15 ведущих организаций судостроения: АО «ЦТСС», АО «ЦМКБ «Алмаз», АО «Северное ПКБ», АО «ЦКБ МТ «Рубин», АО «СПМБМ «Малахит»,

АО «ПО «Севмаш», АО «Адмиралтейские верфи», АО «Балтийский завод», АО «СЗ «Звездочка», и др.

За последние 3 года было испытано и рекомендовано к применению более 35 покрытий различного назначения, в том числе:

- для подводной части корпуса, в том числе ледостойкие и противообрастающие – 16 систем покрытий
- для надводных конструкций – 7 систем покрытий
- для внутренних помещений – 3 системы покрытий
- для балластных цистерн – 3 системы покрытий
- для прочих объемов – 7 систем покрытий

Параллельно с ускоренными лабораторными испытаниями на базе научно-производственного комплекса, проводятся стендовые сравнительные испытания в различных климатических зонах систем покрытий нескольких Российских производителей лакокрасочных материалов по оценке защитных свойств в морской атмосфере и морской воде при погружении, а также противообрастающих свойств новых лакокрасочных материалов.

УДК 544.08:620.1

## **СОСТОЯНИЕ АВИАЦИОННЫХ ЛКП ПОСЛЕ 8 И 13 ЛЕТ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ**

Т.В. Коваль, О.В. Старцев

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
Москва, Россия  
E-mail: admin@viam.ru*

**Аннотация.** Проведено комплексное исследование деградации авиационных конструкционных материалов, подвергнутых воздействию климатических факторов в течение 8 и 13 лет экспозиции. В рамках исследования применялись методы динамического механического анализа (ДМА), колориметрии и оценки влагопереноса. Эти методы позволили всесторонне изучить изменения физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов, а также оценить эффективность защитных лакокрасочных покрытий в условиях длительного климатического старения.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, лакокрасочные покрытия, углепластик, стеклопластик, натурная экспозиция, климатическое старение.

## **THE STATE OF AVIATION PAINTWORK AFTER 8 AND 13 YEARS OF CLIMATIC AGING**

T.V. Koval, O.V. Startsev

<sup>1</sup> *Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)  
Moscow, Russia  
E-mail: admin@viam.ru*

**Abstract.** *A comprehensive study of the degradation of aircraft structural materials exposed to climatic factors during the 8 and 13 years of exposure has been conducted. The methods of dynamic mechanical analysis (DMA), colorimetry, and moisture transfer assessment were used in the study. These methods have made it possible to comprehensively study changes in the physical, mechanical and operational characteristics of materials, as well as to evaluate the effectiveness of protective coatings in conditions of prolonged climatic aging.*

**Keywords:** *polymer composite materials, paint coatings, carbon fiber, fiberglass, natural exposure, climatic aging.*

## **Введение**

Российское материаловедение в области лакокрасочных покрытий (ЛКП) достигло значительных успехов благодаря междисциплинарным исследованиям. Новые атмосферостойкие материалы обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками благодаря интеграции достижений химии полимеров, физики поверхности и материаловедения [1-3].

Существующие методы анализа ЛКП обладают ограниченной чувствительностью к ранней деградации, затрудняя своевременную диагностику. Нет технологий для прогнозирования остаточного срока службы после завершения эксплуатации, что усложняет управление жизненным циклом покрытий. Требуются новые методологические подходы и инновационные аналитические методы [4].

Несмотря на успехи, в материаловедении ЛКП остаются нерешенные проблемы. Требуются фундаментальные исследования и разработки для создания методов анализа и прогнозирования долговечности покрытий. Это повысит их эксплуатационные характеристики и улучшит управление жизненным циклом органических покрытий [5,6].

Комплексная оценка остаточного ресурса изделия требует интеграции различных методологических подходов и специализированных инструментов анализа. Только тщательный учет всех аспектов эксплуатации и состояния материала позволяет сделать обоснованные выводы о его дальнейшей работе в заданных условиях.

В процессе эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных агрессивных факторов окружающей среды. Среди них — колебания температуры, изменения уровня влажности, ультрафиолетовое излучение, осадки, ветер, агрессивные аэрозоли и механические нагрузки. Эти факторы приводят к старению материалов и ухудшению их механических свойств.

Защита полимеров включает разнообразные методы, направленные на предотвращение их разрушения вследствие окисления и биологического воздействия. Основной целью сохранения характеристик композитных материалов является нанесение на их поверхность защитного слоя, например, ЛКП [7-9].

При разработке покрытий для ПКМ важно защищать от влаги, оценивая диффузионную проницаемость и водопоглощение пленки. Для противокоррозионной защиты полимеры покрывают эмалями с низкой диффузной проницаемостью, чтобы предотвратить взаимодействие влаги с материалом.

Изделия из ПКМ применяются в разнообразных условиях, поэтому защитные системы ЛКП должны сохранять свои функциональные характеристики и внешний вид при широком диапазоне климатических воздействий. Для достижения этой цели покрытия должны обладать определёнными свойствами, такими как оптическая прозрачность, устойчивость к эрозионным процессам, а также сопротивляемость разрушающему воздействию агрессивных жидкостей и других внешних факторов. [10]



В авиастроении всё чаще применяются детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ), таких как стекло-, угле- и органопластики, а также их гибридные разновидности. Эти компоненты могут быть расположены как внутри, так и снаружи авиационных изделий.

Функциональные ЛКП защищают изделия от внешних факторов, включая атмосферные воздействия, и обладают антистатическими свойствами. Они улучшают качество гальванической металлизации, стабилизируют прочностные характеристики пластиков и предотвращают механические повреждения и загрязнения. Эти покрытия также стабилизируют полимерные материалы и придают изделиям декоративные свойства.

В процессе эксплуатации полимерные покрытия подвергаются воздействию различных эксплуатационных нагрузок, что приводит к ухудшению их защитных и декоративных свойств. Основные стрессовые факторы, влияющие на полимерные покрытия технических устройств в естественных условиях, включают климатические условия (ультрафиолетовое излучение, температура, влажность) и внешние воздействия (агрессивные среды, эрозионные частицы, микроорганизмы).

В современном мире активно исследуется процесс старения ПКМ в различных климатических условиях. В авиационной технике к ПКМ предъявляются высокие требования не только к их свойствам, но и к устойчивости при эксплуатации. Для критически важных деталей из ПКМ необходимо обеспечить сохранение заданных характеристик как в стандартных, так и в экстремальных климатических условиях [11].

Настоящее исследование направлено на изучение климатического старения авиационных полимерных композиционных материалов и лакокрасочных покрытий посредством методов динамического механического анализа, электрохимического импеданса и влагопереноса.















## Материалы и методы

### *Углепластик КМКУ-2М.120 с защитными покрытиями ВЭ-46 и АС-1115*

В рамках данного исследования был проведен анализ углепластика КМКУ-2м.120. Этот материал состоит из углеродной ленты ЭЛУР-П, которая используется в качестве наполнителя, и эпоксидного связующего ВКС-14-2м, выполняющего роль матрицы. Для улучшения защитных характеристик поверхности композитного материала были применены фторэпоксидная эмаль ВЭ-46 и акрилстирольная эмаль АС-1115. Эти покрытия наносились на предварительно подготовленный слой эпоксидной грунтовки ЭП-0104. Толщина ЛКП составила  $100 \pm 5$  мкм. Экспериментальная часть охватывала девять различных вариантов ЛКП, их состав и цветовые характеристики были подробно описаны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1







Внешний вид фторэпоксидного покрытия ВЭ-46 на поверхности углепластика КМКУ-2м.120 после длительной натурной экспозиции

Шифр образца	Срок экспозиции, лет	Цвет	Лицевая сторона	Обратная сторона
У-ЛКП-1	13	светло-серый		
У-ЛКП-2	8	серо-голубой		
У-ЛКП-3	8	изумрудный		
У-ЛКП-4	13	голубой		
У-ЛКП-5	13	темно-зеленый		
У-ЛКП-6	6	красный*		

\*эмаль полностью разрушена на лицевой стороне, сохранился слой грунтовки на обратной стороне.

Таблица 2

Внешний вид покрытия АС-1115 на основе акрилстирола на поверхности углепластика КМКУ-2м.120 после продолжительного воздействия атмосферных факторов

Шифр образца	Срок экспозиции, лет	Цвет	Нативное состояние образцов перед проведением ДМА измерениями	
			Лицевая сторона	Обратная сторона
У-ЛКП-7	13	оранжевый		
У-ЛКП-8	8	желтый		
У-ЛКП-9	8	синий		

Пластины из углепластика находились на открытых стендах под открытым небом в Геленджике в течение 8 и 13 лет. В рамках исследования были изучены 10 пластин модели КМКУ-2м.120 (см. таблицу 3).

Таблица 3

Плиты углепластика КМКУ-2м.120

Вид ЛКП	Цвет ЛКП	Маркировка углепластика	Длительность проведения климатических испытаний
Без ЛКП	Нет	У-ЛКП-0	8
ВЭ-46	светло-серый	У-ЛКП-1	13
	серо-голубой	У-ЛКП-2	8
	изумрудный	У-ЛКП-3	8
	голубой	У-ЛКП-4	13
	темно-зеленый	У-ЛКП-5	13
	красный	У-ЛКП-6	8
АС-1115	оранжевый	У-ЛКП-7	13
	желтый	У-ЛКП-8	8
	синий	У-ЛКП-9	8

*Стеклопластик ВПС-48/7781 с защитной эмалью марки ВЭ-69*

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработали инновационный конструкционный материал – стеклопластик ВПС-48/7781. Этот материал предназначен для изготовления критически важных компонентов мотогондолы газотурбинных двигателей, таких как воздухозаборники, камеры сгорания и сопла.

В качестве наполнителя используется особый материал — двухосная стеклоткань с сатиновым переплетением. Она имеет артикул 7781 и отличается хорошими характеристиками для использования. Связующее вещество ВСЭ-1212 состоит из нескольких компонентов: эпоксидной смолы, отвердителя и термопласта. Также в него входят дополнительные добавки. Эта смесь обеспечивает высокие свойства материала, что позволяет использовать его в разных отраслях промышленности.

Для защиты композиционного материала использовали специальную краску эмалью ВЭ-69. Эта эмаль состоит из фторполиуретана и обладает отличными защитными свойствами. Она лучше других эмалей, которые используют в этой области, защищает от воздействия окружающей среды и механических повреждений.

### **Экспериментальная часть**

Для объективной оценки устойчивости покрытия к умеренным тепловым воздействиям целесообразно провести анализ изменения цветового различия ( $\Delta E$ ). Исследования показывают, что оптические параметры эмалей демонстрируют высокую стабильность после пяти и восьми лет экспозиции на открытом воздухе. Однако в начальный период эксплуатации наблюдается значительное изменение цвета, обусловленное воздействием ультрафиолетового излучения и других внешних факторов. Эти наблюдения подчеркивают необходимость тщательного контроля

цветовых характеристик лакокрасочных материалов в процессе длительного использования в условиях атмосферного воздействия. В таблице 4 приведены полученные значения по изменению цветового расстояния после длительного климатического старения.

Таблица 4

Изменения цветового расстояния ЛКП после длительного натурного экспонирования

Углепластик с защитными ЛКП		Цветовое расстояние $\Delta E$ , усл. ед. после климатического старения (год)						
Маркировка	Цвет	1	2	3	4*	5	8	13
У-ЛКП-1	светло-серый	0,49	5,6	5,5	5	5,4	4,9	4,9
У-ЛКП-2	серо-голубой	19	6,6	13	5	8,4	8,9	–
У-ЛКП-3	изумрудный	3,3	2,6	3,4	5	3,5	3,0	–
У-ЛКП-4	голубой	5,4	4,8	5,1	6	5,9	12	20
У-ЛКП-5	темно-зеленый	2,1	1,6	1,6	2	5,9	2,5	1,0
У-ЛКП-6	красный	15	15	разрушенная система ЛКП				
У-ЛКП-7	оранжевый	19	19	20	24	19	18	15
У-ЛКП-8	желтый	13	14	12	12	14	частичное разрушение эмали	
У-ЛКП-9	синий	1,6	2,7	2,9	3	5,2	10	–

В рамках профилометрического анализа была проведена оценка состояния лакокрасочного покрытия после его климатического старения. Результаты исследования показали, что покрытия, сохраняющие свою гладкость после экспозиции в течение 13 лет под воздействием атмосферных факторов, демонстрируют микротопографические параметры с разбросом высот в пределах 16 мкм и средним арифметическим отклонением 0,68 мкм (см. Рисунок 1). Этот показатель свидетельствует о высокой степени устойчивости покрытий к деградации, вызванной естественными климатическими условиями.

Однако, в случае с красным покрытием, уже через 5 лет экспозиции наблюдалось значительное ухудшение его состояния (см. Рисунок 2). Микротопографический анализ выявил двукратное увеличение неровностей профиля, что связано с деструктивными процессами, вызванными воздействием волокон углепластика. Данный факт подчеркивает критическую важность учета композитных материалов в конструкции при оценке долговечности лакокрасочных покрытий в условиях агрессивной внешней среды. В таблице 5 представлены значения рельефа поверхности углепластика с различными ЛКП после климатического старения в течение 8 и 13 лет.

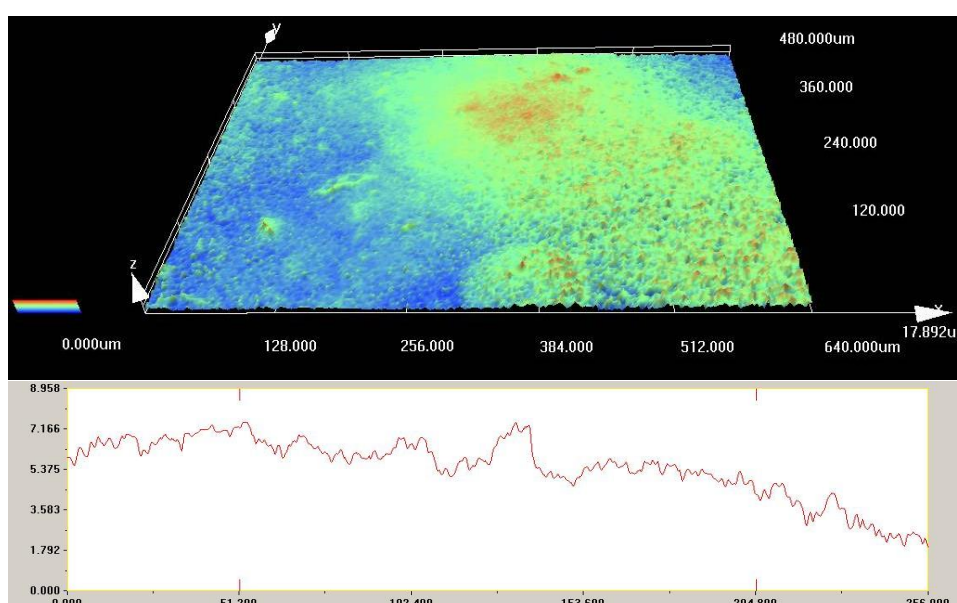


Рисунок 1 — 3D изображение (вверху) и профиль участка поверхности (внизу) углепластика с покрытием после 13 лет воздействия

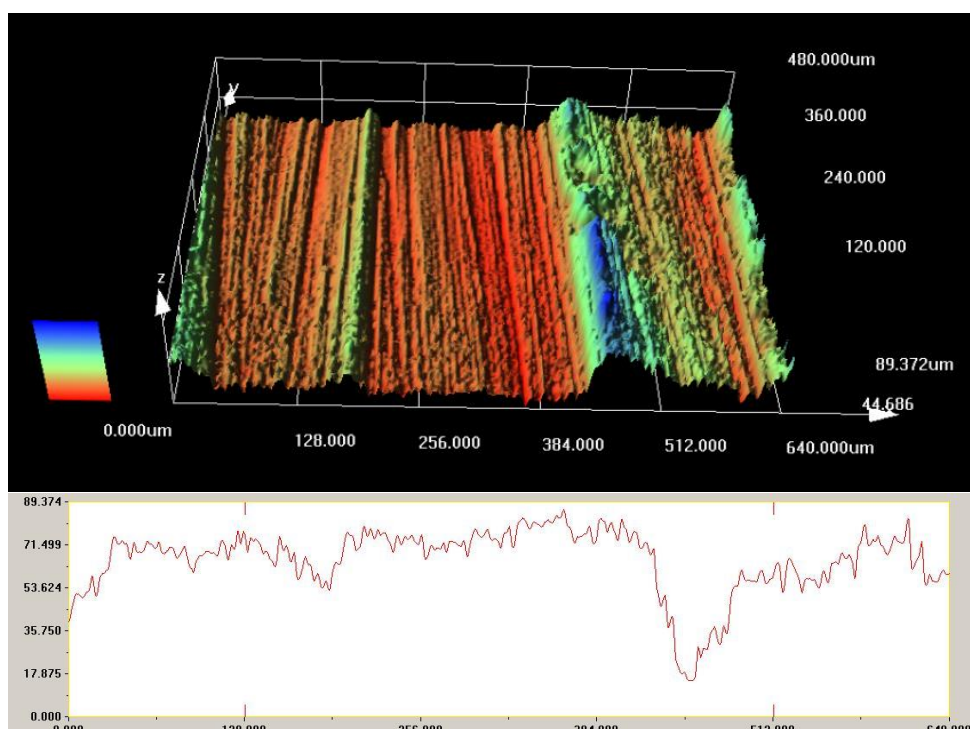


Рисунок 2 — 3D изображение (вверху) и профиль участка поверхности (внизу) пластины У-ЛКП-6

Таблица 5

Полученные значения рельефа поверхности углепластика КМКУ-2м.120 с защитными покрытиями после натурной экспозиции

Маркировка образца	Зщитное покрытие (ЛКП)	Срок экспо- зиции	Цвет	Лицевая сторона		Обратная сторона	
				Характеристики рельефа, мкм			
				$R_z$	$R_a$	$R_z$	$R_a$
У-ЛКП-1	ВЭ-46	13	светло-серый	16,0	0,68	18,6	0,91
У-ЛКП-2		8	серо-голубой	23,2	0,92	4,0	0,42
У-ЛКП-3		8	изумрудный	20,0	0,93	20,8	1,1
У-ЛКП-4		13	Голубой	22,2	1,0	22,6	1,1
У-ЛКП-5		13	темно-зеленый	22,2	1,1	22,2	1,1
У-ЛКП-6	АС-1115	8	Красный	41,2	2,3	19,5	0,78
У-ЛКП-7		13	оранжевый	21,0	0,91	21,6	0,87
У-ЛКП-8		8	Желтый	33,6	1,37	25,9	1,38
У-ЛКП-9		8	Синий	26,4	1,26	16,6	0,79

Объективную оценку устойчивости ПКМ к климату даёт метод натурной экспозиции. Для максимального анализа воздействий испытания проводились в разных климатических зонах с широким диапазоном параметров.

В контексте исследования пластифицирующего воздействия влаги, динамики изменения температуры стеклования и процессов физического старения материалов, метод динамического механического анализа (ДМА) демонстрирует исключительную эффективность. В частности, впервые данный метод был применен для изучения тонких органических слоев ЛКП. Примечательно, что чувствительность ДМА к характеристикам тонких покрытий оказалась настолько высокой, что даже при минимальной толщине слоя грунта в 7 мкм низкотемпературные области четко проявляются в виде двойного максимума модуля потерь. Этот феномен свидетельствует о высокой разрешающей способности метода и его способности фиксировать даже самые незначительные изменения в свойствах материала. Так на рисунке 3 представлены температурные кривые образца стеклопластика ВПС-48/7781 с защитным покрытием.

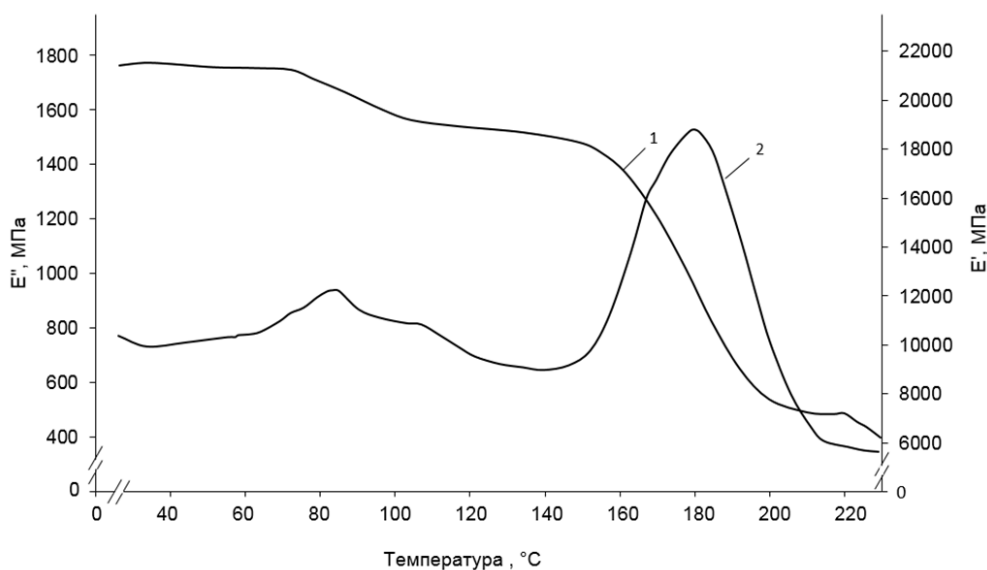


Рисунок 3 — Температурные кривые модуля упругости (1) и модуля потерь (2) образцов стеклопластика ВПС-48/7781, с поверхности которых удалена эмаль марки ВЭ-69, но сохранен слой грунта марки ЭП-0215.

Полученные результаты демонстрирует высокую информативность и точность ДМА при исследовании композитных материалов. Метод обладает значительным потенциалом для детального изучения



структурных трансформаций и физико-химических процессов на молекулярном уровне. ДМА предоставляет уникальную возможность мониторинга микроструктурных изменений, что делает его важным инструментом для исследований свойств и характеристик композитов.

В целях выявления необратимых изменений, связанных с процессом старения системы ЭП-0215/ВЭ-69, были проведены сравнительные исследования температурных зависимостей модуля потерь ( $E''$ ) в области  $\alpha_c$ -перехода на поверхности стеклопластика. В рамках данного эксперимента анализировались данные, полученные как без предварительного кондиционирования (кривая 1 на рисунке 3), так и после сушки при температуре 60 °С до достижения постоянной массы образцов (кривая 2). Этот методологический подход позволил выявить различия в динамических характеристиках материала, обусловленные старением, и оценить влияние термической обработки на его физико-механические свойства.

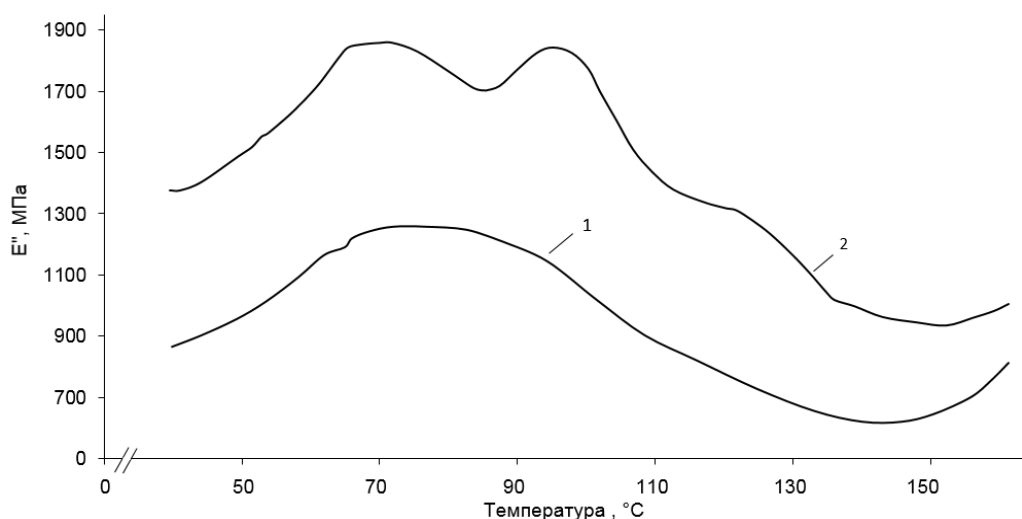


Рисунок 3 — стеклопластик ВПС-48/7781 с покрытием после климатического старения в условиях Владивостока

На рисунке 3 представлен сравнительный анализ стеклопластика ВПС-48/7781, прошедшего трехлетние климатические испытания в условиях Владивостока. Данный экспериментальный цикл позволил провести всестороннюю оценку устойчивости материала к атмосферным воздействиям, характерным для этого региона. Исследование включало анализ изменений физико-механических свойств стеклопластика, а также оценку его долговечности и эксплуатационных характеристик в условиях повышенной влажности, температурных колебаний и воздействия ультрафиолетового излучения. Результаты эксперимента демонстрируют высокую степень адаптации стеклопластика к агрессивным климатическим факторам, что подтверждает его пригодность для применения в строительстве и инфраструктурных проектах в сложных климатических зонах.

На основе обширного массива данных, включающего в себя 85 458 измерений изменения массы 225 образцов углепластика с ЛКП и 16 контрольных образцов этого композитного материала без защитного слоя, был проведён детальный анализ особенностей влагопереноса в материале КМКУ-2м.120.

Характерными примерами стадий десорбции и сорбции влаги в образцах являются графики, представленные на рисунках 4 и 5. На этих иллюстрациях визуализированы усреднённые зависимости относительного изменения массы ( $w$ ) образцов, вырезанных из композитной пластины типа У-ЛКП-4, покрытой защитным составом ВЭ-46 и подвергшейся экспозиции в течение 13 лет. Эти данные свидетельствуют о сложной динамике влагопереноса, обусловленной структурными и химическими характеристиками материала и условиями окружающей среды.

Анализ полученных результатов показал, что влагоперенос в материале КМКУ-2м.120 имеет нелинейный характер, что может быть

связано с наличием неоднородностей в структуре композита и различиями в свойствах ЛКП. В частности, было обнаружено, что образцы с защитным покрытием демонстрируют более высокую устойчивость к влагопоглощению по сравнению с контрольными образцами, что подтверждает эффективность использования лакокрасочных материалов для защиты композитных конструкций от воздействия влаги.

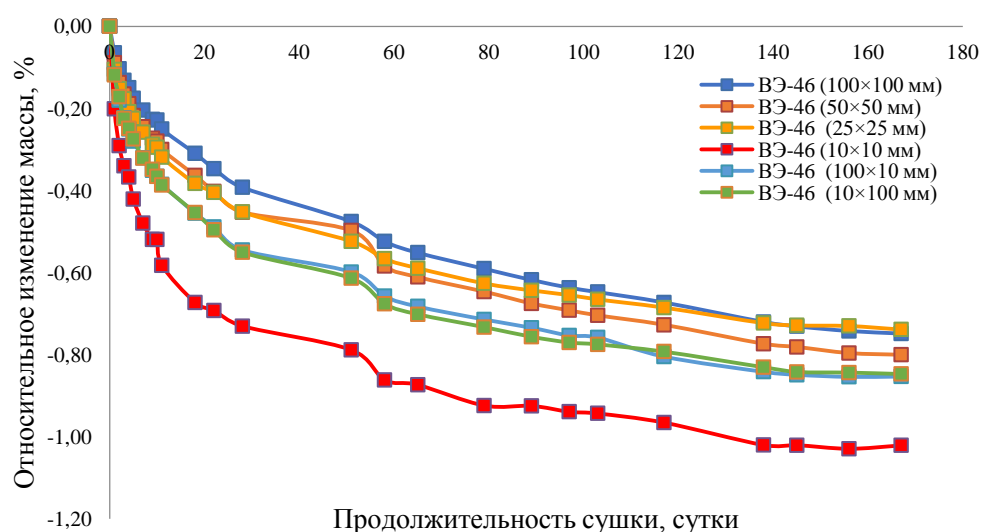


Рисунок 4 — Кинетика сушки образцов пластины У-ЛКП-4

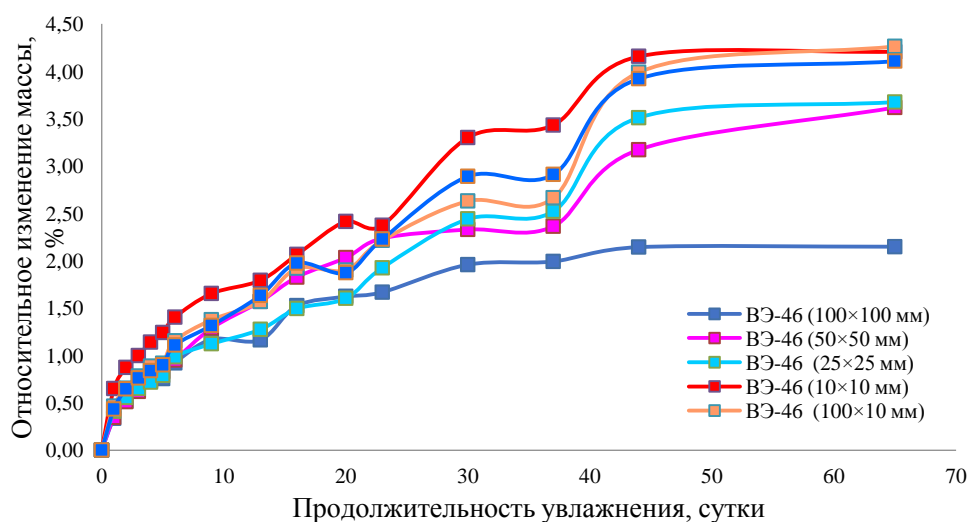


Рисунок 5 — Кинетика увлажнения образцов пластины У-ЛКП-4

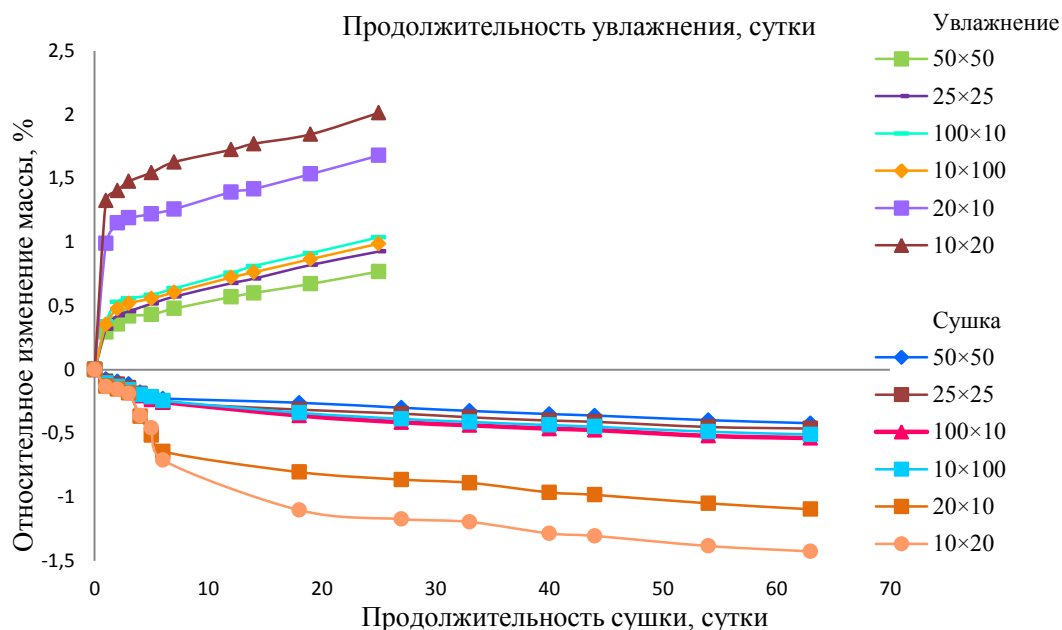


Рисунок 6 — Кинетика сушки и увлажнения образцов пластины У-ЛКП-0 без защитного покрытия после 8 лет экспозиции

Выявленные различия в зависимостях  $w(t)$  обусловлены геометрическими параметрами и морфологическими характеристиками исследуемых образцов, что свидетельствует о наличии анизотропии в процессе влагопереноса. На этапе сорбции наблюдается значительно более интенсивное поглощение влаги по сравнению с фазой десорбции, что может быть связано с различиями в структуре и свойствах материалов на микроуровне. Аналогичные результаты были получены и для образцов углепластика из пластины У-ЛКП-0 без защитного слоя после восьми лет экспозиции на открытом воздухе (рис. 6). Эти данные позволяют сделать вывод о стабильности и воспроизводимости наблюдаемых закономерностей в динамике влагопереноса для данного типа материалов в условиях агрессивной внешней среды.

Для аппроксимации кинетических данных были применены классические модели Фика и Ленгмюра в одномерном и трехмерном приближениях.

Применение моделей Фика и Ленгмюра для анализа кинетических данных представляет собой фундаментальный подход, позволяющий количественно оценить динамику массопереноса и адсорбции. В одномерном приближении данные модели демонстрируют свою эффективность в описании процессов, происходящих в линейных системах, где диффузия и адсорбция могут быть адекватно представлены в терминах градиентов концентрации.

Однако, в контексте трехмерного моделирования, возникает необходимость учета более сложных пространственных взаимодействий, что требует модификации исходных уравнений для адекватного описания процессов в объемных системах. В рамках данного исследования были разработаны и апробированы соответствующие модификации моделей Фика и Ленгмюра, позволяющие учитывать влияние геометрических и структурных факторов на кинетические параметры. Результаты моделирования представлены на рисунка 7 и 8.

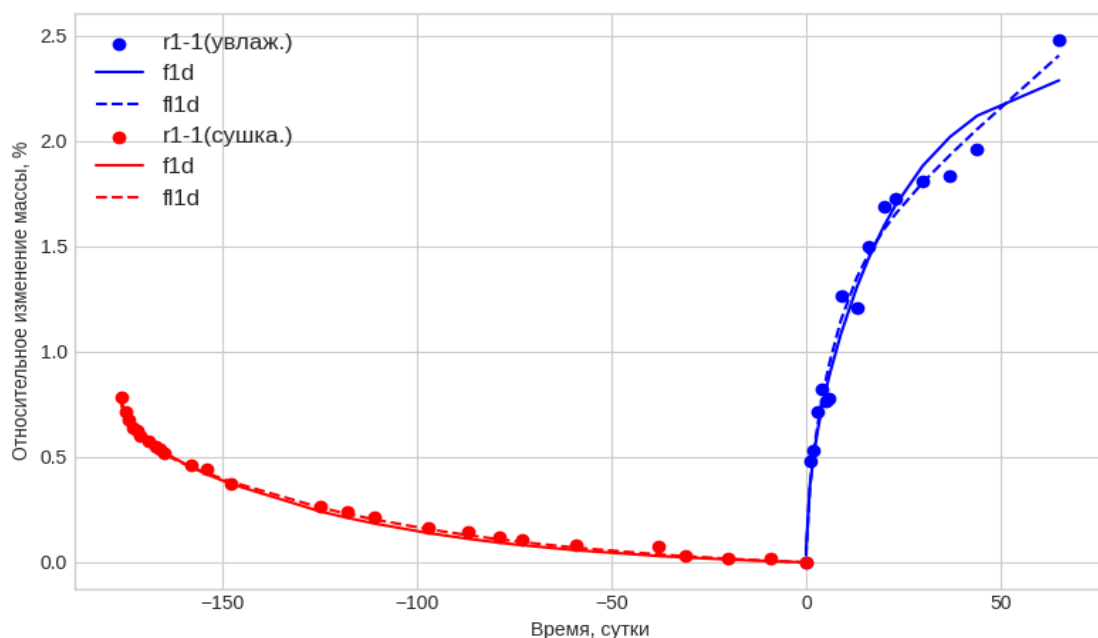


Рисунок 7 — Моделирование кинетики влагопереноса образцов углепластика с нанесенной эмалью ВЭ-46 после 13 лет старения с помощью одномерных моделей f1d и f11d на стадиях сушки и увлажнения

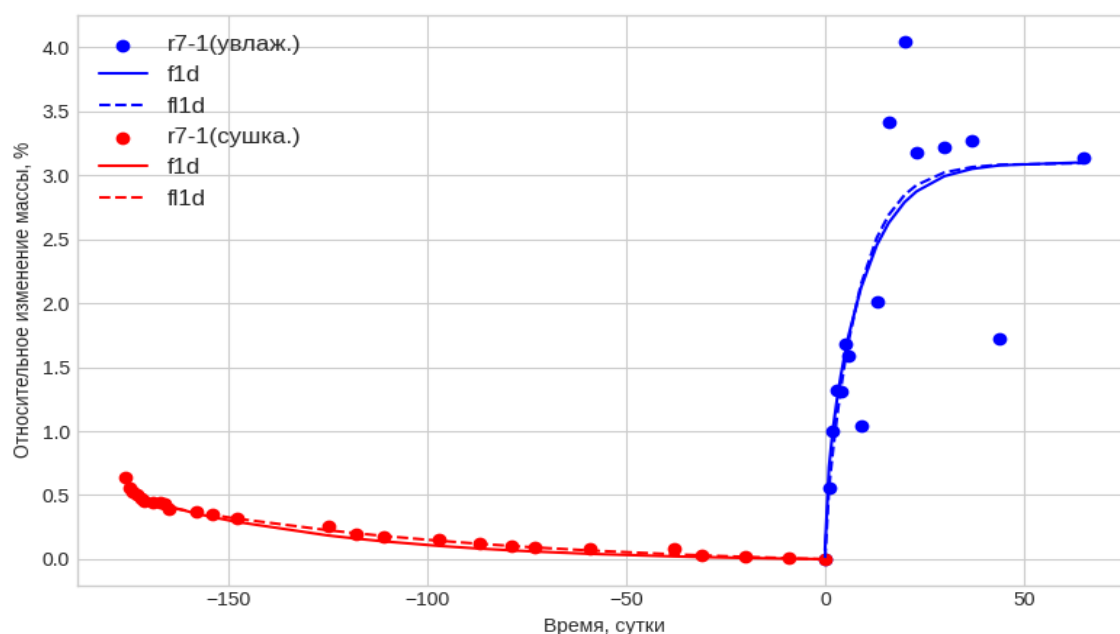


Рисунок 8 — Моделирование кинетики влагопереноса образцов углепластика с нанесенной эмалью AC-1115 после 13 лет старения с помощью одномерных моделей f1d и f11d на стадиях сушки и увлажнения

В условиях экстремально высокой относительной влажности воздуха, составляющей  $98 \pm 2 \%$ , и температуры  $60^\circ\text{C}$ , выявлена значительная агрессивность влажной среды, которая привела к ускоренному процессу старения ЛКП. В данном контексте следует отметить, что жидкая вода аккумулировалась в межфазном пространстве между грунтовочным слоем и эмалью, что способствовало образованию микропузырьков. Эти микропузырьки оказались чрезвычайно уязвимыми к минимальным механическим воздействиям, что привело к их легкому разрушению. На рисунке 29 визуализированы фрагменты фотоснимков поверхности покрытия типа AC-1115, подвергшегося воздействию влаги в течение 65 суток. Данный материал позволяет детально оценить характер и степень деградации защитного слоя, что имеет важное значение для дальнейшего анализа и разработки мер по повышению устойчивости лакокрасочных систем к агрессивным внешним факторам.

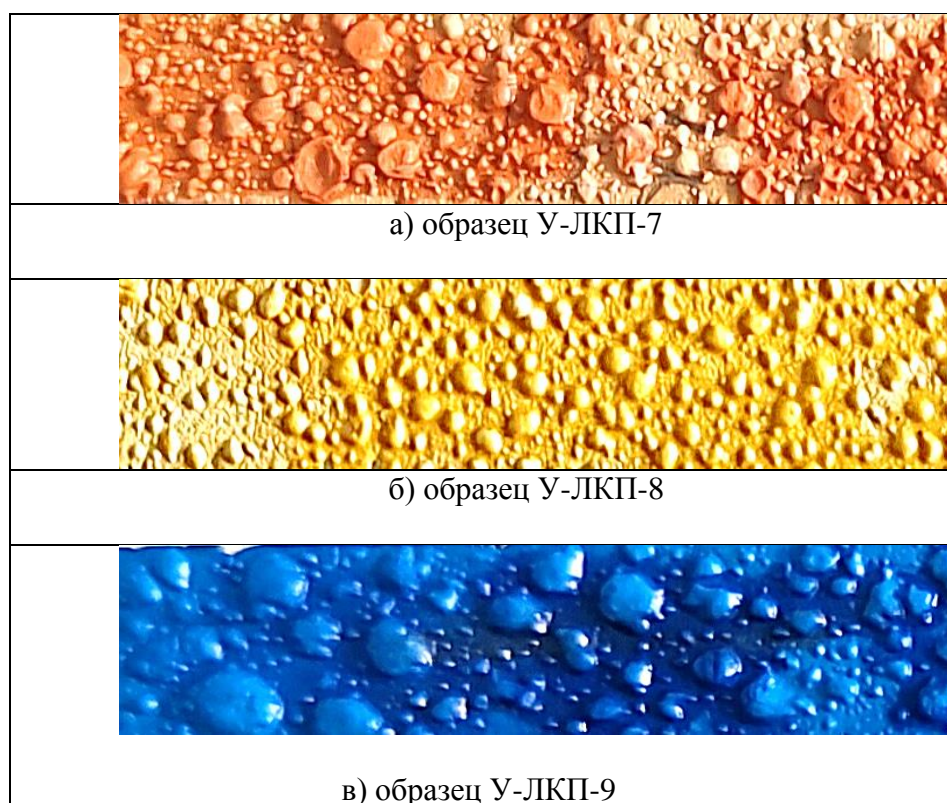


Рисунок 9 — Внешний вид покрытия АС-1115 на поверхности пластин а) образец У-ЛКП-7; б) образец У-ЛКП-8; в) образец У-ЛКП-9 после 65 суток увлажнения

В процессе моделирования влагопереноса на этапе начального увлажнения все четыре анализируемые модели зарегистрировали значительное увеличение начальной влагоемкости ( $w_0$ ) в интервале от 7,5% до 10%. Однако важно подчеркнуть, что зафиксированное количество влаги ограничивалось поверхностным слоем лакокрасочного покрытия и не проникало вглубь структуры углепластика. Этот результат указывает на наличие барьера, препятствующего диффузии влаги через полимерную матрицу композита. Дальнейшие исследования необходимы для идентификации факторов, влияющих на этот барьер и разработки методов повышения влагостойкости углепластиковых материалов.

В контексте исследования углепластика, покрытого акрилстирольным композитом, проведенный анализ показал, что модели Фика и Ленгмюра демонстрируют значительную степень погрешности в



предсказании адсорбционных характеристик материала. Это выражается в относительно низком коэффициенте детерминированности  $R^2 = 0,74 \pm 0,04$  %, что свидетельствует о существенном расхождении между теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Данный результат указывает на ограниченную применимость вышеупомянутых моделей для прогнозирования поведения углепластика в условиях реальных эксплуатационных нагрузок, что требует дальнейшего изучения и разработки более точных математических описаний адсорбционных процессов на поверхности данного материала.

В контексте анализа состояния лакокрасочных покрытий (ЛКП) на поверхности конструктивных элементов из углепластика, стадия увлажнения при относительной влажности воздуха  $\varphi$  в диапазоне  $98 \pm 2\%$  и температуре  $T = 60^\circ\text{C}$  представляет собой высокоэффективный метод оценки. Этот подход позволяет выявить и интерпретировать микроструктурные и химические изменения, происходящие в материалах при их длительной экспозиции в натурных климатических условиях.

Использование данного метода демонстрирует высокую информативность и надежность при анализе динамических процессов деградации ЛКП. Исследование изменений в структуре и свойствах покрытий в зависимости от временных интервалов экспозиции позволяет установить критические параметры окружающей среды, влияющие на долговечность и эксплуатационные характеристики углепластиковых композитов.

Таким образом, метод увлажнения при заданных параметрах влажности и температуры является важным инструментом в комплексном исследовании устойчивости ЛКП к атмосферным воздействиям и разработке стратегий их защиты и восстановления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. №2 (71). Ст. 10. URL: <http://www.jornal.viam.ru> (дата обращения: 01.10.2025). DOI:10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144
2. 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. URL: <http://www.jornal.viam.ru> (дата обращения: 24.09.2025). DOI:10.18577/2713-0193-2024-0-2-45-65с.
3. Старцев В.О., Фролов А.С. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. №3 С. 16-18
4. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 56-61. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61
5. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 1. Российские и зарубежные стандарты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. №6. С. 32-38.
6. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2011. V. 49. P. 1695–1716. DOI:[10.1002/polb.22384](https://doi.org/10.1002/polb.22384)
7. Perrin F.X., Merlatti C., Aragon E., Margailan A. Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 466–473.

8. Skrovanec D.J., Schoff C.K. Thermal mechanical analysis of organic coatings // Progress in Organic Coatings. 1988. V. 16. P. 135-163. DOI:10.1016/0033-0655(88)80011-6
9. Johnson B.W., McIntyre R. Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings // Progress in Organic Coatings. 1996. V. 27. P. 95- 106. DOI:10.1016/0300-9440(94)00525-7
10. Barbosa A.P.C., Fulco A.P.P., Guerra E.S.S., Arakaki F.K., Tosatto M., Costa M.C.B., Melo J.D.D. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites // Composites, Part B. 2017. V. 110. P. 298-306. DOI:10.1016/j.compositesb.2016.11.004
11. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Труды ВИАМ. 2016. №8(44). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.07.2024). DOI:10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.

УДК 678.5.06:621.643

## **МЕТОДОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБОПРОВОДОВ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛОВ**

В.О. Токарев

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
имени Петра Великого*

*Санкт-Петербург, Россия*

*[tokarev.v.spb@gmail.com](mailto:tokarev.v.spb@gmail.com)*

**Аннотация:** В статье рассматриваются актуальные проблемы применения полимерных композиционных материалов в трубопроводных системах нефтяных и газовых промыслов. Особое внимание уделяется методологии испытаний материалов для арктических условий эксплуатации. Представлены результаты комплексных исследований свойств полимерных композиционных труб при экстремальных температурах и давлениях. Разработаны практические рекомендации по выбору материалов для различных условий прокладки трубопроводов.

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, трубопровод, моделирование старения, климатические факторы, арктические условия, испытания материалов.

## **METHODOLOGY FOR DETERMINING THE PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR THE MANUFACTURE OF PIPELINES IN OIL AND GAS FIELDS**

V. O. Tokarev

*Peter the Great Saint Petersburg State Polytechnic University*

*Saint Petersburg, Russia*

*[tokarev.v.spb@gmail.com](mailto:tokarev.v.spb@gmail.com)*

**Abstract:** *The article discusses current problems of using polymer composite materials in pipeline systems of oil and gas fields. Special attention is paid to the methodology of material testing for arctic operating conditions. The results of comprehensive studies of the properties of polymer composite pipes under extreme temperatures and pressures are presented. Practical recommendations on the selection of materials for various pipeline laying conditions have been developed.*

**Keywords:** *polymer composite material, pipeline, aging modeling, climatic factors, arctic conditions, materials testing.*

**Реферат:** В работе представлена методология определения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) для трубопроводов нефтяных и газовых промыслов в экстремальных климатических условиях. Актуальность исследования обусловлена смещением ресурсной базы углеводородов в арктические регионы, где традиционные стальные конструкции имеют ограниченный срок службы и высокую стоимость. Разработана расширенная программа испытаний, включающая механические, климатические и автоклавные испытания в агрессивных средах ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ). Проведены автоклавные испытания стеклобазальтовых труб, показавшие снижение прочности на 41,5% после воздействия среды при 150 °C и давлении 8 МПа в течение 144 часов. Проанализированы механизмы химической и термоокислительной деградации материалов. Разработаны математические модели для прогнозирования долговечности. Сформулированы практические рекомендации по применению ПКМ для наземной и подземной прокладки, а также предложения по дополнению нормативной базы. Объем работы составляет 15000 знаков.

## Summary

The paper presents a methodology for determining the operational properties of polymer composite materials (PCM) for pipelines of oil and gas fields in extreme climatic conditions. The relevance of the study is due to the shift of the hydrocarbon resource base to the Arctic regions, where traditional steel structures have a limited service life and high cost. An expanded test program has been developed, including mechanical, climatic and autoclave tests in aggressive environments (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>). Autoclave tests of glass-basalt pipes were carried out, which showed a 41.5% decrease in strength after exposure to an environment at 150 °C and a pressure of 8 MPa for 144 hours. The mechanisms of chemical and thermo-oxidative degradation of materials are analyzed. Mathematical models have been developed to predict longevity. Practical recommendations on the use of PCM for aboveground and underground laying, as well as proposals for supplementing the regulatory framework, are formulated. The amount of work is 15,000 characters.

## Введение

Современная ресурсная база углеводородов характеризуется значительным смещением в регионы с экстремальными климатическими условиями. Статистические данные свидетельствуют, что 93% новых месторождений газа и 70% месторождений нефти расположены в арктической зоне и регионах распространения многолетнемерзлых грунтов (ММГ) [1]. Технологическое обустройство таких месторождений сопряжено с существенным ростом капитальных затрат (CAPEX), операционных расходов (OPEX) и совокупной стоимости владения (TCO) при использовании традиционных стальных конструкций.

Использование традиционных стальных конструкций в арктических условиях сталкивается с рядом принципиальных ограничений: высокая

коррозионная уязвимость в агрессивных средах, значительная металлоемкость и транспортные расходы, ограниченный срок службы в условиях вечной мерзлоты, высокие затраты на антикоррозионную защиту [2]. В этих условиях нефтегазовая отрасль остро нуждается в легких, коррозионно-стойких решениях на основе полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Ключевые преимущества ПКМ включают: высокую удельную прочность и жесткость, коррозионную стойкость в агрессивных средах, низкую теплопроводность, диэлектрические свойства, возможность создания сложных профилей [3]. Однако широкое внедрение ПКМ сдерживается ограниченным опытом эксплуатации в арктических условиях и отсутствием комплексной экспериментальной базы, адекватно моделирующей реальные условия работы оборудования.

Существующие стандарты, такие как ГОСТ Р 59834-2021 [4], задают общие рамки испытаний промысловых трубопроводов, но не покрывают всего спектра экстремальных воздействий, характерных для новых месторождений, где температура и давление могут существенно превышать нормативные значения. Добыча и транспорт нефти и газа сопряжены со значительными отклонениями от параметров, указанных в стандарте. Температура пласта на начальном этапе без заводнения может достигать 150 °С, давление, особенно на газовых промыслах зачастую превышает 100 атм.

Новизна работы заключается в разработке унифицированной методики оценки стойкости ПКМ, объединяющей механические, климатические и химические испытания с разработкой прогнозных математических моделей, адаптированных specifically для условий арктических месторождений.



### **Методика исследования**

Для достижения цели работы была разработана расширенная программа испытаний, соответствующая требованиям ГОСТ Р 59834-2021 и дополняющая его с учетом арктических условий. Программа включает комплексные исследования, учитывающие как нормативные требования, так и специфические условия эксплуатации в Арктике [5].

**Механические испытания** включали: статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб; циклические механические испытания ( $\geq 10^4$  циклов) для оценки усталостной долговечности; определение межслойной прочности; испытания на ударную вязкость по Шарпи. Все испытания проводились на сертифицированном оборудовании с соблюдением требований ГОСТ.

**Климатические испытания** проводились в соответствии с современными тенденциями развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам [6]: термоциклирование в расширенном диапазоне  $-60...+150^{\circ}\text{C}$ ; влаготермостатические испытания при относительной влажности 20-98%; воздействие агрессивных сред ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , растворы солей); ускоренное климатическое старение с УФ-облучением с использованием современных источников светового излучения [7].

**Специализированные испытания** включали: автоклавные испытания в условиях высоких давлений и температур; исследования на циркуляционном стенде для моделирования динамических нагрузок и воздействия абразивных частиц; испытания на стойкость к гидроабразивному износу.

Для оценки влияния дефектов на механические свойства и трибологических характеристик были проведены дополнительные эксперименты [8, 9]. Исследование влияния дефектов на механические

свойства полимерных композиционных материалов показало существенное снижение прочностных характеристик при наличии технологических дефектов, что необходимо учитывать при проектировании ответственных конструкций [8]. Экспериментальное определение коэффициентов трения покоя и скольжения пары трения "ПКМ-сталь" позволило получить данные для расчета конструкций с подвижными элементами [9].

Все испытания проводились на широкой номенклатуре образцов ПКМ от различных производителей, изготовленных методами ручного формования, пултрузии и намотки. Для исследований были предоставлены материалы, изготовленные методом ручного формования, пултрузионные изделия, стеклопластиковые и стеклобазальтовые трубы, образцы смол, использующиеся в производстве полимерных композитов.

### **Экспериментальная часть**

Ключевым этапом экспериментальных исследований стали автоклавные испытания стеклобазальтовых труб (СБТ) в агрессивной среде, имитирующей условия газовых месторождений с повышенным содержанием сероводорода и углекислого газа. Методика испытаний была разработана с учетом требований к испытаниям материалов в агрессивных средах [10] и включала следующие параметры:

- Жидкая фаза: 5% раствор NaCl;
- Газовая фаза:  $\text{H}_2\text{S}$  ( $1,0 \pm 0,1$  МПа) +  $\text{CO}_2$  ( $7,0 \pm 0,1$  МПа);
- Температура:  $+150^\circ\text{C}$ ;
- Продолжительность: 144 часа;
- Контроль параметров: онлайн-мониторинг деформаций методом тензометрии.

Результаты механических испытаний на растяжение до и после воздействия показали значительное снижение прочностных характеристик.

Начальная прочность образцов-свидетелей составляла в среднем 233,55 МПа, тогда как после автоклавных испытаний этот показатель снизился до 136,75 МПа, что составляет падение на 41,5%. Стандартное отклонение прочности увеличилось с  $\pm 12,5$  до  $\pm 25,3$  МПа, что свидетельствует о неравномерной деградации материала и наличии локальных очагов повреждения.

Анализ образцов после испытаний выявил образование пор на внутренней поверхности и расслоение при разрушении. Механизм разрушения характеризовался межслойным расслоением без полного разрыва образцов, что указывает на снижение адгезионной прочности между слоями армирования и полимерной матрицей.

Анализ механизмов деградации показал протекание нескольких конкурирующих процессов: сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением, гидролиза эпоксидных связей с образованием тиолов и термоокислительной деструкции полимерной матрицы. Было установлено снижение степени сшивки полимерной матрицы на 15-20% и ускоренное пластифицирование за счет диффузии агрессивных компонентов, что согласуется с данными других исследований долговечности композитных труб в аналогичных условиях [11].

Термоокислительная деструкция проявлялась в виде радикального окисления при температурах 120-150°C с образованием карбонильных соединений (0,8-1,2 ммоль/г), снижением молекулярной массы на 30-40% и увеличением текучести расплава на 25%. Эти процессы существенно влияют на долговечность материала и должны учитываться при проектировании трубопроводов для высокотемпературных применений.

Для верификации моделей старения при высоких температурах использовались данные, полученные в условиях, приближенных к реальной эксплуатации [12]. Исследования долговечности и

работоспособности композитных труб в условиях воздействия высоких температур транспортируемой жидкости подтвердили адекватность разработанных моделей прогнозирования срока службы.

На основе полученных экспериментальных данных были разработаны математические модели для прогнозирования долговечности. Кинетическая модель гидrolитической деструкции включает параметры: коэффициент диффузии влаги  $D = 2,3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ , константа скорости гидролиза  $k = 3,8 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ , энергия активации  $E_a = 75 \text{ кДж/моль}$ . Модель накопления повреждений имеет вид:  $D = \Sigma(n_i/N_i) + \alpha \cdot \Sigma(\tau_i/\tau_0)^\beta$ , где  $\alpha = 0,15$ ,  $\beta = 2,3$  – параметры материала, определенные экспериментальным путем.

### **Выводы и рекомендации**

По результатам проведенных исследований сформулированы следующие основные выводы:

1. Подтверждена принципиальная возможность применения ПКМ в арктических условиях при соблюдении определенных ограничений по температуре и химической стойкости. Однако комбинированное воздействие температуры, давления и агрессивных сред приводит к значительному снижению прочностных характеристик (до 41,5% для СБТ), что необходимо учитывать при проектировании.

2. Разработана комплексная методика испытаний, адекватно оценивающая стойкость ПКМ в условиях, приближенных к реальным. Для подземной прокладки критически важны испытания в условиях постоянного влагонасыщения и с использованием циркуляционного стенда, имитирующего динамические нагрузки и сейсмические воздействия [4], в то время как для надземной – учет климатических факторов, включая УФ-излучение, перепады температур и ветровые нагрузки [13].

3. Созданные математические модели обеспечивают прогнозирование долговечности с точностью  $\pm 15\%$  для расчетного срока службы 25 лет, что соответствует требованиям нормативных документов и позволяет оптимизировать затраты на жизненный цикл трубопроводных систем.

4. Сформулированы практические рекомендации по выбору материалов для различных условий эксплуатации. Для наземной прокладки целесообразно применение винилэфирных смол с УФ-стабилизаторами и комбинированного стекло/базальтового армирования с полиуретановым защитным покрытием толщиной 200-300 мкм. Для подземной прокладки рекомендуется использование эпоксидных смол с повышенной химической стойкостью и армирования стеклоровингом с ориентацией  $\pm 55^\circ$  с барьерным внешним слоем из полиолефинов.

5. Для конструкций, подверженных знакопеременным нагрузкам (например, противопучинистые сваи), целесообразно применять проверенные композитные решения, аналогичные защищенным патентом [14]. Экономический анализ показал значительный потенциал снижения затрат: снижение CAPEX на 25-30%, OPEX на 40-50% при сроке окупаемости 3-5 лет и снижении углеродного следа на 35-40%.

6. В рамках перспективных направлений развития методики испытаний целесообразно focusing на разработке наноструктурированных модификаторов матриц, создании самовосстанавливающихся полимерных систем, развитии методов неразрушающего контроля in-situ и создании цифровых двойников для прогнозирования остаточного ресурса [15].

Практическая значимость работы заключается в создании научно-обоснованной базы для внедрения ПКМ в арктических нефтегазовых проектах, что позволяет существенно снизить капитальные и операционные затраты при обеспечении требуемого уровня надежности и

долговечности оборудования. Разработанные методики и рекомендации могут быть использованы при актуализации нормативной документации, в частности, для внесения дополнений в ГОСТ Р 59834-2021 с учетом арктических условий эксплуатации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 г. № 534 «Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности»
2. Каблов, Е. Н. Старение полимерных композиционных материалов / Е. Н. Каблов, В. О. Старцев, А. Б. Лаптев. – Москва : Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт», 2023. – 536 с. – ISBN 978-5-905217-90-6.
3. СН 550-82 Строительные нормы. Инструкция по проектированию технологических трубопроводов из пластмассовых труб.
4. ГОСТ Р 59834-2021 Промысловые трубопроводы. Трубы гибкие полимерные армированные и соединительные детали к ним. Общие технические условия.
5. ИСО/ТР 10358 Трубы и фитинги пластмассовые. Сводная таблица классификации по химической стойкости (ISO/TR 10358) (Plastics pipes and fittings; combined chemical-resistance classification table).
6. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (Обзор) часть 1. Испытания новых материалов / А. Б. Лаптев, М. Р. Павлов, А. А. Новиков, А. В. Славин // Труды ВИАМ. – 2021. – № 1(95). – С. 114-122.

7. Лаптев, А. Б. Источники светового излучения для имитации старения полимерных материалов под воздействием солнечной радиации / А. Б. Лаптев, М. Р. Павлов, Т. О. Зеленева // Труды ВИАМ. – 2024. – № 5(135). – С. 71-82.
8. Исследование влияния дефектов на механические свойства полимерных композиционных материалов / В. О. Токарев, Д. А. Виноградов, М. А. Ковалев, Ю. Пан // Интеллектуальная трибология в машиностроении: BAL T TRIBO 2024. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2024. – С. 214-224.
9. Экспериментальное определение коэффициентов трения покоя и скольжения пары трения "ПКМ-сталь" / В. А. Яхимович, В. О. Токарев, Д. А. Виноградов, Я. Нагхави // Интеллектуальная трибология в машиностроении: BAL T TRIBO 2024. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2024. – С. 358-365.
10. Method of accounting for the accelerated destruction of coupon edges when determining the effectiveness of corrosion inhibitors Corrosion Reviews / G. G. Matishov, A. B. Laptev, R. Zh. Akhiyarov [et al.] // Corrosion Reviews. – DOI 10.1515/correv-2024-0143.
11. TP-19/2007 TR-19/2007 Химическая стойкость материалов трубопроводов из термопластов // Институт пластмассовых труб — 2007 (Chemical Resistance of Thermoplastics Piping Materials // The Plastics Pipe Institute — 2007.)
12. Durability and Performance of Composite Pipes Under Conditions of Exposure to high Temperatures of the Transported Liquid / D. A. Malikov, E. S. Vasyutkin, D. L. Burin [et al.] // AlfaBuild. – 2021. – No. 3(18). – P. 1805.
13. Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях / А. Б. Лаптев, Г. Г.



Матишов, В. Р. Садков [и др.] // Труды ВИАМ. – 2025. – № 5(147). – С. 112-120.

14. Патент на полезную модель № 215375 U1 Российская Федерация, МПК E02D 5/22. композитная противопучинистая свая: № 2022123263: заявл. 30.08.2022: опубл. 12.12.2022 / М. В. Ефремова, О. В. Паньков, С. Б. Ермаков [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Торговый дом "Базальтовые трубы".

15. Биоповреждение полимеров / А. Б. Лаптев, О. П. Полтаруха, А. А. Кривушина [и др.]. – Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2024. – 453 с. – ISBN 978-5-905217-95-1.

УДК 53.093:620.193:67.017

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА ВПС-53/Т-25 ПОСЛЕ НАТУРНЫХ И УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ**

А.А. Нечаев<sup>1</sup>, В.О. Старцев<sup>1</sup>, М.Р. Павлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов  
«Национального исследовательского центра «Курчатовский институт  
«Государственный научный центр Российской Федерации  
Москва, Россия  
E-mail: admin@viam.ru

**Аннотация.** В работе проведены сравнительные испытания на стойкость стеклопластика ВПС-53/Т-25 к старению при экспозиции в натурных условиях умеренного теплого и умеренного климата в течение 12 месяцев и имитационных воздействий двумя режимами лабораторных ускоренных испытаний по показателям механической прочности, влагопереноса, рельефа и гидрофильности поверхности.

**Ключевые слова:** стеклопластик, климатическое старение, натурная экспозиция, ускоренные испытания, прочность, коэффициент диффузии влаги, сорбция, краевой угол смачивания, рельеф поверхности

## **STUDY OF THE AGING OF VPS-53/T-25 FIBERGLASS AFTER NATURAL AND ACCELERATED CLIMATIC TEST**

А.А. Nechaev<sup>1</sup>, V.O. Startsev<sup>1</sup>, DTS, M.R. Pavlov, CCS

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

**Abstract.** The work carried out comparative tests on the resistance of fiberglass VPS-53/T-25 to aging during exposure in natural conditions of moderate warm and temperate climate for 12 months and simulated exposure to two modes of

*laboratory accelerated tests for mechanical strength, moisture transfer, relief and hydrophilicity of the surface.*

**Keywords:** *fiberglass, climatic aging, full-scale exposure, accelerated testing, strength, moisture diffusion coefficient, sorption, wetting edge angle, surface relief.*

## **Введение**

Эксплуатация полимерных композиционных материалов (ПКМ) в реальных климатических условиях сопряжена с сорбцией атмосферной и дождевой влаги, что приводит к снижению механических характеристик, включая предел прочности при растяжении ( $\sigma_t$ ), сжатии ( $\sigma_c$ ) и изгибе ( $\sigma_b$ ) [1-4]. Ухудшение свойств обусловлено явлением гидролитической пластификации полимерной матрицы, степень которой определяется объемом абсорбированной влаги, гидрофильностью связующего и морфологией поверхности материала.

Для прогнозирования долговечности и определения остаточного ресурса ПКМ необходимо различать обратимые и необратимые изменения прочностных характеристик. Исследование [5] показало, что при старении ПКМ необходимо следить за количеством поглощенной влаги и измерять механические характеристики в двух состояниях: сразу после завершения испытаний без кондиционирования («мгновенное» состояние) и после высушивания образцов.

Ключевую роль в оценке кинетики и механизма старения играет исследование влагопереноса [6]. Определение коэффициента диффузии влаги позволяет количественно охарактеризовать скорость проникновения влаги в материал и выявить структурные изменения, такие как развитие микротрещин и деградация полимерной матрицы. Параллельно измерение краевого угла смачивания [7] предоставляет важную информацию об

изменении гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности, что коррелирует с адсорбционной активностью и скоростью влагопоглощения.

Исследование рельефа поверхности является критически важным дополнением к этим методам [8]. Данный метод позволяет оценить пространственные неоднородности и микродефекты материала. Развитие микропор и микротрещин в процессе старения непосредственно изменяет топографию поверхности, что, в свою очередь, влияет на ее смачиваемость и скорость влагопереноса. Таким образом, анализ рельефа не только описывает текущее состояние поверхности, но и связывает его с адсорбционными свойствами материала.

Комплексное изучение кинетики влагопереноса, смачиваемости поверхности и рельефа позволяет установить критический уровень повреждения материала и разработать модели прогнозирования срока службы ПКМ в условиях климатического старения.

### **Материалы и методы**

Для исследований был выбран стеклопластик ВПС-53/Т-25 на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП) и связующего ВСЭ-34 [9.10].

Плиты стеклопластика экспонировались на открытых стендах в условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой 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, выполняют 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 [11]);

2) Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81 [12], метод 2, п. 2.5.3. (при –41°С согласно ГОСТ 16350-80 [13]) в течение 6 часов.

3) Перепады температуры с переходом через 0 °С по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [12] (56 часовых циклов с изменением температуры в диапазоне от минус 15°С до плюс 25 °С, что согласно ГОСТ 16350-80 [13] 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/м<sup>2</sup> и плотности потока излучения 65 Вт/м<sup>2</sup> в интервале длин волн 300-400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения 5 612 МДж/м<sup>2</sup> в соответствии с ГОСТ Р 51370-99 [14].

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<sup>2</sup> и плотности потока излучения 80 Вт/м<sup>2</sup> в интервале длин волн 300-400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения 5 612 МДж/м<sup>2</sup>.

В течение первых 14 суток от начала воздействия поддерживают температуру воздуха 45 °С без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток поддерживают температуру воздуха 40 °С и относительную влажность воздуха 93 %, затем в течение 14 суток

поддерживают температуру воздуха 45 °С без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток до конца воздействия поддерживают температуру воздуха 40 °С при относительной влажности воздуха 93 %.

2) Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81 [12], метод 2, п. 2.5.3. (при –41°С согласно ГОСТ 16350-80 [13]) в течение 6 часов.

3) Перепады температуры с переходом через 0 °С по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [12] (56 часовых циклов –15 °С до 25 °С согласно ГОСТ 16350-80 [13] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

После экспозиции были проведены испытания на определение предела прочности при изгибе  $\sigma_b$  по ГОСТ Р 56805. Использовали исходные и экспонированные образцы, без дополнительного кондиционирования, а также образцы, высушенные при 60°С до равновесного состояния.

Предварительно высушенные образцы размером 50x50x2 мм были использованы для исследования влагопереноса при температуре 60°С и влажности 98±2% до достижения равновесного состояния массы.

Определение краевого угла смачивания осуществлялось методом лежащей капли на автоматизированном оптическом анализаторе в воздушной среде. После размещения капли на исследуемом образце, производилась оптическая фиксация краевых углов смачивания с помощью видеокамеры высокого разрешения.

Для оценки рельефа поверхности материала использовали лазерный сканирующий микроскоп, который позволяет за одно сканирование получить трехмерную матрицу значений высоты поверхности исследуемой области.

## Результаты и обсуждение

В работе рассмотрены результаты сравнительных климатических испытаний. В табл. 1 показано влияние режимов и продолжительности старения на предел прочности при изгибе сразу после снятия с экспозиции (без сушки) и после сушки при температуре 60°C и относительной влажности менее 5 % до стабилизации массы образцов.

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		$\sigma_b$ без сушки / $\sigma_b$ после сушки
		$\sigma_b$ , МПа	$k=\sigma_b/\sigma_{b0}$	$\sigma_b$ , 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
	9	1160±47	0,87	1172±26	0,87	0,99
	12	1128±38	0,85	1145±40	0,85	0,96
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
	9	1177±24	0,90	1312±48	0,97	0,90
	12	1242±62	0,93	1287±35	0,95	0,97
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	1205±28	0,94	1245±38	0,92	1,00
	24	1053±76	0,79	1255±33	0,93	0,84
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
	24	1108±15	0,84	1222±64	0,91	0,91

После 12 месяцев натурных климатических испытаний в ГЦКИ и МЦКИ наблюдается необратимое уменьшение предела прочности при изгибе. Экспонирование в ГЦКИ демонстрирует снижение прочности на



15,1%, в то время как в МЦКИ необратимое снижение прочности составило 4,7%. Данный результат говорит об общей закономерности [15], согласно которой умеренно теплый климат с мягкой зимой по отношению к ПКМ более агрессивен, чем умеренный. Снижение  $k=0.93$  после 12 месяцев экспонирования в МЦКИ вызвано пластифицирующим действием сорбированной влаги, которое перестает действовать после сушки.

Сравнение результатов после воздействия по режимам УКИ 1 и УКИ 2 по показателю  $k$  показывает их неэквивалентность (0,93 и 0,86, соответственно). Это позволяет предположить, что УФ облучение в сочетании с термовлажностным воздействием и температурными перепадами оказывает более активное воздействие на свойства материала при имитации 12 месяцев старения. Однако, после имитации 24 месяцев УКИ 1 и УКИ 2 оказывает одинаковое воздействие, в результате которого необратимое изменение составило 7-9%.

Сопоставление режимов УКИ 1 и УКИ 2 и натурных климатических испытаний в ГЦКИ и МЦКИ по показателю  $k$  показывает, что режим УКИ 1 в большей мере соответствует старению в условиях умеренного климата, а режим УКИ 2 соответствует натурному климатическому старению в условиях умеренного теплого климата с мягкой зимой.

На рисунках 3 и 4 представлен влагоперенос образцов стеклопластика ВПС-53/Т-25 в исходном состоянии и после натурального старения в ГЦКИ и МЦКИ в течение 12 месяцев и по ускоренным режимам УКИ 1 и УКИ 2 в течение 24 месяцев

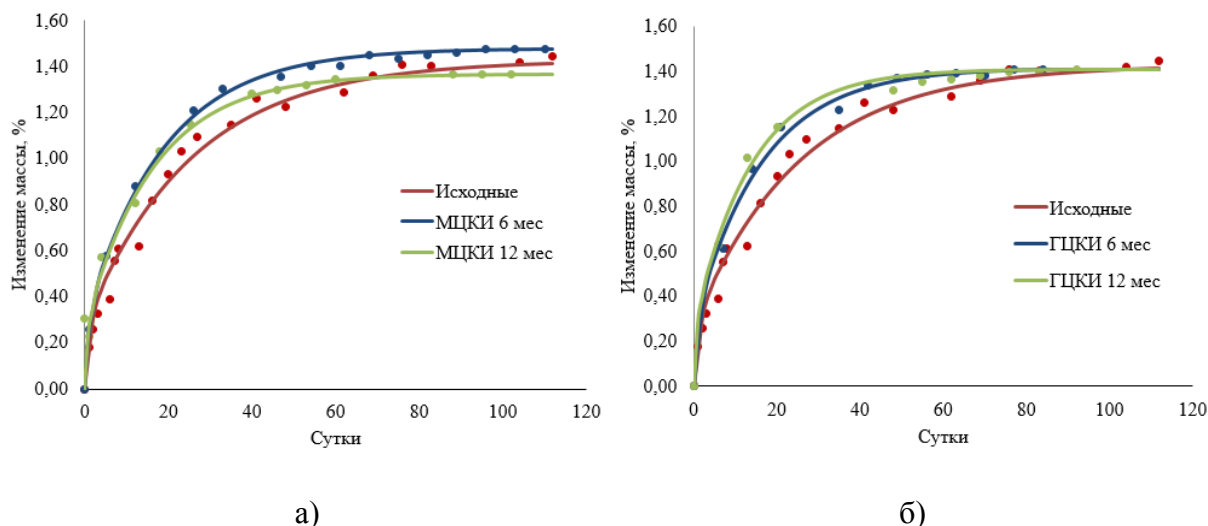


Рисунок 3 – Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после натурной экспозиции в Геленджике (а) и Москве (б) в течение 12 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Фика

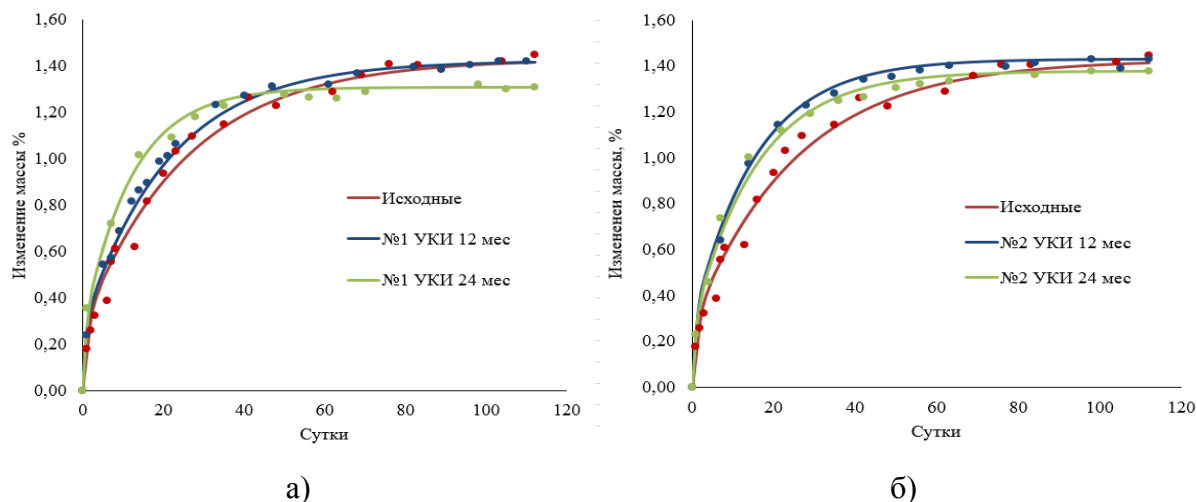


Рисунок 4 – Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после ускоренных испытаний по УКИ 1(а) и УКИ 2 (б) в течение 24 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Фика

С помощью вычислений [16-18] 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 после всех видов экспозиций приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние режимов и продолжительности старения на показатели модели  
Фика

Состояние	Время старения, мес	$D$ , мм <sup>2</sup> /сут	$w_{\max}$ , %
исходные	0	0,016	1,44
Старение по режиму УКИ 1	6	0,022	1,46
	12	0,019	1,42
	18	0,028	1,37
	24	0,034	1,31
Старение по режиму УКИ 2	6	0,021	1,47
	12	0,026	1,43
	18	0,022	1,45
	24	0,026	1,38
Старение в МЦКИ	3	0,020	1,49
	6	0,022	1,48
	9	0,025	1,38
	12	0,025	1,37
Старение в ГЦКИ	3	0,021	1,47
	6	0,025	1,42
	9	0,025	1,34
	12	0,029	1,41

Коэффициент диффузии влаги один из самых чувствительных параметров к физико-химическим превращениям в ПКМ после климатического старения. Увеличение  $D$  может указывать на развитие микротрещин, а также на изменение химической структуры на поверхности и внутри материала [19].

После 12 месяцев натурного старения в ГЦКИ и МЦКИ наблюдается увеличение коэффициента диффузии влаги на 82% и 57%, соответственно. Данные результаты также подтверждают, что умеренно теплый климат с мягкой зимой по отношению к ПКМ более агрессивен, чем умеренный.

Сравнение результатов по показателю  $D$  после 12 месяцев ускоренного климатического старения демонстрируют увеличение

коэффициента диффузии влаги на 19% по режиму УКИ 1, а по режиму УКИ 2 наблюдается увеличение параметра на 63%. Однако после имитации 24 месяцев по режиму УКИ 1 коэффициент диффузии влаги увеличился на 113%, а по режиму УКИ 2 параметр практически не изменился. После продолжения испытаний до 24 месяцев натурального старения можно ожидать дальнейшего изменения показателей влагопереноса.

Определение краевого угла смачивания представляет собой высокочувствительный экспресс-метод диагностики физико-химических преобразований на поверхности ПКМ, возникающих в процессе климатического старения. Наблюдаемое уменьшение значения краевого угла служит индикатором повышения гидрофильности поверхности. Возрастание гидрофильного характера поверхности, характеризующееся снижением краевого угла, способствует усиленной адсорбции влаги и агрессивных сред, что катализирует процессы деструкции материала

На рисунках 5-7 представлен краевой угол смачивания для исходного образца стеклопластика и образцов после старения в МЦКИ и ГЦКИ в течение 12 месяцев и по ускоренным режимам УКИ 1 и УКИ 2 в течение 24 месяцев.



Рисунок 5 – Измерение краевого угла смачивания на поверхности стеклопластика в исходном состоянии



а)



б)

Рисунок 6 – Измерение краевого угла смачивания на поверхности стеклопластика после натуральных испытаний в МЦКИ (а) и ГЦКИ (б) в течение 12 месяцев.

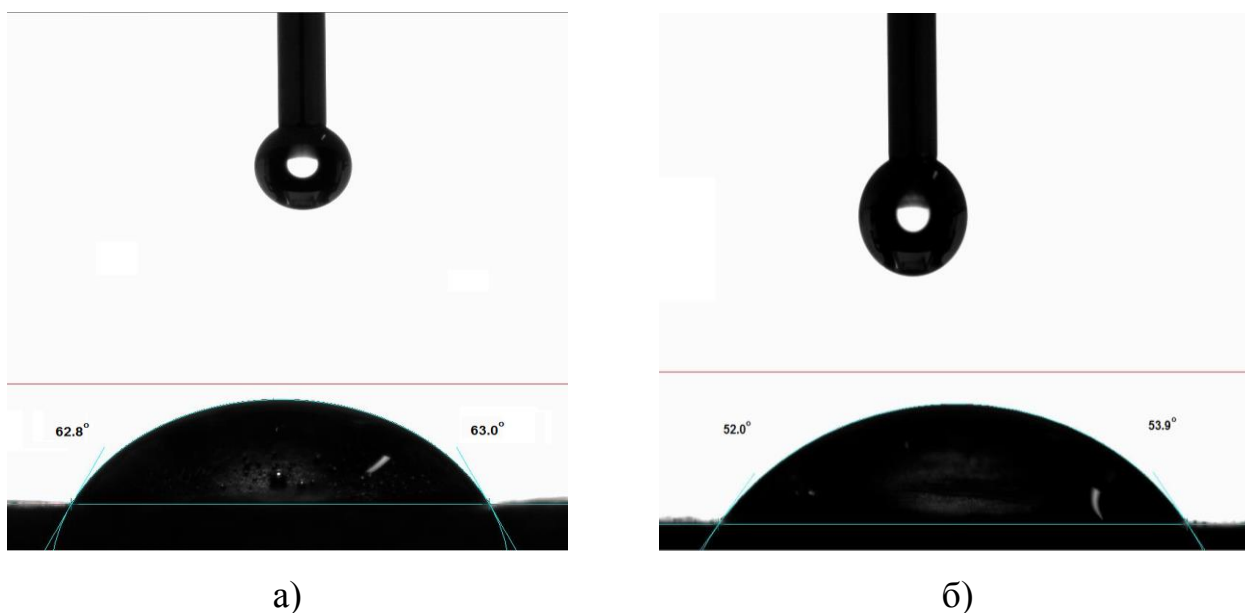


Рисунок 7 – Измерение краевого угла смачивания на поверхности стеклопластика в и после ускоренных испытаний по УКИ 1(а) и УКИ 2 (б) в течение 24 месяцев.

В таблице представлены результаты исследований величины краевого угла смачивания, проведенных после различных видов климатического старения. Анализ данных демонстрирует устойчивую тенденцию к снижению значений краевого угла на всех экспонированных образцах по сравнению с исходными образцами. Наблюдаемое уменьшение величины краевого угла свидетельствует о повышении гидрофильности поверхности, что, в свою очередь, является индикатором протекания деградационных процессов в материале под воздействием климатических факторов.

Таблица 3

Влияние режимов и продолжительности старения на показатели модели краевой угол смачивания.

Состояние	Время старения, мес	Краевой угол смачивания, °
исходные	0	81
Старение по режиму УКИ 1	6	79
	12	74
	18	68
	24	64
Старение по режиму УКИ 2	6	78
	12	74
	18	63
	24	59
Старение в МЦКИ	3	76
	6	66
	9	64
	12	59
Старение в ГЦКИ	3	73
	6	70
	9	61
	12	51

Проведенные исследования выявили значимое снижение гидрофобности поверхности материала после проведения натурных и ускоренных климатических испытаний.

В результате натурального старения в условиях умеренного климата (МЦКИ) и умеренного теплого климата (ГЦКИ) было установлено снижение краевого угла смачивания до значений 59° и 51°, соответственно. Аналогичная тенденция наблюдалась после ускоренных климатических испытаний по режимам УКИ 1 и УКИ 2, где значения краевого угла снизились до 64° и 59°, соответственно.

Установленное снижение краевого угла, свидетельствующее о повышении гидрофильности поверхности, находится в прямой корреляции с данными ранее проведенных исследований кинетики влагопереноса. Как



было показано, климатическое старение приводит к значимому увеличению коэффициента диффузии влаги в материале. Совокупность этих результатов указывает на ускорение процессов сорбции и проникновения влаги в структуру материала, что является следствием деградационных изменений, вызванных воздействием климатических факторов.

Проведенные исследования рельефа поверхности подтверждают агрессивное воздействие внешних факторов. Количественная оценка изменения морфологии поверхности выполнялась посредством измерения среднего арифметического отклонения профиля ( $R_a$ ) и максимальной высоты неровностей профиля ( $R_z$ ).

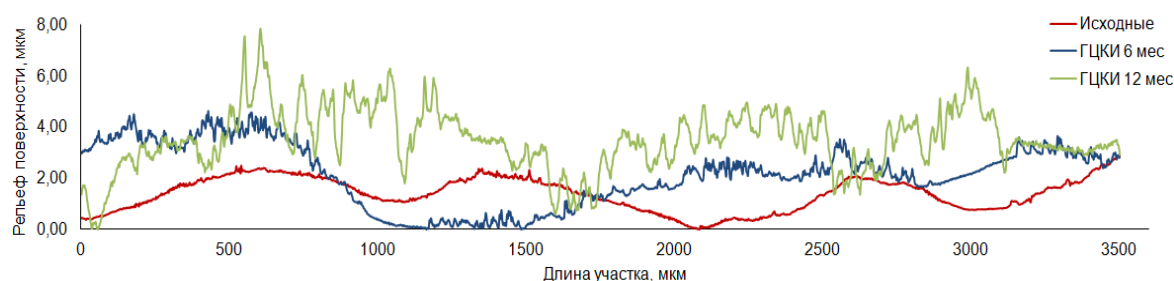
Результаты исследований выявили существенное изменение топографии поверхности после климатического старения. В таблице 4 представлены результаты после натурного и ускоренного климатического старения.

Таблица 4

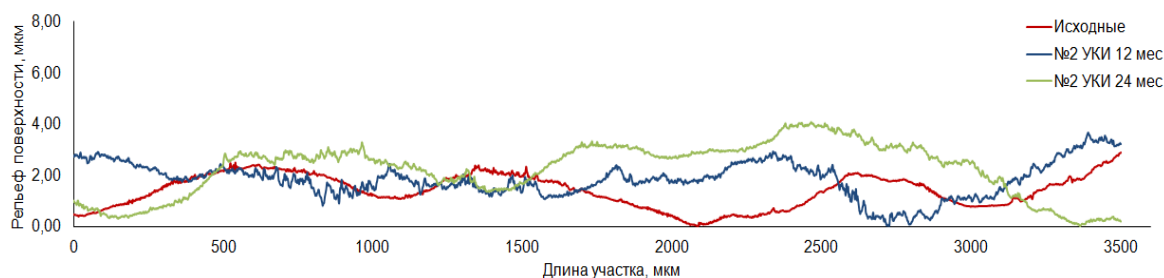
Влияние режимов и продолжительности старения на показатели рельефа поверхности.

Состояние	Время старения, мес	Ra, мкм	Rz, мкм
исходные	0	0,56	2,88
Старение по режиму УКИ 1	6	0,96	4,10
	12	0,59	3,74
	18	0,78	3,63
	24	0,82	3,43
Старение по режиму УКИ 2	6	0,89	3,94
	12	0,52	3,65
	18	0,54	3,15
	24	0,89	4,08
Старение в МЦКИ	3	0,44	2,67
	6	0,47	3,05
	9	0,60	3,88
	12	1,20	7,38
Старение в ГЦКИ	3	0,57	3,60
	6	0,98	4,63
	9	0,84	5,48
	12	0,90	7,86

При натурном старении в течение 12 месяцев зафиксировано увеличение параметра Ra с 0,56 до 1,20 мкм, а параметра Rz – с 2,88 до 7,86 мкм.



После ускоренного климатического старения в течение 24 месяцев по режимам УКИ 1 и УКИ 2 наблюдается аналогичная тенденция: значение  $R_a$  возрастает с 0,56 до 0,89 мкм, а значение  $R_z$  – с 2,88 до 4,08 мкм.



Полученные данные свидетельствуют о том, что мониторинг краевого угла смачивания в комплексе с анализом диффузионных характеристик и определением параметров рельефа поверхности позволяет определить начальные стадии климатического старения полимерных композиционных материалов. Данные методы являются эффективным инструментом для прогнозирования долговечности и принятия обоснованных решений относительно дальнейшей эксплуатационной пригодности изделий из ПКМ.

## Заключение

По результатам работы подтверждено, что умеренно теплый климат с мягкой зимой по отношению к ПКМ более агрессивен, чем умеренный. После 12 месяцев экспозиции стеклопластика ВПС-53/Т-25 в ГЦКИ и МЦКИ наблюдается необратимое уменьшение предела прочности при изгибе на 4,7 и 15%, соответственно.

После 12 месяцев натурного старения в ГЦКИ и МЦКИ наблюдается увеличение коэффициента диффузии влаги на 82% и 57%, а по режимам УКИ1 и УКИ 2 после 12 месяцев ускоренного климатического старения наблюдается увеличение показателя составило на 19% и 63%

В результате натурального старения в условиях МЦКИ и ГЦКИ снижение краевого угла смачивания составило до 59° и 51°. После ускоренных климатических испытаний по режимам УКИ 1 и УКИ 2 значения краевого угла снизились до 64° и 59.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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.
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., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. No 5 (65). С.110-118. URL: <http://www.viam-works.ru>.
6. Лукачевская И. Г., Гаврильева А. А., Кычкин А. К., Кычкин А. А., Стручков Н. Ф., Дьяконов А. А. Оценка начальной стадии климатического старения базальто- и стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата // Природные ресурсы Арктики и

Субарктики . 2021.

7. Мяленко Д. М., Михайленко П. Г. Исследование краевого угла смачивания полиэтиленовой пленки, модифицированной органическими и неорганическими компонентами // МНИЖ. 2020. №12-1 (102).
8. Панин С. В., Старцев О. В., Кротов А. С., Медведев И. М., Фролов А. С. Коррозия и старение поверхности конструкционных материалов по данным 3D микроскопии // Труды ВИАМ. 2014. №12.
9. 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: электрон.-науч.-технич. журн. 2021. N 9 (103). Ст. 11.
10. 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, N 4(2). С.220-228.
11. ГОСТ Р 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.
12. 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.
13. ГОСТ 16350-80. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. М.: Издательство стандартов, 1981. 150 с.
14. 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.

15. 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.
16. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
17. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 600 с., 1967.
18. Crank J. The mathematics of diffusion. Second edi. Oxford: Clarendon press, 1975. 414 p.
19. Yang C, Xing X, Li Z, Zhang S. A Comprehensive Review on Water Diffusion in Polymers Focusing on the Polymer-Metal Interface Combination. Polymers (Basel). 2020 Jan 6;12(1):138. doi: 10.3390/polym12010138. PMID: 31935864; PMCID: PMC7023388.

УДК 678.019.391

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГИПЕРУПРУГИХ И УСТАЛОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕЗИНЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ**

Д.Д. Пензев<sup>1</sup>; М.Н. Нагорная<sup>1</sup>, В.В. Бохан<sup>2</sup>, С.А. Граков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Омский научный центр СО РАН*

*Омск, Россия*

*Penzev.Daniel.Dmitrievich@Yandex.ru*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет*

*Омск, Россия*

*E-mail: adm@oscsbras.ru*

**Аннотация.** Моделирование напряженно-деформированного состояния и оценка усталостной выносливости (ресурса) и срока службы резинотехнических изделий осуществляется с использованием моделей гиперупругости и усталостной выносливости. Параметры этих моделей необратимо изменяются с течением времени из-за процесса старения, что может приводить к ресурсному и деградационному отказу (разрушению) изделий.

### **Ключевые слова:**

*термоокислительное старение резин, прогнозирование свойств резин.*

## **PREDICTION OF CHANGES IN HYPERELASTIC AND FATIGUE CHARACTERISTICS OF RUBBER DURING THERMO-OXIDATIVE AGEING**

D.D. Penzev<sup>1</sup>; M.N. Nagornaya<sup>1</sup>, V.V. Bokhan<sup>2</sup>, S.A. Grakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Omsk Scientific Center SB RAS*

*Omsk, Russia*

*Penzev.Daniel.Dmitrievich@Yandex.ru*

<sup>2</sup>*Omsk State Technical University*

*Omsk, Russia*

*E-mail: adm@oscsbras.ru*



**Abstract.** *Modeling the stress-strain state and assessing the fatigue life and service life of rubber products is accomplished using hyperelastic and fatigue models. The parameters of these models change irreversibly over time due to the ageing process, which can lead to product degradation and failure.*

**Keywords:** *thermo-oxidative ageing of rubber, prediction of rubber properties.*

### Реферат

В работе исследованы изменения параметров модели гиперупругости Муни-Ривлина и параметров модели усталостной выносливости Басквина, происходящие в процессе термоокислительного старения резины. В ходе эксперимента образцы резины были подвергнуты ускоренному старению в среде воздуха при температурах от 50 до 90 °С продолжительностью до 63 суток, после чего испытывались на тензомере Т-2020 в режиме одноосного растяжения при скорости 500 мм/мин и на машине для испытаний резин на многократное растяжение и сжатие МРС-2 при частоте 250 мин<sup>-1</sup> в нормальных условиях. Получены математические модели, описывающие зависимость параметров модели гиперупругости Муни-Ривлина и параметров модели усталостной выносливости Басквина от продолжительности и температуры старения и позволяющие моделировать прогнозное напряженно-деформированное состояние и рассчитывать прогнозный ресурс резинотехнических изделий. Параметры моделей находились в ходе регрессионного анализа с использованием метода наименьших квадратов и оптимизационного алгоритма Нелдера-Мида. Коэффициенты детерминации моделей составили более 97.4 %.

## Введение

Основными задачами при проектировании резинотехнических изделий (РТИ), работающих в условиях динамических нагрузений, является моделирование напряженно-деформированного состояния (НДС), оценка усталостной выносливости (ресурса) и срока службы. Моделирование НДС осуществляется методом конечных элементов (МКЭ), где для построения определяющего уравнения (зависимости истинного механического напряжения от степени деформации) рекомендуется применять нелинейные модели гиперупругости [1, 2]. Среди наиболее часто рассматриваемых моделей гиперупругости, описанных, например, в работах [3-6], можно выделить обобщенную модель Муни-Ривлина, преимуществом которой является возможность построения зависимости истинного механического напряжения от степени деформации с заданным количеством параметров:

$$W = \sum_{i,j=0}^n C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (1)$$

где  $W$  – удельная потенциальная энергия деформации;

$I_1, I_2$  – инварианты тензора деформации Коши-Грина;

$C_{ij}$  – параметры модели (материальные константы).

Расчет ресурса РТИ осуществляется на основе кривой усталости – экспериментально определенной зависимости усталостной выносливости от параметров механического нагружения [7, 8]. Параметром механического нагружения может быть амплитуда напряжения цикла, амплитуда деформации цикла или удельная энергия деформации цикла. Данная зависимость может быть описана несколькими моделями, в числе которых модель Веллера, Басквина, Коффина-Мэнсона и др. [9-11]. При использовании в качестве параметра механического нагружения

амплитуды деформации цикла модель Басквина может быть записана в следующем виде:

$$N = P_1 \varepsilon_a^{-P_2} \quad (2)$$

где  $N$  – усталостная выносливость;

$\varepsilon_a$  – амплитуда деформации цикла, %;

$P_1, P_2$  – параметры модели.

Можно ожидать, что параметры моделей гиперупругости и усталостной выносливости, как и большинство физико-механических показателей резин, будут необратимо изменяться с течением времени из-за процесса старения, вследствие чего НДС РТИ и кривая усталости резины после старения должны отличаться от исходных [12, 13]. Данные изменения могут приводить к отклонению показателей надежности и иных характеристик РТИ от нормированных, а также к ресурсному и деградационному отказу (разрушению) РТИ, поэтому прогнозирование параметров моделей гиперупругости и усталостной выносливости резины при старении является актуальной задачей.

Целью работы является исследование изменения параметров моделей гиперупругости Муни-Ривлина и усталостной выносливости Басквина в процессе термоокислительного старения резины, а также построение математической модели, описывающей зависимость рассматриваемых параметров от продолжительности и температуры старения с помощью регрессионного анализа экспериментальных данных метода ускоренного старения резины.

### **Объекты и методы исследования**

Объектом для проведения исследования являлась резина на основе комбинации синтетического бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРК и синтетического цис-бутадиенового неодимового каучука СКДН

1 группы, взятых в соотношении 70:30. В составе вулканизирующей группы использовались сера молотая, ускоритель вулканизации сульфенамид Ц и замедлитель подвулканизации антискорчинг PVI, в качестве наполнителя использовался среднedisперсный среднеусиливающий технический углерод N550, в качестве пластификаторов – масло ПН-6Ш и стеариновая кислота, в качестве защитной группы – антиоксидант IPPD и ацетонанил Н.

Резиновая смесь изготавливалась путем смешения в закрытом роторном лабораторном резиносмесителе РС-4,5/20-140. Вулканизация осуществлялась в гидравлическом вулканизационном прессе ПКМВ-160 при температуре 153 °С и усилии 120 тс в течение 40 минут для получения пластин толщиной  $2.0 \pm 0.2$  мм, из которых затем штанцевым ножом вырубались образцы в виде двусторонних лопаток типа 1 ГОСТ ISO 37-2020.

Ускоренное термоокислительное старение в среде воздуха продолжительностью до 63 суток проводилось в соответствии с ГОСТ Р ISO 11346-2017, ГОСТ ISO 188-2013 при температурах 50, 70, 90 °С в электропечах SNOL 120/300 с принудительной конвекцией воздуха (кратность воздухообмена –  $2 \text{ ч}^{-1}$ ). Раз в 7 дней из электропечей вынимались образцы и испытывались на тензомере Т-2020 по ГОСТ ISO 37-2020 в режиме одноосного растяжения при скорости перемещения активного захвата 500 мм/мин и на машине для испытаний резин на многократное растяжение и сжатие МРС-2 по ГОСТ 261-79 при частоте  $250 \text{ мин}^{-1}$  и статической деформации  $\varepsilon_{\text{ст}} = 20 \%$  в нормальных условиях.

## Результаты и их обсуждение

Экспериментальные зависимости истинного механического напряжения  $\sigma$  от степени деформации  $\lambda$ , а также усталостной выносливости  $N$  от амплитуды деформации цикла  $\varepsilon_a$ , полученные при

различных значениях продолжительности и температуры старения, приведены на рисунках 1, 2 в виде точечных графиков.

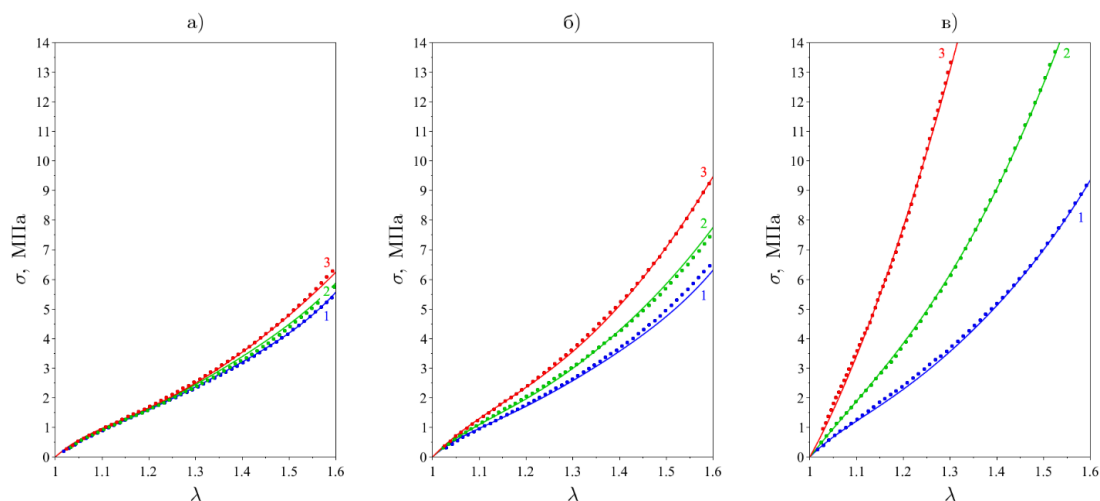


Рис 1. Экспериментальные данные зависимости истинного механического напряжения от степени деформации (точки) и графики объединённой модели (линии) после термоокислительного старения резины продолжительностью:

- а) при температуре 50 °С: 1 – 7 суток, 2 – 21 сутки, 3 – 49 суток;
- б) при температуре 70 °С: 1 – 7 суток, 2 – 21 сутки, 3 – 49 суток;
- в) при температуре 90 °С: 1 – 7 суток, 2 – 21 сутки, 3 – 49 суток.

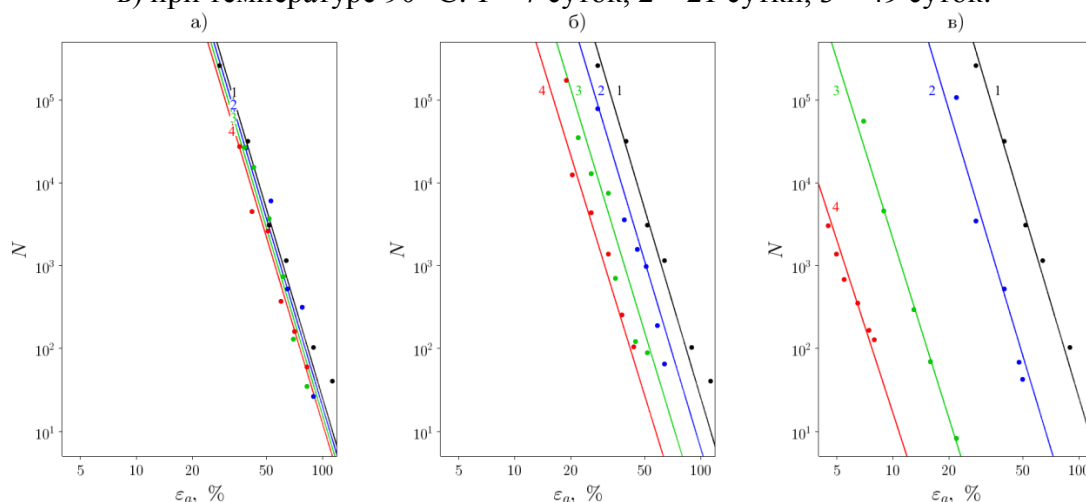


Рис 2. Экспериментальные данные зависимости усталостной выносливости от амплитуды деформации цикла (точки) и графики объединённой модели (линии) после термоокислительного старения резины:

- а) при температуре 50 °С: 1 – 0 суток, 2 – 21 сутки, 3 – 42 суток, 4 – 63 суток;
- б) при температуре 70 °С: 1 – 0 суток, 2 – 14 суток, 3 – 35 суток, 4 – 56 суток;
- в) при температуре 90 °С: 1 – 0 суток, 2 – 7 суток, 3 – 28 суток, 4 – 49 суток.

Модель Муни-Ривлина (1), используемая для математического описания зависимости  $\sigma(\lambda)$ , может быть записана с различным числом параметров. Выбор конкретного вида модели зависит от диапазона

деформаций, в котором идентифицируется модель, от устройства экспериментальных данных в этом диапазоне и от функциональной формы конкретного вида модели. Рабочие деформации большинства РТИ находятся в диапазоне до 30 % (до 60 % при экстремальных нагрузках) [1]. Зависимость  $\sigma(\lambda)$  многих резин в этом диапазоне может быть адекватно описана моделью с пятью параметрами.

При допущении о несжимаемости резины ( $\nu = 0.5$ , где  $\nu$  – коэффициент Пуассона) для случая одноосного растяжения-сжатия зависимость  $\sigma(\lambda)$  с использованием 5-параметрической модели Муни-Ривлина записывается в следующем виде:

$$\sigma = 2C_{10}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + 2C_{01}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) + 6C_{11}\left(\lambda^3 - \lambda^2 - \lambda - \frac{1}{\lambda^3} + \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}\right) + 4C_{20}\left(\lambda^4 + \lambda - 3\lambda^2 - \frac{2}{\lambda^2} + \frac{3}{\lambda}\right) + 4C_{02}\left(2\lambda^2 - 3\lambda - \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} + \frac{3}{\lambda^2}\right) \quad (3)$$

где  $\sigma$  – истинное напряжение (напряжение Коши), Па;

$\lambda$  – степень деформации:  $\lambda = \varepsilon + 1$ ;

$\varepsilon$  – относительное удлинение (деформация Коши);

$C_{10}, C_{01}, C_{11}, C_{20}, C_{02}$  – параметры модели, Па.

Модель Басквина (2), используемая для математического описания зависимости  $N(\varepsilon_a)$ , может быть линеаризована в двойных логарифмических координатах:

$$\lg N = p_1 - P_2 \lg \varepsilon_a \quad (4)$$

где  $p_1 = \lg P_1$ .

Так как модель Муни-Ривлина и линеаризованная модель Басквина линейны по параметрам, идентификацию параметров по экспериментальным зависимостям  $\sigma(\lambda)$  и  $N(\varepsilon_a)$  можно осуществить посредством регрессии линейным методом наименьших квадратов (МНК).

Зависимость характерного показателя старения (в качестве которого здесь рассматривается каждый параметр моделей Муни-Ривлина и

Баскви́на) от продолжительности старения  $t$  может быть описана различными полуэмпирическими моделями на основе выводимого из закона действующих масс кинетического уравнения первого порядка [14-21], из числа которых в данной работе использована следующая:

$$Y = (Y_0 - Y_\infty) \exp(-kt) + Y_\infty \quad (5)$$

где  $Y$  – значение характерного показателя после старения;

$Y_0$  – исходное значение характерного показателя;

$Y_\infty$  – предельное значение характерного показателя;

$k$  – коэффициент скорости старения;

$t$  – продолжительность старения.

Влияние температуры  $T$  может быть учтено путем введения температурной зависимости коэффициента скорости старения. Такая зависимость обычно описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) \quad (6)$$

где  $A$  – фактор частоты;

$E_a$  – энергия активации;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура.

Определив  $D := E_a/R$ ,  $a := \ln A$  и объединив уравнения (3), (4), (5), (6) получим:



$$\left\{ \begin{aligned} \sigma &= 2C_{10} \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + 2C_{01} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 6C_{11} \left( \lambda^3 - \lambda^2 - \lambda - \frac{1}{\lambda^3} + \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda} \right) + \\ &+ 4C_{20} \left( \lambda^4 + \lambda - 3\lambda^2 - \frac{2}{\lambda^2} + \frac{3}{\lambda} \right) + 4C_{02} \left( 2\lambda^2 - 3\lambda - \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} + \frac{3}{\lambda^2} \right) \\ C_{10} &= (C_{10,0} - C_{10,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_{10} - \frac{D_{10}}{T} \right) t \right] + C_{10,\infty} \\ C_{01} &= (C_{01,0} - C_{01,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_{01} - \frac{D_{01}}{T} \right) t \right] + C_{01,\infty} \\ C_{11} &= (C_{11,0} - C_{11,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_{11} - \frac{D_{11}}{T} \right) t \right] + C_{11,\infty} \\ C_{20} &= (C_{20,0} - C_{20,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_{20} - \frac{D_{20}}{T} \right) t \right] + C_{20,\infty} \\ C_{02} &= (C_{02,0} - C_{02,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_{02} - \frac{D_{02}}{T} \right) t \right] + C_{02,\infty} \end{aligned} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \lg N &= p_1 - P_2 \lg \varepsilon_a \\ p_1 &= (p_{1,0} - p_{1,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_1 - \frac{D_1}{T} \right) t \right] + p_{1,\infty} \\ P_2 &= (P_{2,0} - P_{2,\infty}) \exp \left[ - \exp \left( a_2 - \frac{D_2}{T} \right) t \right] + P_{2,\infty} \end{aligned} \right. \quad (8)$$

Данные объединенные модели описывают зависимость параметров моделей Муни-Ривлина и Басквина от продолжительности старения  $t$  и температуры старения  $T$ , а также зависимость истинного механического напряжения  $\sigma$  от степени деформации  $\lambda$ , продолжительности старения  $t$  и температуры старения  $T$  и зависимость усталостной выносливости  $N$  от амплитуды деформации цикла  $\varepsilon_a$ , продолжительности старения  $t$  и температуры старения  $T$ .

Идентификацию параметров объединенных моделей можно осуществить посредством регрессионного анализа с использованием МНК и алгоритмов оптимизации (ввиду нелинейности моделей). Так, в ходе регрессионного анализа экспериментальных зависимостей  $\sigma(\lambda)$  и  $N(\varepsilon_a)$  полученных при различных значениях продолжительности и температуры старения, с помощью линейного МНК получены оценки параметров объединенных моделей, которые затем принимались в качестве начальных приближений и уточнялись оптимизационным алгоритмом Нелдера-Мида (симплекс-метод). Графики объединенных моделей с подставленными

значениями идентифицированных параметров  $\sigma_{fit}(\lambda, t, T)$  и  $N_{fit}(\varepsilon_a, t, T)$  приведены на рисунках 3, 4. Графики зависимости  $\sigma_{fit}(\lambda)$  и  $N_{fit}(\varepsilon_a)$  для значений  $t, T$ , соответствующих экспериментальным, приведены на рисунках 1, 2 в виде сплошных линий.

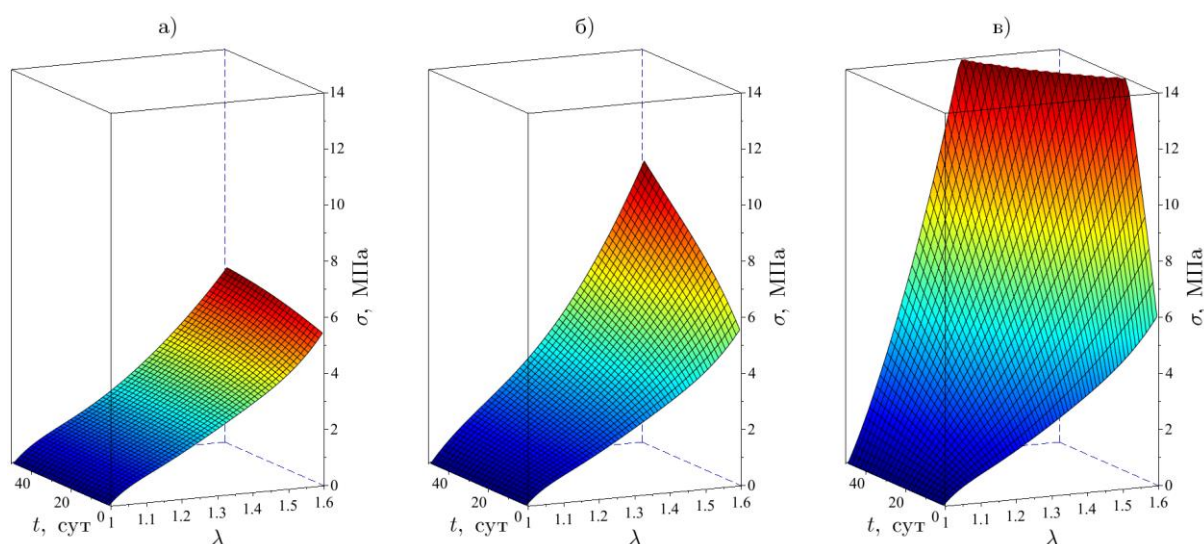


Рис. 3. Графики объединенной модели (7) зависимости истинного механического напряжения от степени деформации, продолжительности и температуры старения:

а) при температуре 50 °С; б) при температуре 70 °С; в) при температуре 90 °С.

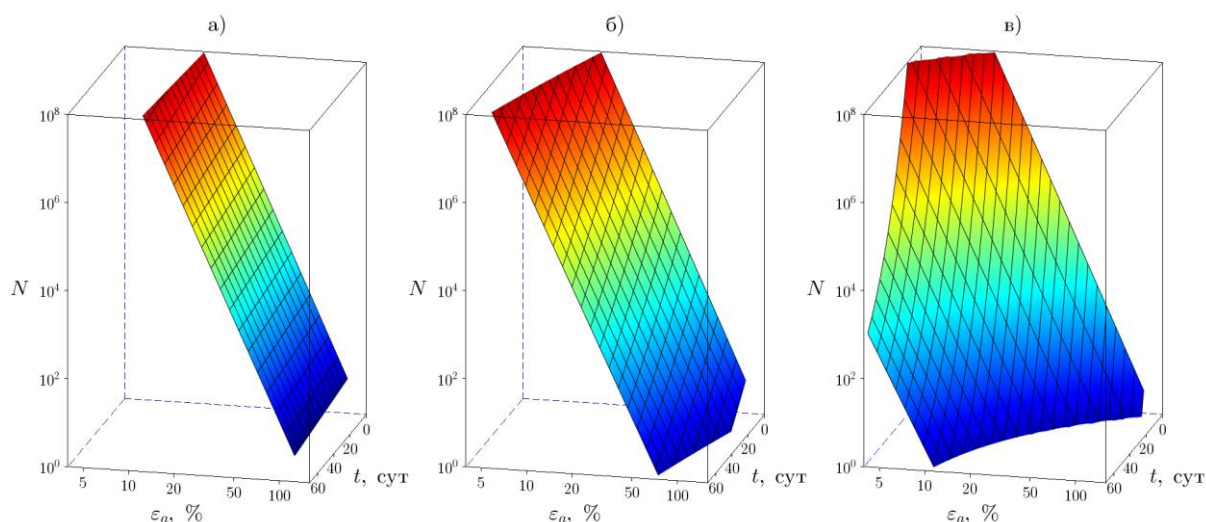


Рис. 4. Графики объединенной модели (8) зависимости усталостной выносливости от амплитуды деформации цикла, продолжительности и температуры старения:

а) при температуре 50 °С; б) при температуре 70 °С; в) при температуре 90 °С.

Для оценки качества моделей были вычислены коэффициенты детерминации, значение которых составило  $R^2 = 99.7 \%$  для модели (7) и  $R^2 = 97.4 \%$  для модели (8).

Зависимость параметров модели гиперупругости Муни-Ривлина и модели усталостной выносливости Басквина от продолжительности и температуры старения позволяет методом экстраполяции прогнозировать значения параметров к окончанию срока службы РТИ. Применение прогнозных параметров модели Муни-Ривлина при использовании МКЭ позволяет моделировать прогнозное НДС РТИ. Применение прогнозных параметров модели Басквина позволяет рассчитывать прогнозный ресурс РТИ (а также прогнозный остаточный ресурс при учете наработки).

### Применимость полученных результатов

Одним из изделий, в котором применяется исследованная резина, является резинометаллическая опора пневматической рессоры – упругий элемент пневматической подвески вагонов метрополитена. Конечно-элементная модель резинометаллической опоры приведена на рисунке 5. На границах контакта резины с металлом обеспечивается условие отсутствия взаимного смещения.

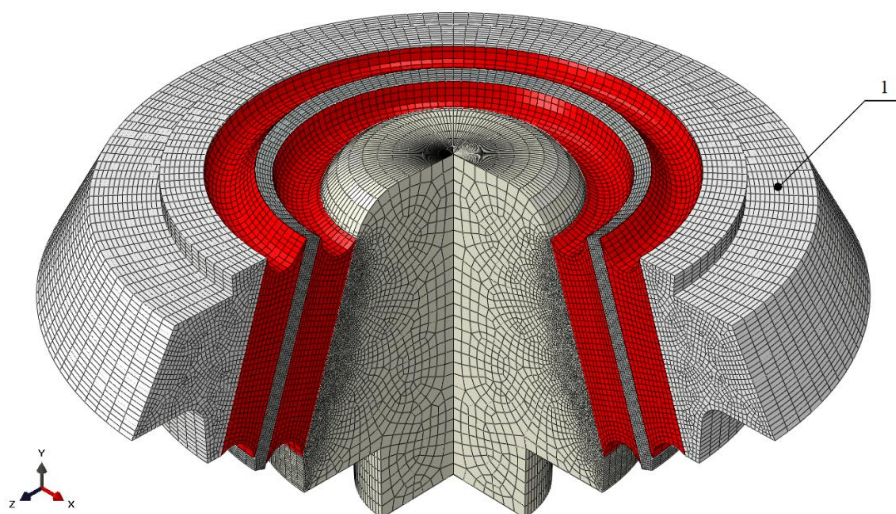


Рис 5. Конечно-элементная модель резинометаллической опоры пневморессоры.  
Серым цветом обозначен металл, красным – резиновый массив.

Климатическое исполнение и категория размещения пневморессоры – У1 ГОСТ 15150-69. Воздействующая среда – воздух. Рабочий диапазон температур: от  $-45$  до  $+40$  °С. По уравнениям объединенных моделей были рассчитаны прогнозные значения параметров моделей Муни-Ривлина и Басквина для указанных воздействующих условий к окончанию 10-летнего срока службы. Методом конечных элементов были рассчитаны НДС опоры на момент изготовления и к окончанию 10-летнего срока службы при вертикальном смещении детали 1 на 10 мм в направлении против оси Y, приведенные на рисунке 6. Также были рассчитаны кривые усталости на момент изготовления и к окончанию 10-летнего срока службы опоры, приведенные на рисунке 7.

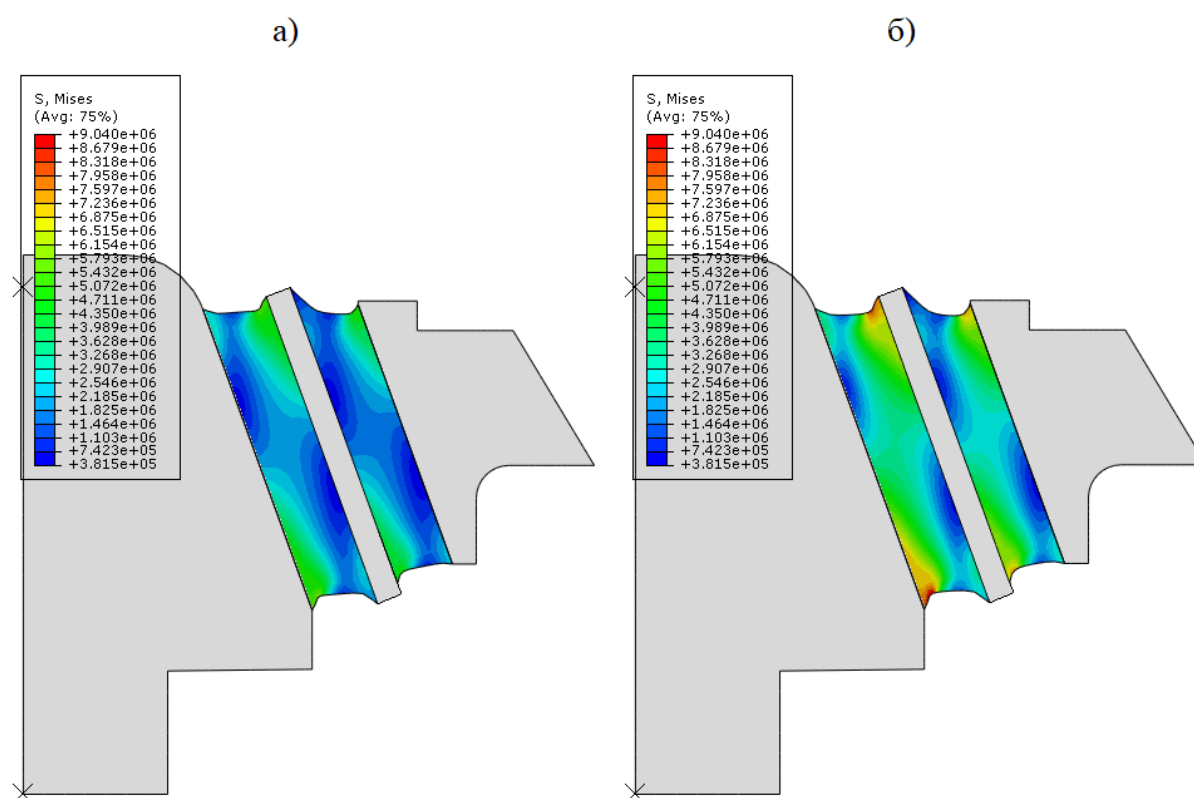


Рис 6. Напряженно-деформированное состояние резинометаллической опоры пневморессоры: а) на момент изготовления; б) к окончанию 10-летнего срока службы.

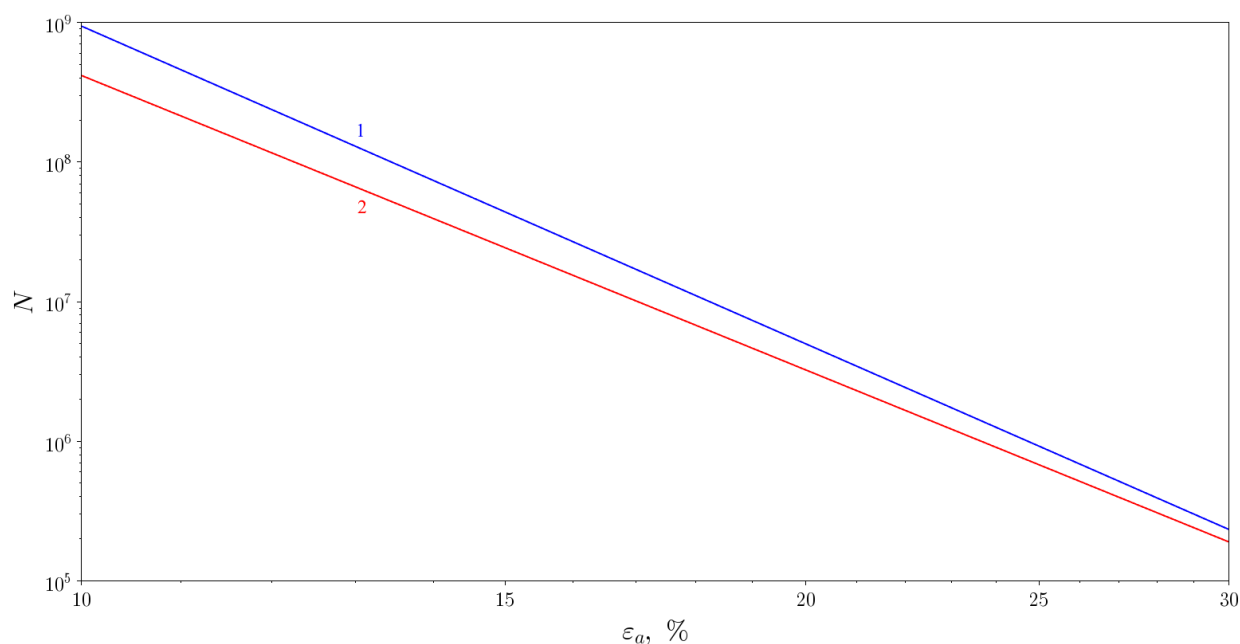


Рис 7. Зависимость усталостной выносливости от амплитуды деформации цикла:  
1 – на момент изготовления, 2 – к окончанию 10-летнего срока службы.

Видно, что максимальное напряжение по Мизесу в резиновом массиве к окончанию 10-летнего срока службы опоры увеличивается почти в 1.5 раза относительно исходного, а усталостная выносливость в области рабочих деформаций (до 30 %) снижается почти в 2 раза, что в совокупности означает снижение ресурса опоры в 3...5 раз.

Результаты расчетов подтверждают, что прогнозирование параметров моделей Муни-Ривлина и Басквина к окончанию срока службы РТИ позволяет рассчитать изменение НДС и ресурса РТИ, вызванное старением резины, что также означает возможность расчета изменения коэффициента запаса прочности, нагрузочной характеристики, прогнозного остаточного ресурса и срока службы.

При прогнозировании характеристик РТИ требуется рассмотрение не только процессов старения. В условиях действующей статической нагрузки имеют место процессы ползучести и релаксации напряжения, смещения кривой усталости в зависимости от коэффициента асимметрии цикла, что в предложенных моделях не учитывается, поэтому область



применимости предложенных моделей ограничивается старением в ненапряженном состоянии.

### **Выводы**

В результате исследования получены математические модели, описывающие зависимость параметров модели гиперупругости Муни-Ривлина и параметров модели усталостной выносливости Басквина от продолжительности и температуры старения и позволяющие моделировать прогнозное напряженно-деформированное состояние резинотехнических изделий и прогнозировать их ресурс с учетом процесса старения в ненагруженном состоянии. Модели обладают достаточно высокими коэффициентами детерминации – более 97.4 %. Установлено существенное изменение напряженно-деформированного состояния резинометаллической опоры пневморессоры, а также изменение усталостной кривой резины за время 10-летнего срока службы (напряжение по Мизесу возросло в 1.5 раза, усталостная выносливость снизилась почти в 2 раза). Показано, что модели могут быть использованы для прогнозирования коэффициента запаса прочности, нагрузочной характеристики, остаточного ресурса и срока службы резинотехнических изделий.

Регрессионный анализ выполнен с помощью пакета программ Scilab 2025.1.0.

*Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 124020200012-6).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ненахов А.Б., Соколов С.Л., Гамлицкий Ю.А. и др. Особенности определения упругих свойств наполненных резин при малых деформациях // Каучук и резина. 2023. Т.82. №6. С. 292-296. doi: <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-6-292-296>.
2. Гамлицкий Ю.А., Кольцов Е.М., Веселов И.В. Применение метода конечных элементов для расчета напряженно-деформированного состояния массивных и безопасных шин с использованием линейных и нелинейных определяющих уравнений // Каучук и резина. 2020. Т.79. №2. С. 82-85. doi: <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2020-79-2-82-84>.
3. Иванов Д.В., Фомкина О.А. Определение постоянных для моделей Нео-Гука и Муни-Ривлина по результатам экспериментов на одноосное растяжение // Математика. Механика. 2008. №10. С. 114-117.
4. Коробейников С.Н., Кургузов В.Д., Ларичкин А.Ю. и др. Компьютерное моделирование деформирования эластомеров // Известия Алтайского государственного университета. 2014. №1-1(81). С. 165-169. doi: [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2014\)1.1-37](https://doi.org/10.14258/izvasu(2014)1.1-37).
5. Муслов С.А., Поляков Д.И., Лотков А.И. и др. Измерение и расчет параметров механических свойств силиконового каучука // Известия высших учебных заведений. Физика. 2020. Т.63. №9. С. 68-71. doi: <https://doi.org/10.17223/00213411/63/9/68>.
6. Белкин А.Е., Даштиев И.З., Семенов В.К. Математическая модель вязкоупругого поведения полиуретана при сжатии с умеренно высокими скоростями деформирования // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2014. №6. С. 44-58.
7. Соколов С.Л., Ненахов А.Б. Прогнозирование усталостной долговечности пневматических шин // Каучук и резина. 2009. №3. С. 35-39.



8. Цысс В.Г., Строков И.М., Сергаева М.Ю. Анализ усталостного ресурса резинометаллического амортизатора с учетом влияния температурной модели эксплуатации // Омский научный вестник. 2015. №2 (140). С. 44-48.
9. Luo C., Yang P., Niu Y. et al. Analytical method of incorporating failure probability to predict the fatigue life of ultra-high-performance concrete (UHPC) // Frontiers in Built Environment. 2024. V.10. doi: <https://doi.org/10.3389/fbuil.2024.1403245>.
10. Facchinetti M.L. Fatigue damage of materials and structures assessed by Wöhler and Gassner frameworks: recent insights about load spectra for the automotive // Procedia engineering. 2018. V.213. P. 117-125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.013>.
11. Samaratunga S.L.M.D.S., Weerasinghe R.M., Jayathilak K.W.K.A. et al. Analysis of Fatigue Crack Initiation of On-Condition Aircraft Structural Components // 9th International Research Conference – KDU, Sri Lanka. 2016. P. 216-224.
12. Ларін О.О. Дослідження характеристик опору втомі гумових сумішей, що входять до складу елементів пневматичних шин після штучного старіння матеріалу // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». 2015. №46 (1155). С. 45-50.
13. Ларін О.О. Дослідження зміни ймовірнісних характеристик відмов утоми в гумових матеріалах у звичайному стані та після старіння // Науковий вісник НЛТУ України. 2015. Т.25. №10. С. 307-311.
14. Вакулов Н.В. Прогнозирование изменения свойств материалов резинкордных оболочек в условиях хранения и эксплуатации : Дис. канд. техн. наук. Омск : ОмГТУ, 2018. – 117 с.
15. Старцев В.О., Велевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их

- механические свойства // Труды ВИАМ. 2020. №8(90). С. 64-76. doi: <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76>.
16. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer // International Polymer Science and Technology. 2016. V.43. N 8. P. 45-50. doi: <https://doi.org/10.1177/0307174x1604300809>.
17. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. и др. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонирующихся в натуральных условиях // Региональная архитектура и строительство. 2015. №2(23). С. 27-36.
18. Вакулов Н.В., Мышлявцев А.В., Малютин В.И. и др. Использование расчетных программ для прогнозирования срока службы резин и резинотехнических изделий // Каучук и резина. 2018. Т.77. №1. – С. 52-57.
19. Ходакова С.Я., Трибельский И.А., Третьякова Н.А. и др. Оценка изменения свойств резин в условиях складского хранения в течение 40 лет // Каучук и резина. 2011. №2. С. 20-21.
20. Vakulov N.V., Myshlyavtsev A.V., Malyutin V.I. Estimation of in-use Guaranteed Rubber Lifetime test methods // Procedia Engineering. 2015. V.113. P. 479-483. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.339>.
21. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors // Russian metallurgy (Metally). 2020. V.2020. P. 364-372. doi: <https://doi.org/10.1134/S0036029520040102>.

УДК 620.193.8

**ВОПРОСЫ МОНИТОРИНГА И ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ, ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ БИООБРАСТАНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.**

И.М. Царовцева<sup>1</sup>, Л.Э. Беллендир<sup>1</sup>, Д.Ю. Власов<sup>1</sup>, Е.Ю. Борисова<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева»

Санкт-Петербург, Россия

tsarovtsevaim@vniig.ru, bellendirele@vniig.ru

***Аннотация.** В докладе рассмотрена необходимость постоянного биомониторинга строительных объектов, что позволяет оценить степень биообрастаний конструкций. Обсуждаются причины биообрастаний и возможные способы защиты строительных конструкций от них. Освещена работа специалистов АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» над созданием специализированных препаратов «АнтиМикроФлорин» и «АнтиМикроПротектин» для энергетической и строительных отраслей для очистки бетонных, железобетонных, каменных и металлических поверхностей от биообрастаний.*

***Ключевые слова:** биомониторинг, биообрастания, биоповреждения, биоплёнка, средства с saniрующим эффектом, гидротехнические сооружения.*

**ISSUES OF MONITORING AND PROTECTION OF CONCRETE, REINFORCES CONCRETE AND METAL SURFACES OF BUILDING STRUCTURES FROM BIOFOULING IN VARIOUS CLIMATIC CONDITIONS**

I.M.Tsarovtseva, L.E. Bellendir, D.Yu.Vlasov, E. Yu. Borisova

<sup>1</sup>AO "VNIIG named after B. E. Vedeneev"

Saint Petersburg, Russia

tsarovtsevaim@vniig.ru, bellendirele@vniig.ru

**Abstract.** *This report examines the need for continuous biomonitoring of construction sites to assess the extent of biofouling on structures. The causes of biofouling and possible methods for protecting building structures from it are discussed. The work of specialists from JSC VNIIG named after B.E. Vedeneyev on the development of specialized products, AntiMicroFlorin and AntiMicroProtectin, for the energy and construction industries for cleaning concrete, reinforced concrete, stone, and metal surfaces from biofouling is highlighted.*

**Keywords:** *biomonitoring, biofouling, biodamage, biofilm, sanitizing agents, hydraulic structures.*

Строительные конструкции, возведённые и эксплуатируемые в различных климатических условиях, подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды, под влиянием которых могут значительно изменяться свойства строительных материалов. Развитие биоплёнок и биообрастаний на поверхности строительных конструкций из бетона, железобетона и металлических конструкций при определённых условиях может приводить к быстрому износу конструктивных элементов и разрушению сооружений.

На гидротехнических объектах повсеместно фиксируются биообрастания из водорослей, бактерий, цианобактерий, микромицетов, простейших, высших растений как на внешних поверхностях конструкций, так и в помещениях с повышенной влажностью [1].

Комиссии Ростехнадзора со ссылкой на статьи 8 и 9 Федерального закона «О безопасности гидротехнических сооружений» № 117-ФЗ от 21.07.1997 и пункт 282 Правил организации технического обслуживания и ремонта объектов энергетики, утверждённых приказом Минэнерго России от 25.10.2017г. №1013 предписывают устранять зафиксированные биообрастания.

Необходимо отметить, что биообрастания препятствуют диагностике состояния ГТС, вызывают биокоррозию и могут негативно влиять на здоровье персонала станций.

Специалистами АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» на протяжении 35 лет ведётся биомониторинг ГТС [2], которые находятся в различных климатических условиях, что позволило создать унифицированный подход к биомониторингу различных строительных объектов. Результатом этой работы стал ГОСТ Р 9.921-2024 «Единая система защиты от коррозии и старения. Мониторинг биообрастания строительных изделий и конструкций. Общие положения». ГОСТ Р 9.921-2024 был утверждён впервые и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 октября 2024 г. № 1485-ст [3].

Биомониторинг строительных конструкций позволил определить ведущие факторы окружающей среды, которые приводят к интенсивному биообрастанию [4]. К ним относятся:

- повышенная влажность материалов;
- высокая запыленность наружного воздуха и воздуха внутри помещений;
- загрязнение атмосферы газами:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др.;
- повреждение поверхности строительных материалов под воздействием других негативных факторов (появление трещин, напряженное состояние конструкции и т.д.);
- загрязнение поверхности материалов веществами, способствующими развитию биообрастаний;
- условия эксплуатации сооружений и прилегающих территорий;
- использование строительных материалов, зараженных микроорганизмами.

Постоянные наблюдения за процессами биообрастаний на ГТС позволили выявить типичные формы биообрастаний, характерные для всех типов бетонных, железобетонных и металлических строительных конструкций, находящихся в различных климатических и эксплуатационных условиях. Формы биообрастаний детально описаны в ГОСТ Р 9.921-2024 (Приложение В, таб. В.1).

Биообрастания строительных конструкций сложный и многоступенчатый процесс. Как показали исследования, бактерии, микромицеты, мхи, лишайники являются агрессивными обрастателями, которые могут приводить к значительным повреждениям материалов конструкций [5-7].

Способы устранения биообрастаний с поверхности конструктивных элементов подразделяются на механический, химический и физический. Часто используют комплексный подход к очистке поверхностей, который сочетает в определённой последовательности вышеперечисленные методы. Регламенты очистки поверхностей разрабатываются с учётом специфики объектов и режимов их эксплуатации [8].

В случае очистки поверхности ГТС необходимо учитывать, что эти объекты полностью встроены в местную экосистему, имеют контакт с водой, которая используется населением ближайших населённых пунктов и поэтому все работы, которые ведутся на объекте, должны быть тщательно продуманы и регламентированы, чтобы минимизировать вред окружающей среде.

Перед сотрудниками АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» была поставлена задача разработать способ очистки бетонных, железобетонных и металлических поверхностей конструктивных элементов ГТС от

биообрастаний, а также по возможности купировать образования биоплёнок и биообрастаний на очищенных поверхностях[9].

Работа над этой задачей велась в несколько этапов. Были проведены различные имитационно-лабораторные исследования, которые позволили разработать ряд рецептов средств с saniрующим эффектом. Данные средства получили названия «АнтиМикроФлорин» (АМФ) и «АнтиМикроПротектин» (АМП), которые показали хорошую фунгицидную и бактерицидную активность. Средства тестировались на тест-культурах из коллекции АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева». Тест-культуры являются штаммами микроорганизмов, которые были выделены с объектов ГТС и депонированы в Сетевой биоресурсной коллекции в области генетических технологий для сельского хозяйства (ВКСМ).

Следующий этап работ включал тестирование разработанных средств в натурных условиях. Была проведена очистка поверхностей сооружений Филиала ПАО «РусГидро»-«Камская ГЭС», выполнены пробные консервационные работы на музейных объектах Некрополя XVIII века Александро-Невской Лавры (СПб ГБУК «Государственный музей городской скульптуры»), а также проведены работы по расчистке бетонных поверхностей на территории АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева». Все проведённые исследования показали высокую эффективность разработанных составов. Двухгодичные наблюдения показали, что очищенная поверхность не подвергается биообрастаниям на протяжении всего времени наблюдения. Поверхности остаются чистыми и на них не формируется биоплёнка в отличие от контрольных участков.

Следующим этапом работы была разработка регламента очистки различных типов поверхностей с применением разработанных препаратов в сочетании с механической очисткой. Работы по этому этапу



продолжаются, а регламенты для энергетической отрасли планируется разработать в течение следующих двух лет.

«АнтиМикроФлорин» помимо эффективной очистки поверхностей от биообрастаний прекрасно зарекомендовал себя при очистке бетонных и железобетонных поверхностей от наслоений нефтепродуктов. Так АО «АЭРОФЫЮЭЛЗ» применила средство «АнтиМикроФлорин» для очистки перекрытий, стен коллектора промышленно-ливневой канализации нефтебазы, которые были покрыты многолетним слоем нефтепродуктов и биоплёнок. В результате было очищено 90-95% поверхностей от наслоений нефтепродуктов и биоплёнок.

Препарат «АнтиМикроФлорин» прошёл госэкспертизу и получил все необходимые результаты. В настоящее время ведутся работы по запуску технологической линии для производства данного препарата для нужд энергетической отрасли.

Необходимо отметить, что процесс биообрастания необходимо купировать на начальных стадиях, а именно на стадии образования биоплёнки на поверхности конструкционных элементов. Препарат «АнтиМикроФлорин» показал высокую эффективность. Далее следует закрепить и продлить биоцидный эффект на значительное время за счет использования второго компонента биоцидной защиты. Для этого специалистами АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» был разработан препарат «АнтиМикроПротектин», который в настоящее время проходит госэкспертизу и все необходимые испытания.

Применение двухступенчатой обработки поверхности конструкционных материалов (бетон, железобетон, камень и металл) позволит значительно снизить скорости процессов биообрастания, приводящих к повреждению конструкционных материалов строительных объектов.

Таким образом, вопросы разработки способов защиты бетонных, железобетонных и металлических поверхностей строительных конструкций от биообрастаний в различных климатических условиях включают в себя регулярный биомониторинг строительных объектов с целью выявления очагов биоповреждения, установления деструкторов, которые вызывают выявленные биоповреждения, а далее определяется наиболее подходящий и эффективный способ очистки строительных конструкций от биообрастаний и дальнейшая их защита от развития данного процесса.

### **Заключение**

Биомониторинг строительных объектов должен быть включён в программу обследования и мониторинга технического состояния объектов с целью своевременного выявления биоповреждений конструкционных материалов, что позволит своевременно предпринять необходимые меры по защите сооружений от биообрастаний и увеличить срок и надёжность их эксплуатации (ГОСТ Р 9.921-2024).

Комплексный подход к защите бетонных, железобетонных и металлических поверхностей строительных конструкций от биообрастаний является наиболее оптимальным для решения данной задачи.

Препарат «АнтиМикроФлорин» показал свою эффективность в применении на объектах ГТС, для реставрационных работ, а также для очистки от нефтепродуктов и биоплёнок бетонных и железобетонных поверхностей. Экологическая безопасность препарата «АнтиМикроФлорин» подтверждена госэкспертизой, препарату присвоен IV класс опасности (Свидетельство о государственной регистрации продукции № RU.78.01.10.008. E.00005.02.24 от 28.02.2024 г).

Для обеспечения более полной защиты строительных объектов от биообрастаний разработан препарат «АнтиМикроПротектин», который в настоящее время проходит госэкспертизу и все необходимые испытания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатина М. Г., Герасимова Е. В. Биологические воздействия на гидротехнические сооружения // Известия ВНИИГ. 2011. Т. 262. С. 46.
2. Дурчева В.Н., Измайлова Р.А., Легина Е.Е. Результаты микробиологических исследований гидротехнических сооружений // Гидротехническое строительство. 2014. № 9. С. 27 – 31.
3. ГОСТ Р 9.921-2024 «Единая система защиты от коррозии и старения. Мониторинг биообрастания строительных изделий и конструкций. Общие положения».
4. Bryukhanov A.L., Vlasov D.Y., Maiorova M.A., Tsarovtseva I.M. The role of microorganisms in the destruction of concrete and reinforced concrete structures. Power Technol. Eng. 2021. V. 54(5). P. 609-614.
5. СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии. Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85» (с Изменениями N 1, 2).
6. Власов Д.Ю., Брюханов А.Л., Няникова Г.Г., Зеленская М.С., Царовцева И.М., Изатулина А.Р. Коррозионная активность микроорганизмов, выделенных из обрастаний конструкционных материалов в прибрежной зоне Баренцева моря // Прикладная биохимия и микробиология. 2023. Т. 59. №4. С. 355-368.
7. Лаптев А. Б., Бугай Д. Е., Александров А. А., Ларионов В. И. Экологические и биологические факторы воздействия на сложные технические системы // Безопасность в техносфере. 2017. № 4. С. 21-30
8. Дашко Р.Э., Власов Д.Ю., Шидловская А.В. Геотехника и подземная микробиота. Санкт-Петербург: "ПИ Геореконструкция", 2014. 280 с.
9. Царовцева И.М., Власов Д.Ю., Майорова М.А., Беяева И.Д. Современные подходы к защите гидротехнических сооружений от биообрастаний // Гидротехническое строительство. 2023. № 2. С. 19-23.

УДК 691.175

## **МОРОЗОСТОЙКОСТЬ 3D-ПЕЧАТНЫХ ОБРАЗЦОВ PETG-ПЛАСТИКА\***

Д.Р. Низин<sup>1</sup>, Н.А. Пивкин<sup>1</sup>, Т.А. Низина<sup>1</sup>, И.П. Спирин<sup>1</sup>, И.А. Чибулаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва  
Саранск, Россия  
nizindi@yandex.ru

***Аннотация.** Исследовано влияние попеременного замораживания и оттаивания на упруго-прочностные свойства 3D-печатных образцов PETG-пластика с различными параметрами печати. Установлена зависимость предела текучести от влагосодержания и определено негативное воздействие циклического замораживания и оттаивания на упруго-прочностные свойства 3D-печатных образцов.*

***Ключевые слова:** 3D-печать, PETG-пластик, морозостойкость, попеременное замораживание и оттаивание, влагосодержание, упруго-прочностные свойства, предел текучести при растяжении, модуль упругости.*

## **FREEZE-THAW RESISTANCE OF 3D-PRINTED PETG PLASTIC SPECIMENS\***

D.R. Nizin<sup>1</sup>, N.A. Pivkin<sup>1</sup>, T.A. Nizina<sup>1</sup>, I.P. Spirin<sup>1</sup>, I.A. Chibulaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Mordovia State University  
Saransk, Russia  
nizindi@yandex.ru

***Abstract.** The influence of freeze-thaw cycling on the elastic-strength properties of 3D-printed PETG plastic specimens with different printing parameters was investigated. The dependence of the yield strength on moisture*

*content was established and the negative effect of cyclic freeze-thaw on the elastic-strength properties of 3D-printed specimens was determined.*

**Keywords:** *3D printing, PETG plastic, freeze-thaw resistance, freeze-thaw cycling, moisture content, elastic-strength properties, tensile yield strength, elastic modulus.*

## **Введение**

Повсеместное распространение изделий и конструкций на основе полимерных и минеральных связующих, получаемых аддитивным способом, требует расширения понимания особенностей изменения их свойств во времени. Особенно – с точки зрения влияния на показатель долговечности структуры, возникающей в процессе послойного формирования конечного 3D-продукта. В случае полимерных материалов, получаемых методом FDM (fused deposition modeling), очевидно возникновение наряду с молекулярным и надмолекулярным масштабными уровнями, как правило, отражающими свойства используемого полимерного материала, структуры большего порядка, соответствующей совокупности параметров печати – диаметру сопла, толщине слоя, плотности заполнения, скорости печати, размерам стенок, температуре камеры и стола и т.д. Как следствие, изучение влияния параметров и условий печати на показатели долговечности 3D-печатных полимерных изделий и конструкций представляет собой один из ключевых аспектов дальнейшего устойчивого развития отрасли аддитивных технологий, особенно в строительстве.

Известно, что сорбция полимерными материалами и композитами влаги, как правило, приводит к обратимому снижению упруго-прочностных показателей [1-7]. Максимум механических свойств, при этом, как правило, расположен в окрестностях влажностного состояния,

преимущественно свободного от сорбированной влаги  $W \sim 0\%$  [2, 4, 5, 6]. При этом для 3D-печатных полимерных образцов на основе PETG-пластика зафиксировано увеличение уровня влагонасыщения в несколько раз относительно предельной сорбционной емкости самого материала [8]. Выдвинута гипотеза, что обозначенный прирост связан с наличием у 3D-печатных изделий надструктурного уровня [8]. В свою очередь, потенциал кратного повышения сорбционной емкости 3D-печатных полимерных изделий указывает на риск ускоренного разрушения структуры материала при отрицательных температурах, в т.ч. в условиях попеременного замораживания и оттаивания. При этом, температура замерзания влаги, сорбированной структурой полимерной матрицы (на примере эпоксидных полимеров), составляет порядка  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  [9, 10], что обусловлено в т.ч. стесненными условиями её расположения и, как следствие, приводит к невозможности формирования полноценных кристаллов льда [11]. В случае же 3D-печатных изделий, средние линейные размеры структур, воспринимающих влагу, очевидно, будут больше обозначенных выше на порядки, что, в свою очередь, возвращает пороговое значение перехода воды из жидкой в твердую фазу в окрестности  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Всё это указывает на необходимость оценки стойкости 3D-печатных полимерных изделий к попеременному замораживанию и оттаиванию.

Цель исследования – оценить влияние различного числа циклов попеременного замораживания и оттаивания 3D-печатных образцов на основе PETG-пластика на изменение их упруго-прочностных свойств, в т.ч. в зависимости от параметров печати.

В качестве объекта исследования выступили 3D-печатные образцы на основе PETG-пластика, полученные для 2 различных способов печати и обозначенных, соответственно, 262 и 263. Образцы – тип 2 по ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Подробное

описание параметров печати и условий изготовления образцов приведено в работе [8]. Сушка образцов до предельного влажностного состояния осуществлялась в сушильном шкафу при температуре  $60 \pm 2$  °С. Цикл замораживания представлял собой выдержку в морозильной камере в течение 8 часов при температуре  $-20 \pm 2$  °С. Цикл оттаивания представлял собой выдержку в эксикаторе с погружением в дистиллированную воду в течение 16 часов при температуре  $23 \pm 2$  °С. Перед проведением механических испытаний образцы кондиционировались в закрытом эксикаторе при н.у. в течение не менее 18 ч. Испытания образцов на растяжение проводилось после 5, 10 и 20 циклов замораживания и оттаивания. В каждой точке испытывалось не менее 8 образцов каждого состава.

Прежде чем оценивать влияние попеременного замораживания и оттаивания на изменение свойств 3D-печатных образцов PETG-пластика, необходимо количественно оценить роль влагосодержания в изменении их механических свойств. Для этого исследуемые образцы испытывались в 3 различных влажностных состояниях – двух предельных ( $W \sim 0\%$  и  $W \sim W_{max}$ ), а также равновесно-влажностном, соответствующем лабораторным условиям хранения образцов (серии «control\_dry», «control\_hum» и «control\_equ» соответственно). Также в качестве исходных данных для оценки влияния сорбированной влаги на упруго-прочностные свойства 3D-печатных образцов PETG-пластика использовались данные, полученные ранее в работе [8] для 2 различных способов влагонасыщения образцов – над поверхностью воды и с полным погружением (серии «above» и «immersion» соответственно). На рисунке 1 приведена зависимость модуля упругости 3D-печатных образцов PETG-пластика от их влагосодержания для 5 обозначенных выше серий образцов.



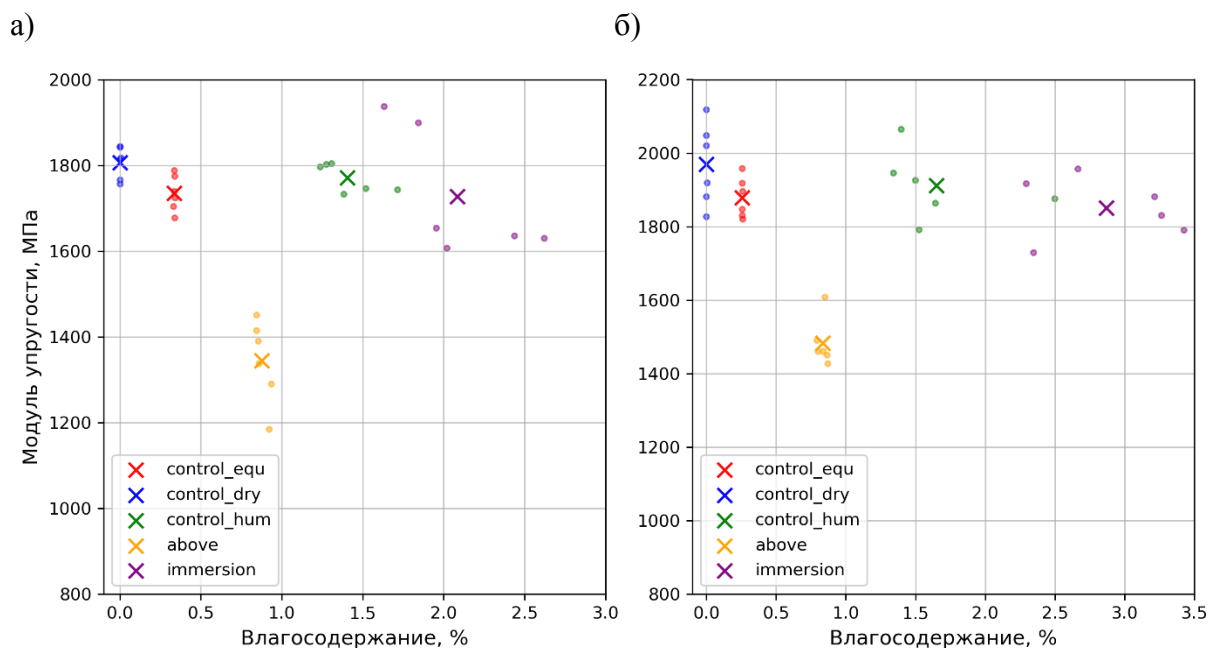


Рисунок 1 – Зависимость модуля упругости 3D-печатных образцов PETG-пластика от их влагосодержания для составов 262 (а) и 263 (б)

Исходя из представленных на рисунке данных, можно предположить, что процесс влагонасыщения образцов серии «above» (над поверхностью воды) сопровождался также непредусмотренными эффектами, приведшими к существенному снижению жесткости самого полимерного материала (для образцов обеих исследуемых серий). Как следствие, дальнейший анализ будем проводить без использования данных образцов серии ".

На рисунке 2 приведена зависимость предела текучести при растяжении 3D-печатных образцов PETG-пластика от влагосодержания для образцов составов 262 (а) и 263 (б). Согласно представленным данным, можно с высокой степенью уверенности предположить существование зависимости предела текучести при растяжении от влагосодержания, по своей форме и особенностям идентичной полученным ранее для образцов ненаполненных эпоксидных полимеров [12]. Так, для образцов состава 262 можно выделить наличие точки оптимального влагосодержания, отличного от  $W \sim 0\%$ . В то время как для образцов состава 263, большая часть

«изменчивости» предела текучести при растяжении ограничивается 1% влагосодержания по массе. Однако, в целом, влияние влагосодержания на прочностные показатели 3D-печатных образцов PETG-пластика для исследуемых составов образцов несомненно.

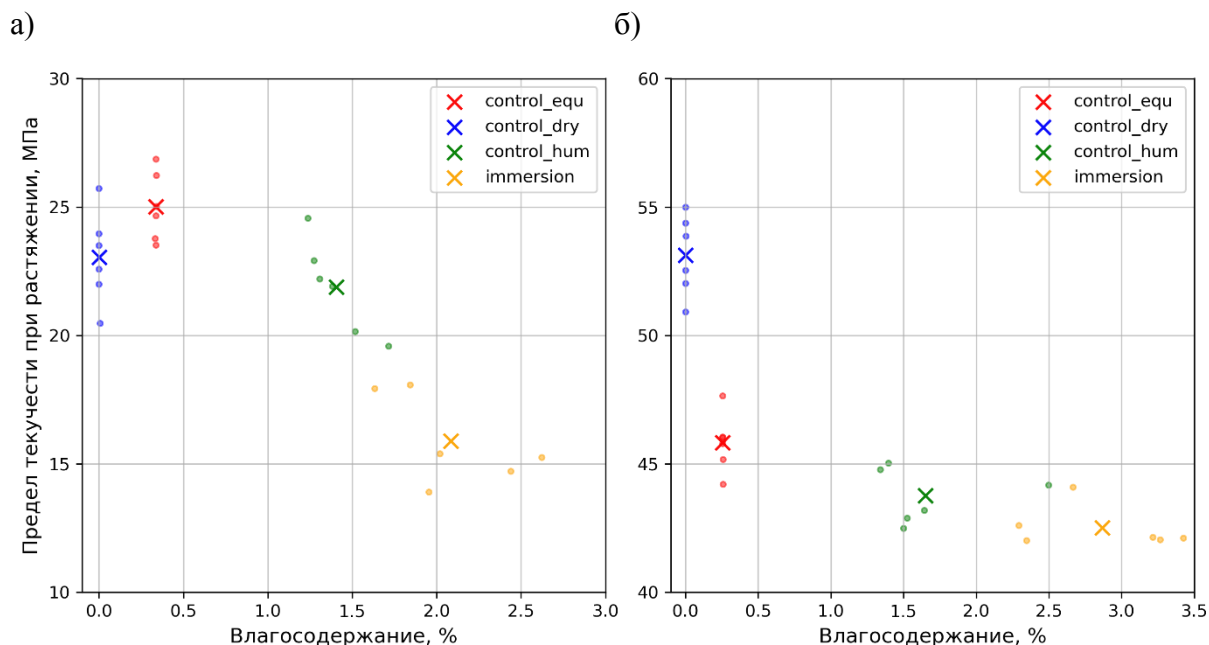


Рисунок 2 – Зависимость предела текучести при растяжении 3D-печатных образцов PETG-пластика от их влагосодержания для составов 262 (а) и 263 (б)

Существование подобной зависимости позволяет перейти к оценке влияния попеременного замораживания и оттаивания на упруго-прочностные показатели 3D-печатных образцов PETG-пластика. Температура и влажность в морозильной камере измерялись с помощью регистраторов температуры и влажности марки DS1923-F5 с шагом 10 минут. На рисунке 3 в графическом виде представлен температурно-влажностный режим проведенного исследования. Средняя температура в морозильной камере за весь период пребывания там образцов составила  $-23,5^{\circ}\text{C}$ ; влажность – 60,5 %.

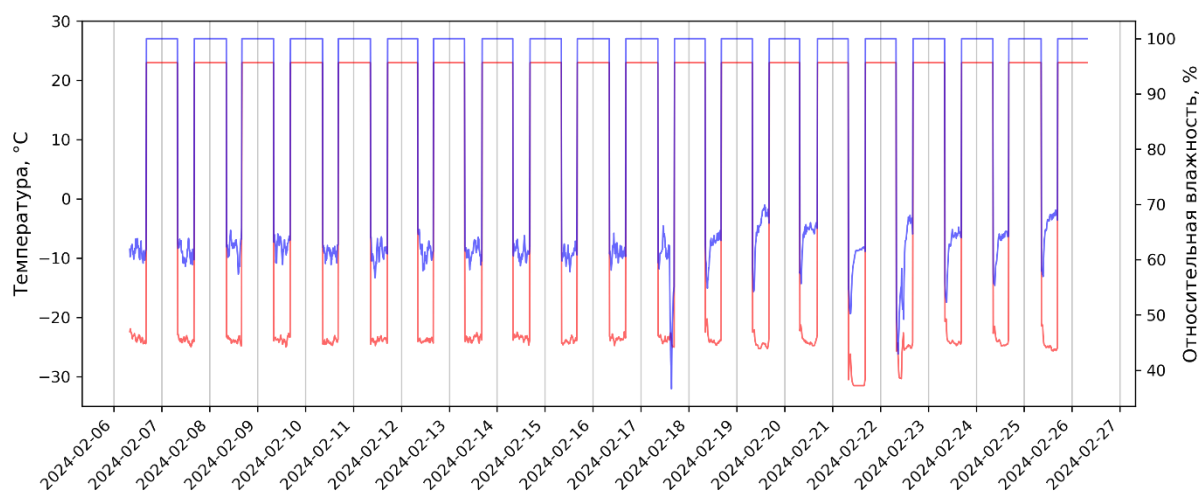
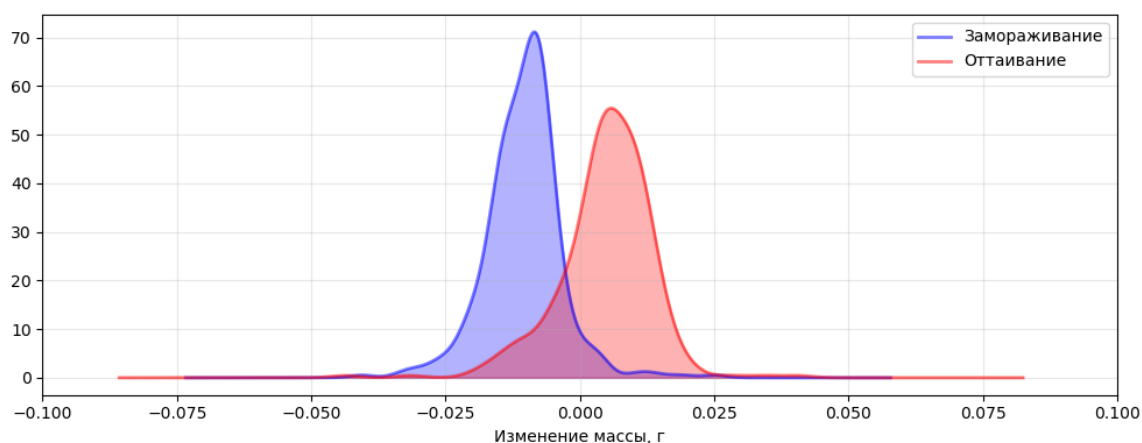


Рисунок 3 – Температурно-влажностный режим процесса попеременного замораживания (8 ч) и оттаивания (16 ч) 3D-печатных образцов PETG-пластика

а)



б)

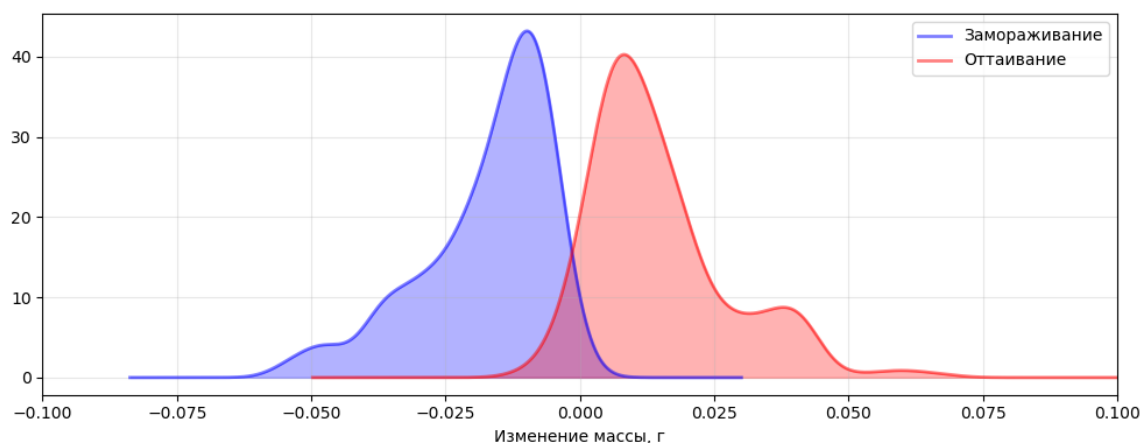


Рисунок 4 – Графики плотности распределения значений изменения массы 3D-печатных образцов PETG-пластика при замораживании и оттаивании для серий 262 (а) и 263 (б)

На рисунке 4 приведены графики плотности распределения значений изменения массы на этапах замораживания и оттаивания соответственно. Различие в кривых указывает на влияние структуры 3D-печатного образца на особенности протекания процессов замораживания и оттаивания – для образцов с «боковой» печатью (состав 263) наблюдаются значительно более интенсивные сорбционно-десорбционные процессы в сравнении с образцами с «вертикальной» печатью (состав 262).

На рисунке 5 приведены кривые деформирования 3D-печатных образцов PETG-пластика после 5, 10 и 20 циклов замораживания и оттаивания. Представленные результаты указывают на постепенное увеличение хрупкости для образцов состава 263, о чем свидетельствует повышение доли образцов, не достигших явно обозначенного предела текучести, после 20 циклов замораживания и оттаивания. Увеличение числа структурных дефектов вследствие замораживания и оттаивания косвенным образом также подтверждается за счет снижения относительного удлинения при разрыве для состава 263. Для образцов состава 262 в качестве единственного визуального критерия изменения свойств можно рассматривать увеличение разброса кривых деформирования с увеличением числа циклов замораживания и оттаивания. Более точные выводы можно сделать на основе графиков зависимости предела текучести при растяжении от влагосодержания, построенного совместно с представленными ранее на рис. 2 сериями «control\_hum» и «immersion». Использование результатов серий «control\_dry» и «control\_equ» для анализа в данном случае не является целесообразным.

На рисунке 6 приведена зависимость предела текучести при растяжении для образцов серий «control\_hum» и «immersion», а также «freeze\_5», «freeze\_10» и «freeze\_20», (5, 10 и 20 циклов замораживания и

оттаивания соответственно) от их влагосодержания для составов 262 (а) и 263 (б). Представленные данные не позволяют сделать однозначного вывода относительно влияния циклов замораживания и оттаивания на эксплуатационные характеристики 3D-печатных образцов. Для состава 262 увеличение числа циклов сопровождается увеличением среднего значения предела текучести (соответствующего значению предела прочности при растяжении). При этом, среднее значение предела текучести, полученное для серии «immersion», не подвергаемой циклическому воздействию тепла и холода, превышает результаты, полученные для образцов после 5, 10 и 20 циклов замораживания и оттаивания. Влиянием влажностного состояния на интерпретацию результатов для состава 262 можно пренебречь, поскольку разброс значений влажности анализируемых серий не превышает 0,3%.

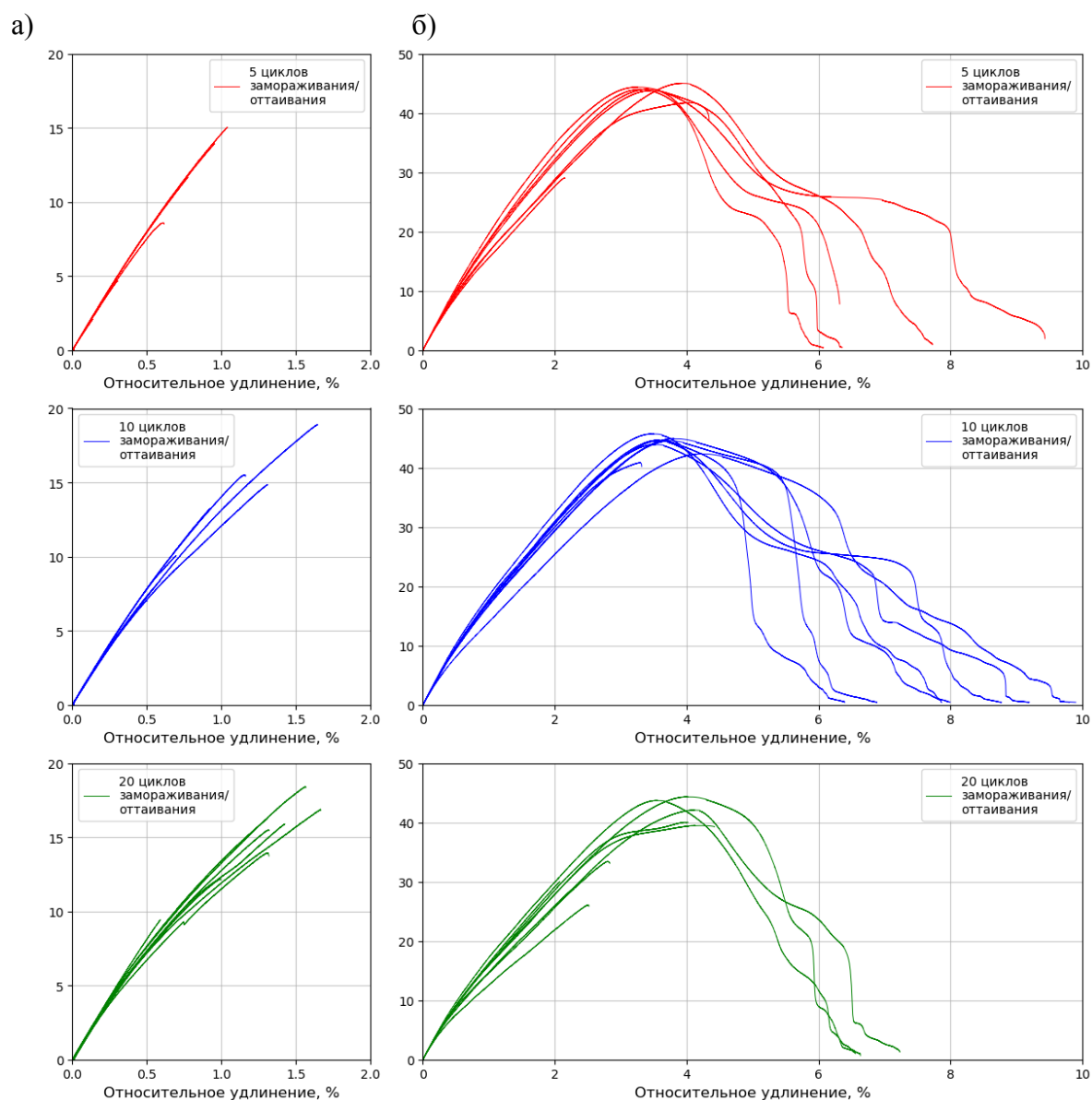


Рисунок 5 – Кривые деформирования 3D-печатных образцов PETG-пластика после 5, 10 и 20 циклов замораживания и оттаивания для составов 262 (а) и 263 (б)

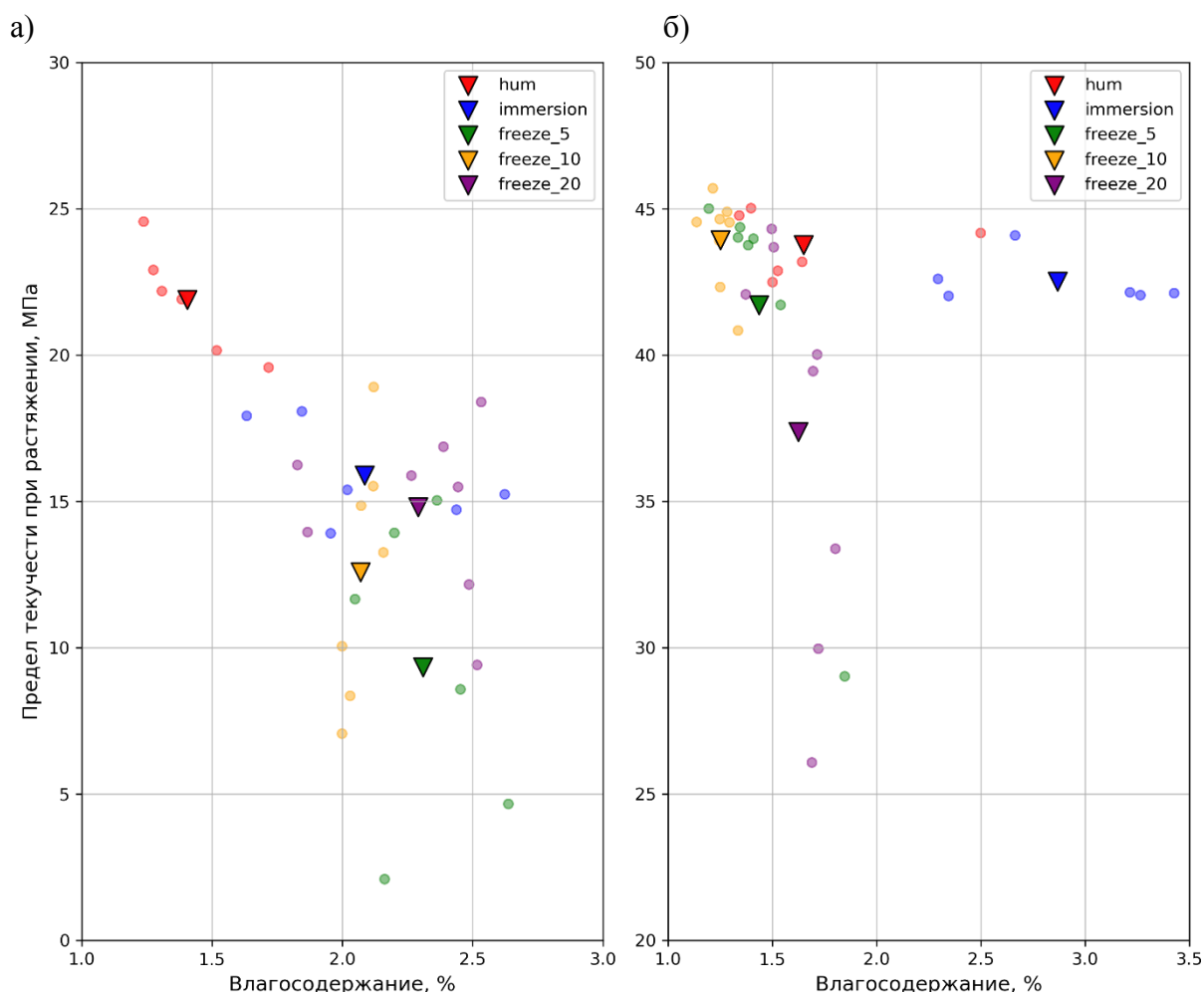


Рисунок 6 – Зависимость предела текучести при растяжении 3D-печатных образцов PETG-пластика (в т.ч. после циклов попеременного замораживания и оттаивания) от их влагосодержания для составов 262 (а) и 263 (б)

Результаты, полученные для образцов состава 263, также указывают на негативное влияние попеременного замораживания и оттаивания на их прочностные свойства. Однако, в данном случае, относительная близость значений прочности образцов серий «control\_hum» и «freeze\_10» может быть обусловлена различием в их влажностном состоянии и также указывать на снижение механической прочности после 10 циклов при условии равенства значений влагосодержания.

Таким образом, в ходе исследования установлена зависимость предела текучести при растяжении 3D-печатных образцов PETG-пластика от влагосодержания, идентичная зависимостям, полученным ранее для



ненаполненных эпоксидных полимеров. Попеременное замораживание и оттаивание оказывает негативное влияние на прочностные характеристики 3D-печатных образцов, причем степень воздействия зависит от параметров печати. Кроме того, структура 3D-печатных изделий существенно влияет на интенсивность сорбционно-десорбционных процессов в циклах замораживания и оттаивания.

*\* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FWRS-2024-0095).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 536 с.

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

3. Низин Д.Р. Моделирование влияния влагосодержания на эксплуатационные свойства эпоксидных полимеров с учетом натурального климатического старения / Д.Р. Низин, Т.А. Низина, В.П. Селяев, И.П. Спирин // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: VII Всероссийская научно-техн. конф. Москва, 24.11.2023 г. НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. – С. 171-194.

4. Климатические испытания строительных материалов / под общ. ред. д-ра техн. наук проф. О.В. Старцева, д-ра техн. наук проф. В.Т. Ерофеева, д-ра техн. наук проф. В.П. Селева. М.: Издательство АСВ, 2017. 558 с.

5. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. 188 с.
6. Старцев В.О., Низина Т.А. Обратимое воздействие влаги на механические свойства эпоксидных полимеров при климатическом старении. Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. ФГУП ВИАМ, 2016. режим доступа: <https://conf.viam.ru/conf/194/proceedings>.
7. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. №5. С. 110-118.
8. Низин Д.Р., Низина Т.А., Марьянова А.В., Миронов Е.Б. Влагопоглощение 3D-печатных образцов PETG-пластика // Вестник МГСУ. 2023. Т. 18. Вып. 7. С. 1078–1088. DOI: 10.22227/1997-0935.2023.7
9. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // Известия Алтайского государственного университета. Серия: Физика. 2020. № 1(111). С. 40-50.
10. Abdelmola F., Carlsson L.A. State of water in void-free and void-containing epoxy specimens // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2019. Vol. 26. URL: <https://doi.org/10.1177/0731684419833469>.
11. Tsotsis T.K. Effects of Sub-Freezing Temperatures on Graphite/Epoxy Composite Materials // J. of Engineering Materials and Technology. 1989. Vol. 111. URL: <https://doi.org/10.1115/1.3226492>.
12. Низин Д.Р., Низина Т.А., Селяев В.П., Спирин И.П. Учет влажностного состояния полимерных материалов при разработке моделей машинного обучения // Строительные материалы. 2024. №12. С. 57–67.

**Системные требования:** Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 9 Мб.

Тираж 100 экз.

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

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru