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

(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

XI Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2026: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»

Материалы конференции

23 октября 2026 г.

Электронное издание

Москва

2026

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.

К49 **Климат-2026: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы:**
материалы XI Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 23 октября 2026 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2026. – 272 с.: ил. – ISBN 978-5-6055468-7-0. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

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

УДК 66.018.8

ББК 30.3

ISBN 978-5-6055468-7-0
© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2026

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

Моделирование изменения механических свойств полимерного композиционного материала при длительных климатических воздействиях ……..……...……7

В.О. Старцев, А.А. Нечаев

Кластерный анализ полей распределения метеорологических показателей умеренно континентального, субтропического, экстремально холодного и арктического климатов ..……...…...19

Т.А. Низина, к.т.н. Д.Р. Низин, А.О. Антоненко, И.А. Чибулаев, И.П. Спирин

Влияние климатических факторов на эмиссию микрочастиц ЛКП в окружающую среду ……..……...……37

А.Б. Лаптев, К.С. Мишуров, В.Р. Садков

Колонизация экспериментальных пластин с ЛКП в условиях Азово-Донского взморья …..……52

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

Разработка износостойкого лакокрасочного покрытия с использованием метода ультраструйной дискретной диагностики для защиты крупногабаритных изделий из пористой керамики ……..…….……67

П.А. Журавлев, А.А. Михайлов, Ю.Г. Кирпаль, А.А. Силаева, М.А. Солдатов

Способ выбора композитов на связующих эпоксидного типа и защитных лакокрасочных покрытий, отличающихся климатической стойкостью, путем оценки уровня структурных преобразований в процессе влагопоглощения ……..……..……76

Ю.М. Вапиров, А.С. Дзюба, В.А. Карпов, Ю.Н. Макарова

Перспективы применения культур микроскопических грибов-деструкторов материалов из коллекции НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ……89

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

Климатические испытания алюминиевого сплава АМг61, обработанного плазменным электролитическим оксидированием и напылением ПВДФ-слоя с наночастицами политетрафторэтилена ……..103

И.Е. Вялый, В.С. Егоркин, У.В. Харченко, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Влияние натурных и ускоренных климатических воздействий на температуру стеклования стеклопластика ВПС-53/Т-25 ……....……119

Е.О. Валевин, А.А. Нечаев, Д.В. Старцев

Коррозионная агрессивность атмосферы Вьетнама по отношению к медьсодержащим алюминиевым сплавам ……..……..……132

Ю.А. Кузенков, Т.Н. Игонин, Ю.М. Панченко, Д.О. Чугунов

Исследование биодеструкции и изменения свойств базальтоплас-тиковой арматуры в натурных условиях Якутска и Тикси ……..……...……148

Е.А. Старкова, И.Г. Лукачевская, А.Л. Салтыкова, Л.А. Ерофеевская

Исследование поверхности стеклопластика ВПС-53/Т-25 после климатического воздействия ……..……165

А.А. Нечаев, В.О. Старцев, А.И. Гуляев

Разработка и применение уточненных методов прогнозирования определяющих характеристик композитов в рамках вариационных постановок на основе современных положений кинетической теории прочности ……..……..……189

Е.Л. Гусев, В.Н. Бакулин

Исследование циклического воздействия морской и пресной воды на кинетику изменения физико-механических свойств углепластика …...…204

Г.В. Корниенко, О.В. Старцев

Применение кинетической концепции прочности для определения влияния механической нагрузки и морской воды на долговечность углепластика ……..……226

Е.В. Двирная, О.В. Старцев

Рекуррентная модель для прогнозирования изменения физико-механических показателей полимерных материалов при старении в последовательно воздействующих средах ……..…..……246
Д.Д. Пензев, М.Н. Нагорная

Особенности формирования микродуговых оксидных покрытий, получаемых на алюминиевом сплаве ВАС1 ……..…256
Н.С. Лавров, В.А. Дуюнова, М.А. Кольцова, К.Е. Захаров

УДК 620.193:67.017

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

В.О. Старцев, А.А. Нечаев

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

В работе представлены сведения об изменении механического показателя полимерного композиционного материала при натурном экспонировании в двух климатических зонах в течение 24 месяцев, а также при проведении ускоренных лабораторных климатических испытаний по двум режимам. Предложена прогнозная модель изменения механического показателя при климатических воздействиях. Показано, что объединение результатов натурных и ускоренных климатических испытаний значительно увеличивает глубину достоверного прогноза.

Ключевые слова:

полимерный композиционный материал, механический показатель, климатической воздействие, прогнозирование.

MODELING CHANGES IN MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIAL UNDER LONG-TERM CLIMATIC EXPOSURE

V.O. Startsev, A.A. Nechaev

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

This paper presents data on changes in the mechanical properties of a polymer composite material during full-scale exposure to two climate zones for 24 months, as well as during accelerated laboratory climate testing un-der two conditions. A predictive model for changes in mechanical properties under climate exposure is proposed. It is shown that combining the results of full-scale and accelerated climate testing significantly increases the depth of a reliable prediction.

Keywords:

polymer composite material, mechanical properties, climate impact, forecasting.

Введение

Прогнозирование длительной работоспособности полимерных композиционных материалов (ПКМ) в условиях реальной эксплуатации является одной из важнейших задач современного материаловедения [1–4]. Традиционный подход к оценке долговечности базируется на длительных натурных испытаниях, которые могут занимать годы и даже десятилетия,

что существенно замедляет внедрение новых материалов и конструкций. В связи с этим всё большее распространение получают методы ускоренных лабораторных испытаний, позволяющие в сжатые сроки смоделировать воздействие различных климатических факторов [5–9]. Однако ключевой проблемой остаётся разработка подходов для разработки прогнозных моделей изменения механических показателей ПКМ, достоверность прогноза которых подтверждается прямыми измерениями. Целью работы являлось проведение климатических испытаний ПКМ и получение необходимого объема экспериментальных данных для валидации предложенной прогнозной модели.

Материалы и методы исследования

Исследовали конструкционный стеклопластик на основе алюмоборосиликатной ткани и эпоксидного связующего [10-11]. Плиты стеклопластика экспонировали в открытых условиях умеренного климата (Москва) и умеренно теплого климата (Геленджик) в течение 24 месяцев, основные показатели климата приведены в работах [11-13]. Ускоренные лабораторные климатические испытания (УКИ) проводили по двум режимам (имитация годового цикла), включающим в себя последовательное воздействие повышенной температуры, пониженной температуры, перепадов температур, солнечного излучения. Во втором режиме ускоренных испытаний воздействие солнечного излучения совмещено с воздействием повышенной влажности воздуха, а интегральная плотность потока солнечного излучения увеличена с 1120 Вт/м^2, до 1400 Вт/м^2.

При проведении натурных испытаний после 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 и 24 месяцев экспонирования плиты снимали с испытаний и выполняли измерение предела прочности при изгибе по ГОСТ 25.602-80. Использовали исходные и экспонированные образцы без дополнительного

кондиционирования (без сушки) и образцы, высушенные при 60°С в течение 14 суток, для исключения обратимого воздействия влаги. Аналогичные измерения проводили для плит после ускоренных лабораторных испытаний после имита-ции 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 лет натурных испытаний.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–4 показаны зависимости изменения предела прочности при изгибе при проведении натурных климатических испытаний в условиях умеренно теплого и умеренного климата, а также при проведении лабораторных климатических испытаний по двум режимам.

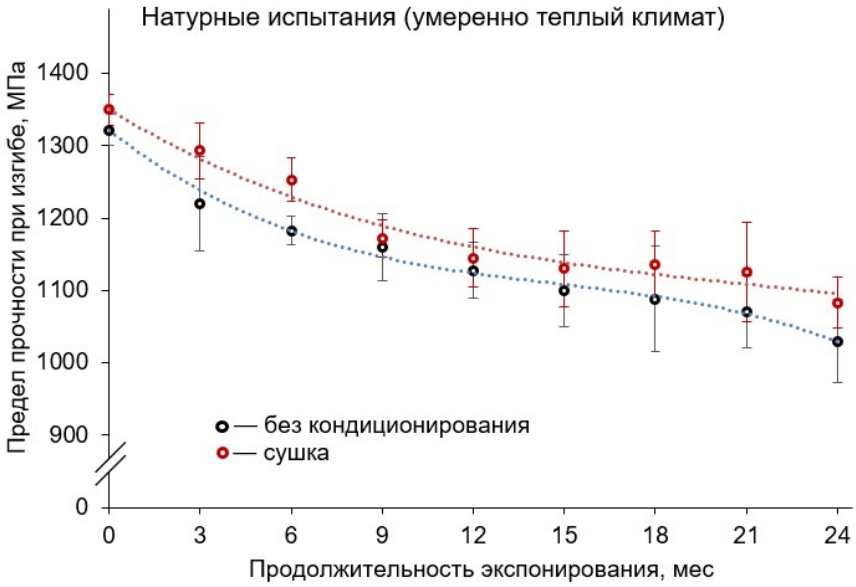


Рисунок 1 — Изменение предела прочности при изгибе при натурном экспонировании в умеренно теплом климате

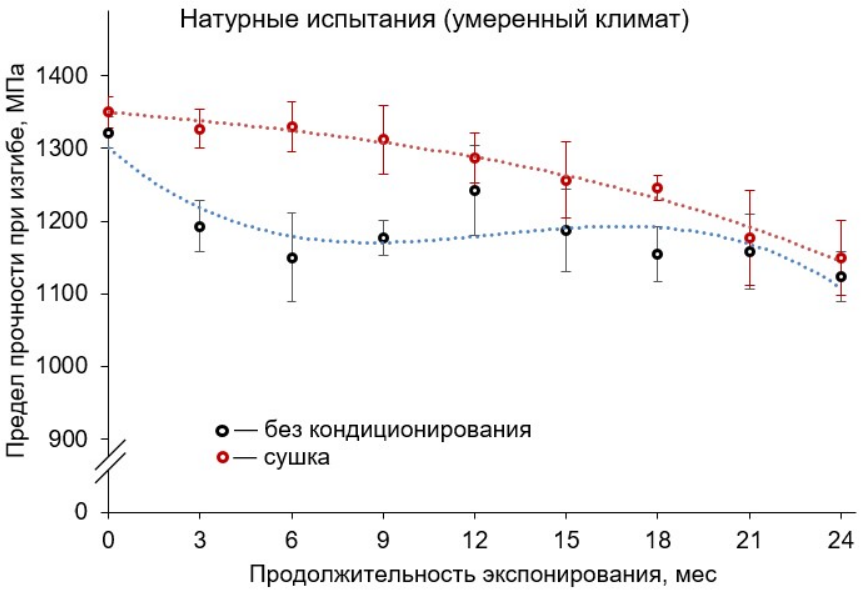


Рисунок 2 — Изменение предела прочности при изгибе при натурном экспонировании в умеренном климате

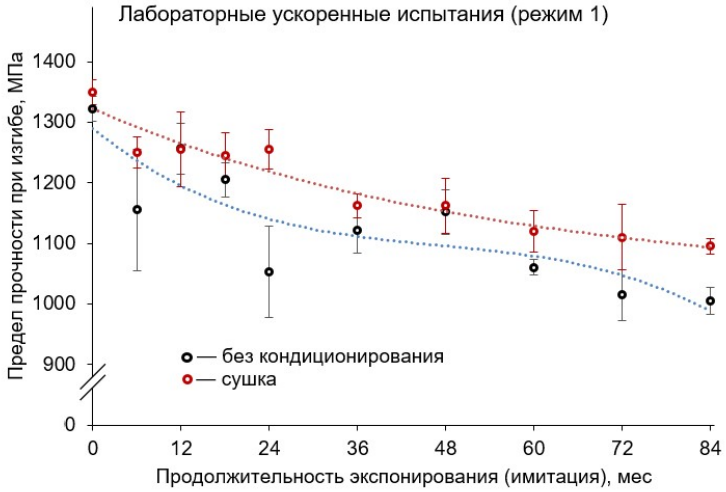


Рисунок 3 — Изменение предела прочности при изгибе при лабораторных климатических испытаниях по режиму 1

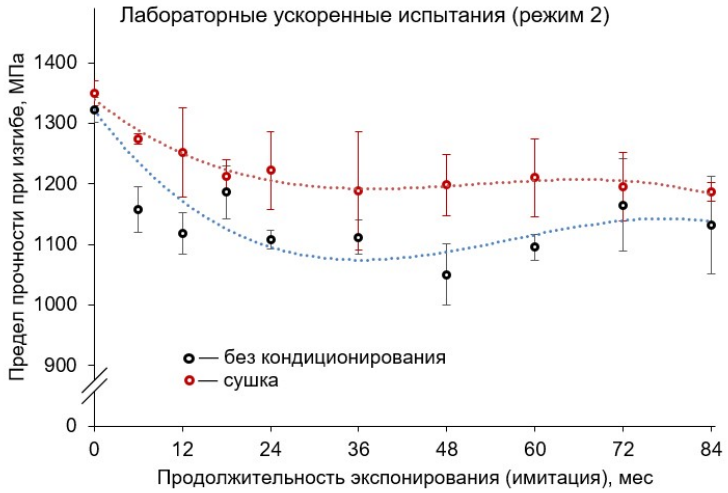


Рисунок 4 — Изменение предела прочности при изгибе при лабораторных климатических испытаниях по режиму 2

Немонотонность изменения предела прочности при изгибе образцов без кондиционирования может быть объяснена различным содержанием влаги. Проведённые исследования показали, что при экспонировании в умеренно тёплом климате содержание сорбированной влаги в стеклопластике оставляет 0,19-0,35 %, в умеренном климате — 0,23-0,39 %, при лабораторных ускоренных испытаниях по режиму 1 — 0,07-0,29 %, по режиму 2 — 0,09-0,37%. В умеренно теплом климате за весь период среднее значение различия значений предела прочности при изгибе для образцов без кондиционирования и образцов после сушки составляет 43 МПа. В умеренном климате это различие почти вдвое больше — 81 МПа. При лабораторных ускоренных испытаниях по режиму 1 значение составляет 70 МПа, а по режиму 2 — 92 МПа. Для исключения влияния обратимого влияния влаги для моделирования изменения предела прочности при изгибе использовали данные измерений после сушки. При дальнейшем расчете прогнозных значений изменения предела прочности при изгибе учитывались различия значений предела прочности при изгибе для образцов без кондиционирования и образцов после сушки.

Вид математической модели для прогнозирования изменений механической характеристики полимерного композиционного материала выбрали в следующей форме [14]:

$$\Delta R = \eta^*\left(1 - e^{-\lambda^* t}\right) - \beta^* \ln(1 + \chi^* t), \quad (1)$$

где R — значение механического показателя, η^*, β^* — характеристики материала, λ^*, χ^* — характеристики материала и окружающей среды, t — продолжительность экспонирования.

Расчет параметров модели находится методом наименьших квадратов, в качестве целевой функции используют среднеквадратичное отклонение аппроксимации экспериментальных данных $S_э^*$:

$$S_э^* = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta R_i^{\text{р}} - \overline{\Delta R_i^{э}}\right)^2}, \quad (2)$$

где n — количество экспериментальных точек, $\Delta R_i^{\text{р}}$ — расчетные значения функции, $\overline{\Delta R_i^{э}}$ — экспериментальные средние значения в точке.

Для оценки адекватности модели вычисляются две дисперсии [14]:

$$S_1^2 = \frac{m}{n-p}\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta R_i^{\text{р}} - \overline{\Delta R_i^{э}}\right)^2 \quad (3)$$

и

$$S_2^2 = \frac{1}{n(m-1)}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(\Delta R_{ij}^{\text{р}} - \overline{\Delta R_i^{э}}\right)^2, \quad (4)$$

где m — количество образцов на точку при определении механической характеристики, p — количество неизвестных параметров модели.

Вычисляют значения критерия Фишера:

$$F_{\text{мод}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \text{ (если } S_1^2 > S_2^2) \quad (5)$$

или

$$F_{\text{мод}} = \frac{S_2^2}{S_1^2} \text{ если } S_1^2 < S_2^2), \quad (6)$$

которые сопоставляются с табличными данными ($F_{\text{таб}}$).

Модель является адекватной, если

$$F_{\text{мод}} < F_{\text{таб}}. \quad (7)$$

При этом если

$$S_1^2 > S_2^2 \; F_{\text{мод}} < F_{\text{таб}}\,(k_1, k_2), \quad (8)$$

если

$$S_2^2 > S_1^2 \; F_{\text{мод}} < F_{\text{таб}}\,(k_2, k_1), \quad (9)$$

где степени свободы $k_1 = n–p$, $k_2 = n(m–1)$.

Обработка экспериментальных данных после всех видов климатических испытаний показала, что при доверительной вероятности P = 0,95 $F_{\text{мод}} < F_{\text{таб}}$, то есть модель адекватна.

Проведена оценка достоверности экстраполяции по результатам натурных климатических испытаний в условиях умеренного и умеренного теплого климата. Рассчитаны параметры модели при различном количестве «опорных» экспериментальных точек $n_{\text{оп}}$ для $p+1 \le n_{\text{оп}} \le n$ (от 3 до 9) и проведена оценка адекватности модели на период от 0 до $t_{\text{макс}}$ (полная продолжительность экспонирования 24 месяца). По условию $\frac{F_{\text{мод}}}{F_{\text{табл}}} < 1$ определено, что минимальное количество экспериментальных точек $n_{\text{оп min}}$ для достоверного прогноза изменения предела прочности при изгибе составляет 7, то есть процентное значение достоверного прогноза по времени $\hat{t}_{\text{пр}}$, определяемое как

$$\hat{t}_{\text{пр}} = \frac{t_{\text{макс}}}{t\ (\text{для}\ n_{\text{оп}\,min})} \cdot 100\%, \quad (10)$$

составляет 133 %.

Оценка достоверности экстраполяции данных после натурных климатических испытаний в умеренном и умеренно теплом климате с использованием параметров математической модели η*, β* по результатам лабораторных ускоренных климатических испытаний по режиму 1 показывает, что $n_{\text{оп min}}$ = 6, а $\hat{t}_{\text{пр}}$ = 160 %.

Оценка достоверности экстраполяции данных после натурных климатических испытаний в умеренном и умеренно теплом климате с использованием параметров математической модели η*, β* по результатам лабораторных ускоренных климатических испытаний по режиму 2 показывает, что $n_{\text{оп min}} = 5$, а $\hat{t}_{\text{пр}} = 200$ %.

Изменение предела прочности при изгибе в условиях умеренно теплого, умеренного климата и полученные прогнозные значения приведены на рис. 5-6.

Таким образом, проведение натурных испытаний в течение 24 месяцев и 8 промежуточными съемами и лабораторных ускоренных климатических испытаний по режиму 2 (продолжительность 12,6 месяцев, 9 промежуточных съемов) дает возможность определить параметры прогнозной модели с глубиной прогноза до 200% (48 месяцев). Проведение измерений предела прочности после натурного экспонирования в течение 36 месяцев даст возможность достоверного прогноза на срок до 72 месяцев (6 лет).

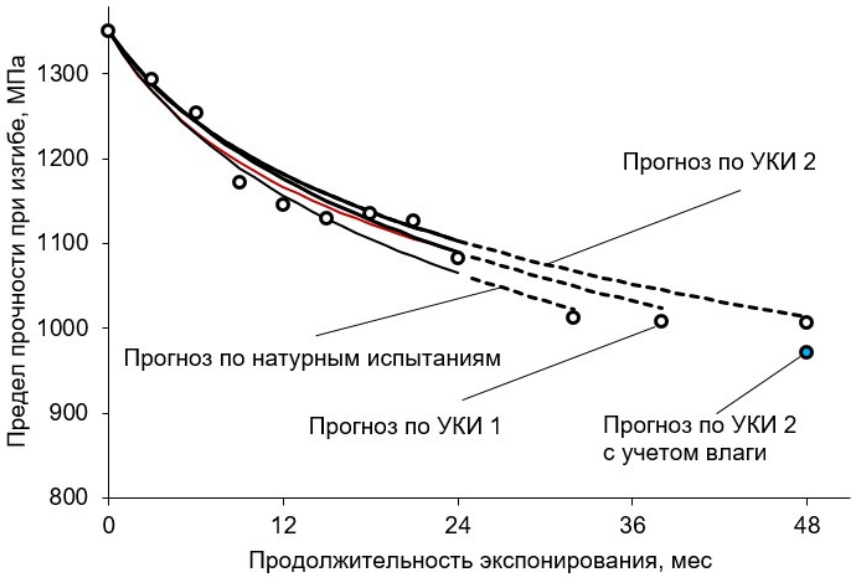


Рисунок 5 – изменение предела прочности при изгибе и его прогнозные значения при экспонировании в умеренно теплом климате

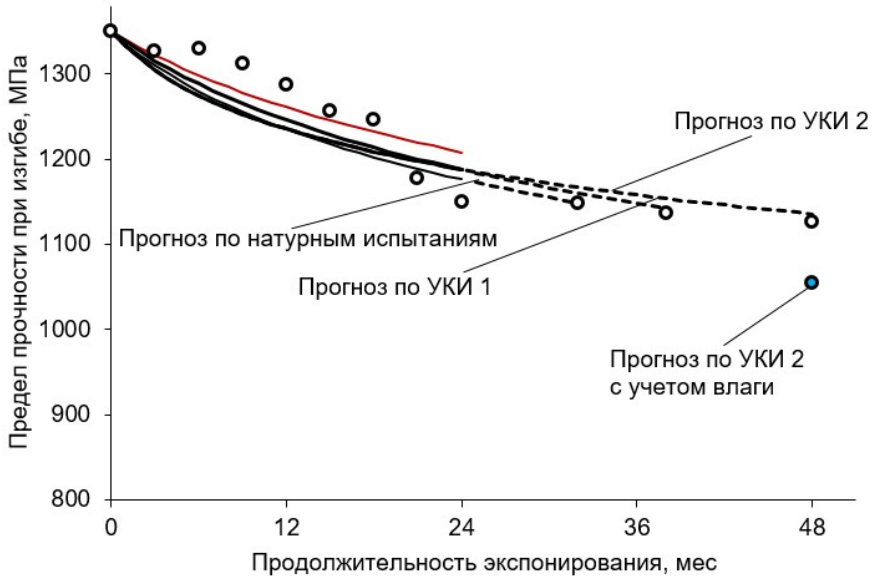


Рисунок 6 – изменение предела прочности при изгибе и его прогнозные значения при экспонировании в умеренном климате

Заключение

Полученные прогнозные значения пределов прочности при изгибе конструкционного стеклопластика указывают на его высокую климатическую стойкость. Прогнозные значения сохраняемости свойств с подтверждением достоверности экстраполяции для материала без защитного покрытия при сроке экспонирования 4 года с учетом воздействия влаги составляют для умеренного климата 82 %, а для умеренно теплого климата — 79% от исходного значения. Ориентировочные (без подтверждения достоверности экстраполяции) прогнозные значения этого показателя при увеличении срока экспонирования до 20 лет составляют, соответственно, для умеренного климата 68%, а для умеренно теплого климата — 55% от исходного значения). Полученные результаты будут использованы при развитии подходов для достоверного прогнозирования изменения показателей свойств образцов ПКМ с повреждениями и защитными покрытиями [15-17].

Литература

1. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск: ИД Томского государственного университета, 2018. Вып. 3. 44 с.

2. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 2. Relaxation of the initial structural nenequilibrium and through thickness gradient of properties // Russian Metallurgy (Metally). 2011. № 10. P. 1001–1007.

3. Startsev O.V., Isupov V.V., Nikishin E.F. The Gradient of Mechanical Characteristics Across the Thickness of Composite Laminates After Exposure to a Low Earth Orbit Environment // Polymer Composites. 1998. Vol. 19, № 1. P. 65–70.

4. Старцев О.В., Никишин Е.Ф. Старение полимерных композитных материалов в условиях открытого космоса // Механика композитных материалов. 1993. № 4. С. 457–467.

5. Siddiqui M.N., Redhwi H.H., Andrady A.L., Furquan S.A., Hussain S. Effect of Extensive Solar Ultra-Violet Irradiation on the Durability of High-Density Polyethylene- and Polypropylene-Based Wood–Plastic Composites // Polymers. 2024. Vol. 17, № 1. Article 74.

6. Das S.C., La Rosa A.D., Goutianos S., Grammatikos S. 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. Article 100378.

7. Hashim U.R., Jumahat A., Jawaid M., Dungani R., Alamery S. Effects of Accelerated Weathering on Degradation Behavior of Basalt Fiber Reinforced Polymer Nanocomposites // Polymers. 2020. Vol. 12, № 11. Article 2621.

8. Rogha E., Bazli M., Shakiba M., Rajabipour A., Hassanli R., Ojo C.O., Aryal G., Campbell H.A. UV-induced transformations and mechanical performance of 3D-printed thermoplastic CFRP, GFRP, and AFRP composites // Composites Communications. 2025. Vol. 59. Article 102591.

9. Alam L., Piezel B., Sicot O., Aivazzadeh S., Moscardelli S., Van-Schoors L. UV accelerated aging of unidirectional flax composites: Comparative study between recycled and virgin polypropylene matrix // Polymer Degradation and Stability. 2023. Vol. 208. Article 110268.

10. 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. № 9. Ст. 11. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 10.04.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116.

11. 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. Vol. 19, № 4(2). С. 220–228.

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

13. Корниенко Г.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Коваль Т.В. Моделирование зависимости модуля сдвига углепластика от времени увлажнения и влагосодержания // Авиационные материалы и технологии: электрон.-науч.-технический. журн. 2025. № 3. Ст. 14. URL: https://journal.viam.ru (дата обращения 10.04.2026). DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-3-161-178.

14. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера, 1988. 32 с.

15. Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В. Сорбция и диффузия влаги в полимерных композитных материалах с ударными повреждениями // Механика композитных материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 1081-1094

16. Старцев В.О., Фролов А.С. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 3. С. 16-18.

17. Старцев В.О. Методы исследования старения полимерных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 9. С. 16-26.

УДК 581.524.44

КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ УМЕРЕННО КОНТИНЕНТАЛЬНОГО, СУБТРОПИЧЕСКОГО, ЭКСТРЕМАЛЬНО ХОЛОДНОГО И АРКТИЧЕСКОГО КЛИМАТОВ*

Т.А. Низина, Д.Р. Низин, А.О. Антоненко, И.А. Чибулаев, И.П. Спирин

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва
Саранск, Россия
nizinata@yandex.ru

Аннотация. *Приведены результаты кластерного анализа распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха для четырех климатических зон – умеренно континентального (г. Саранск), субтропического (г. Геленджик), экстремально холодного (г. Якутск) и арктического (пос. Тикси) климатов, выполненного на основе десятилетнего массива (2016-2025 гг.) метеорологических наблюдений. Кластерный анализ проводился с помощью метода k-средних на основе нормализованных данных. Кластерный анализ полей распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха, фиксируемых с шагом в 1 час, реализован как для отдельных календарных лет, так и для десятилетнего периода. Установлено, что отдельный календарный год не является достаточным по длительности временным интервалом для получения представительной информации об исследуемой климатической зоне, в том числе по распределению данных по кластерам, характеризующим зимний, летний и переходные периоды.*

Ключевые слова: *метеорологические показатели, температура, относительная влажность окружающего воздуха, кластеризация данных, метод k-средних.*

CLUSTER ANALYSIS OF THE DISTRIBUTION FIELDS OF METEOROLOGICAL PARAMETERS IN TEMPERATE CONTINENTAL, SUBTROPICAL, EXTREMELY COLD AND ARCTIC CLIMATES*

T.A. Nizina, D.R. Nizin, A.O. Antonenko, I.A. Chibulaev, I.P. Spirin

National Research Ogarev Mordovia State University

Saransk, Russia

nizinata@yandex.ru

Abstract. *The results of a cluster analysis of the distribution of air temperature and relative humidity are presented for four climatic zones – temperate continental (Saransk), subtropical (Gelendzhik), extremely cold (Yakutsk) and arctic (Tiksi); the analysis was performed on the basis of a ten-year dataset (2016-2025) of meteorological observations. The cluster analysis was carried out using the k-means method on normalized data. The cluster analysis of the distribution fields of air temperature and relative humidity, recorded at one-hour intervals, was implemented both for individual calendar years and for the ten-year period. It has been established that an individual calendar year is not a sufficiently long time interval to obtain representative information on the climatic zone under study, including the distribution of data among the clusters characterizing the winter, summer and transition periods.*

Keywords: *meteorological parameters, air temperature, relative air humidity, data clustering, k-means method.*

Введение.

Внедрение инновационных строительных материалов и покрытий в реальное строительство связано с необходимостью оценки их эксплуатационных характеристик, включая долговечность под влиянием комплекса натурных климатических факторов. Получение релевантной информации о процессах климатического старения требует проведения длительных натурных испытаний, так как результаты лабораторных исследований, согласно действующим нормативным документам [1], не могут в полной мере заменить натурные. Это обусловлено большим числом действующих факторов окружающей среды, а также их постоянным изменением как в зависимости от климатической зоны, сезона, так же и времени суток. Исследование изменения метеорологических показателей с выявлением наиболее часто встречающихся комбинаций является важной задачей для последующего использования полученных данных при прогнозировании процесса климатического старения с использованием методов машинного обучения [2 – 5], а также выявления наиболее близких по метеорологическим показателям территорий, что позволит снизить объем натурных испытаний.

В последние годы наблюдается активный переход к математизированным классификационным подходам. В их основе лежит количественный учёт отдельных факторов, а также использование методов иерархического кластерного анализа данных [6, 7]. Кластерный анализ – один из ключевых методов анализа данных, используемых, в том числе, в метеорологии и климатологии, позволяющий разбивать массивы наблюдений на группы со схожими характеристиками [8 – 10]. Его комплексное применение позволяет проанализировать структуру формирующихся кластеров, а также положение центров их масс, в том числе для различных климатических регионов и при переходе от

отдельного года к многолетнему периоду наблюдений [11]. Оценка стабильности кластеров при масштабировании временных интервалов позволяет определить климатические паттерны территории, минимизируя влияние аномальных метеорологических периодов [12].

В предыдущих исследованиях авторского коллектива [2], посвященных кластерному анализу комбинаций температуры и относительной влажности окружающего воздуха, было выполнено сравнение методов предварительной обработки исходных данных (без преобразования, стандартизация и два варианта нормализации) для четырёх климатических зон на примере 2024 г., а также предложен альтернативный способ предобработки, основанный на нормализации Min-Max, позволивший получить наиболее структурно выраженные кластеры:

$$X_i^{\text{нз}} = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max}}, \quad (1)$$

где X_i – исходные значения температуры (^{o}C) или относительной влажности (%); X_{min} и X_{max} – минимальное и максимальное значение температуры (^{o}C) или относительной влажности (%) для анализируемого периода; $X_i^{\text{нз}}$ – преобразованные значения, усл. ед.

В качестве исходных данных использованы комбинации температуры и относительной влажности окружающего воздуха, зафиксированные автоматическими метеостанциями с частотой в 1 час, в умеренно континентальном (г. Саранск), субтропическом (г. Геленджик), экстремально холодном (г. Якутск) и арктическом (пос. Тикси) климатах. На рисунке 1 приведены исходные двухмерные поля распределения температурно-влажностных показателей окружающего воздуха в четырех климатических зонах для 2024 г. и за десятилетний период (2016-2025 гг.). Для визуальной дифференциации сезонных периодов на графиках использована цветовая маркировка: зимние, весенние, летние и осенние

месяцы обозначены маркерами синего, зеленого, красного и желтого цветов соответственно.

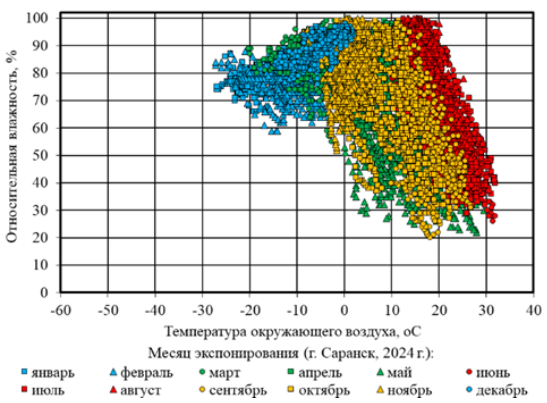
Кластеризация осуществлялась с помощью метода *k*-средних на основе данных, прошедших нормализацию по формуле (1). Метод *k*-средних позволяет обеспечить разбиение исходной группы характеристик на дифференцированные группы с оптимальным соотношением максимизации межкластерного и минимизации внутрикластерного расстояний [10, 13, 14]. Для оценки устойчивости характеристик кластеров рассчитывалось изменение координат центров масс по годам (с 2016 г. по 2025 г.). В качестве показателей устойчивости приняты размах и стандартное отклонение центров масс для различных по объемам и периодам фиксации выборкам.

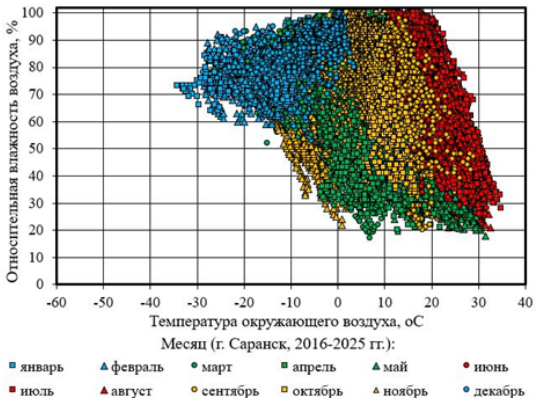
Результаты исследования.

Анализ карт распределения температуры и относительной влажности, построенных для различных временных периодов (рис. 1), свидетельствует о значительном расширении области возможных комбинаций метеорологических параметров для десятилетнего периода по сравнению с одним годом. Результаты кластеризации метеорологических данных за десятилетний период для четырех климатических зон представлены на рисунках 2 и 3. Кластер №1 для всех климатических зон соответствует наиболее холодной части года, кластер №2 – наиболее тёплой, кластер №3 является переходным. Графические зависимости изменения координат центров масс сформированных кластеров, полученных для различных лет (с 2016 по 2025 гг.), представлены на рисунках 4 и 5. Маркерами в виде черных ромбов обозначены центры масс, рассчитанные для всего массива метеорологических данных (см. таблицу 1); в виде снежинок – средние арифметические, рассчитанные по данным для десяти анализируемых лет (см. таблицу 2).

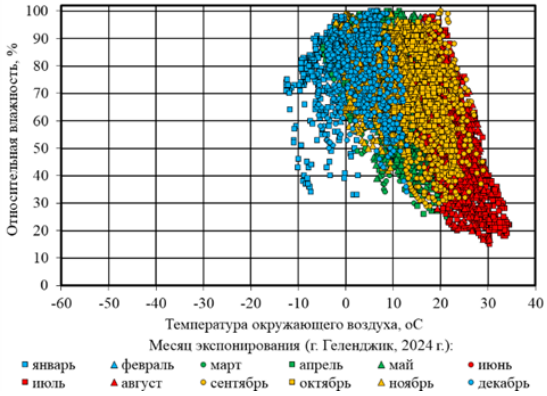
Анализ различий между координатами центров масс, рассчитанных для десятилетнего массива данных, и средними арифметическими, определенными по данным для отдельных календарных лет, показал (табл. 3), что разброс показателей температуры достигает 2,67 и 1,82 ^{o}C для кластеров №1 и 3 в умеренно континентальном климате. Наибольшие различия по значениям относительной влажности выявлены для кластера №2 также для умерено континентального и субтропического климатов.

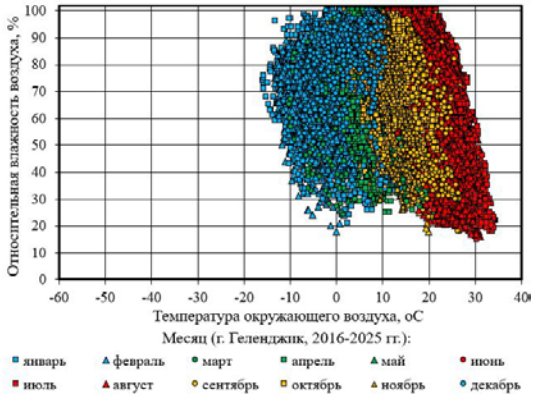
а)



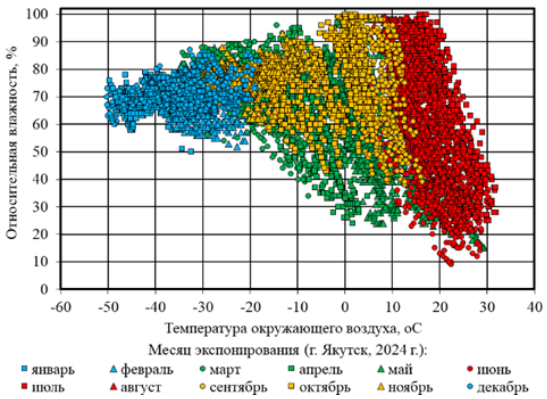


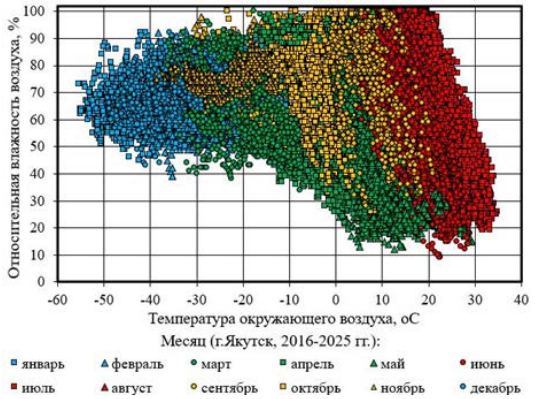
б)





в)





г)

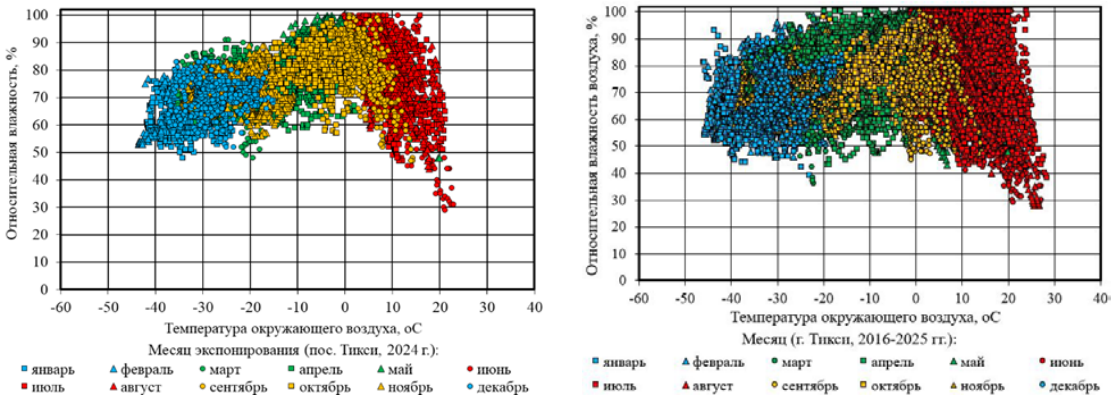
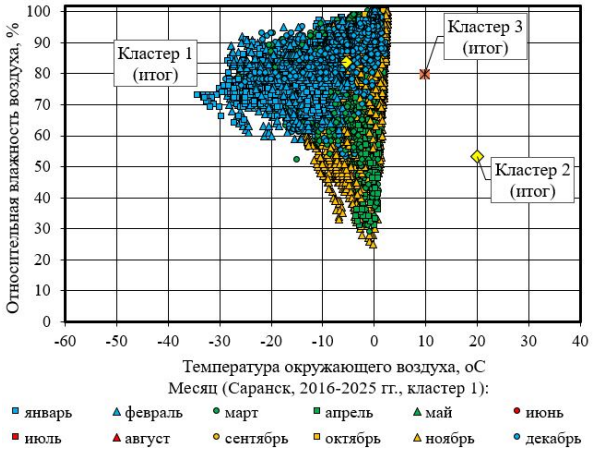
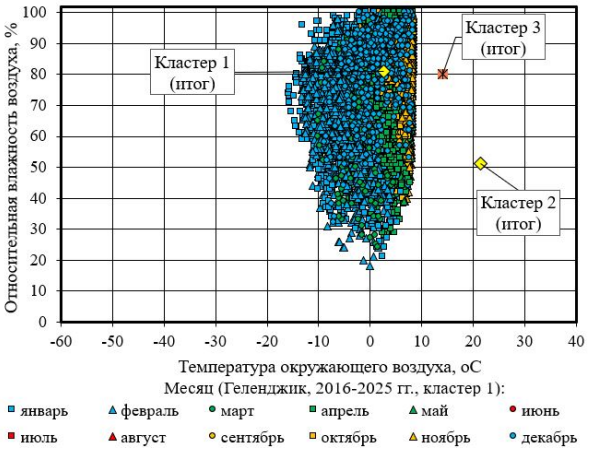


Рисунок 1 – Карты распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха в умеренно континентальном (а), субтропическом (б), экстремально холодном (в) и арктическом (г) климатах в 2024 г. (левая колонка) и 2016-2025 гг. (правая колонка)

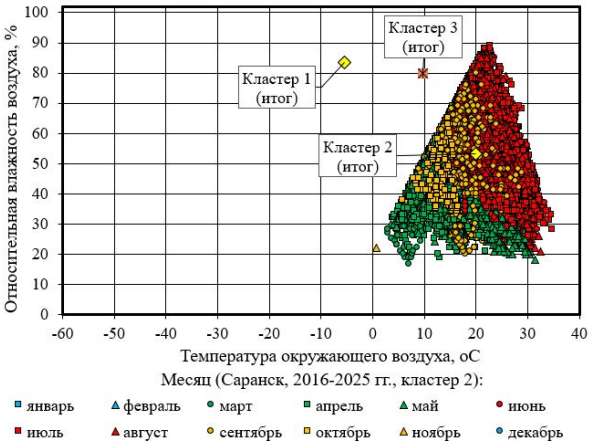
а)



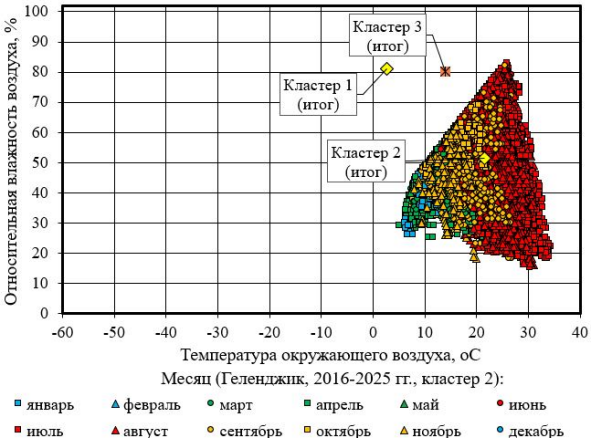
б)



в)



г)



д)

е)

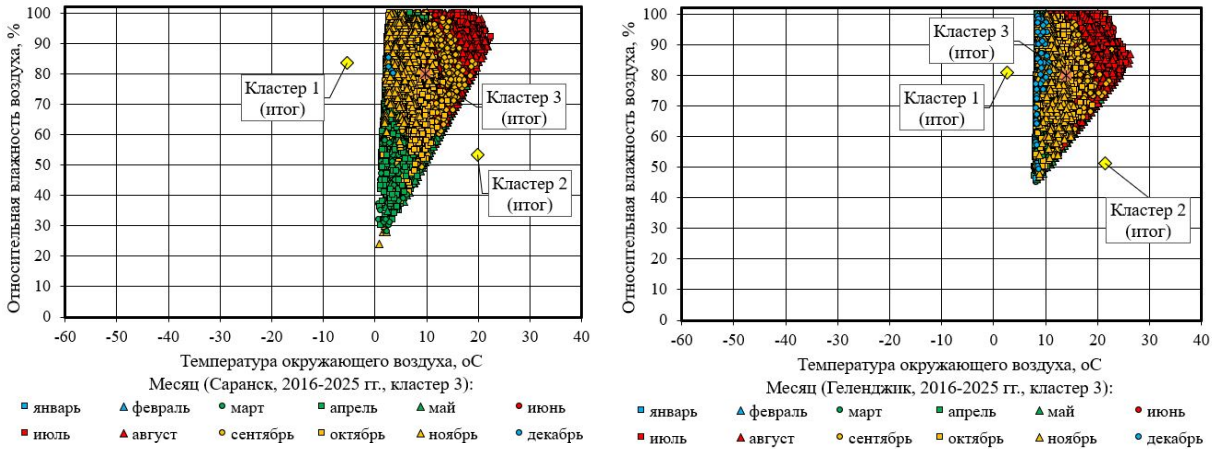
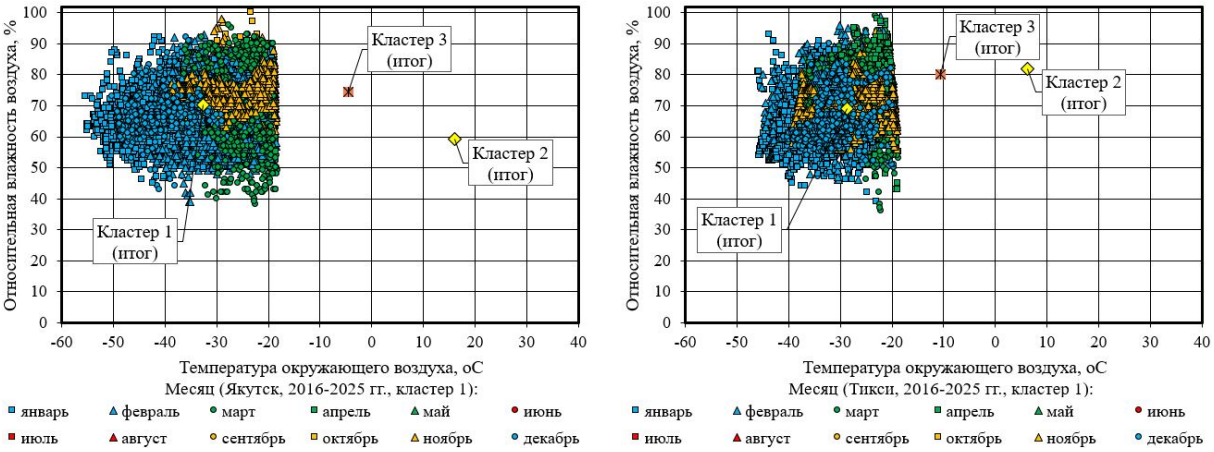


Рисунок 2 – Карты распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха в период наблюдения с 2016 до 2025 гг. для умеренно континентального (а, в, д) и субтропического (б, г, е) климатов в зависимости от номера кластера: а, б – №1; в, г – №2; д, е – №3

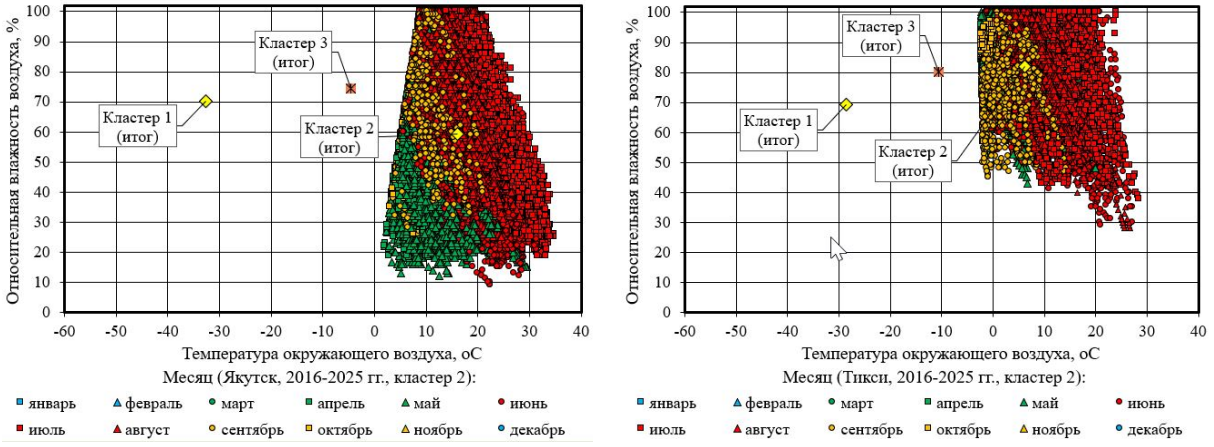
а)

б)



в)

г)



д)

е)

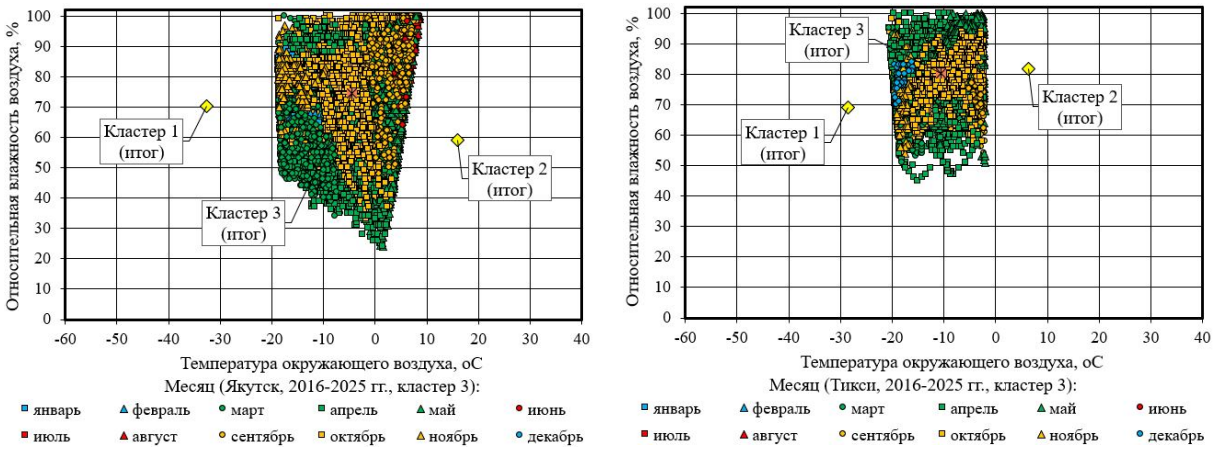


Рисунок 3 – Карты распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха в период наблюдения с 2016 до 2025 гг. для экстремально холодного (а, в, д) и арктического (б, г, е) климатов в зависимости от номера кластера: а, б – №1; в, г – №2; д, е – №3

Для оценки устойчивости кластеров в зависимости от года натурного экспонирования проведем расчет размаха и стандартного отклонения координат центров масс, рассчитанных для десяти календарных лет по отдельности. Установлено (табл. 2), что в зависимости от года исследования наибольшая изменчивость температуры выявлена для кластеров №1 и 3 в умеренно континентальном климате (соответственно, 11,43 и 8,89 ^{o}C). При этом наибольший размах при оценке относительной влажности достигнут для кластера №2 в умеренно континентальном и субтропическом климатах (16,94 и 29,91 %). Стандартные отклонения в данном случае также наибольшие.

Таблица 1

Координаты центров масс кластеров (температура и относительная влажность), рассчитанных за десятилетний период (с 2016 по 2025 гг.), для умеренно континентального, субтропического, экстремально холодного и арктического климатов

Климат	Координаты центров кластеров					
	кластер №1		кластер №2		кластер №3	
	T, ^{o}C	W, %	T, ^{o}C	W, %	T, ^{o}C	W, %
умеренно континентальный	-5,38	83,60	19,93	53,36	9,76	79,94

субтропический	2,58	80,99	21,46	51,27	14,03	80,02
экстремально холодный	-32,69	70,21	16,02	59,16	-4,50	74,47
арктический	-28,61	69,18	6,26	81,93	-10,62	80,18

Таблица 2

Статистические показатели изменения координат центров масс кластеров в зависимости от года натурного экспонирования (с 2016 по 2025 гг.) в умеренно континентальном, субтропическом, экстремально холодном и арктическом климатах

Климат	Статистические показатели координат центров масс					
	Температура окружающего воздуха, ^{o}C			Относительная влажность окружающего воздуха, %		
	$\overline{X}$	R	S	$\overline{X}$	R	S
Кластер №1						
умеренно континентальный	-7,20	11,43	3,59	82,54	7,87	2,47
субтропический	2,00	4,78	1,66	80,34	9,62	2,85
экстремально холодный	-32,77	5,15	1,89	70,15	4,34	1,44
арктический	-28,61	3,98	1,42	69,14	5,63	1,66
Кластер №2						
умеренно континентальный	19,10	4,39	1,35	56,88	16,94	5,88
субтропический	21,49	3,50	1,11	53,64	29,91	8,44
экстремально холодный	16,07	4,81	1,40	59,24	8,11	2,59
арктический	6,31	2,38	0,89	81,78	7,88	2,77
Кластер №3						
умеренно континентальный	7,09	8,89	3,42	81,55	7,32	2,41
субтропический	13,28	6,41	2,17	79,38	12,54	3,16
экстремально холодный	-4,62	4,46	1,59	74,31	5,31	1,65
арктический	-10,49	5,17	1,45	80,31	8,20	2,25

$\overline{X}$ – среднее арифметическое; R – размах; S – стандартное отклонение.

Таблица 3

Разница между значениями координат центров масс, рассчитанных для десятилетнего массива данных, и средними арифметическими, определенными по данным для отдельных календарных лет (с 2016 по 2025 гг.), для умеренно континентального, субтропического, экстремально холодного и арктического климатов

Климат	Координаты центров кластеров					
	кластер №1		кластер №2		кластер №3	
	T, °C	W, %	T, °C	W, %	T, °C	W, %
умеренно континентальный	**1,82**	**1,06**	**0,83**	**-3,52**	**2,67**	**-1,61**
субтропический	0,58	0,65	-0,03	**-2,37**	**0,75**	0,64
экстремально холодный	0,08	0,06	-0,05	-0,08	0,12	0,16
арктический	0	0,04	-0,05	0,15	-0,13	-0,13

Для комплексной оценки влияния температуры и относительной влажности рассчитаем сумму расстояний от центральных точек (центров масс для десятилетних периодов; средних арифметических, определенных по данным для десяти календарных лет) до центров масс 2016-2025 гг. для каждого кластера и климатической зоны в отдельности (таблица 4). Учитывая, что температура и относительная влажность изменяются в пределах 100 единиц для каждого из анализируемых показателей (температура от -60 до 40 °C; относительная влажность от 0 до 100%), проведем расчет без дополнительной нормализации данных.

Рассчитанный обобщенный показатель (см. табл. 4) свидетельствует о наибольшей изменчивости координат центров масс для кластера №2 в умеренно континентальном и субтропическом климатах, что подтверждается анализом рисунков 4 и 5. В целом, наибольший разброс показателей рассчитанных кластеров зафиксирован для умеренно континентального климата.

Таблица 4

Сумма расстояний от центральных точек (центров масс для десятилетних периодов и средних арифметических, определенных по данным для десяти календарных лет) до центров масс отдельных календарных лет 2016-2025 гг. в зависимости от климатической зоны и номера кластера

Климат	Номер кластера		
	1	2	3
Сумма расстояний от центров масс для десятилетних периодов			
умеренно континентальный	39,22	52,80	42,49
субтропический	25,08	55,20	30,32
экстремально холодный	19,64	24,14	18,97
арктический	17,75	24,68	20,41
Сумма расстояний от средних арифметических, определенных по данным для десяти календарных лет			
умеренно континентальный	34,74	50,45	38,05
субтропический	25,71	58,36	28,81
экстремально холодный	19,66	24,20	19,21
арктический	17,78	24,31	20,01

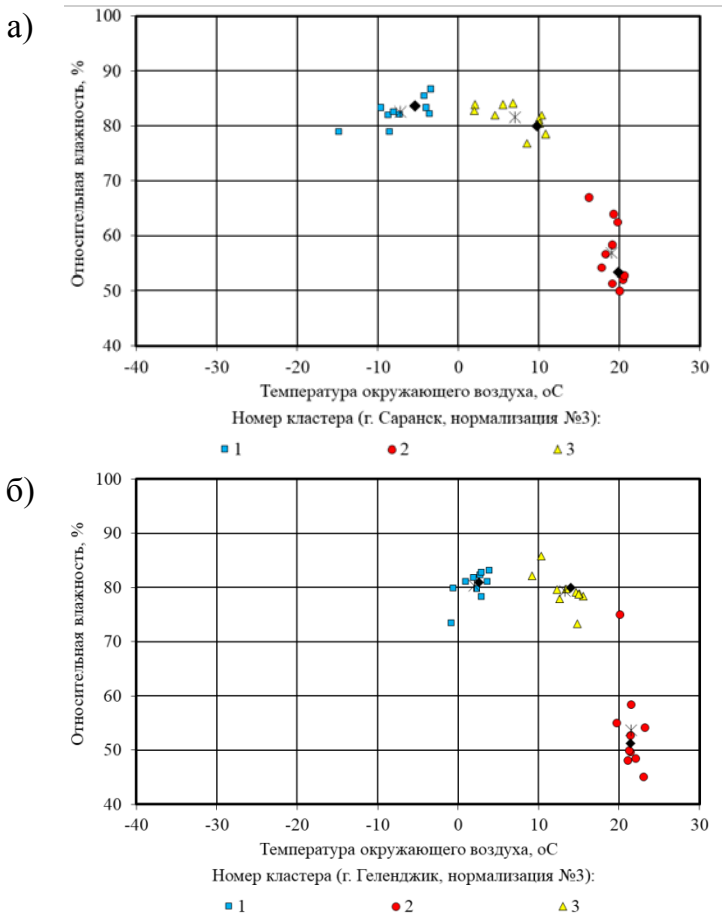


Рисунок 4 – Изменение координат центров масс кластеров в зависимости от года натурного экспонирования (с 2016 по 2025 гг.) при реализации кластерного анализа распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха для умеренно континентального (а), субтропического (б) климатов

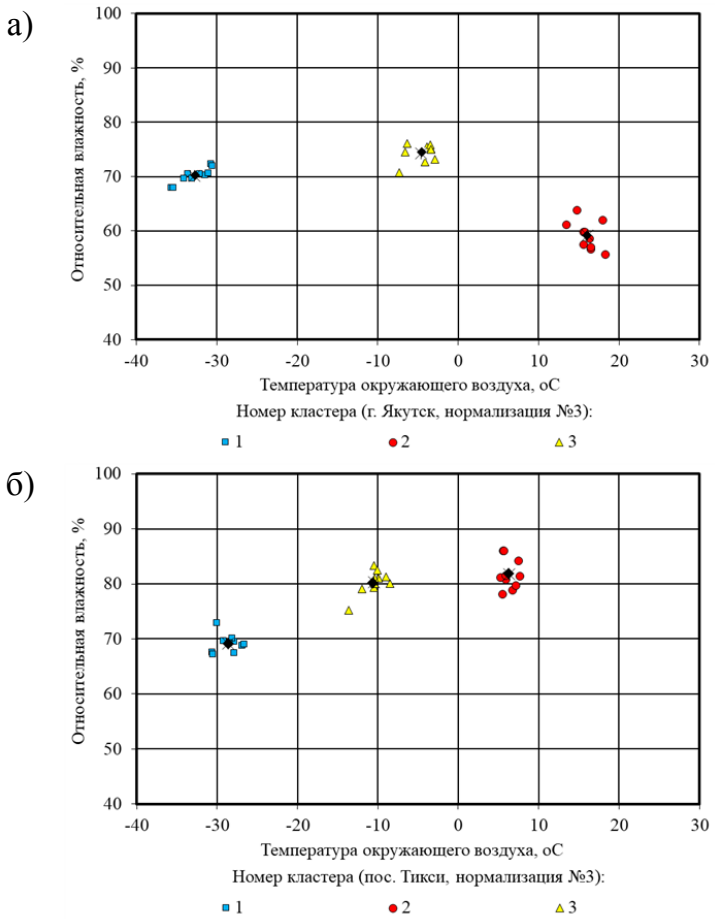


Рисунок 5 – Изменение координат центров масс кластеров в зависимости от года натурного экспонирования (с 2016 по 2025 гг.) при реализации кластерного анализа распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха для экстремально холодного (а) и арктического (б) климатов

В зависимости от года исследования наблюдается варьирование и числа точек (рис. 6), входящих в каждый кластер. Наиболее существенный разброс также выявлен в умеренно континентальном и субтропическом климатах, для которых отношение максимального к минимальному числу точек в кластерах №1, 2, 3 в зависимости от календарного года, составляет, соответственно: 2,72, 1,79, 1,47 и 1,99, 1,46, 1,50 отн. единиц. Почти трех- и двухкратное изменение числа точек для кластера №1 в двух вышеуказанных климатах свидетельствует о значительном варьировании объема для так называемого зимнего (кластер №1) сезона. Летние и переходные сезоны характеризуются большей стабильностью по

продолжительности, но минимальный относительный уровень для данных климатов не снижается ниже 1,46 отн. единиц.

Более стабильные по числу экспериментальных точек кластеры получены для экстремально холодного и арктического климатов (рис. 6, в, г). В данном случае относительные показатели максимального к минимальному числу точек кластеров составляют 1,71, 1,31, 1,33 и 1,71, 1,29, 1,52 отн. единиц.

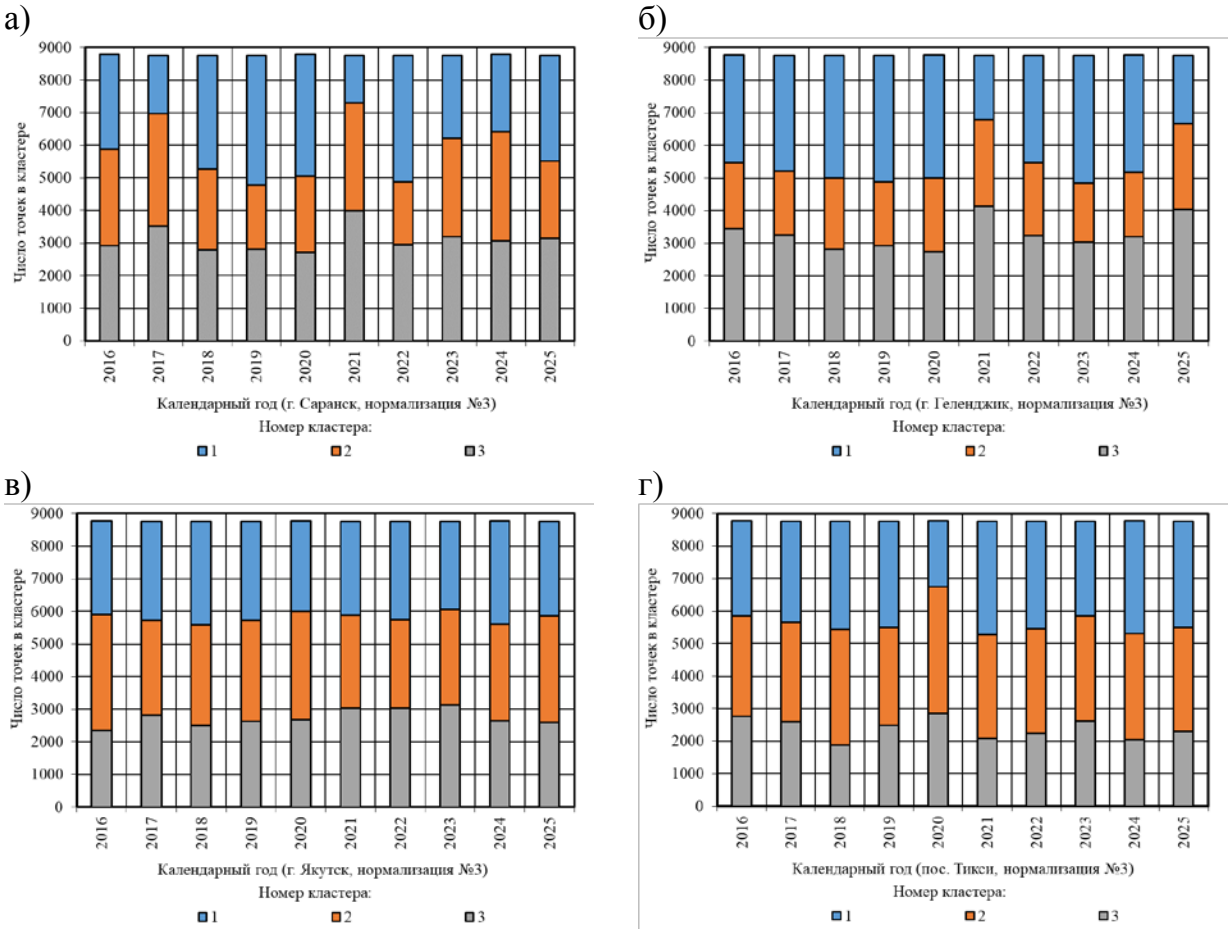


Рисунок 6 – Изменение числа точек в кластерах №1-3 в зависимости от года натурного экспонирования (с 2016 по 2025 гг.) при реализации кластерного анализа распределения температуры и относительной влажности окружающего воздуха для умеренно континентального (а), субтропического (б), экстремально холодного (в) и арктического (г) климатов

Проведенный анализ показал, что данные за отдельный календарный год не могут использоваться в качестве представительной информации по климатической зоне, в т.ч. в вопросе кластеризации воздействия на зимний, летний и переходные периоды. Учитывая, что натурное

воздействие варьируется год к году даже в пределах одной климатической зоны, корректное решение задачи кластеризации требует увеличения совокупного анализируемого диапазона выше 12 последовательных месяцев. Дальнейшие исследования будут направлены на выявление устойчивых решений обозначенной задачи на основе минимально допустимого временного интервала.

** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации (код (шифр) научной темы FZRS-2026-0003) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва"*

Литература

1. ГОСТ 9.708-83 «Пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов»

2. Низина Т.А., Низин Д.Р., Чибулаев И.А., Спирин И.П., Антоненко А.О. «Большие данные». Кластерный анализ полей распределения температуры и относительной влажности воздуха // Жилищное строительство. – 2026. – № 6. – С. 33-42.

3. Аммосова О.А., Бабенко Ф.И., Блазнов А.Н. [и др.]. Климатические испытания строительных материалов. – Москва : Издательство АСВ. – 2017. – 558 с.

4. 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. – Т. 6. – № 3. – С. 18–30.

5. Ершова Т.В., Хохлов Ю.Е., Шапошник С.Б. Методология мониторинга развития и использования технологий работы с большими данными // Информационное общество. – 2021. – № 4–5. – С. 2–32.

6. Jain A.K. Data clustering: 50 years beyond K-means // Pattern Recognition Letters. – 2010. – Vol. 31. – No. 8. – P. 651-666.

7. Zhou H., Ren H., Royer P., Hou H., Yu X.-Y. Big Data Analytics for Long-Term Meteorological Observations at Hanford Site // Atmosphere. – 2022. – Vol. 13. – No. 1. – 136 p.

8. Pampuch L.A., Negri R.G., Loikith P.C., Bortolozo C.A. A Review on Clustering Methods for Climatology Analysis and Its Application over South America // International Journal of Geosciences. 2023. Vol. 14, No. 9, pp. 877–894. https://doi.org/10.4236/ijg.2023.149047

9. Fernau M.E., Samson P.J. Use of Cluster Analysis to Define Periods of Similar Meteorology and Precipitation Chemistry in Eastern North America. Part I: Transport Patterns // Journal of Applied Meteorology and Climatology. 1990. Vol. 29, No. 8, pp. 735–750. https://doi.org/10.1175/1520-0450(1990)029<0735:UOCATD>2.0.CO;2

10. Бабанов Б.А., Семенов В.А., Мохов И.И. Сравнение различных методов кластеризации для определения погодных режимов в Евро-Атлантическом секторе в зимний и летний сезоны // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2023. Т. 59, № 6. С. 686–706. https://doi.org/10.31857/S0002351523060020

11. Астахова Н.Н., Демидова Л.А. Метод прогнозирования групп временных рядов с применением алгоритмов кластерного анализа // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2015. – № 2(30). – С. 59-79.

12. Пономарев В.И., Дмитриева Е.В., Савельева Н.И. Классификация временных рядов гидрометеорологических характеристик в Азиатско-Тихоокеанском регионе методами кластерного анализа // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2010. – № 1(149). – С. 38-45.

13. Орешков В.И. Выбор числа кластеров в алгоритме k-средних с использованием энтропии кластерных решений // Вестник Рязанского

государственного радиотехнического университета. – 2021. – № 77. – С. 81-92.

14. Порываев Г.В., Уленгова Т.Г. Математический взгляд на кластеризацию: подходы и применения алгоритма K-средних // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки. – 2025. – № 6-3. – С. 137-139.

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭМИССИЮ МИКРОЧАСТИЦ ЛКП В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

А.Б. Лаптев, К.С. Мишуров, В.Р. Садков

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

Аннотация

Представлена комплексная методика прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий (ЛКП), разрушения и эмиссии микрочастиц полимерных ЛКП в различных климатических условиях. Разработана термодинамическая модель, учитывающая суточные и сезонные колебания метеопараметров, солнечную радиацию, влажность, осадки, ветер и угол наклона поверхности. Проведены натурные испытания пяти типов ЛКП (эпоксидная, акрил-полиуретановая, алкидная ПФ-115, алкидная 3 в 1, глифталевый грунт) в трёх географических точках: Москва (умеренный климат) – экспозиция на атмосферной площадке, Станция ЮНЦ «Кагальник» - на атмосферной площадке и водном стенде (река Дон, пресная вода) и Геленджикская бухта на атмосферной площадке и водном стенде (морская вода). Для каждого покрытия рассчитаны среднемесячные температуры поверхности и накопленная энергия разрушения, в том числе для углов наклона 0°, 45° и 90° за годовой цикл. Экспериментально измерены цветовые характеристики (RGB) и

степень повреждения поверхности после 6–12 месяцев экспозиции. Установлена корреляция между расчётной энергией разрушения и экспериментальным повреждением. Предложенная модель может быть использована для прогнозирования срока службы ЛКП в конкретных климатических условиях и выбора оптимальных материалов.

Ключевые слова: *полимерные покрытия, климатическое старение, термодинамическое моделирование, тепловой баланс, энергия активации, солнечная радиация, влажность, морская вода, долговечность.*

INFLUENCE OF CLIMATIC FACTORS ON THE EMISSION OF PAINTWORK MICROPARTICLES INTO THE ENVIRONMENT

A.B. Laptev, K.S. Mishurov, V.R. Sadkov

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

Abstract.

A comprehensive methodology for predicting the durability of paint coatings, destruction and emission of microparticles of polymer coatings in various climatic conditions is presented. A thermodynamic model has been developed that takes into account daily and seasonal fluctuations in meteorological parameters, solar radiation, humidity, precipitation, wind, and the angle of inclination of the surface. Field tests of five types of paint coatings (epoxy, acrylic-polyurethane, alkyd PF-115, alkyd 3 in 1, glyptal soil) were carried out in three geographical locations: Moscow (temperate climate) – exposure at an

atmospheric site, the UNC Kagalnik station - at an atmospheric site and a water stand (Don River, fresh water) and Gelendzhik Bay on an atmospheric site and a water stand (sea water). Monthly average surface temperatures and accumulated fracture energy are calculated for each coating, including for tilt angles of 0°, 45° and 90° per annual cycle. The color characteristics (RGB) and the degree of surface damage after 6-12 months of exposure were experimentally measured. A correlation has been established between the calculated energy of destruction and experimental damage. The proposed model can be used to predict the service life of paintwork in specific climatic conditions and to select optimal materials.

Keywords: *polymer coatings, climatic aging, thermodynamic modeling, thermal balance, activation energy, solar radiation, humidity, seawater, durability.*

Введение

Полимерные лакокрасочные покрытия широко применяются для защиты металлических и бетонных конструкций от коррозии, атмосферных воздействий и биоповреждений. В условиях реальной эксплуатации покрытия подвергаются комплексу климатических факторов: переменной температуре, солнечной радиации, осадкам, ветру, а в морской среде – дополнительному воздействию солёной воды и гидродинамических нагрузок [1–3]. Прогнозирование долговечности ЛКП является актуальной задачей, поскольку позволяет оптимизировать выбор материалов, снизить затраты на ремонт и обеспечить безопасность конструкций.

Существующие методики оценки стойкости покрытий, как правило, основаны на ускоренных лабораторных испытаниях (циклическое замораживание-оттаивание, солевой туман, УФ-облучение) [4, 5]. Однако эти методы не всегда адекватно воспроизводят реальные условия, особенно при одновременном действии нескольких факторов. В последние

годы активно развиваются термодинамические и кинетические модели, позволяющие количественно оценить накопление повреждений в полимерных материалах под действием климата [6–8]. В работах Каблова Е.Н. и сотрудников ВИАМ [9–11] показано, что старение полимеров может быть описано через изменение энтропии и энергии Гиббса, что открывает путь к созданию универсальных прогностических моделей.

Цель данной работы – разработка и верификация комплексной термодинамической модели климатического старения ЛКП, учитывающей реальные 3-часовые метеоданные, теплофизические свойства покрытий и их химическую природу. Модель апробирована на пяти типах покрытий в условиях Москвы, реки Дон и Чёрного моря. Проведено сопоставление расчётных данных с экспериментальными результатами натурных испытаний.

Термодинамический подход к старению полимеров

Согласно работам [12, 13], процесс старения полимера может быть описан через изменение энтропии системы:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_T + \Delta S_{\text{rad}} + \Delta S_{\text{hum}} + \Delta S_{\text{freeze}} + \Delta S_{\text{wind}} + \Delta S_{\text{mech}},$$

где каждый член соответствует вкладу от температуры, солнечной радиации, влажности, переходов через 0 °C, ветра и механических нагрузок соответственно. Для практических расчётов удобно использовать накопленную «энергию разрушения» $E_{\text{повр}} = T \cdot \Delta S_{\text{total}}$, которая сравнивается с энергией активации деструкции U_0. Критерий разрушения имеет вид: $E\text{повр} \geq U_0$.

Материалы и методы

Образцы покрытий

Исследованы пять типов ЛКП, применяемых для защиты металлических конструкций:

1. **Эпоксидная эмаль белая** (ЭП-140) – на основе эпоксидной смолы, отверждённой полиаминами.

2. **Акрил-полиуретановая эмаль белая** (АУ-20) – двухкомпонентная, на основе акрилового сополимера и полиизоцианата.

3. **Алкидная эмаль ПФ-115 голубая** – пентафталевая, модифицированная растительными маслами.

4. **Алкидная эмаль 3 в 1 по ржавчине коричневая** – алкидная с антикоррозионными добавками.

5. **Грунт глифталевый серый** – на основе глифталевой смолы.

Образцы представляли собой стальные пластины размером 100×50×2 мм с однослойным покрытием толщиной 100–180 мкм.

Условия экспозиции

Экспозиция проводилась в трёх географических точках:

1. **Москва** (атмосферные условия) – образцы размещены на открытой площадке под углом 45° к горизонту на юг. Период: сентябрь 2024 – август 2025.

2. **Кагальник** (река Дон, пресная вода) – образцы погружены в воду на глубину 0,5 м, углы наклона 0°, 45°, 90°. Период: ноябрь 2024 – декабрь 2025.

3. **Геленджикская бухта** (Чёрное море, солёность ~18 г/л) – образцы погружены на глубину 0,5 м, углы наклона 45°. Период: декабрь 2024 – январь 2026.

Метеоданные (температура воздуха, влажность, скорость ветра, облачность, осадки) получены с ближайших метеостанций с шагом 3 часа. Данные о температуре воды и скорости течения взяты из гидрологических сводок.

Измерение повреждений

После экспозиции образцы извлекались, очищались от биообрастаний и фотографировались. Степень повреждения ЛКП оценивалась визуально по площади отслаивания, пузырей и коррозии (в процентах от общей площади). Цветовые характеристики (RGB) измерялись с помощью спектрофотометра, что позволяло судить о степени деградации пигментов.

Расчётная методика

Для каждого 3-часового интервала рассчитывались:

- солнечная радиация Q по геометрическим формулам;
- температура поверхности Ts путём численного решения теплового баланса (метод Ньютона);
- скорость накопления повреждений по уравнению Аррениуса.

Интегрирование по времени давало суммарное повреждение за месяц и за периоды 3, 6, 12 месяцев. Для каждой точки экспозиции и каждого угла наклона были получены среднемесячные температуры поверхности и накопленная энергия разрушения $E_{\text{повр}}$.

Расчёты выполнены с использованием разработанного VBA-макроса для Excel, который автоматически обрабатывает 3-часовые данные для двух репрезентативных дней в месяц (10-е и 25-е числа). Макрос учитывает:

- фактическую облачность и осадки;
- скорость ветра и влажность;
- угол наклона поверхности (0°, 45°, 90°);
- время увлажнения после осадков (для горизонтали – 6 ч, для вертикали – 0 ч после дождя).

Энергии активации U_0 для каждого покрытия приняты на основе литературных данных [16–18]:

- Эпоксидная: 65 кДж/моль (гидролиз в воде);

- Акрил-полиуретановая: 70 кДж/моль;
- Алкидная ПФ-115: 50 кДж/моль;
- Алкидная 3 в 1: 50 кДж/моль;
- Глифталевый грунт: 55 кДж/моль.

Для морской воды введён коэффициент $K_{сол}$=1,8.

Результаты и обсуждение

Температура поверхности в атмосферных условиях (Москва)

Расчётные среднемесячные температуры поверхности для пяти покрытий при угле 45° в Москве представлены в таблице 1. Хорошо виден сезонный ход: максимумы в июле (36.7–61.7 °C для тёмно-коричневого), минимумы в феврале (0.5–6.6 °C). Разница между самым светлым и самым тёмным покрытием достигает 25 °C в летние месяцы.

Таблица 1. Среднемесячные температуры поверхности (°C) для Москвы, угол 45°

Месяц	Белая глянцевая	Белая матовая	Голубая	Серая	Тёмно-коричневая
Сен-24	23.1	27.2	30.4	33.6	38.7
Окт-24	14.3	16.9	19.1	21.3	24.7
...	...	...	...	...	...
Июл-25	36.7	42.7	48.0	53.3	61.7
Авг-25	34.0	39.4	44.1	48.8	56.0

Накопленная энергия разрушения за год (таблица 2) показывает, что даже для белой глянцевой эпоксидной эмали она составляет 215.6 кДж/моль, что превышает энергию активации алкидных покрытий (100–140 кДж/моль) и приближается к эпоксидной (170 кДж/моль). Это означает, что за год все покрытия в московском климате претерпевают значительную деградацию, причём тёмные покрытия – в 2–3 раза быстрее светлых.

Таблица 2. Накопленная энергия разрушения за 12 месяцев (Москва, 45°), кДж/моль

Покрытие	$E_{повр}$	U_0	Превышение
Эпоксидная белая глянцевая	215.6	~170	Да
Акрил-полиуретановая белая матовая	219.1	~80–120	Да
Алкидная ПФ-115 голубая	222.0	~100–140	Да
Глифталевый грунт	224.8	~110–130	Да
Алкидная 3 в 1 тёмно-коричневая	228.3	~100–140	Да

Водная среда: река Дон и Чёрное море

Расчёты для станции ЮНЦ Кагальник (пресная вода) и Геленджикской бухты (солёная вода) показали, что в водной среде доминирующим фактором является гидролиз, а не температура. Энергия активации гидролиза значительно ниже, чем термоокисления (50–70 против 150–170 кДж/моль), поэтому даже при низких зимних температурах разрушение происходит заметно быстрее, чем в атмосфере.

При горизонтальном расположении (0°) поверхность охлаждается сильнее из-за отсутствия прямого солнечного нагрева, а при вертикальном (90°) – нагревается меньше, чем при 45°, но температура всё равно выше, чем у горизонтальной, благодаря отражению от водной поверхности.

Накопленная энергия разрушения за 6 месяцев (таблица 3) в солёной воде в 1.8–2 раза выше, чем в пресной, что согласуется с литературными данными о каталитическом действии ионов хлора на гидролиз полиэфирных связей [19].

Таблица 3. Накопленная энергия разрушения за 6 месяцев (декабрь 2024 – май 2025), отн. ед.

Покрытие	Кагальник (пресная)	Геленджик (солёная)
Эпоксидная	1.0 (база)	1.85
Акрил-полиуретановая	1.8	3.3
Алкидная ПФ-115	4.2	7.6

Алкидная 3 в 1	4.5	8.1
Глифталевый грунт	3.4	6.1

Эти данные качественно согласуются с экспериментальными повреждениями, измеренными для образцов из Геленджика (таблица 4). Например, эпоксидное покрытие показало повреждение 80 % на поздних съёмах (Г14+Г15), что соответствует высокому расчётному значению энергии. Однако алкидная ПФ-115, вопреки прогнозу, показала меньшее повреждение (71.3 %), чем эпоксидная (80 %). Это расхождение может быть объяснено различиями в реальном составе коммерческих материалов (наличие пластификаторов, пигментов, степень отверждения) и влиянием биообрастания, которое не учитывалось в модели.

Таблица 4. Экспериментальное повреждение ЛКП в Геленджикской бухте (Г14+Г15 съёмы)

Покрытие	**Среднее повреждение, %**
Эпоксидная белая	80.0
Акрил-полиуретановая белая	72.5
Алкидная ПФ-115 голубая	71.3

Тем не менее, общий тренд – все покрытия сильно деградируют в морской воде, а алкидные и глифталевые – быстрее эпоксидных и полиуретановых – подтверждается.

Влияние угла наклона

Сравнение результатов для 0°, 45° и 90° в Кагальнике показало, что минимальное повреждение наблюдается при горизонтальном

расположении (0°) из-за меньшего нагрева солнечной радиацией (но большего времени увлажнения), а максимальное – при 45° (оптимальный нагрев). Вертикальное расположение (90°) даёт промежуточные значения. Это объясняется тем, что при 45° поверхность получает максимальную солнечную энергию за счёт ориентации на юг, что ускоряет гидролиз и термоокисление.

Сопоставление цвета и повреждения

Измеренные цветовые характеристики RGB позволили установить корреляцию между степенью деградации и изменением цвета. Для всех покрытий наблюдалось потемнение (снижение яркости) и смещение в красную область (увеличение R при снижении G и B), что связано с образованием продуктов деструкции (хиноидных структур, карбонильных групп) [20]. На рисунке 2 (описательно) показана зависимость повреждения от индекса RGB для эпоксидного покрытия – повреждение возрастает с уменьшением яркости.

Обсуждение результатов

Разработанная термодинамическая модель позволяет количественно оценить накопление повреждений в ЛКП под действием климатических факторов с шагом 3 часа. Она учитывает реальные изменения метеопараметров, что даёт более точные результаты по сравнению с упрощёнными среднемесячными расчётами. Основные достоинства модели:

- учёт суточного хода температуры и радиации;
- возможность задания разных углов наклона и ориентации;
- раздельное влияние пресной и солёной воды;
- возможность калибровки по экспериментальным данным (энергия активации, коэффициенты).

Ограничения модели связаны с необходимостью знания точных энергий активации для конкретных марок покрытий и коэффициентов, описывающих влияние биообрастания и механического износа. В дальнейшем планируется расширить модель для учёта УФ-спектра, циклических напряжений и синергетических эффектов.

Сравнение с экспериментальными данными показало, что модель правильно предсказывает относительную стойкость покрытий (эпоксидная > полиуретановая > алкидная) и влияние солёности. Количественные расхождения (например, для ПФ-115) могут быть устранены путём подгонки U_0 на основе собственных испытаний.

Практическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования остаточного ресурса ЛКП в конкретных условиях эксплуатации, что позволяет оптимизировать периодичность ремонтов и выбирать наиболее экономически эффективные материалы.

Выводы

1. Разработана и верифицирована термодинамическая модель климатического старения и эмиссии в окружающую среду полимерных ЛКП, учитывающая 3-часовые метеоданные, теплофизические свойства покрытий и их химическую природу. Модель позволяет рассчитывать среднемесячные температуры поверхности и накопленную энергию разрушения для различных углов наклона и географических условий.
2. Расчёты для Москвы показали, что за год все исследованные покрытия накапливают энергию разрушения, превышающую их энергию активации, что предсказывает значительную деградацию даже для светлых эпоксидных покрытий. Основной вклад вносит тёплый сезон (май–сентябрь), когда температура поверхности максимальна.

3. В водной среде (река Дон и Чёрное море) доминирующим механизмом является гидролиз, энергия активации которого на 50–100 кДж/моль ниже, чем термоокисления. Это приводит к быстрому разрушению покрытий (30–90 % за 6 месяцев). Солёная вода ускоряет деградацию в 1,8–2 раза по сравнению с пресной.
4. Экспериментальные данные по повреждению ЛКП в Геленджикской бухте качественно согласуются с расчётными: эпоксидное покрытие показало наибольшую стойкость (среднее повреждение 80 %), алкидные – наименьшую (71–80 %). Расхождения объясняются различиями в реальном составе материалов и влиянием биообрастания.
5. Угол наклона поверхности влияет на накопление повреждений: оптимальным для минимального старения в водной среде является горизонтальное расположение (0°), а для атмосферных условий – вертикальное (90°). При 45° поверхность получает максимальную солнечную радиацию, что ускоряет деградацию.
6. Измерение цветовых характеристик (RGB) может служить экспресс-методом оценки степени деградации покрытий, так как коррелирует с накопленной энергией разрушения.
7. Предложенная модель может быть использована для инженерного прогнозирования срока службы ЛКП в различных климатических зонах, что позволяет снизить затраты на ремонт и повысить надёжность конструкций.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ за помощь в проведении испытаний и предоставление метеоданных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-528).

Литература

1. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08.
2. Старцев В.О., Старцев О.В., Зеленева Т.О., Варданян А.М. Влияние осадков на изменение массы образцов полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 1 (74). С. 136–154.
3. Weitsman Y.J. Moisture in composites: sorption and damage // Fatigue Composite Materials. Vol.4. 1990. P. 385–429.
4. ГОСТ 9.707-2017. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и композиционные. Методы натурных климатических испытаний.
5. ASTM D4329-21. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus Exposure of Plastics.
6. Бабич В.Ф., Брык М.Т., Веселовский Р.А., Липатов Ю.С. и др. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т.1,2. Киев: Наук. Думка, 1986.
7. Бертенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
8. Лебедев Е.В., Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. и др. Наполненные полимеры. Киев: Наук. Думка, 1986.

9. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76–87.
10. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Стандартизация климатической квалификации изделий // Стандарты и качество. 2016. № 11. С. 82–85.
11. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1,2. // Труды ВИАМ. 2021. №1,2.
12. Crank J. The mathematics of diffusion (second edition). Oxford: Clarendon press, 1975. 414 p.
13. Лыков А.В. Тепломассообмен: справочник. М.: Энергия, 1978. 480 с.
14. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.
15. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности // Вестник АН СССР. 1957. №11. С. 78–87.
16. Apicella A., Nicolais L. Sorption modes of water in glassy epoxies // Journal of Applied Polymer Science. 1985. Vol.30. P.1009–1016.
17. Carter H.G., Kibler K.G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins // J. Composite Materials. 1978. Vol.12. P.118–131.
18. Bonniau P., Bunsell A.R. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites // J. Composite Materials. 1981. Vol.15. P.272–293.
19. Startsev O.V., Kychkin A.K., Lebedev M.P., Polyakov V.V. Effects of moisture on aging of polymer composite materials in a cold climate // Procedia Structure Integration. 2020. Vol.30. P.162–166.

20. Пивоваров А.П., Ломакин С.М. Методы оценки деградации полимерных покрытий по цветовым характеристикам // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. №5. С. 28–33.

УДК 574.589: [57.045+57.047]

КОЛОНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПЛАСТИН С ЛКП В УСЛОВИЯХ АЗОВО-ДОНСКОГО ВЗМОРЬЯ

М.Г. Григорьевич, Н.И Булышева., Г.Ю. Глущенко, К.В. Кренева, А.В. Клещенков, 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

Аннотация. *Проведены натурные испытания образцов, изготовленных из стали 08 кп с различными типами лакокрасочных покрытий (ЛКП) в зоне смешения речных и морских вод в условиях Азово-Донского взморья. Из-за колебаний уровня минерализации и ионного состава на акватории проведения эксперимента, на материалах формировалось специфическое сообщество обрастания, в которое входили как пресноводные, так и морские виды гидробионтов. Поверхности всех экспериментальных пластин заселялись микроводорослями и микрозооперифитоном сразу с первых месяцев наблюдения. С увеличением срока экспозиции наблюдалось увеличение количественных характеристик микрофито- и микрозооперифтиона.*

ЛКП на протяжении как минимум шести месяцев выполняло защитную функцию от развития макрообрастания. Затем, к двенадцатому месяцу на всех образцах развивалось сообщество с доминированием мшанок, являющихся одними из наиболее опасных организмов-обрастателей для погруженных в воду металлов.

Формируемое мшанками сплошное покрытие может препятствовать уносу частиц ЛКП в водную среду, при этом потенциально влияя на локальные процессы коррозии металла.

Ключевые слова: *Азово-Донской бассейн, эстуарные зоны, факторы среды, натурные испытания, сообщества обрастания, лакокрасочное покрытие*

COLONIZATION OF EXPERIMENTAL PLATES WITH PAINT AND VARNISH COATING IN THE CONDITIONS OF THE AZOV-DON LITTORAL

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

Abstract.

Field tests were conducted on specimens made of 08kp steel, coated with various types of paint and varnish systems (protective coatings), in the mixing zone of river and sea waters along the Azov-Don coast. Due to fluctuations in mineralization levels and ionic composition within the experimental area, a unique biofouling community developed on the materials, comprising both freshwater and marine aquatic organisms. From the very first months of observation, the surfaces of all experimental plates were colonized by microalgae and microzooperiphyton. As the exposure period increased, the

quantitative abundance of these microphytic- and microzooperiphytic organisms also rose.

For at least six months, the protective coatings effectively prevented the development of macrofouling. By the twelfth month, however, a community dominated by bryozoans – some of the most aggressive fouling organisms for submerged metals – had developed on all specimens. The continuous layer formed by these bryozoans may hinder the detachment of coating particles into the surrounding water, while simultaneously influencing localized metal corrosion processes.

Keywords: *Azov-Don basin, estuarine zones, environmental factors, field tests, fouling communities, paint and varnish coating*

Введение

В декабре 2025 г. распоряжением Правительства Российской Федерации принята Стратегия устойчивого развития Приазовья на период до 2040 года и план мероприятий по её реализации (Распоряжение от 29 декабря 2025 года № 4140-р). Обсуждение и разработка Стратегии проводилась, начиная с 2022 г. Документ формирует единый подход к развитию Приазовья как сложной прибрежной территории семи субъектов РФ. Одно из направлений Стратегии – технологическое обеспечение масштабного инфраструктурного строительства в прибрежной зоне.

Изучение процессов формирования биологического обрастания в условиях Азово-Донского бассейна является критически важным элементом для успешной реализации данного документа, т.к. напрямую связана с ключевыми его мероприятиями:

- модернизацией рыбохозяйственного комплекса;
- обновлением транспортной инфраструктуры и флота;
- развитием береговой линии и экологическим мониторингом.

Поскольку колонизация поверхностей гидробионтами сокращает срок их полезного использования, задача поиска более эффективных антифоулинговых технологий остается весьма актуальной.

Цель исследования – выявление особенностей формирования сообществ обрастания на экспериментальных пластинах, изготовленных из стали с нанесением лакокрасочного покрытия, в зоне смешения речных и морских вод в Азово-Донском бассейне.

Материалы и методы

25 сентября 2024 г. в акватории экспедиционной базы «Кагальник» ЮНЦ РАН (Азовский район, протока Свиное гирло) начат эксперимент, по выявлению особенностей формирования сообществ обрастания на экспериментальных пластинах с ЛКП в зоне смешения речных и морских вод и влияния комплекса факторов на материалы (рисунок 1).

Длительность эксперимента – 12 месяцев. Место проведения эксперимента оборудовано гидрометеопостом ЮНЦ РАН, передающим параметры воздушной и водной среды на сервер каждые 10 минут.



Рисунок 1 – Карта-схема локализации эксперимента

Подготовка образцов, выбор грунта и дальнейшее нанесения лакокрасочного покрытия проводилась специалистами лаборатории «Климатические, микробиологические исследования и пожароопасность материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Для проведения эксперимента были использованы пластины из углеродистой стали 08 кп, размером 50х100х0,7 мм, которые покрывались различными типами ЛКП. 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).

Далее подготовленные образцы размещались на глубине 2 м 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 его начала.

В период проведения эксперимента на исследуемой акватории проводились постоянные гидролого-гидрохимические исследования, которые осуществлялись в соответствии с общепринятыми методическими рекомендациями [1].

После изъятия образцов и проведения исследований перифитона экспериментальные пластины были переданы в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ для оценки степени уноса ЛКП и определения эффективности противообрастающих свойств, стойкости к воздействию водной среды. Все гидробиологические работы проведены согласно общепринятым гидробиологическим методикам [2, 3].

В настоящей работе представлены результаты, полученные только специалистами ЮНЦ РАН.

Результаты и обсуждения

В ходе подготовки к эксперименту установлено, что на материалы, погруженные в воду в зоне проведения эксперимента, влияют следующие основные антропогенные факторы:

- химический состав воды с учетом сезонной динамики и сгонно-нагонных явлений (здесь отмечено непрерывное взаимодействие 3 типов вод: пресных речных, солоноватых морских и подземных грунтовых);

- размах вертикальных колебаний уровня воды в Балтийской системе высот с учетом календарных дней при сгонах и нагонах;

- изменение скорости седиментации взвешенного вещества;

- температурный режим, ледовая обстановка;

- взаимодействие водной поверхности с атмосферными потоками;

- степень насыщения вод кислородом;

- наличие растворенных и взвешенных веществ.

Кроме того, на данной акватории на материалы, погруженные в воду, оказывает трансформирующее воздействие и биологический фактор (обрастание, биокоррозия).

Анализ гидролого-гидрохимических условий в период эксперимента показал выраженную сезонную изменчивость. Кроме того, выявлено значительное влияние сгонно-нагонных явлений на гидролого-гидрохимические параметры. Колебания уровня воды достигали 3,4 м. Максимум уровня наблюдался во время нагона 4 ноября 2024 года, минимум – во время сгона 8 февраля 2025 года в зимнюю межень. График колебаний уровня за первый период экспозиции приведен на рисунке 2.

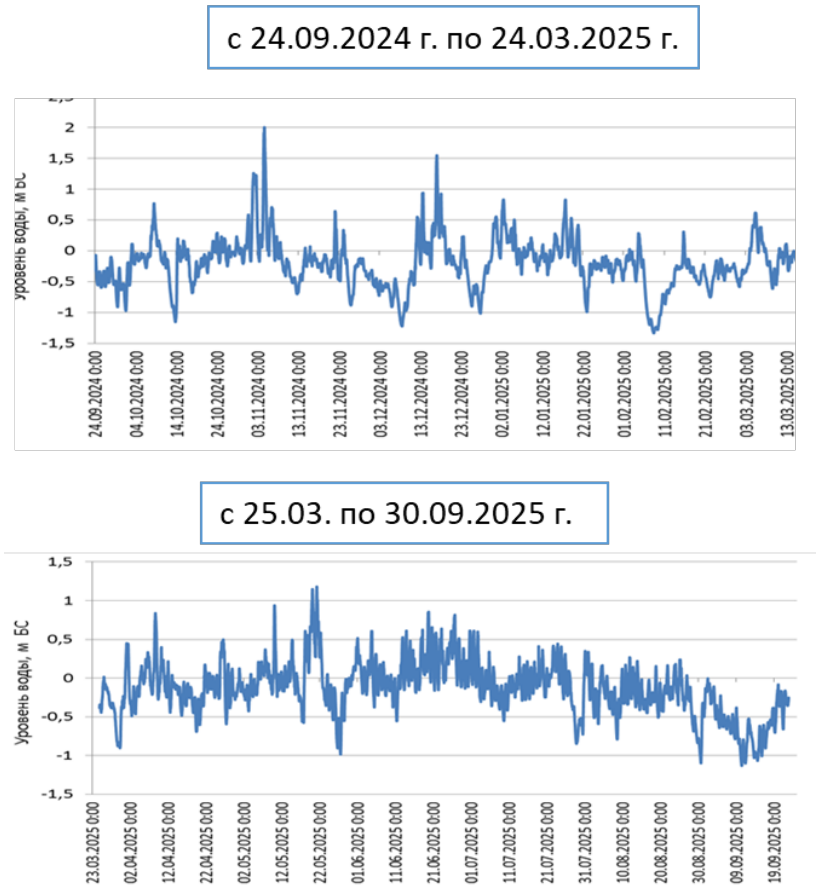


Рисунок 2 – Ход уровня воды на БНЭБ «Кагальник» ЮНЦ РАН в период эксперимента

Температурный режим водной толщи демонстрировал типичную сезонную динамику. Вместе с тем, стоит отметить, что зима 2024–2025 гг.

в целом относилась к теплым зимам с умеренным периодом ледостава. На разрушение устойчивого ледового покрова влияли значительные колебания уровня в зимний период.

В ходе экспозиции зафиксированы значительные колебания показателей общей жёсткости (от 3,7 до 45 мг-экв/л) и минерализации (от 1,4 до 5,3 г/л), отражающие переход от пресноводного к солоноватоводному режиму.

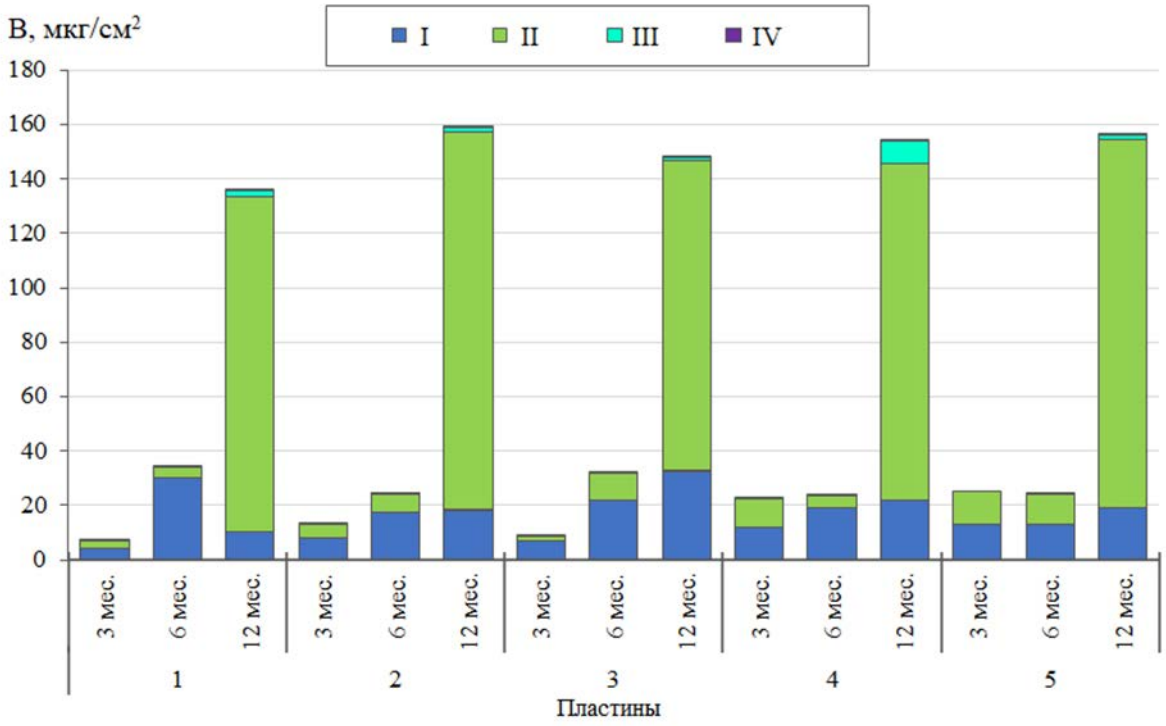
Изменение солености воды в Свином гирле за все время экспозиции с сентября по 2024 года по сентябрь 2025 года подчинялось основным закономерностям, характерным для этого района дельты Дона [4]. Соленость в диапазоне 0,5–0,8 ‰ была характерна для нормального стояния уровня и небольших нагонов до 0,8 м, во время сгонов, напротив, отмечался рост солености, иногда доходивший до значений 5,2 ‰.

Вода на обследуемой акватории по классификации О.А. Алекина [5] в период экспозиции преимущественно относилась к сульфатному классу натриевой группы второго типа, в том числе во время сильных сгонов, сопровождавшихся увеличением минерализации вод. Исключением были случаи поступления смешанных вод Таганрогского залива во время нагонов, когда вода данного участка относилась к хлоридному классу магниевой группы третьего типа, а на пике нагона закономерно фиксировалась вода хлоридного класса натриевой группы третьего типа (т.е. собственно морская вода). Такая ситуация, например, отмечалась во время нагона 4–5 ноября 2024 года.

Все это оказывало влияние на формирование сообществ обрастания на экспериментальных пластинах. На материалах, погруженных в воду в прибрежной зоне в эстуариях Азовского моря, из-за колебаний уровня минерализации и ионного состава формируется специфическое сообщество обрастания, в которое входят как пресноводные, так и морские виды. Ряд из них относится к наиболее опасным группам организмов-

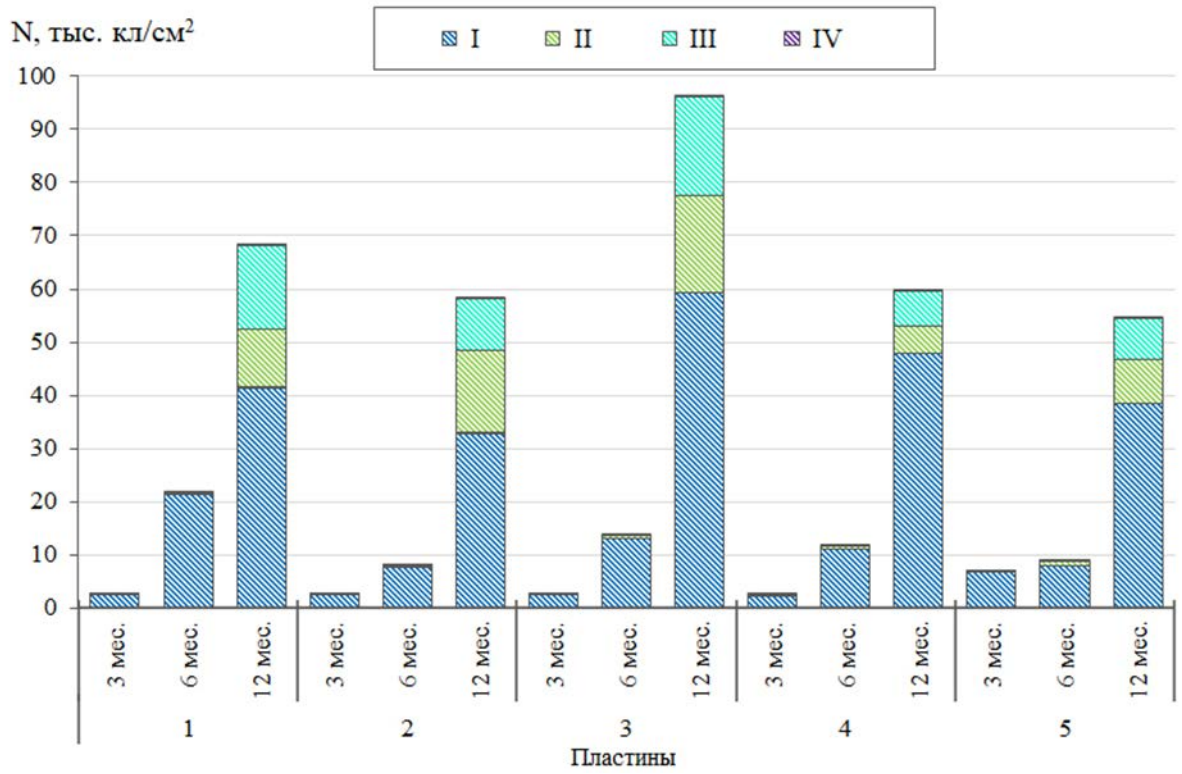
обрастателей (например, дрейссена). Предварительные результаты исследований были представлены в работе [6].

В ходе проведения исследований выявлено, что поверхности всех экспериментальных образцов заселялись микроводорослями сразу с первых месяцев наблюдения. Следует отметить, что трех- и шестимесячное исследование образцов пришлось на холодный период года (конец декабря и марта), но при этом происходило активное развитие сообщества фитоперифитона (рис. 3, 4).



Отделы водорослей (I–IV): I – Bacillariophyta, II – Chlorophyta, III – Cyanobacteria, IV – прочие

Рисунок 3 – Значения средней суммарной биомассы фитоперифитона (B, мкг/см2) на пластинах 1–5, экспонированных в водной среде в течение 3, 6 и 12 месяцев



Обозначения (I–IV) такие же, как на рисунке 3

Рисунок 4 – Значения средней суммарной численности фитоперифитона (N, тыс. кл/см2) на пластинах 1–5, экспонированных в водной среде в течение 3, 6 и 12 месяцев

На протяжении всего периода исследования структуру и наибольшее видовое богатство водорослевых обрастаний определяли диатомовые, зеленые водоросли и цианобактерии. Как и следовало ожидать максимальное развитие фитоперифитона было отмечено по истечении 12 месяцев экспонирования.

В целом доминирующей группой во все сроки учета выступали диатомовые водоросли, что полностью увязывается с результатами, полученными в ранних исследованиях.

Для микрозооперифитона отмечена тенденция некоторой стабилизации состава с увеличением срока экспозиции за счет освоения площади поверхности крупными, колониальными видами инфузорий-перитрих (п/кл. Peritricha). Наименьшее количество колоний наблюдали на

пластинах, покрытых грунтом ГФ-21 и эмалью эпоксидной белой, а также грунтом ГФ-21 с эмалью алкидной 3 в 1 по ржавчине коричневой.

Анализируя полученный массив данных по сукцессии цилиатоперифитона на пластинках обрастаний с различными типами ЛКП, необходимо отметить, что на уровень развития сообщества, в первую очередь, влияют погодно-сезонные факторы (рис. 5).

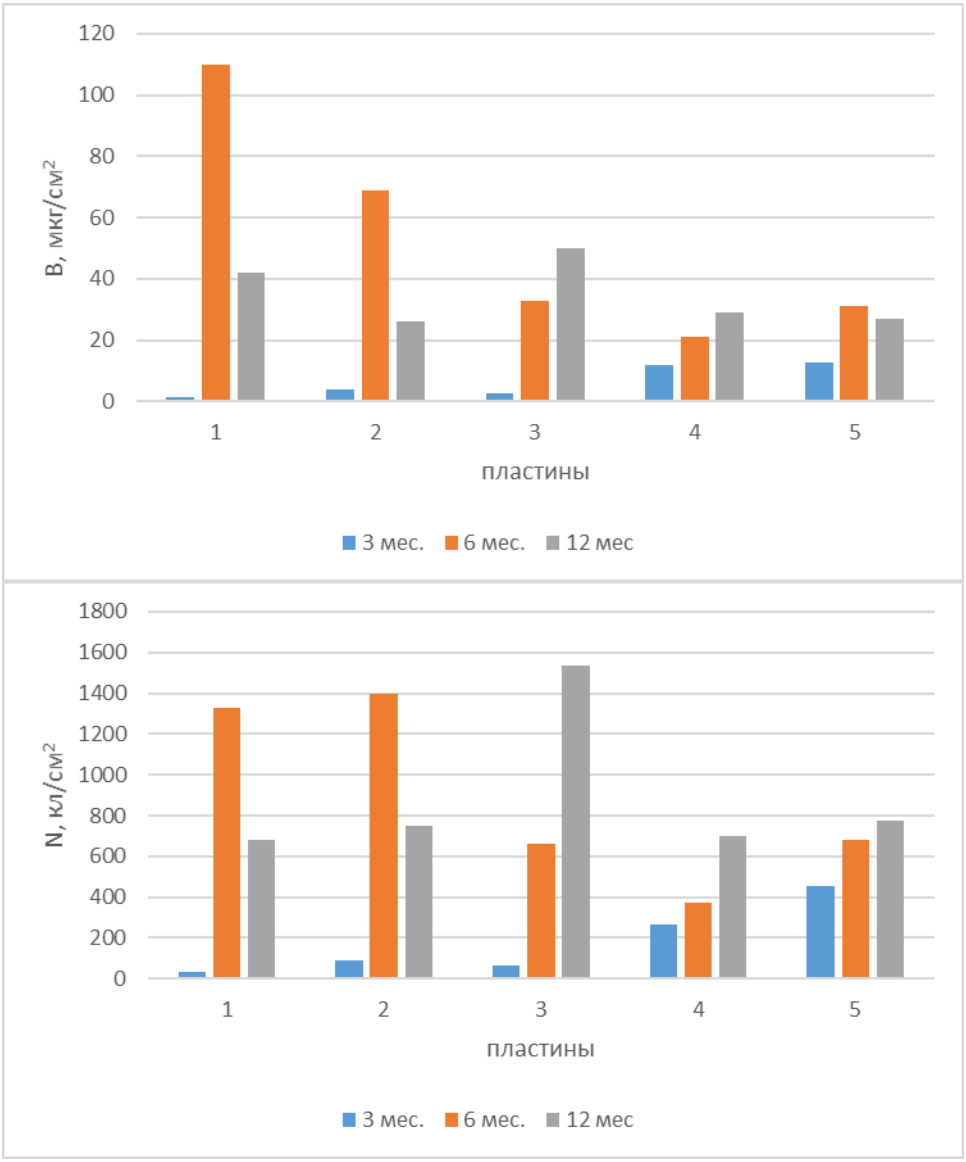


Рисунок 5 – Динамика численности (N) и биомассы (B) сообщества перифитонных инфузорий на пластинах 1–5, экспонированных в водной среде в течение 3, 6 и 12 месяцев

Однако, можно сказать, что на первом этапе сукцессии, наибольшая скорость освоения субстрата представителями сообщества

цилиатоперефитона наблюдалась на образцах №№4 и 5 (рис. 5). В ходе дальнейшей сукцессии, на этих пластинках количественное развитие сообщества инфузорий оставалось на том же стабильно-низком уровне. А развитие количественных характеристик сообщества цилиатоперифитона на пластинках №№1–3 значительно выросло.

Организмы, формирующие сообщества макрозооперифитона в течение 3-х и 6-ти месяцев экспозиции встречаются единично (рис. 6). При этом в ходе настоящего исследования на образцах обнаружены в большом количестве организмы, относящиеся к мейобентосу, представленные преимущественно нематодами (все типы образцов, все сроки учета).

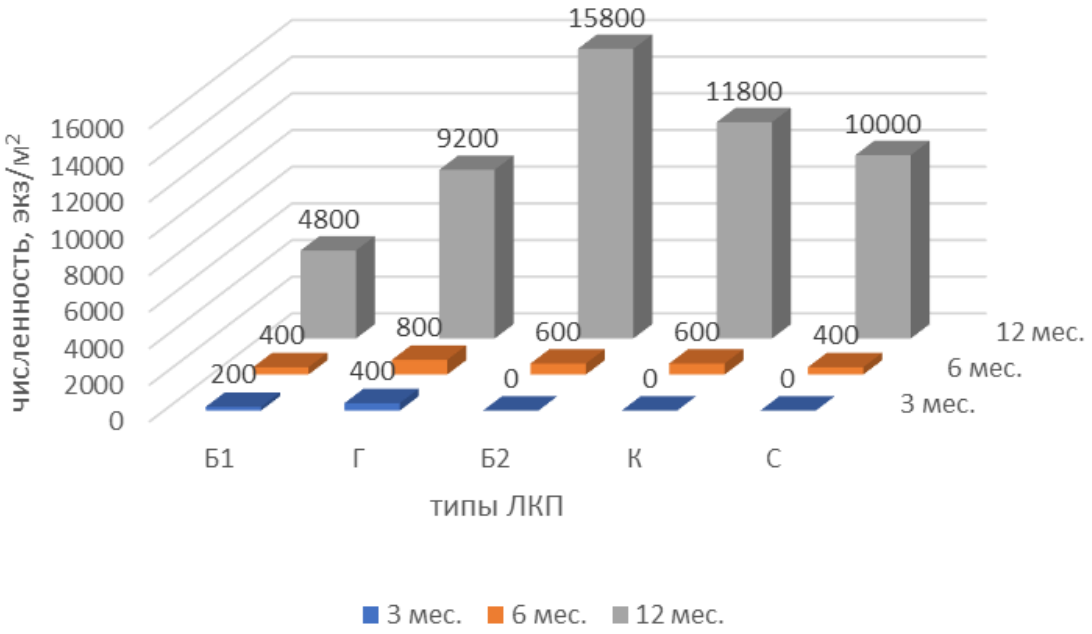


Рисунок 6 – Динамика показателей численности организмов-макрообрастателей

По истечению 12 месяцев на всех образцах фонообразующими видами выступают мшанками *Fredericella sultana* (Blumenbach, 1779), на всех образцах также встречаются единичные экземпляры моллюска *Dreissena polymorpha*, амфипод *Corophium volutator* (Pallas, 1766) и *Pontogammarus (Obesogammarus) crassus* (G.O. Sars, 1894) и личинки Chironomidae. Кроме того, на пластине, покрытой грунтом ГФ-21 и

грунтом глифталевым серым отмечены особи пресноводного гидроидного полипа *Cordylophora caspia* (Pallas, 1771). Наиболее редкое покрытие, сформированное макрообрастателями отмечается на пластине, покрытой грунтом ГФ-21 и эмалью эпоксидной белой. Следует отметить, что в период съема после 12-ти месяцев экспозиции наблюдался сильный сгон, поэтому 2 повторности пластин из 3-х оказались осушены. Просмотр сухих пластин показал также доминирование *F. sultana*, наличие погибших моллюсков *Dreissena polymorpha* и высохших амфипод *C. volutator* и *P. crassus*.

Мшанки, в массе отмеченные на образцах, экспонировавшихся в воде в течение 12 месяцев, являются одними из наиболее опасных организмов-обрастателей для металлов, погруженных в воду, так как, плотно прикрепляясь к поверхности известковыми домиками, могут повреждать ее [7]. Однако, сформированное ими сплошное покрытие, может препятствовать уносу дебриса в водную среду, чем снижает негативное воздействие частиц ЛКП на прибрежные экосистемы.

Выводы

Изучение процессов биологического обрастания и биокоррозии (колонизации микро- и макроорганизмами экспериментальных пластин с ЛКП) в условиях Азово-Донского взморья является критически важным элементом для успешной реализации Стратегии устойчивого развития Приазовья до 2040 года. Уникальное сочетание гидроклиматических факторов, способствует формированию многокомпонентного сообщества обрастания, что приводит к увеличению скорости формирования оброста и деструкции материалов, используемых при строительстве гидротехнических сооружений и прибрежной инфраструктуры, а также судов.

Отмечено, что поверхности всех экспериментальных образцов заселялись микроводорослями и микрозооперифитоном сразу с первых месяцев наблюдения.

Испытуемые ЛКП на протяжении как минимум шести месяцев выполняли защитную функцию от развития макрообрастания. Организмы, формирующие сообщества макрозооперифитона, на пластинах, экспонировавшихся в течение трех и шести месяцев, были отмечены в единичных экземплярах. Развивающееся к двенадцатому месяцу на всех образцах сообщество с доминированием мшанок, являющихся одними из наиболее опасных организмов-обрастателей для погруженных в воду металлов, сформировав сплошное покрытие, может препятствовать уносу дебриса в водную среду, чем снижает негативное воздействие на компоненты прибрежных экосистем, но при этом может потенциально влиять на локальные процессы коррозии металла.

В целом, бассейн Азовского моря может выступить идеальным природным полигоном для испытания материалов в натурных условиях.

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

Литература

1. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. – 296 с.

2. Руководство по методам биологического анализа морских вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеоиздат, 1980. – 186 с.

3. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983. – 239 с.

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

5. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат. – 1970. – 442 с.

6. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Глущенко Г.Ю., Кренёва К.В., Шматко В.Ю. Некоторые особенности формирования сообщества обрастания на экспериментальных пластинах с ЛКП в зоне смешения морских и речных вод // Климат-2025: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы: Сборник докладов X Всероссийской научно-технической конференции (Москва, 24 октября 2025 г.). – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт», 2025. – С. 96-109.

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

УДК 667.656

РАЗРАБОТКА ИЗНОСОСТОЙКОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА УЛЬТРАСТРУЙНОЙ ДИСКРЕТНОЙ ДИАГНОСТИКИ

П.А. Журавлев[1], А.А. Михайлов[3], Ю.Г. Кирпаль[2], А.А. Силаева[2], М.А. Солдатов[2]

[1]*АО ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина*

Обнинск, Россия

[2]*РХТУ им. Д.И. Менделеева*

Москва, Россия

[3]*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

Москва, Россия

zhuravlevpaul@mail.ru

Аннотация

Для сохранения комплекса уникальных свойств кварцевой керамики существует потребность в защите поверхности от влаги окружающей среды на протяжении всего срока эксплуатации. Для этого применяются различные влагозащитные полимерные покрытия. В настоящее время среди покрытий не применяются системы, обеспечивающие защиту от влаги в условиях эксплуатации изделий из кварцевой керамики. В работе представлены этапы создания кремнийорганического лакокрасочного покрытия, модифицированного синтетическим низкомолекулярным каучуком и результаты испытаний экспериментальных образцов в

различных условиях эксплуатации. Установлено, что образцы покрытий обеспечивают высокий уровень защитных свойств, прямо и косвенно влияющих на уровень защиты от влаги, учитывая специфику эксплуатации изделий из кварцевой керамики. Проведено сравнение с серийно использующимися ЛКП.

Ключевые слова: *Лакокрасочное покрытие, кремнийорганическое покрытие, силиконовые низкомолекулярные термостойкие каучуки, кварцевая керамика, диэлектрические характеристики.*

DEVELOPMENT OF A WEAR-RESISTANT COATING FOR PROTECTING LARGE-SIZED POROUS CERAMIC COMPONENTS USING THE METHOD OF DISCRETE ULTRA-JET DIAGNOSTICS

P.A. Zhuravlev[1], A.A. Mikhailov[3], Y.G. Kirpal[2], A.A. Silaeva[2], M.A. Soldatov[2]

[1] *JSC «ORPE «Technologiya» named after A.G. Romashin»*

Obninsk, Russia

[2] *Mendeleev University*

Moscow, Russia

[3] *BMSTU*

Moscow, Russia

zhuravlevpaul@mail.ru

Abstract.

To preserve the complex of unique properties of quartz ceramics, there is a need to protect the surface from environmental moisture throughout the entire service life. For this purpose, various moisture-proof polymer coatings are used. Currently, there are no systems that provide protection against moisture in the

conditions of operation of quartz ceramics products are used among the coatings. The paper presents the stages of creating an organosilicon paint coating modified with synthetic low molecular weight rubber and the results of testing experimental samples in various operating conditions. It has been established that coating samples provide a high level of protective properties, directly and indirectly affecting the level of moisture protection, taking into account the specifics of the operation of quartz ceramic products. A comparison with serially PWC used was made.

Key words: *Coating paint, organosilicon coating, low-molecular-weight heat-resistant silicone rubbers, quartz ceramics, dielectric characteristics.*

Введение

Кварцевая керамика широко применяется в качестве конструкционного материала для теплонагруженных изделий благодаря уникальному комплексу свойств – высокой прочности, термостойкости и диэлектрическими характеристиками. Одним из главных недостатков, ограничивающих применение кварцевой керамики является высокая открытая пористость из-за чего материал быстро впитывает и удерживает влагу, что сильно сказывается на диэлектрических свойствах [1]. Поэтому существует потребность в гидрофобизации и герметизации поверхности. Для достижения этой цели используют различные пропитывающие составы и лакокрасочные покрытия.

На пропитанной поверхности формируется тонкая пленка, не содержащая наполнителей и пигментов, что делает ее уязвимой для воздействия ультрафиолетового излучения и возникновения царапин. В результате чего на поверхности полимерной пленки образуются дефекты поверхности куда проникает влага [2].

Лакокрасочные покрытия содержат в своем составе пигменты и наполнители, которые, смачиваясь пленкообразующим в процессе диспергирования, после отверждения образуют аналог композиционного материала в тонкой пленке. Пленка лакокрасочного материала более устойчива к внешним механическим воздействиям за счет перераспределения нагрузки между частями гетерогенной структуры и синергетическим взаимодействием связующего и наполнителей.

Большинство применяющихся пигментов оказывает влияние на прохождение радиосигнала прямо пропорционально толщине слоя. Из-за чего толщина покрытий ограничена и устойчивость к истиранию уменьшена. Таким образом, существует потребность в создании покрытий с устойчивых как климатическим факторам окружающей среды, так и учитывающие уникальные свойства изделий [3].

Экспериментальная часть

В работе проводилось исследование влияния наполнения лакокрасочного материала на эксплуатационные свойства. Составляли рецептуру лакокрасочного материала на основе кремнийорганического лака в состав которого входит полиметилфенилсилоксан и глифталевая смола, модифицированная СКТН-А. Для улучшения свойств пленкообразующего вводили силиконовый низкомолекулярный каучук в качестве модификатора. После определения свойств модифицированных лаков были приготовлены экспериментальные модели пигментированных ЛКМ с использованием диоксида титана рутильной формы, нитевидного оксида цинка, микроволластонита и микроталька. В каждой модели содержится один из наполнителей для того, чтобы оценить вклад каждого по отдельности. Конечная цель – при помощи экспериментальных и алгоритмов машинного обучения Random Forest и Support Vector

Regression составить рецептуру лакокрасочного покрытия с эффективным соотношением наполнителей.

Для диагностики ЛКП на стойкость при воздействии абразивно-жидкостного потока применяли метод ультраструйной дискретной дигностики (УДД) разработанный на кафедре «Технологии ракетно-космического машиностроения» (МГТУ им. Н.Э. Баумана) [4]. В качестве образцов для проведения испытаний использовали металлические диски диаметром 125 мм и центральным крепежным отверстием диаметром 22,2 мм. Для вращения образца использовалась углошлифовальная машина (УШМ).

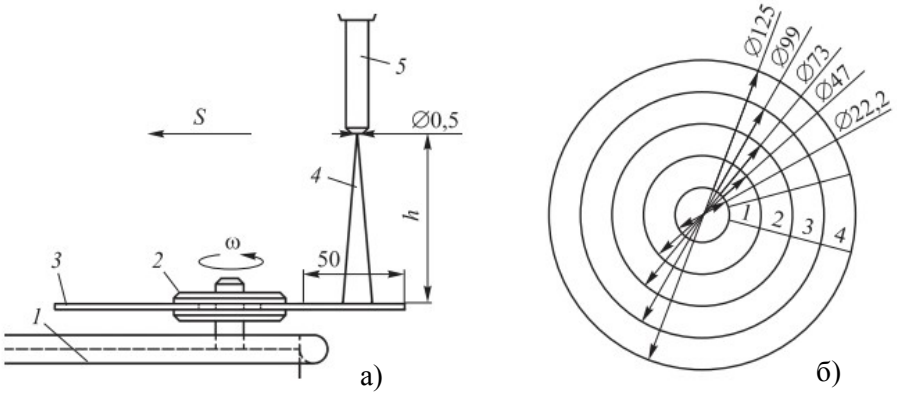


Рис.1 Схема установки УДД (а)
и расположения зон на образце [4] (б):
1 — герметичный контейнер с УШМ; 2 — крепежный элемент диска; 3 — диск с тестируемым покрытием
(угловая частота w = 1050 рад/с); 4 — струя жидкости или суспензия различного состава (давление 300 МПа,
абразив отсутствует); 5 — режущая головка (диаметр сопла 0,5 мм); h — расстояние от среза

На диски были нанесены ЛКП на основе полифенилсилоксана с различным содержанием наполнителей (рис.3). Диски с ЛКП закреплялись на УШМ Sturm AG9012TE и вращались со скоростью 10000 об/мин и скорости подачи гидроструйной головки 2250 мм/мин. При таких

параметрах достигалось воздействие на всю площадь диска. С уменьшением диаметра области диска воздействие было более интенсивным за счет сокращения радиуса. Анализируя каждую из зон можно сделать выводы об допустимых условиях эксплуатации испытуемого ЛКП. (рис.1б). Зона 1 заблокирована для крепления к УШМ и не учитывалась при обработке данных.

Результаты эксперимента обрабатывались по следующему алгоритму:

1-Загрузка изображения диска в ПО после испытаний и нанесение на него разметки Рис.1б, 2- Экспорт чертежа в программу Paint, 3- Выделение не занятой ЛКП области и фиксация количества пикселей, 4- Выделение сектора и его удаление, заливка белым цветом и закрашивание невыделенных точек, 5- Выделение сектора и фиксация количества пикселей, 6- Расчет относительного изменения площади поверхности ЛКП.

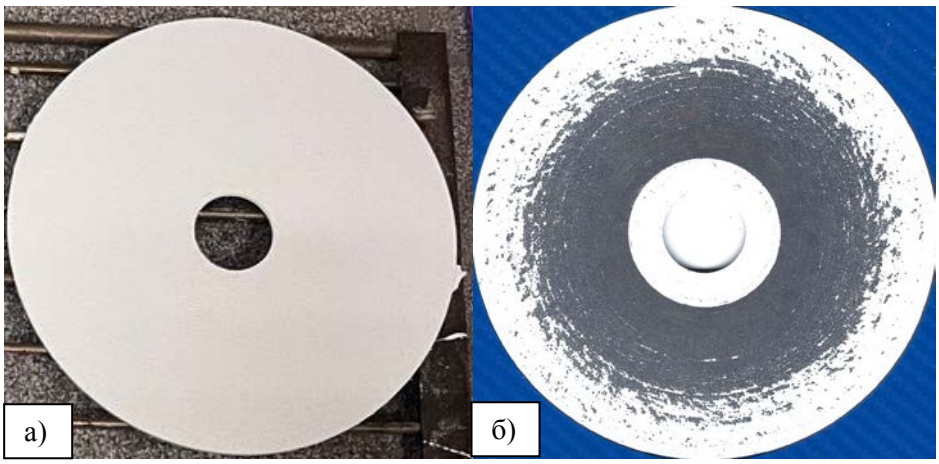


Рис.2. Образцы дисков с ЛКП а) до эксперимента б) после проведения эксперимента

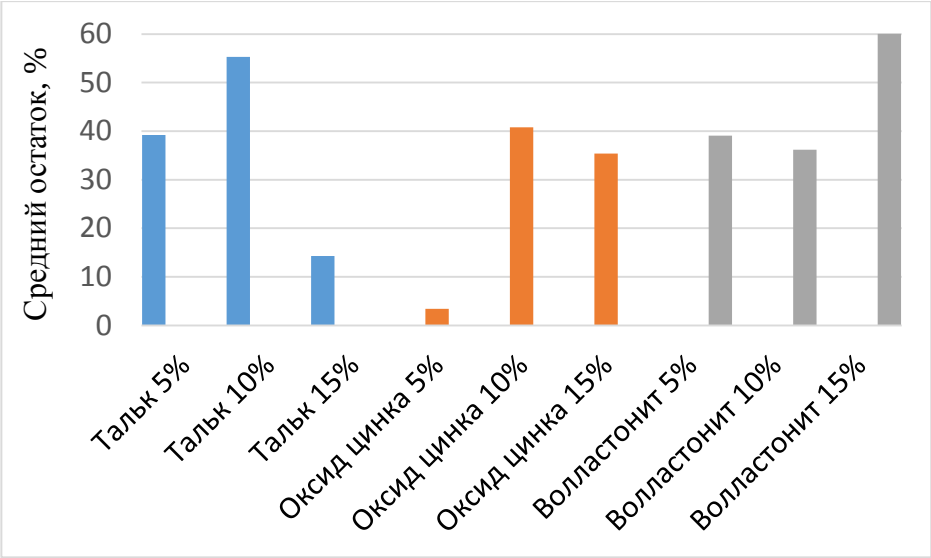


Рис.3. Диаграмма медианных значений остаточной площади ЛКП на дисках

В ходе эксперимента установлено, что при увеличении содержания наполнителей износостойкость как правило улучшается, что может быть объяснено армирующим действием наполнителей. На износостойкость влияют прочностные свойства, форма и адгезия к связующему у наполнителей [5]. В случае с нитевидным оксидом цинка при низкой концентрации наполнителя одиночные «тетраподы» удалены друг от друга на значительные расстояния и при 5% концентрации армирующего эффекта не наблюдается. При увеличении концентрации наполнителя плотность распределения возрастает, что позволяет перераспределить нагрузку. Покрытия, наполненные микроволластонитом имеют высокий средний остаток даже при небольших концентрациях, что может быть связано с высокой адгезией микроволластонита к связующему за счет химического сродства. Так же игольчатая структура микроволластонита позволяет эффективно распределять энергию механического воздейтсвия.

В случае с микротальком увеличение концентрации не ведет к увеличению износостойкости так как наполнитель обладает низкой твердостью, и форма частиц не обеспечивает армирующий эффект. Однако наличие микроталька в рецептуре ЛКМ позволяет заполнить пространство

между другими наполнителями неправильной формы, что в свою очередь затрудняет диффузионный путь для паров и газов [6].

Выводы

В результате эксперимента получены важные числовые значения износостойкости по методу УДД для обучения ML-моделей.

Установлено влияние отдельных наполнителей и их концентрации в связующем на основе полифенилсилоксана и глифталевой смолы с добавлением СКТН-А на стойкость к износу по методу УДД [4].

Выполнен очередной этап разработки рецептуры износостойкого влагозащитного покрытия для пористой кварцевой керамики.

Литература

1.Тычинская М.С. Исследование по совершенствованию технологии изготовления крупногабаритных изделий на основе водных суспензий кварцевого стекла //Дисс. к.т.н. Государственный научный центр РФ акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология имени А.Г. Ромашина». М. – 2021.

2. Пигменты и их применение в красках: Краткое руководство для инженеров технологов / И.А. Толмачев, Н.А. Петренко. –М.: Пэйнт-Медиа, 2012. – 144 с

3. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделях авиационной техники //Труды ВИАМ. – 2019. – №.5 (77). – С. 62-67.

4. Галиновский А.Л. и др. Анализ эффективности метода оценки износостойкости лакокрасочных покрытий с применением

высокоскоростной струи жидкости //Все материалы Энциклопедический справочник. – 2023. – №. 8. – С. 30.

5. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Химиздат, 2017. – С.446.

6. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. – 160 с.

УДК 620.193.4

СПОСОБ ВЫБОРА КОМПОЗИТОВ НА СВЯЗУЮЩИХ ЭПОКСИДНОГО ТИПА И ЗАЩИТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ, ПУТЕМ ОЦЕНКИ УРОВНЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ПРОЦЕССЕ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ

Ю.М. Вапиров[1], А.С. Дзюба[2], В.А. Карпов[1], Ю.Н. Макарова[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции имени А.Н. Се́верцова Российской академии наук*

Москва, Россия

[2]*Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е.Жуковского*

Жуковский, Россия

vapirov-jura@rambler.ru, aleksandr.dzuba@tsagi.ru, wtc-karpov@rambler.ru, jul-makarova@yandex.ru

Аннотация. *Предложен способ выбора полимерных композиционных материалов на связующих эпоксидного типа и защитных лакокрасочных покрытий, отличающихся климатической стойкостью для применения в конструкциях.*

Ключевые слова*. Полимерные композиционные материалы, лакокрасочные покрытия, влагопоглощение, структурные преобразования.*

A METHOD FOR SELECTING CLIMATE-RESISTANT EPOXY-BASED COMPOSITES AND PROTECTIVE PAINT COATING BY EVALUATING THE LEVELS OF STRUCTURAL CHANGES OCCURRING DURING MOISTURE ABSORPTION.

Y.M. Vapirov[1], A.S. Dzyuba[2], V.A. Karpov[1], Y.N.Makarova[1]

[1]A.N. Severtsov *Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences.*
Moscow, Russia
[2] The Central Aerohydrodynamic Institute named after N.E. Zhukovsky.
Zhukovsky, Russia
vapirov-jura@rambler.ru, aleksandr.dzuba@tsagi.ru, wtc-karpov@rambler.ru, jul-makarova@yandex.ru.

Abstract. *A method has been proposed for selecting climate-resistant epoxy-based polymer composite materials and protective paint coating for use in structural applications.*

Keywords. *Polymer composite materials, paint coatings, moisture absorption, structural changes.*

Реферат.

В основе способа заложены представления о том, что направленное движение молекул воды, обусловленное разностью концентраций влаги в объеме полимера, и движение зарядов, обусловленных разностью электрических потенциалов, в электрической *RC*–цепи, состоящей из соединенных последовательно – стабилизированного источника питания, резистора и конденсатора, подчиняются одним и тем же закономерностям. Это позволило в процессе термовлажностных испытаний полимерных

композиционных материалов без защиты и с защитой лакокрасочными покрытиями выявить три этапа влагопоглощения, а также показатели, характеризующие уровень структурных преобразований в тонком поверхностном слое, в объеме связующего и в защитном лакокрасочном покрытии, которые были идентифицированы как структурные повреждения. Применение таких показателей позволяет выявить полимерные композиционные материалы и лакокрасочные покрытия, отличающиеся низким уровнем влагопоглощения и высокой стойкостью к климатическому старению.

Вводная часть.

Одним из условий повышения надежности авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) под воздействием климатических факторов, является снижение влияния влаги на свойства ПКМ, поглощаемой из атмосферного воздуха. При этих условиях снижается интенсивность протекания и эффективность влияния физико-химических процессов старения на прочность и жесткость ПКМ конструкций. Достижение цели возможно путем использования ПКМ, отличающихся стойкостью к воздействию влаги, и применения защитных лакокрасочных покрытий (ЛКП), снижающих уровень влагопоглощения. Для выбора таких материалов с целью применения в конструкциях из ПКМ был разработан способ выбора ПКМ на связующих эпоксидного типа и защитных ЛКП, отличающихся климатической стойкостью, путем оценки уровня структурных преобразований в процессе влагопоглощения.

В основе способа заложены представления о том, что движение молекул воды, обусловленных разностью концентраций влаги в объеме полимера, и движение электрических зарядов, обусловленных разностью электрических потенциалов, подчиняются одним и тем же закономерностям. На основании этих представлений был разработан метод

[1] измерения концентрации влаги (КВ) в тонком поверхностном слое (ТПС) полимера в процессе влагопоглощения ПКМ, исходя из того, что:

- ТПС это не поверхностный слой конденсированной воды на поверхности ПКМ, а ТПС связующего, контактирующего с влажной средой, в котором содержатся молекулы воды [2];

- разность КВ в ТПС и в объеме ПКМ вызывает движение молекул воды внутрь материала до момента достижения равенства КВ в ТПС и в объеме ПКМ;

- процессы диффузии влаги в ПКМ аналогичны процессам, протекающим в электрической *RC*–цепи [3], состоящей из: стабилизированного источника питания (U_{in}); резистора (*R*) и конденсатора (*C*), соединенных последовательно (Рисунок 1).

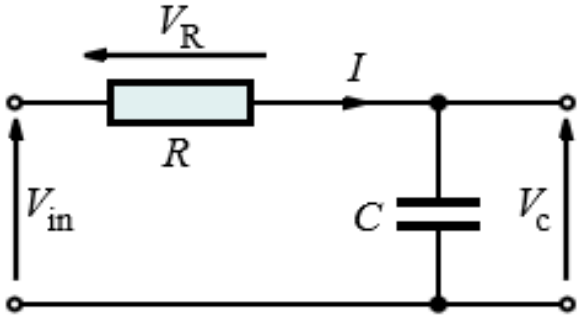


Рисунок 1. Схема электрической RC–цепи.

По аналогии с *RC* – цепью напряжение (*Uc*) на конденсаторе (*C*)

$$U_C(t) = U_{in}\left(1 - e^{-t/RC}\right) \quad (1)$$

и текущие (экспериментальные) значения количество влаги ($M_{тек}$)=($M_{эксп}$), поглощаемой полимером во времени, имеет вид

$$M_{тек}(t) = M_{\max}\left(1 - e^{-t/K}\right) \quad (2)$$

Сопротивление среды, т.е. уровень потенциальных энергетических барьеров, которые должны преодолеть молекулы воды при проникновении в ПКМ - это резистор (*R*). Источник молекул воды (M_{max}), т.е. КВ в ТПС полимера - это источник питания (U_{in}). Если накопление молекул воды в объеме ПКМ в течение некоторого временного интервала подчиняется

экспоненциальной зависимости (2), то на основании периодически измеряемых показателей ($M_{тек}$), можно рассчитать КВ в ТПС (M_{max}) и параметр (K), характеризующий время влагопоглощение, т.е. аналог постоянной *RC*–цепи. За время, равное показателю (K), содержание влаги в ПКМ достигает ($M_{тек}$ =0,63M_{max}), а за время 5×K ($M_{тек}$ = 0,99M_{max}).

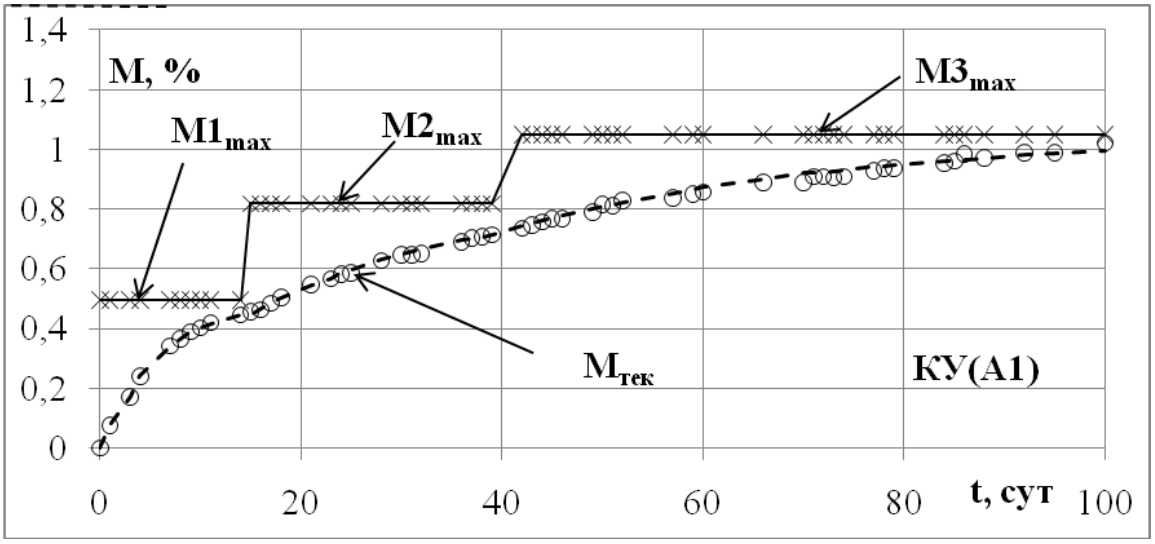
Экспериментальная чсть.

В рамках настоящей работы изучены показатели влагопоглощения образцов конструкционных углепластиков (КУ) на связующих эпоксидного типа, представляющие собой пластины прямоугольной формы толщиной (~3мм.), без защиты КУ(А1), КУ(А2) и с защитой ЛКП(Y и В) - КУ(А2-Y) и КУ(А2-В). ЛКП наносились на все поверхности образцов КУ, включая торцы.

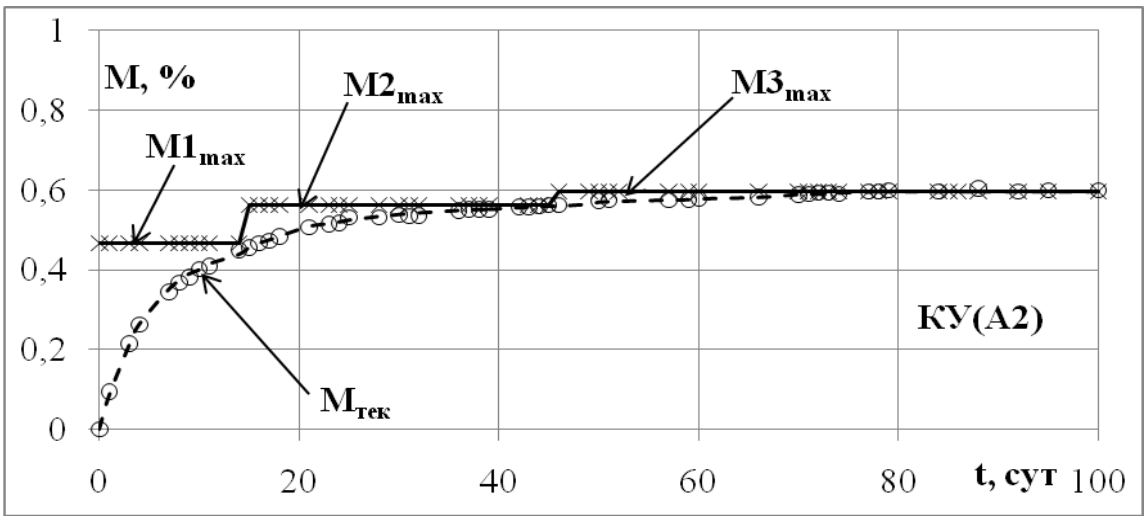
Все образцы КУ перед проведением термовлажностных испытаний (ТВИ) помещались в воздушный термостат и сушились при температуре +60^{0}С до стабилизации массы. ТВИ образцов КУ после сушки проводились в климатической камере при относительной влажности воздуха 85% и температуре +60^{0}С в течение 100 суток с периодическим взвешиванием. Выявленные в процессе ТВИ закономерности изменения показателей влагопоглощения образцов КУ(А1) и КУ(А2), характерные для множества углепластиков и стеклопластиков, а также для природных полимеров (различные пород древесины - дуб, сосна, береза и другие) [4], приведены на рисунке 2.

Для КУ(А1) установлено три временных интервала (t) от 0 до 14 суток (1-этап), от 16 да 39 суток (2-этап) и от 42 до 100 суток (3-этап), а для КУ(А2) от 0 до 16 суток (1-этап), от 17 до 45 суток (2-этап) и от 43 до 100 суток (3-этап). В пределах этих этапов показатели влагопоглощения ($M_{тек}$), следуют экспоненциальным зависимостям, описываемых уравнением (2). Решением этих уравнений для КУ(А1) являются

показатели: на 1-этапе - ($M1_{max}$=0,496%, К1=6); на 2-этапе - ($M2_{max}$=0,818%, К2=19); на 3-этапе - ($M3_{max}$ =1,05%, К3=34). Соответственно для КУ(А2): на 1-этапе - ($M1_{max}$ =0,467%, К1=5); на 2-этапе - ($M2_{max}$ = 0,562%, К2=9); на 3-этапе - ($M3_{max}$ = 0,625%, К3=16). Поскольку за время (5×К) ($M_{тек}$ =0,99M_{max}), то прогноз влагонасыщения за время (5×К3) для КУ(А1) равен 170 суток, а для КУ(А2) – 80 суток.



1-этап: ($M1_{max}$ = 0,496%, К1=6), 2-этап ($M2_{max}$ = 0,818%, К2=19), 3-этап ($M3_{max}$ = 1,05%, К3=34)



1-этап: ($M1_{max}$ = 0,467%, К1=5), 2-этап ($M2_{max}$ = 0,562%, К2=9), 3-этап ($M3_{max}$ = 0,615, К3=16)

Рисунок 2 – Закономерности изменения показателей влагопоглощения в объеме ($M_{тек}$) и в ТПС (M_{max}) двух различных конструкционных углепластиков КУ(А1) и КУ(А2) в процессе ТВИ.

По мере увеличения содержания влаги ($М_{тек}$) в образцах КУ, увеличивается КВ в ТПС до уровня ($М2_{max}$: 2-этап ТВИ), а затем до уровня ($М3_{max}$: 3-этап ТВИ). Вполне очевидно, что увеличение концентрации влаги в ТПС на каждом этапе ТВИ при постоянном уровне относительной влажности воздуха вызвано только структурными преобразованиями в связующем КУ.

КВ в ТПС с уровня ($М1_{max}$) до уровня ($М2_{max}$), оценивается структурным показателем $\Delta М21_{max}=(М2_{max}-М1_{max})/М1_{max}$. Такие процессы следует отнести к ближнему уровню влияния, поскольку происходят в первую очередь под влиянием влаги преимущественно в объеме связующего в непосредственной близости от ТПС.

Причины структурных преобразований, вызвавших в процессе ТВИ увеличение КВ в ТПС до 3 этапа ($М3_{max}$), можно представить следующим образом. Увеличение КВ в объеме КУ(А1) сопровождается проникновением влаги в более глубокие слои, достигая границы раздела между связующим и наполнителем. Из-за разности коэффициентов термического расширения полимерного связующего и углеродного наполнителя на границе раздела сформированы напряженные адгезионные связи. Эти связи оказывают влияние на структуру связующего, как в объеме, так и в ТПС. Влага, достигнув границы раздела, способствует росту напряжений в адгезионном слое и разрушению наиболее напряженных связей, в том числе, ограничивающих набухание связующего в объеме и в ТПС. Такие процессы следует отнести к дальнему уровню влияния, поскольку происходят под влиянием влаги преимущественно в адгезионном слое вдали от ТПС. Уровень этих структурных преобразований, вызвавших изменение КВ с уровня ($М2_{max}$) до уровня

($M3_{max}$), оценивается структурным показателем $\Delta M32_{max}=(M3_{max}-M2_{max})/M2_{max}$.

Комплексный уровень структурных преобразований, вызвавших изменение КВ с уровня ($M1_{max}$) до уровня ($M3_{max}$), обусловлен механизмами ближнего и дальнего влияния влаги и оценивается структурным показателем $\Delta M31_{max}=(M3_{max}-M1_{max})/M1_{max}$.

Представленный механизм ближнего, дальнего и комплексного влияния влаги на структуру ТПС позволяет не только оценить, но исследовать и сравнить эффекты влияния структурных преобразований в связующем и в адгезионном слое на уровень влагопоглощения КУ. Чем больше уровень структурных показателей ($\Delta M21_{max}$, $\Delta M32_{max}$ и $\Delta M31_{max}$), тем менее стойкой к воздействию температуры и влаги сформирована структура в объеме связующего и в адгезионном слое КУ и больше КВ, как в объеме, так и в ТПС на каждом этапе ТВИ. Следуя этим критериям при сравнении показателей влагопоглощения образцов КУ(А1) и КУ(А2), приведенных на рисунке 2, можно утверждать, что КУ(А2), отличается от КУ(А1) большей стойкостью к термовлажностному старению. Подтверждением такого вывода служат показатели влагопоглощения этих КУ, приведенные в таблице 1. Видно, что на 1-этапе ТВИ уровень КВ в ТПС ($M1_{max}$) образцов КУ(А1) незначительно (на 6,2%) превышает уровень КВ в ТПС ($M1_{max}$) образцов КУ(А2). Но такие различия более значимы на 2-этапе ($M2_{max}$) - на 45,6% и на 3-этапе ($M3_{max}$) - на 75,8%. Причиной тому более значимое влияние структурных преобразований, вызывающих повышение уровня влагопоглощения в процессе ТВИ в образцах КУ(А1), по сравнению с образцами КУ(А2).

Вследствие реализации механизма ближнего влияния влаги, КВ увеличилась в ТПС образцов КУ(А1) – на ($\Delta M21_{max}$ = 64,9%), а в ТПС образцов КУ(А2) - на ($\Delta M21_{max}$ = 20,3%). Соответственно, вследствие реализации механизма дальнего влияния влаги, КВ увеличилась в ТПС

образцов КУ(А1) - на ($\Delta M32_{max}$ = 28,4%), а в ТПС образцов КУ(А2) - на ($\Delta M32_{max}$ = 6,2%). И вследствие реализации механизма комплексного влияния влаги, КВ увеличилась в ТПС образцов КУ(А1) - на ($\Delta M31_{max}$ = 111,7%), а в ТПС образцов КУ(А2) - на ($\Delta M31_{max}$ = 27,3%).

Таблица 1 - Изменение показателей влагопоглощения образцов КУ(А1) и КУ(А2) без защиты, а также образцов КУ(А2-Y) и КУ(А2-В) с защитой ЛКП(Y и В) в процессе ТВИ.

Тип КУ	1-этап	2-этап		3-этап		$\Delta M31_{max}$, %
	$M1_{max}$, %	$M2_{max}$, %	$\Delta M21_{max}$, %	$M3_{max}$, %	$\Delta M32_{max}$, %	
КУ(А1)	0,496	0,818	64,9	1,05	28,4	111,7
КУ(А2)	0,467	0,562	20,3	0,597	6,2	27,8
КУ(А2-Y)	0,513	0,582	13,5	0,625	7,4	21,8
КУ(А2-В)	0,443	0,499	12,6	0,528	5,8	19,2

Таким образом, представленные результаты позволяют утверждать, что КУ(А2) отличается от КУ(А1) меньшим уровнем структурных преобразований под воздействием влаги и температуры в процессе ТВИ, меньшим уровнем влагопоглощения и большей стойкостью к термовлажностному старению вследствие более совершенной структуры связующего и адгезионного слоя.

Для оценки эффективности защитных свойств ЛКП в таблице 1 для сравнения приведены показатели влагопоглощения образцов КУ(А2), окрашенных ЛКП(Y и В). Видно, что КВ в ТПС ($M1_{max}$, $M2_{max}$, и $M3_{max}$,) в образцах КУ(А2-Y) больше, а в образцах КУ(А2-В) меньше, чем в неокрашенных образцах КУ(А2). Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что ЛКП (В) в отличие от ЛКП(Y) обладает защитными

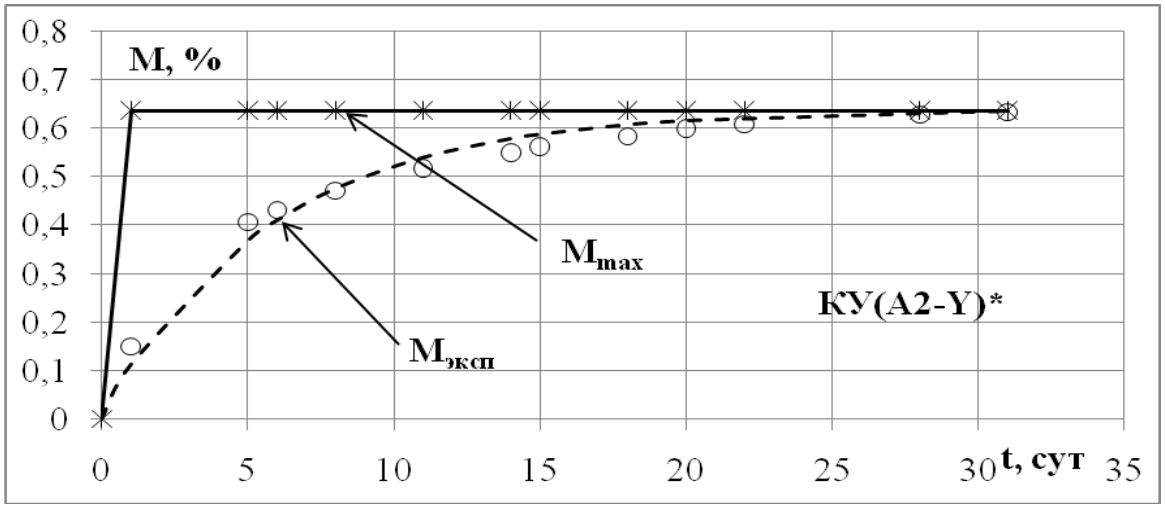
свойствами в части снижения уровня влагопоглощения, что снижает пластифицирующее влияние влаги. При этом важно отметить, что повышение уровня КВ в ТПС образцов КУ(А2) без ЛКП вследствие ближнего ($\Delta M21_{max}$), дальнего ($\Delta M32_{max}$) и комплексного ($\Delta M31_{max}$) влияния влаги составляет соответственно 20,3%, 6,2% и 27,8%, а для образцов с ЛКП КУ(А2-В) - соответственно 12,6%, 5,8% и 19,2%. Следовательно, именно в образцах КУ (А2-В) сформировано оптимальное сочетание свойств КУ(А2) и ЛКП (В), способствуя в процессе ТВИ снижению уровня структурных преобразований и влагопоглощения в объеме и в ТПС образцов КУ (А2-В).

Таким образом, чем меньше уровень КВ в ТПС КУ без ЛКП на каждом этапе ТВИ, тем более стойкой к воздействию температуры и влаги сформирована структура в объеме связующего и в адгезионном слое КУ, тем лучше защитные свойства ЛКП, нанесенные на эти КУ, при всех прочих равных условиях. Показатели влагопоглощения ($M1_{max}$, $M2_{max}$, $M3_{max}$, $\Delta M21_{max}$, $\Delta M32_{max}$ и $\Delta M31_{max}$) целесообразно применять при выборе и разработки КУ с низким уровнем влагопоглощения и высокой стойкостью к старению, а также для оценки эффективности защитных свойств ЛКП.

Важно отметить, что показатели влагопоглощения позволяют также выяснить являются ли обратимыми структурные преобразования в объеме КУ в процессе ТВИ. С этой целью образцы КУ(А2-Y) после ТВИ (Таблица 1) были высушены при температуре 60^0С до стабилизации массы, а затем помещены в климатическую камеру, где провели повторные ТВИ при температуре 60^0С и относительной влажности воздуха 85%. Результаты оценки уровня показатели влагопоглощения образцов КУ(А2-Y)* в процессе повторных ТВИ приведены на рисунке 3.

Видно, что структурные преобразования, обусловленные ближним, дальним и комплексным влиянием влаги, не реализуются в образцах КУ

(А2-Y)* после повторных ТВИ. Эти результаты позволяют сделать вывод, что структурные преобразования, происходящие в объеме КУ(А2-Y) под воздействием температуры и влаги в процессе ТВИ необратимы, а уровень КВ, достигаемый в ТПС практически одинаков ($М3_{max}$=0,615%) в образцах КУ(А2-Y) и ($М3_{max}$=0,625%) в образцах КУ (А2-Y)*.



В образцах КУ(А2-Y)* реализуется только один этап влагопоглощения ($М_{max}$ = 0,625, К=7)

Рисунок 3 – Закономерности изменения показателей влагопоглощения образцов КУ (А2-Y)* после повторных ТВИ.

Такие необратимые структурные преобразования следует признать структурными повреждениями, поскольку способствуют увеличению содержания влаги в КУ, что в свою очередь, вызывает снижение стойкости КУ к воздействию климатических факторов.

Заключение.

Предложенные в работе показатели влагопоглощения и уровня структурных преобразований в ТПС и в объеме полимера в процессе ТВИ, позволяют выявить ПКМ без защиты и с защитой ЛКП, отличающиеся

низким уровнем влагопоглощения и высокой стойкостью к климатическому старению, исходя из следующих условий:

● Чем больше уровень показателей $\Delta M21_{max}$ и $\Delta M32_{max}$, тем менее стойкой к воздействию температуры и влаги сформирована структура в объеме связующего и в адгезионном слое ПКМ и больше концентрация влаги в ТПС на каждом последующем этапе ТВИ.

● Чем меньше уровень показателя $\Delta M31_{max}$, тем более однородной является структура связующего ПКМ, тем меньше предельный уровень влагопоглощения в процессе ТВИ и тем больше стойкость ПКМ к термовлажностному старению.

● Чем меньше уровень показателя $\Delta M31_{max}$ относительно ПКМ без ЛКП, тем более однородной является структура связующего ПКМ, выше эффективность защитных свойств ЛКП, меньше предельный уровень влагопоглощения в процессе ТВИ и больше стойкость ПКМ к термовлажностному старению.

● Чем меньше уровень концентрации влаги (M_{max}) в ТПС ПКМ без ЛКП на каждом последующем этапе ТВИ, тем более стойкой к воздействию температуры и влаги сформирована структура в объеме связующего и в адгезионном слое ПКМ, тем лучше защитные свойства ЛКП, нанесенные на эти ПКМ.

Литература.

1. Вапиров Ю.М., Голован В.И., Дзюба А.С., Колесник К.А., Щербаков В.Н. Способ определения и прогнозирования влагопоглощения полимерными композиционными материалами при старении / Ученые записки ЦАГИ. – 2016. Т. 47. № 7.

2. Кутьинов В.Ф., Шевалдин В.Н. Методика ускоренного экспериментального определения коэффициента диффузии и равновесной

концентрации влаги композиционных материалов / Ученые записки ЦАГИ. – 2001. Т. XXXII. № 1-2. С. 141-150.

3. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Издательство «Высшая школа», 1996.

4. Вапиров Ю.М., Лаврентьева К.Г., Ерофеев В.Т., Старцев О.В. Механизм взаимодействия древесины с водой / Региональная архитектура и строительство. – 2018. №3(36). С. 40-48.

УДК 582.284.51+52 (571.51)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КУЛЬТУР МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРИБОВ-ДЕСТРУКТОРОВ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КОЛЛЕКЦИИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ВИАМ

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

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

Москва, Россия

admin@viam.ru

Аннотация.

За несколько десятилетий микробиологических исследований В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ сформирована обширная коллекция мицелиальных грибов, выделенных в разных климатических зонах. На данный момент коллекция представлена 235 штаммами микроскопических грибов, относящихся к 124 видам 42 родов. В статье представлены сведения о перспективах использования культур, депонированных в коллекции, а также о текущем применении культур в лабораторных испытаниях, истории возникновении коллекции, видовом составе и филогенетических связях.

Ключевые слова: биоповреждения, биоразнообразие, биоциды, грибостойкость, коллекции микроорганизмов, депозитарий, микробиологическая стойкость, микробиологические повреждения, микромицеты-деструкторы, филогенетический анализ.

PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF CULTURES OF MATERIAL-DEGRADING MICROSCOPIC FUNGI FROM THE COLLECTION OF THE NATIONAL RESEARCH CENTER “KURCHATOV INSTITUTE” – VIAM

A.A. Krivushina, D.N. Mosunova, Y.S. Goryashnik, T.V. Iakovenko

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

Moscow, Russia

admin@viam.ru

Abstract. Over several decades of microbiological research at the NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, an extensive collection of mycelial fungi, isolated from various climatic zones, has been established. Currently, the collection comprises 235 strains of microscopic fungi, representing 124 species across 42 genera. This article discusses the potential applications of the cultures held in the collection, their current use in laboratory testing, the history of the collection’s development, its species composition, and the phylogenetic relationships among the strains.

Keywords: biodeterioration, biodiversity, biocides, fungal resistance, microorganism collections, repository, microbiological resistance, microbiological damage, destructive micromycetes, phylogenetic analysis.

Введение

В НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ ведутся микробиологические исследования и испытания стойкости материалов и изделий к влиянию на них микроорганизмов. За несколько десятилетий была получена большая коллекция микроорганизмов ‑ деструкторов, в основном, мицелиальных грибов, которые были отмечены в разных климатических регионах. В депозитарии также хранятся штаммы культур, отобранные непосредственно из мест микробиологических поражений техники при её эксплуатации; такие культуры особенно интересны для изучения их физиологических свойств как деструкторов [1-2].

В данной статье представлены сведения об истории возникновении коллекции мицелиальных грибов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, её видовом составе и филогенетических связях, о применении культур в лабораторных испытаниях, а также о дальнейших перспективах использования культур, депонированных в коллекции.

История создания коллекции

Коллекция микроскопических грибов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ берёт своё начало ещё с первой половины прошлого столетия, когда в институте Авиационных материалов появилось направление по изучению микробиологического повреждения материалов. В 1938 году в ВИАМ был организован отдел, названный «Авиалеса», в состав которого входила и лаборатория микологических исследований. На тот момент основным направлением исследований в лаборатории была разработка и испытания эффективности средств защиты авиационной древесины и фанеры от влияния микроскопических грибов путем антисептирования. После появления полимерных материалов и лабораторий - разработчиков материалов в конце 50-х годов прошлого столетия создается научное направление – биологическое повреждение

материалов, родоначальником которого был руководитель микологической группы ВИАМ профессор Б.К. Флеров. В 1957 году была организована микологическая площадка на Батумском филиале ВИАМ. В 70-90-е годы испытания проводили и в других климатических зонах: в Подмосковье на Звенигородской коррозионной станции ИФХАН, в Прибалтике на станции института Ботаники Литовской Академии наук, на станции ИФХАН в Дальних Зеленцах. Интересные работы по изучению микрофлоры были проведены совместно с институтом Ботаники РАН и с лабораторией института Ботаники Литовской Академии наук.

В последние десятилетия много натурных испытаний различных материалов и элементов конструкций было проведено на микологических площадках в районе с теплым влажным климатом (г. Сочи), в представительных пунктах с умеренным климатом на микологической площадке (г. Звенигород) и на климатической площадке ВИАМ (г. Москва), в экстремальном пункте с умеренным климатом (г. Мурманск), в районе с умеренно влажным климатом (г. Владивосток), в районе с умеренно тёплым климатом с мягкой зимой на климатической площадке ВИАМ (г. Геленджик), в представительном пункте климатического района с очень холодным климатом (г. Якутск) [3]. В этих районах были установлены микробиологические стенды согласно ГОСТ 9.915 – 2023 и выставлены образцы различных материалов [4]. После проведения экспозиции были взяты пробы в местах с признаками микробиологического повреждения, пробы доставлены в лабораторию, где уже в стерильных условиях проводилось выделение культур микроорганизмов с дальнейшим выделением чистых культур. Помимо выделения культур с образцов после длительных натурных испытаний в различных регионах, штаммы из коллекции были получены в ходе обследования техники во время и после эксплуатации, а также проведения микробиологического анализа изделий с признаками биоповреждений.

Филогенетический анализ коллекции микроскопических грибов

За последние несколько лет коллекция микромицетов ВИАМ была полностью идентифицирована с помощью методов секвенирования, основная часть депозитария (более 200 штаммов) - методами полногеномной таксономии [5-8].

Для молекулярной идентификации были подготовлены чашки Петри с питательной средой сусло-агар и проведена реизоляция 200 культур мицелиальных грибов из замороженных и лиофилизированных препаратов, хранящихся в депозитарии НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ путём высева инокулюма на поверхность питательной среды. Чашки Петри с инокулюмом заклеивали парафильмом и помещали на инкубацию в термостаты с температурой +28°С сроком на 10-14 дней. После окончания времени инкубации проводили проверку соответствия и чистоты выросших культур, в случае необходимости повторяли серию пересевов на новые чашки Петри со свежей питательной средой. Молекулярная диагностика проводилась в Курчатовском геномном центре при помощи двух подходов: анализа геномных сигнатур и полноценного филогенетического анализа по 255 маркерным однокопийным генам эукариот. Большая часть (190) геномов была успешно собрана и характеризовалась высокими показателями полноты (> 90%) и низкими (до 5%) показателями контаминации.

В результате проведенной работы показано, что коллекция мицелиальных грибов включает 235 штаммов микроскопических грибов, относящихся к 124 видам 42 родов. Подавляющее большинство выделенных микромицетов относятся к анаморфам представителей отдела *Ascomycota,* подотдел *Pezizomycotina* – 121 вид 40 родов. Среди всех выделенных видов аскомицетов по литературным данным у 36 видов встречается совершенная стадия, однако в культурах выделенных грибов наличие плодовых тел отмечено всего у 5 видов: *Chaetomium angustipirale,*

Chaetomium globosum, Dichotomopilus funicola, Didymella pinodes и *Monascus floridanus.* Основное количество выделенных аскомицетов относится к классу *Eurotiomycetes* – 48 видов, также широко представлен класс *Sordariomycetes* – 39 видов, класс *Dothideomycetes* – 30 видов, класс *Leotiomycetes* – всего 3 вида, несколько видов аскомицетных грибов с неопределённым положением (Incertae sedis). Практически все выделенные представители класса *Eurotiomycetes*, за исключением одного вида *Monascus floridanus* из семейства *Monascaceae*, относятся к одному порядку *Eurotiales* и семейству *Aspergillaceae*, это виды трёх родов: *Aspergillus, Penicillium* и *Talaromyces* [9-11].

Среди выделенных микромицетов класса *Sordariomycetes* преобладают представители порядка *Hypocreales* - 23 вида, семейства *Hypocreaceae, Bionectriaceae, Nectriaceae, Cordycipitaceae, Ophiocordycipitaceae,* с преобладанием видов родов *Fusarium* и *Trichoderma.* Отмечено по несколько видов порядка *Amphisphaeriales* семейства *Pestalotiopsidaceae* (виды родов *Neopestalotiopsis* и *Pestalotiopsis*) и порядка *Sordariales* семейства *Chaetomiaceae* (виды родов *Chaetomium* и *Dichotomopilus*). Единично присутствуют представители и других порядков данного класса: *Glomerellales, Cephalothecales, Coniochaetales.*

Среди микромицетов класса *Dothideomycetes* больше всего представителей порядка *Pleosporales* - 15 видов, в основном это грибы из семейства *Pleosporaceae* (виды родов *Alternaria* и *Curvularia*) и *Didymellaceae* (виды рода *Epicoccum* и др.). Порядок *Dothideales* представлен несколькими видами с преобладанием грибов семейства *Saccotheciaceae* (виды рода *Aureobasidium*). Порядок *Cladosporiales* семейство *Cladosporiaceae* представлены большим количеством видов рода *Cladosporium*. Единично присутствуют представители порядка *Mycosphaerellales.*

Класс *Leotiomycetes* представлен грибами двух порядков *Helotiales* (роды *Botrytis* и *Hormoconis*) и *Phacidiale*s (род *Phacidium*).

Также отмечено всего два представителя отдела *Mucoromycota* класса *Mucoromycetes*, это виды *Lichtheimia hongkongensis* и *Rhizopus arrhizus.*

Наибольшее видовое разнообразие отмечено для следующих родов микромицетов: *Penicillium* – 26 видов, *Aspergillus* – 12 видов, *Cladosporium* – 10 видов, *Fusarium* – 9 видов, *Talaromyces* – 7 видов, *Trichoderma* – 5 видов, *Alternaria* – 4 вида, *Curvularia* – 4 вида, *Aureobasidium* – 3 вида, *Epicoccum* – 3 вида.

В результате проведенного полногеномного секвенирования штаммов микромицетов было показано, что в депозитарии имеется ряд штаммов, которые относятся к новым таксонам высокого ранга, в дальнейшем их описание представляет большую фундаментальную значимость.

Применение культур мицелиальных грибов, депонированных в коллекции, и перспективы дальнейших исследований

Культуры мицелиальных грибов используются для проведения широкого круга испытаний микробиологической стойкости различных материалов и изделий, для исследований эффективности биоцидных препаратов, антисептиков и дезинфицирующих средств, а также для исследования физиологических свойств отдельных штаммов микромицетов-деструкторов [12-15]. К примеру, для испытаний полимерных материалов на грибостойкость согласно ГОСТ 9.049 применяются культуры следующих 9 видов грибов: *Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Aspergillus oryzae, Chaetomium globosum, Paecilomyces variotii, Penicillium funiculosum, Penicillium chrysogenum, Penicillium cyclopium, Trichoderma viride* [16]. Для определения грибостойкости

различных изделий, деталей и конструкций в России используется ГОСТ 9.048-89, согласно которому применяются культуры следующих 8 видов: *Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Aureobasidium pullulans, Paecilomyces variotii, Penicillium funiculosum, Penicillium ochrochloron, Scopulariopsis brevicaulis, Trichoderma viride* [17]. Для испытаний грибостойкости масел и смазок по ГОСТ 9.052 применяются штаммы 5 видов грибов: *Aspergillus niger, Penicillium chrysogenum, Penicillium cyclopium, Scopulariopsis brevicaulis, Paecilomyces variotii* [18]. Для испытаний эффективности биоцидных присадок к топливу применятся культура керосинового гриба *Hormoconis resinae* согласно ГОСТ 9.023 [19]. Помимо перечисленных стандартов, испытания по которым проводятся наиболее часто, существуют и ряд других стандартов, в каждом из которых регламентировано применением культур определённых видов микроскопических грибов.

Поддержание культур в коллекции является необходимым условием для эффективной работы с ними и дальнейшего изучения их свойств. Весь депозитарий культур мицелиальных грибов подразделяется на две части — музейную и рабочую, при этом каждая культура представлена дважды, в обеих частях. Рабочие культуры грибов используются для проведения регулярных испытаний, с помощью пересевов обновляют культуры и готовят споровые суспензии, необходимые для проведения испытаний материалов на грибостойкость. Музейные культуры выполняют функцию резервных копий, обеспечивая сохранность депозитария, т.е. позволяют восстановить рабочую культуру в случае её гибели. Для поддержания депозитария применяют краткосрочные и долгосрочные методы хранения культур мицелиальных грибов. Наиболее часто применяемый краткосрочный метод хранения - это субкультивирование, или хранение культур в стеклянных пробирках на скошенной агаризованной питательной среде. Также для наиболее активных биодеструкторов

применяется метод хранения культур на образцах материалов, используемых микромицетами в качестве источника питания, или их компонентах [20].

Для долгосрочного хранения музейных культур микроорганизмов применяют два основных метода: криогенное замораживание и лиофилизацию. Криогенное замораживание подразумевает размещение криопробирок со споровым материалом микромицетов‑деструкторов в специально подготовленной среде, содержащей криопротектор. Ключевое условие — поддержание стабильно низкой температуры в диапазоне −80−86°C. Такой режим позволяет надолго «заморозить» метаболические процессы, сохраняя жизнеспособность штаммов. Лиофилизация основана на высушивании биоматериала непосредственно из замороженного состояния. Этот метод минимизирует структурные повреждения клеток и обеспечивает длительное хранение без потери ключевых свойств микроорганизмов. Важно отметить, что ни один метод хранения не является универсальным: каждый имеет свои преимущества и ограничения. Поэтому для наилучшего сохранения жизнеспособности и необходимых физиологических свойств штаммов микроорганизмов‑деструкторов применяют комплексный подход — сочетают долгосрочные (криогенное замораживание, лиофилизация) и краткосрочные (субкультивирование, хранение на образцах биоповреждаемых материалов) методы. Такой многоступенчатый подход к хранению культур гарантирует стабильность коллекции; сохранение физиологических характеристик штаммов; готовность материалов к использованию в исследованиях и, как следствие, возможность проводить надёжные испытания по оценке микробиологических повреждений материалов и изделий [20].

В 2023-2025 была проведена работа по созданию Атласа мицелиальных грибов депозитария НИЦ «Курчатовский институт» -

ВИАМ. Работа проходила в несколько этапов, на первом этапе была проведена реизоляция культур мицелиальных грибов из замороженных и лиофилизированных препаратов, хранящихся в депозитарии НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. На втором этапе в Геномном центре НИЦ «Курчатовский институт» была проведена идентификация 200 штаммов мицелиальных культур депозитария ВИАМ методами молекулярной диагностики. На третьем этапе проводили фотофиксацию макро- и микроморфологических признаков мицелиальных грибов, хранящихся в депозитарии. И, наконец, на четвёртом этапе были подготовлены описания всех идентифицированных видов мицелиальных грибов депозитария НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. По итогу работы был составлен Атлас в двух томах, в котором представлены данные о культурах мицелиальных грибов депозитария НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ», включающие фотографии внешнего вида колоний каждого вида микромицета на питательных средах, фотографии макро- и микроморфологических признаков, описания каждого вида гриба, в том числе описание внешнего вида колоний, микроскопические признаки, распространение и экологию. Атлас представляет интерес для микологов, микробиологов и для специалистов, чья деятельность связана с исследованиями микробиологических повреждений материалов и изделий.

В ходе исследовательской работы, проведенной с коллекцией микромицетов, было обнаружено, что более 40 новых штаммов микромицетов отсутствуют в доступных базах данных и требуют дополнительного исследования их деструктивной способности. Выявлены морфологически идентичные штаммы, которые являются разными видами по данным генетической идентификации, но также и обнаружены штаммы, относящиеся к одним видам, но выделенные в разных климатических зонах, соответственно, с различными физиологическими свойствами. Все перечисленные выводы говорят о том, что культуры коллекции НИЦ

«Курчатовский институт» - ВИАМ представляют большой интерес для дальнейших исследований, в первую очередь с точки зрения изучения их физиологических особенностей.

Заключение

Коллекция мицелиальных грибов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ – это депозитарий культур микромицетов с большой историей и широкими перспективами применения. На данный момент коллекция представлена 235 штаммами микроскопических грибов, относящихся к 124 видам 42 родов, однако коллекция постоянно обновляется и пополняется. Процессы адаптации микроорганизмов к новым субстратам происходят постоянно, соответственно, большую роль играет постоянное выделение новых штаммов деструкторов с последующим депонированием чистых культур в коллекцию.

На текущий момент коллекция полностью идентифицирована с применением молекулярных методов. При проведении полногеномного секвенирования культур было отмечено, что в депозитарии имеется ряд штаммов, которые относятся к новым таксонам высокого ранга, в дальнейшем их описание представляет большую фундаментальную значимость.

В будущих работах планируется изучение деструктивной активности культур микромицетов и выявление наиболее агрессивных деструкторов, изучение фунгицидной резистентности культур микромицетов и выявление наиболее устойчивых культур, изучение антагонизма культур, а также биоинформационный анализ и определение генетического потенциала: наличие и разнообразие генов у штаммов, ассоциированных с деструктивной активностью и устойчивостью к фунгицидам. Все эти работы позволят изучить физиологические свойства штаммов мицелиальных грибов из коллекции ВИАМ и создать наборы тест-

штаммов с высокой деструктивной активностью и фунгицидной устойчивостью для применения в испытаниях эффективности биоцидных препаратов.

Литература

1. 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.

2. 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. URL: http://www.journal.viam.ru (дата обращения: 20.03.2026). DOI: 2307-6046-2021-0-4-70-80.

3. ГОСТ 16350-80 «Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей». 150 с.

4. ГОСТ 9.915 – 2023 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере». 12 с.

5. Jeon S.A., Park J.L., Park S.J., Kim J.H., Goh S.-H., Han J.-Y., Kim S.-Y. Comparison between MGI and Illumina sequencing platforms for whole genome sequencing // Genes and Genomics. 2021. Vol. 43, № 7. P. 713–724 doi.org/10.1007/s13258-021-01096-x

6. Hu T., Che, J., Lin X., He W., Liang H., Wang M., Zou Y. Comparison of the DNBSEQ platform and Illumina HiSeq 2000 for bacterial genome assembly // Scientific Reports. 2024. Vol. 14, № 1. P. 1292. doi: 10.1038/s41598-024-51725-0.

7. Meslier V., Quinquis B., Da Silva K., Plaza Oñate F., Pons N., Roume H., Almeida M. Benchmarking second and third-generation sequencing platforms

for microbial metagenomics: 1 // Scientific Data. Nature Publishing Group, 2022. Vol. 9, № 1. P. 694.

8. Blanco-Míguez A., Beghini F., Cumbo F., McIver L.J., Thompson K.N., Zolfo M., Segata N. Extending and improving metagenomic taxonomic profiling with uncharacterized species using MetaPhlAn 4 // Nature biotechnology. Nature Publishing Group, 2023. P. 1–12.

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

10. Seifert K., Morgan-Jones G., Gams W., Kendrick B. The Genera of Hyphomycetes // CBS Biodiversity series 9. Utrecht, Netherlands, 2011. P. 1-102.

11. De Hoog G.S., Guarro J., Gene J., Figueras M.J. Atlas of clinical fungi. CBS, Utrecht. Universitat Rovira i Virgili Reus, Sprain, 2000. 1126 p.

12. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Горяшник Ю.С. Свойства высокотемпературных углепластиков после испытаний на грибостойкость // Труды ВИАМ, 2022. №11. Ст.07. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 13.03.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-69-80.

13. Лаптев А.Б., Матишов Г.Г., Садков В.Р., Николаев Е.В., Коган А.М. Влияние ветра на содержание влаги в полимерных композиционных материалах в природных условиях // Труды ВИАМ, 2025. №5. Ст.09. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 17.03.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-112-120

14. Кутырёв А.В., Кривушина А.А., Вдовин А. И. Разработка программы испытаний систем противокоррозионной защиты воздушного судна с учетом воздействия на них ряда эксплуатационных факторов // Труды ВИАМ, 2025. №11 (153). С. 135-146. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 13.03.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-11-135-146

15. Лаптев А.Б., Железняк В.Г., Турова Т.П., Соколова Д.Ш., Назина Т.Н. Влияние присутствия токсичных добавок в составе полимерного материала на процессы его биодеструкции в морской воде // Труды ВИАМ, 2022. №12. Ст.11. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 13.03.2026). DOI:10.18577/2307-6046-2022-0-12-121-134.

16. 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». 15 с.

17. ГОСТ 9.048 – 89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». 23 с.

18. ГОСТ 9.052 - 88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». 8 с.

19. ГОСТ 9.023 - 74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Топлива нефтяные. Метод лабораторных испытаний биостойкости топлив, защищённых противомикробными присадками». 9 с.

20. 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.

УДК 539.232+77.021.512

КОМПЛЕКСНЫЕ НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГ61

И.Е. Вялый[а,*], В.С. Егоркин[б], У.В. Харченко[в], А.К. Цветников[г], С.Л. Синебрюхов[д], С.В. Гнеденков[е]

Институт химии ДВО РАН, проспект столетия Владивостока, Владивосток, Россия
[а]igorvyal@gmail.com, [б]egorkin@ich.dvo.ru, [в]ulyana-kchar@mail.ru, [г]tsvetnikov@ich.dvo.ru, [д]sls@ich.dvo.ru, [е]svg21@hotmail.com

Аннотация:

Предложен способ формирования покрытий на алюминиевом сплаве АМг61 методом ПЭО с последующим нанесением раствора поливинилиденфторида и частиц политетрафторэтилена. Исследованы свойства полученных супергидрофобных композиционных покрытий в лабораторных условиях и проведены натурные испытания образцов с покрытиями на атмосферную и морскую коррозию и биообрастание.

Ключевые слова:

плазменное электролитическое оксидирование, алюминиевые сплавы полимерсодержащие покрытия, коррозия, супергидрофобные покрытия, биообрастание, натурные испытания.

COMPREHENSIVE VERIFICATION NATURE TESTS OF COMPOSITE COATINGS ON AMG61 ALUMINUM ALLOY

I.E. Vyaliy[a,*], V.S. Egorkin[b], U. V. Kharchenko[c], A. K. Tsvetnikov[d], S.L. Sinebryukhov[e], S.V. Gnedenkov[f]

Institute of Chemistry of FEB RAS, 159, pr-t Stoletiya Vladivostoka, Vladivostok, Russia
[a]igorvyal@gmail.com, [b]egorkin@ich.dvo.ru, [c]ulyana-kchar@mail.ru, [d]tsvetnikov@ich.dvo.ru, [e]sls@ich.dvo.ru, [f]svg21@hotmail.com

Abstract:

A method for forming coatings on aluminum alloy AMg61 using the PEO with subsequent application of a solution of polyvinylidene fluoride and particles of polytetrafluoroethylene is proposed. The properties of the obtained superhydrophobic composite coatings were investigated under laboratory conditions, and verification nature tests of coated samples were also conducted to evaluate atmospheric and marine corrosion and biofouling.

Keywords: *plasma electrolytic oxidation, aluminum alloys, polymer-containing coatings, corrosion, superhydrophobic coatings, biofouling, verification nature tests.*

Реферат

Предложен метод формирования композиционного покрытия на сплаве АМг61 методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) с последующим нанесением поливинилиденфторида и напылением наночастиц политетрафторэтилена. Смачиваемость, электрохимические свойства и стойкость к биообрастанию изучались методами оптической тензиометрии, потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии и натурных испытаний. Установлено, что покрытие является супергидрофобным (контактный угол (КУ) и угол скатывания (УС) равны 160° и 6,5°, соответственно), снижает плотность тока коррозии на 4 порядка и уменьшает биообрастание более чем в 4 раза по сравнению с образцом с базовым ПЭО-покрытием. Результаты могут быть использованы в авиастроении, автомобилестроении, приборостроении, строительной индустрии, судостроении.

Введение

В транспортном машиностроении наблюдается устойчивая тенденция замены стальных конструкций на алюминиевые. В связи с этим алюминиевые сплавы серии 5ххх (магналии) широко применяются для изготовления корпусов и конструкционных элементов маломерных судов, катеров и подводных аппаратов, где эксплуатация в морской среде требует сочетания высокой коррозионной стойкости и хорошей свариваемости [1, 2]. Тем не менее, поверхность алюминиевых конструкций, используемых, в частности в палубной авиации, требует нанесения покрытий, защищающих подложку от воздействия различных внешних факторов, например, хлоридсодержащих сред [3]. Для морской техники особую актуальность приобретает создание барьерных покрытий, предотвращающих не только прямой контакт с морской водой, но и биологическое обрастание (биофоулинг) [4–6].

Для защиты алюминиевых деталей зачастую применяются анодирование [7, 8] и нанесение лакокрасочных материалов [9, 10], однако эти методы не всегда эффективны и имеют технологические и экологические ограничения. В этом контексте метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) обладает неоспоримым преимуществом: формируемый в ходе плазменных микроразрядов беспористый барьерный подслой выполняет антикоррозионные защитные функции и обладает превосходной адгезией к алюминиевой подложке [11, 12]. Тем не менее, внешняя пористая часть ПЭО-покрытия, неизбежно формируемая вследствие реализации плазменных микроразрядов на поверхности обрабатываемого изделия, обладает высокой проницаемостью для агрессивных ионов, что со временем приводит к деградации алюминиевого сплава в морской воде [13]. Следовательно, герметизация пористой части ПЭО-слоя полимерными материалами является важной

задачей для обеспечения необходимого уровня защиты от вредных внешних факторов [14, 15].

В данной работе предложен способ формирования композиционного покрытия на сплаве алюминия АМг61, заключающийся в первоначальном формировании керамикоподобного оксидного слоя методом плазменного электролитического оксидирования с последующим нанесением на поверхность и в поры поверхностного слоя полимеров (поливинилиденфторида и политетрафторэтилена), с целью усиление антикоррозионных свойств покрытия и формирования многомодального рельефа поверхности с низкой энергией. Ранее нами были установлены высокая гидрофобность и барьерные свойства таких покрытий [16, 17]. Однако данные о натурных испытаниях подобных систем при одновременном воздействии биообрастания и морской воды в литературе практически отсутствуют. Поскольку лабораторные ускоренные тесты не всегда адекватно отражают кинетику деградации в реальных условиях, целью настоящей работы является исследование антикоррозионных и противообрастающих свойств разработанных композиционных покрытий в ходе проведения натурных испытаний.

Методика

В качестве подложки использовали пластины размером 50×50×2 мм^3 и 30×30×2 мм^3, изготовленные из алюминиевого сплава АМг61 (Si <0,4; Mn 0,7–1,1; Cu <0,1; Zr 0,02–0,12; Fe <0,4; Be <0,003; Zn <0,2; Mg 5,5–6,5; Al – остальное ГОСТ 4784–2019 [18]). Пластины последовательно обрабатывали наждачной бумагой различной зернистости (Р320, Р600, Р1000) до достижения параметра шероховатости R_a = 0,12 мкм, промывали в ультразвуковой ванне деионизированной водой и сушили в течение 3 мин при 100 °С.

Формирование базового ПЭО-покрытия проводили в монополярном гальваностатическом режиме (0,8 А/см^2) в течение 3 мин в водном растворе электролита 20 г/л $C_4H_6O_6$ и 6 г/л KOH, (далее по тексту образец обозначен как ПЭО). Нанесение на поверхность и введение в поры ПЭО-покрытия полимера осуществляли методом пневматического распыления 8,5 % раствора поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне с использованием HVLP-краскопульта ECO SG-1500 (диаметр сопла 1 мм, давление сжатого воздуха 0,35–0,40 МПа) (далее образец с таким покрытием обозначен как ПВДФ). Последующую модификацию образца ПВДФ проводили напылением воздушной смеси порошка политетрафторэтилена торговой марки «HMMEPOWDERS» (размер частиц от 20 до 100 нм, Рисунок 1) с помощью краскопульта ECO SG-2000 (диаметр сопла 0,8 мм). Фиксацию морфологической структуры композиционного покрытия осуществляли в результате термообработки в сушильном шкафу при 40 °С в течение 2,5 часов до полного испарения растворителя (далее образец обозначен как ПВДФ/ПТФЭ).

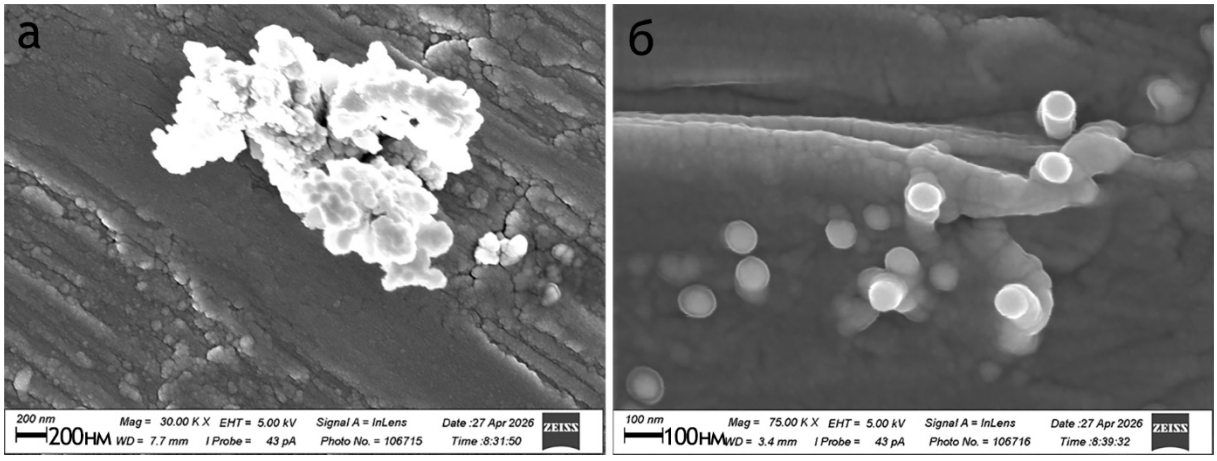


Рисунок 1 – СЭМ-изображения при различном увеличении частиц политетрафторэтилена «HMMEPOWDERS»

Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Gemini Sigma 300 VP (Carl Zeiss Group, Германия).

Толщину покрытий измеряли с использованием вихретокового толщиномера ВТ-201 (ООО «Контроль. Измерение. Диагностика.», Россия).

Статические и динамические характеристики смачиваемости композиционных покрытий исследовали на приборе DSA100 (KRÜSS, Германия) с использованием методики Юнга–Лапласа для расчета значений контактного угла (КУ) [19]. В качестве рабочей среды служила деионизированная вода. Объем капли составлял 5 мкл.

Электрохимические свойства образцов были исследованы с использованием методов электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации. Измерения проводили в 3,5 % растворе NaCl в трехэлектродной ячейке с использованием электрохимического комплекса ModuLAB (AMETEK Scientific Instruments, Великобритания). Рабочим электродом служил исследуемый образец, площадь контакта с электролитом составляла 1 $см^2$, вспомогательным электродом – платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод. Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в электролите для стабилизации электродного потенциала в течение 60 мин. Поляризационные кривые записывали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с от значения $E_К$ – 250 мВ до $E_К$ + 1500 мВ, где $E_к$ – потенциал коррозии. Импедансные спектры записывали в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^5 Гц.

Натурные испытания проводили в акватории бухты Рында (о. Русский, Японское море) с июня по август 2026 г. На атмосферном стенде образцы размещали исследуемой стороной по направлению к морю под

углом 45° к линии горизонта, стенд выставляли на расстоянии 10 метров от береговой линии. На морском стенде образцы погружали на глубину 1 метр, соленость воды составляла 30–32 промилле. В качестве показателя биообрастания использовали долю площади поверхности, занятой обрастателями, по отношению к общей площади образца. Измерения проводили по фотографиям, сделанным после испытаний, с использованием программного обеспечения ImageJ 2.0 ver 1.52n (NIH, США).

Результаты и обсуждение

Анализ СЭМ-изображений исследуемых образцов (Рисунок 2) показывает, что ПЭО-покрытие представлено расположенными перпендикулярно к поверхности трубками оксида алюминия [20] диаметром 200–300 нм (Рисунок 2, а); толщина покрытия составляет 10 ± 1 мкм. Развитая поверхность способствует прочному сцеплению с поверхностью полимера, нанесенного из раствора поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне, обеспечивая бездефектное композиционное покрытие на образце ПВДФ (Рисунок 2, б) толщиной 30 ± 2 мкм.

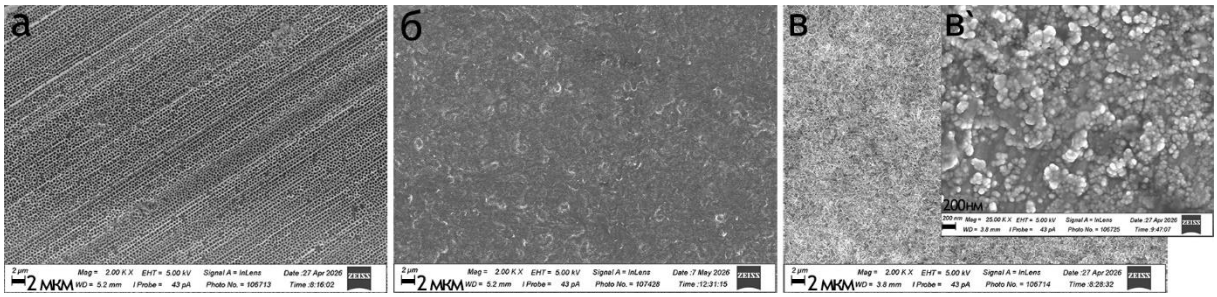


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности образцов ПЭО (а); ПВДФ (б); ПВДФ/ПТФЭ (в, в`)

После напыления на поливинилиденфторид порошка политетрафторэтилена поверхность образца ПВДФ/ПТФЭ приобретает

выраженный многомодальный рельеф, при этом толщина покрытия не существенно изменяется по сравнению с образцом ПВДФ и составляет 32 ± 1 мкм. Частицы политетрафторэтилена формируют плотные агломераты, прочно связанные с поливинилиденфторидом (Рисунок 2, в, в`).

Исследование смачиваемости образцов водой показало, что поверхность ПЭО-образца является гидрофильной, несмотря на развитый рельеф поверхности (КУ равен 45 ± 1°), что обусловлено высокой поверхностной энергией оксида алюминия. Нанесение слоя поливинилиденфторида приводит к увеличению контактного угла до 99 ± 1° (гидрофобное состояние). Введение наночастиц политетрафторэтилена обуславливает достижение супергидрофобного состояния: КУ достигает 160 ± 2°, а УС равен 6,5°.

Методом потенциодинамической поляризации (Рисунок 3, Таблица 1) установлено, что образец ПВДФ/ПТФЭ характеризуется на 4 порядка меньшей плотностью тока коррозии ($I_к$ = 2,6·10^{-12} А/см^2), по сравнению со значением данного параметра для образца без покрытия ($I_к$ = 4,8·10^{-8} А/см^2). ПЭО-покрытие уменьшает в 3 раза плотностью тока коррозии ($I_к$ = 1,7·10^{-8} А/см^2) образца из сплава алюминия.

Следует отметить, что введение полимера в поры и нанесение его на поверхность оксидного слоя увеличивает антикоррозионные характеристики полученного покрытия ($I_к$ = 2,5·10^{-10} А/см^2), однако именно модификация наночастицами политетрафторэтилена за счет придания многомодального рельефа поверхности приводит к уменьшению плотности тока на 2 порядка величины ($I_к$ = 2,6·10^{-12} А/см^2), в сравнении с образцом ПВДФ. Результаты электрохимических исследований представлены в Таблице 1.

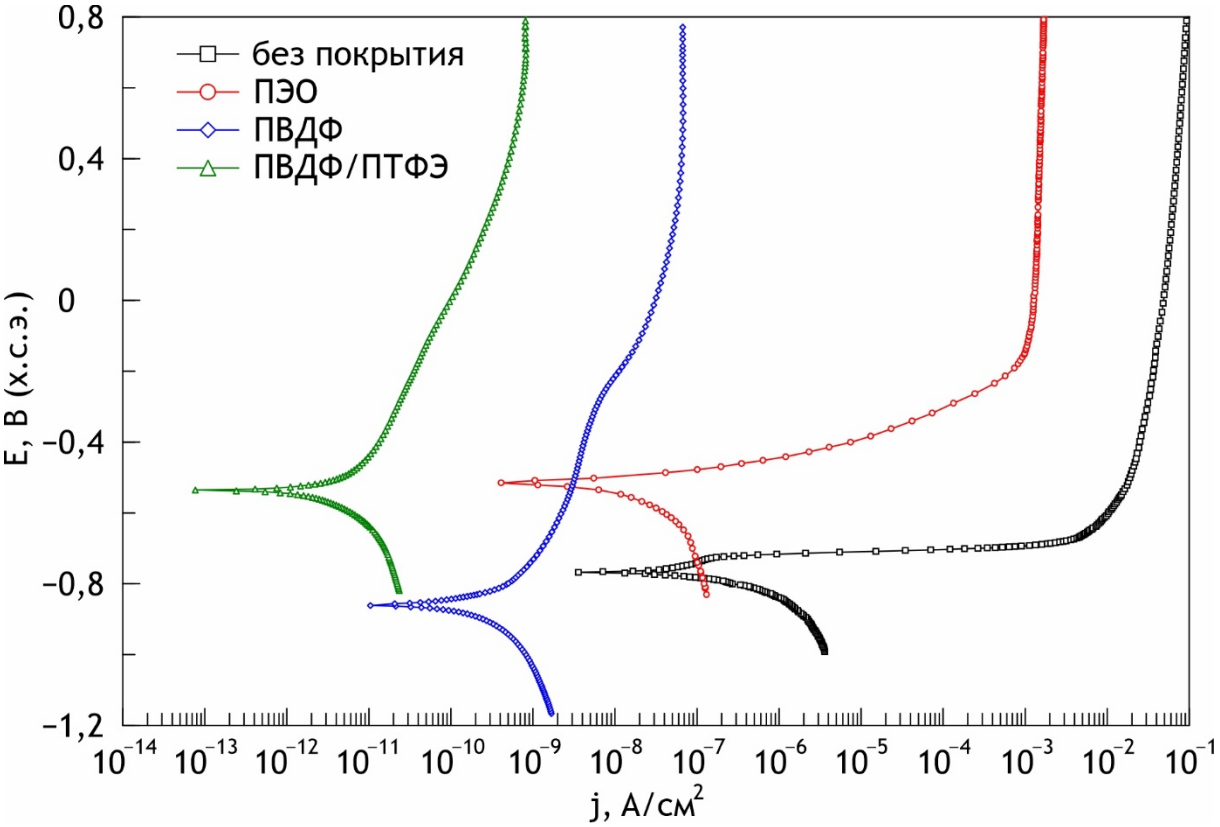


Рисунок 3 – Поляризационные кривые исследуемых образцов в 3,5 % растворе NaCl

Таблица 1 – Электрохимические параметры исследуемых образцов ($\beta_а$ и $\beta_к$ – наклон тафелевского анодного и катодного участка поляризационной кривой, соответственно, $E_к$ – потенциал коррозии, $I_к$ – плотность тока коррозии и $|Z|_{f=0,01\ Гц}$ – модуль импеданса на частоте $f = 0,01$ Гц)

Образец	$\beta_а$, мВ	$\beta_к$, мВ	$E_к$, В (х.с.э.)	$I_к$, А/см^2	$\lvert Z\rvert_{f=0,01\ Гц}$, Ом·см^2
без покрытия	68,8	36,8	–0,77	$4,8\cdot10^{-8}$	$1,9\cdot10^{5}$
ПЭО	63,2	207,2	–0,52	$1,7\cdot10^{-8}$	$2,0\cdot10^{7}$
ПВДФ	172,1	236,5	–0,86	$2,5\cdot10^{-10}$	$3,4\cdot10^{9}$
ПВДФ/ПТФЭ	120,7	149,9	–0,54	$2,6\cdot10^{-12}$	$1,4\cdot10^{11}$

Анализ диаграмм Боде (Рисунок 4) свидетельствует о том, что образец ПВДФ/ПТФЭ демонстрирует наибольшее значение модуля импеданса на низких частотах среди исследуемых образцов ($|Z|_{f = 0,01\ Гц}$ = $1{,}4 \cdot 10^{11}$ Ом·см^2), что согласуется с информацией, полученной из диаграмм Найквиста.

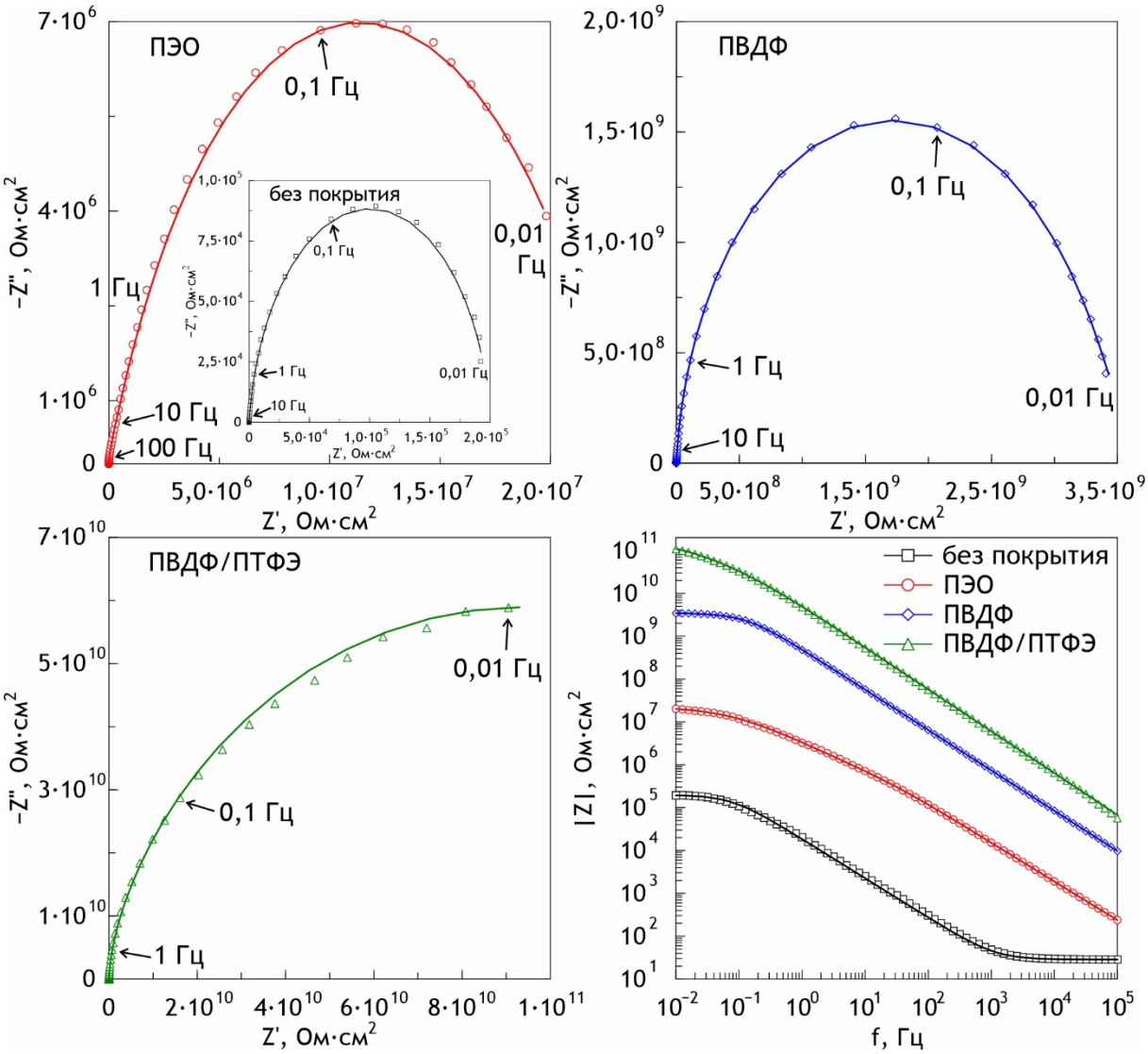


Рисунок 4 – Диаграммы Найквиста и Боде исследуемых образцов

Таким образом, низкие значения поверхностной энергией и многомодальный рельеф в сочетании с высокими барьерными свойствами образца ПВДФ/ПТФЭ обуславливают эффект супергидрофобности и

увеличение $|Z|_{f\ =\ 0{,}01\ Гц}$ на 6 порядков по сравнению с образцом без покрытия ($1{,}9 \cdot 10^5$ Ом·см^2), что свидетельствует о формировании высокоэффективной защиты от проникновения коррозионной среды к алюминиевой подложке.

Потенциодинамические кривые подтвердили высокую стабильность КП в натурных атмосферных условиях (Рисунок 5, Таблица 3). Значение плотности тока коррозии после 1 месяца выдержки образца ПВДФ/ПТФЭ увеличилось незначительно (до $5{,}5 \cdot 10^{-12}$ А/см^2) по сравнению с первоначальным значением, а после 3 месяцев составило $1{,}7 \cdot 10^{-10}$ А/см^2.

Результаты экспозиции образцов в морской воде выявили величину деградации. После 3 месяцев погружения в активную коррозионную среду плотность тока коррозии для образца ПВДФ/ПТФЭ возросла и составила $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ А/см^2.

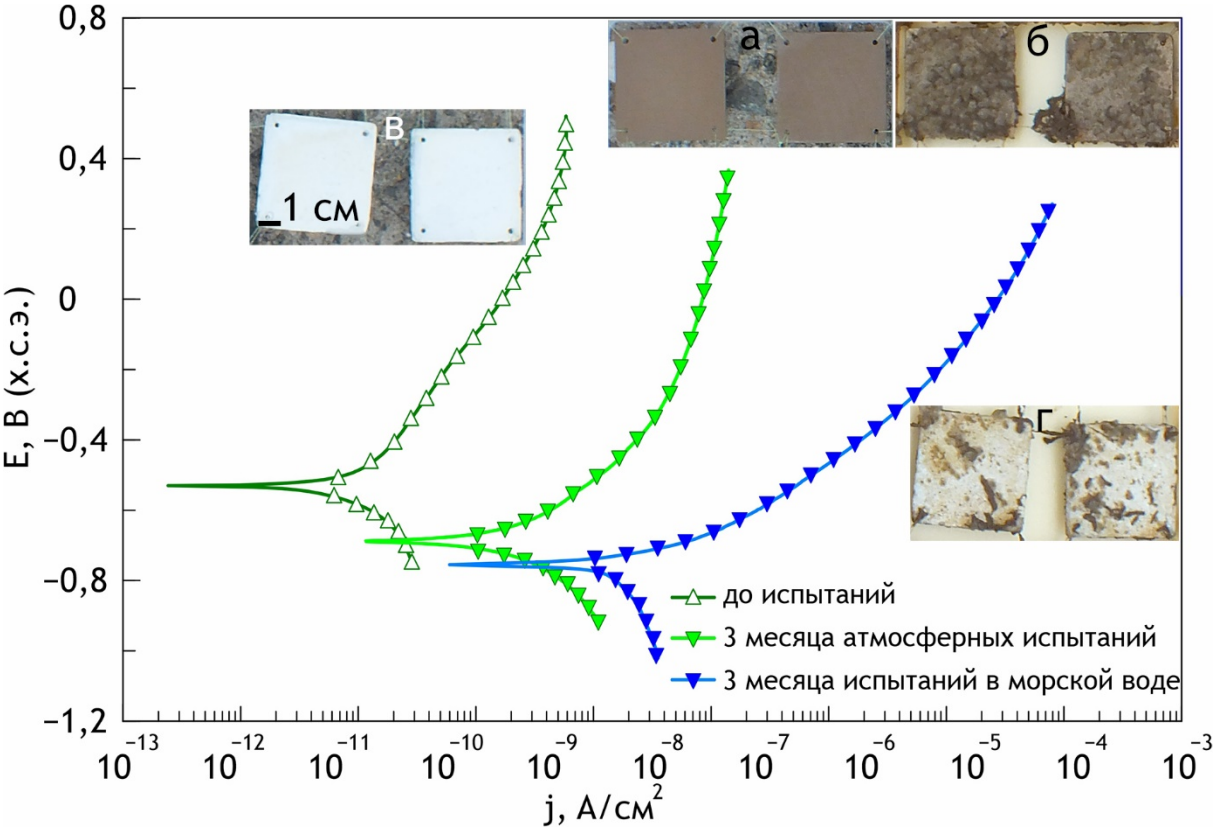


Рисунок 5 – Потенциодинамические кривые для образца ПВДФ/ПТФЭ и фотографии внешнего вида образцов ПЭО (а, б) и ПВДФ/ПТФЭ (в, г) до (а,

в) и после (б, г) 3 месяцев испытаний на коррозию в морской воде и биообрастание

Таблица 3 – Электрохимические характеристики образцов ПВДФ/ПТФЭ после 3 месяцев натурных испытаний (для сравнения в таблице представлены параметры образца до испытаний)

Вид испытания	$\beta_а$, мВ	$\beta_к$, мВ	$E_к$, В (х.с.э.)	$I_к$, А/см^2
до испытаний	120,7	149,9	–0,54	$2{,}6\cdot10^{-12}$
на атмосферную коррозию	147,9	186,8	–0,69	$1{,}7\cdot10^{-10}$
на коррозию в морской воде	128,2	206,3	–0,75	$1{,}2\cdot10^{-9}$

Таким образом, композиционное покрытие (образец ПВДФ/ПТФЭ) обеспечивает высокую степень защиты алюминиевого сплава АМг61 от коррозии.

Визуальный и полуколичественный анализ величины оброста, выполненный по фотографиям (Рисунок 5), показывает существенное снижение количества обрастателей для образца ПВДФ/ПТФЭ по сравнению с образцом ПЭО. Анализ фотографий до и после испытаний образцов на морском стенде показывает, что площадь, занятая обрастателями на образце ПВДФ/ПТФЭ, была в 4 раза меньше. Вероятно, многомодальный рельеф и низкая поверхностная энергия покрытия обеспечивают снижение площади контакта морской среды с поверхностью супергидрофобного слоя, что ухудшает адгезию формируемой в начальный период биопленки и подавляет рост популяции обрастателей.

Выводы

Разработан метод формирования супергидрофобного покрытия на сплаве АМг61, сочетающего получение оксидного слоя плазменным электролитическим оксидированием, герметизирующую обработку поверхностного пористого слоя покрытия поливинилиденфторидом и создание развитого рельефа из наночастиц политетрафторэтилена. Покрытие является супергидрофобным, характеризуется контактным углом 160° и углом скатывания 6,5°.

Электрохимические методами исследования в 3,5 % NaCl установлено, что плотность тока коррозии образца ПВДФ/ПТФЭ на 4 порядка меньше (до $2{,}6 \cdot 10^{-12}$ А/см^2) по сравнению с базовым образцом ПЭО, что обусловлено минимизацией площади контакта электролита с поверхностью.

Натурные испытания в течение 3 месяцев подтвердили высокую стабильность покрытия. Выявлено, что биообрастание образца ПВДФ/ПТФЭ уменьшилось более чем в 4 раза по сравнению с образцом ПЭО.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН по темам FWFN-2025-0001 и FWFN-2026-0002.

Литература

1. Иброхимов С.Ж. Кинетика окисления алюминиево-магниевого сплава АМг4, легированного празеодимом в твердом состоянии // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2020. № 4 (52). С. 38–41.
2. Гайдукова А.М., Назарова Д.Ю., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. Определение влияния параметров электрохимического полирования сплавов алюминия на шероховатость и отражательную способность поверхности // Цветные металлы. 2024. № 8. С. 40–47. DOI:

10.17580/tsm.2024.08.06.

3. Вялый И.Е., Егоркин В.С., Харченко У.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. ПВДФ-покрытие, модифицированное наночастицами политетрафторэтилена на сплаве алюминия АМГ61 // Керамика и композиционные материалы: Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции. Челябинск. 2026. С. 97.
4. Варченко Е.А., Курс М.Г. Натурные испытания металлических материалов в морской воде: ключевые подходы к оценке стойкости к коррозии и биоповреждению // Труды ВИАМ. 2017. № 11 (59). С. 117–126. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-12-12.
5. Синявский В.С., Калинин В.Д. Коррозия и способы защиты алюминиевых сплавов в морской воде соответственно их составу и структуре // Защита металлов. 2005. № 41. С. 347–359.
6. Шибков А.А., Золотов А.Е., Желтов М.А., Шуклинов А.В., Денисов А.А., Кочегаров С.С. Исследование механизма влияния локальной коррозии на деградацию механических свойств алюминиево-магниевого сплава АМг6 // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 8. С. 19–27.
7. Yu M., Dong H., Shi H., Xiong L., He C., Liu J., Li S. Effects of graphene oxide-filled sol-gel sealing on the corrosion resistance and paint adhesion of anodized aluminum // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 479. P. 105–113. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.005.
8. Díaz B., Figueroa R., Nóvoa X.R., Pérez C., Pérez-Betanzos S., Valverde-Pérez S. Effect of substrate microstructure on corrosion resistance of cast and forged anodised 6082 Al alloy // Surf. Coatings Technol. 2024. Vol. 481. 130614. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130614.
9. Cerchier P., Pezzato L., Gennari C., Moschin E., Moro I., Dabalà M. PEO coating containing copper: A promising anticorrosive and antifouling coating for seawater application of AA 7075 // Surf. Coatings Technol.

2020. Vol. 393. 125774. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125774.

10. Proença C.S., Pereira A.M., Pigliaru L., Rohr T., Correia J., Cabral A.M. Alternative chemical conversion pre-treatment for aeronautical aluminium alloy: characterisation and anticorrosion performance // CEAS Sp. J. 2023. Vol. 15. P. 265–280. DOI: 10.1007/s12567-022-00459-8.
11. Кузин С.В., Фомина М.А., Козлов И.А., Кутырев А.Е. Структура и свойства плазменного электролитического оксидного покрытия, сформированного на алюминиевом сплаве системы Al–Cu–Mg–Li // Труды ВИАМ. 2020. № 4-5 (88). С. 70–79. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-70-79.
12. Grigoriev S.N., Ludin V.B., Apelfeld A.V., Krit B.L., Suminov I.V., Zhukov S.V., Chudinov D.B., Zakabunin A.V., Zheltuhin A.V., Popov N.S. Dynamics of microdischarges evolution during plasma electrolytic oxidation in alkaline and silicate-alkaline electrolytes // Int. J. Light. Mater. Manuf. 2025. Vol. 8. P. 648–657. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2024.08.002.
13. Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Kharchenko U. V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S. V. Corrosion Properties of the Composite Coatings Formed on PEO Pretreated AlMg3 Aluminum Alloy by Dip-Coating in Polyvinylidene Fluoride-Polytetrafluoroethylene Suspension // Polymers (Basel). 2024. Vol. 16. 2945. DOI: 10.3390/polym16202945.
14. Lujun Z., Hongzhan L., Qingmei M., Jiangbo L., Zhengxian L. The mechanism for tuning the corrosion resistance and pore density of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Mg alloy with fluoride addition // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11. P. 2823–2832. DOI: 10.1016/j.jma.2021.10.007.
15. Wang P., Feng Y., Wu Z., Liu C., Sun W., Wang D. In-situ monitoring and wear warning of MAO-Al/resin coatings by interface

triboelectrification // J. Alloys Compd. 2025. Vol. 1020. 79577. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.179577.

16. Egorkin V.S., Medvedev I.M., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Nadaraia K. V., Izotov N. V., Mashtalyar D. V., Gnedenkov S. V. Atmospheric and Marine Corrosion of PEO and Composite Coatings Obtained on Al-Cu-Mg Aluminum Alloy // Materials (Basel). 2020. Vol. 13. 2739. DOI: 10.3390/ma13122739.
17. Egorkin V.S., Mashtalyar D. V., Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Vyaliy I.E., Nadaraia K. V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Izotov N. V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S. V. Icephobic performance of combined fluorine-containing composite layers on Al-Mg-Mn–Si alloy surface // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13(21). 3827. DOI: 10.3390/polym13213827.
18. ГОСТ 4784–2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. Москва: Стандартинформ, 2019. Введ. 1.09.2019.
19. Плетнева В.А., Корнилов А.С., Коробков Д.А., Сафонов И.В., Якимчук И.В., Стукан М.Р. Измерение межфазного натяжения и краевого угла смачивания в пластовых условиях с помощью рентгенографии // Научно-технический сборник Вести газовой науки. 2022. № 3(52). С. 175–181.
20. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyaliy I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // Surf. Coatings Technol. 2016. Vol. 307. P. 1241–1248. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.074.

УДК 678.067:620.179.1

ВЛИЯНИЕ НАТУРНЫХ И УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА ВПС-53/Т-25

А.А. Нечаев, Е.О. Валевин, Д.В. Старцев

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

Москва, Россия

admin@viam.ru

Аннотация

В работе представлены результаты исследований влияния натурных и ускоренных климатических испытаний на стеклопластик ВПС-53/Т-25. Методом динамического механического анализа (ДМА) изучены изменения температуры стеклования (Tg) и границ фазового перехода после экспонирования в условиях умеренного (Москва) и умеренно тёплого климата (Геленджик), а также после двух режимов ускоренных климатических испытаний (УКИ-1 и УКИ-2). Установлено, что климатическое воздействие приводит к снижению Tg и изменению температурного диапазона фазового перехода.

Ключевые слова: *стеклопластик, климатическое старение, динамический механический анализ, температура стеклования, фазовый переход, ускоренные испытания, ВПС-53/Т-25.*

EFFECT OF NATURAL AND ACCELERATED CLIMATIC EXPOSURES ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF VPS-53/T-25 GLASS-FIBER-REINFORCED PLASTIC

A.A. Nechaev, E.O. Valevin, D.V. Startsev

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

Moscow, Russia

admin@viam.ru

Abstract

This paper presents the results of studies on the effect of natural and accelerated climatic testing on glass-fiber reinforced plastic VPS‑53/T‑25. Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to investigate changes in the glass transition temperature (Tg) and the boundaries of the phase transition after exposure to a temperate climate (Moscow) and a warm temperate climate (Gelendzhik), as well as after two accelerated climatic test regimes (ACT‑1 and ACT‑2). It was found that climatic exposure leads to a decrease in Tg and a change in the temperature range of the phase transition.

Keywords: fiberglass, climatic aging, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature, phase transition, accelerated testing, VPS-53/T-25.

Введение

Стеклопластики находят широкое применение в ответственных конструкциях аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и строительной отраслей [1, 2]. Их эксплуатация зачастую происходит в условиях воздействия агрессивных климатических факторов, таких как перепады температур, повышенная влажность, ультрафиолетовое излучение [3, 4]. Под влиянием этих факторов в материале могут протекать необратимые физико-химические процессы: деструкция полимерного связующего, изменение структуры на границе раздела «матрица-наполнитель» и рост внутренних напряжений [5, 6]. Это приводит к изменению первоначальных эксплуатационных характеристик, в первую очередь, теплофизических, которые напрямую определяют термостабильность и долговечность изделий.

Температура стеклования (Tg) является критически важным параметром при проектировании конструкций, работающих в условиях термических нагрузок, поскольку определяет верхний предел их эксплуатации [7, 8]. Для её исследования динамический механический анализ (ДМА) представляет собой высокоинформативный метод, позволяющий с высокой точностью фиксировать температурные переходы и границы фазового перехода материала [9, 10]. Методами ДМА успешно исследуют, кристаллизацию, деструкцию, гидролиз и другие физико-химические превращения при воздействии агрессивных факторов внешней среды. Релаксационные механические спектры чувствительны к составу и присутствию модификаторов и влаги в материале [11].

Целью настоящей работы является установление влияния натурных испытаний в Москве и Геленджике и ускоренных климатических воздействий, имитирующих процессы натурного старения, на температуру стеклования и границы фазового перехода стеклопластика ВПС-53/Т-25.

Материалы и методы

Для исследований был выбран стеклопластик ВПС-53/Т-25 на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП) и связующего ВСЭ-34 [12-14].

Плиты стеклопластика экспонировались на открытых стендах в условиях умеренного теплого климата Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) и умеренного климата Московского центра климатических испытаний ВИАМ (МЦКИ).

Имитационные лабораторные испытания были проведены по двум режимам.

Параллельно проводили ускоренные лабораторные климатические испытания (УКИ) по двум режимам, имитирующим годовой цикл:

- УКИ-1: последовательное воздействие повышенной температуры (+60 °С), пониженной температуры (–60 °С), перепадов температур и солнечного излучения (интегральная плотность потока 1120 Вт/м²) без дополнительного увлажнения;
- УКИ-2: идентичные температурные циклы, но воздействие солнечного излучения совмещено с повышенной влажностью воздуха (95 % отн. влажности), плотность потока увеличена до 1400 Вт/м².

После экспозиции были проведены испытания на определение теплофизических характеристик на приборе динамического механического анализа по ГОСТ Р 56753-2015 [15]. Испытания проводили в режиме изгиба в диапазоне температур от 25 до 250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Результаты и обсуждение

В работе проведён сравнительный анализ влияния климатического старения на теплофизические характеристики стеклопластика ВПС-53/Т-25 на начальных этапах экспонирования. В качестве определяемых параметров использовали температуру стеклования (Tg), определенную по пику модуля потерь (E''), а также температуру начала и окончания фазового перехода, определенные по отклонению от линейного участка кривой модуля упругости (E').

В таблице 1 приведены значения температур стеклования (Tg), начала ($T_{нач}$) и окончания ($T_{кон}$) фазового перехода для стеклопластика ВПС-53/Т-25 в исходном состоянии и после экспозиции в МЦКИ и ГЦКИ.

Таблица 1 – Влияние натурного старения на теплофизические характеристики стеклопластика ВПС-53/Т-25

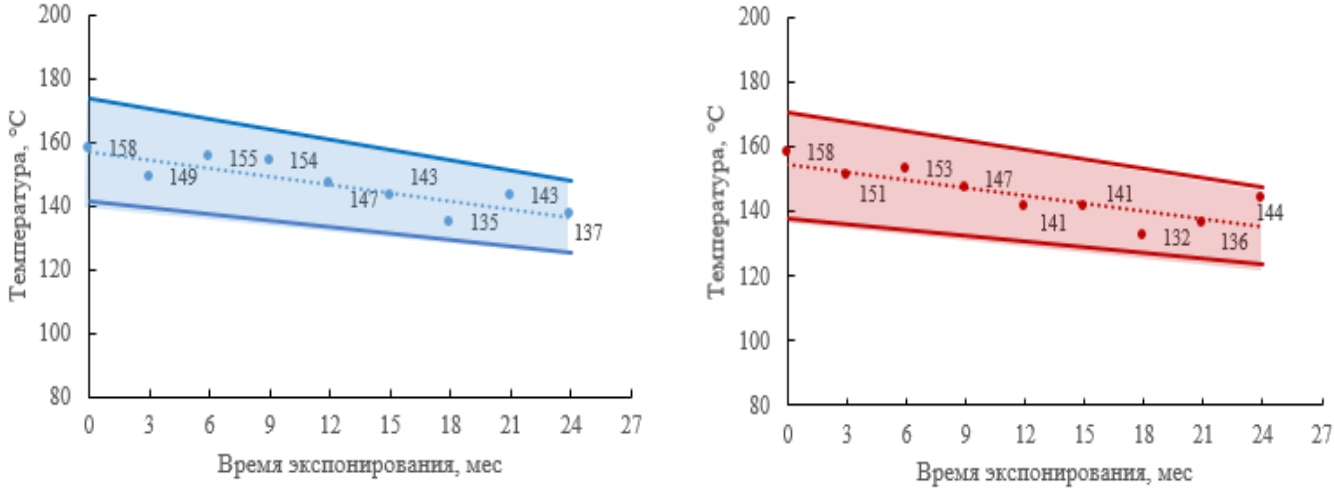
Состояние	Время старения, мес.	Tg,°C	$T_{нач}$,°C	$T_{кон}$,°C
Исходное	0	158	140	177
Экспозиция в МЦКИ	3	149	133	166
	6	155	143	168
	9	154	141	167
	12	147	134	158
	15	143	130	156
	18	135	122	152
	21	143	131	155
	24	137	125	148
Экспозиция в ГЦКИ	3	151	138	163
	6	153	137	166
	9	147	129	161
	12	141	127	158
	15	141	130	154
	18	132	121	150

	21	136	121	148
	24	144	134	154

В условиях умеренного климата температура стеклования Tg к 3 месяцам снижается до 149 °C, однако к 6 месяцам возрастает до 155 °C за счёт постотверждения связующего [16-18]. В интервале от 9 до 18 месяцев наблюдается снижение параметра с 154 до 135 °C. При этом к 21 месяцу фиксируется увеличение до 143 °C, что, вероятно, связано с остаточными процессами сшивания. Однако к 24 месяцам Tg вновь снижается до 137 °C, что свидетельствует о возобновлении преобладания деструктивных процессов над структурированием. За весь период температура начала перехода падает на 15 °C (с 140 до 125 °C), тогда как температура окончания снижается на 29 °C (с 177 до 148 °C), за счёт чего интервал стеклования сужается на 14 °C (с 37 до 23 °C). Более сильное падение верхней границы свидетельствует о том, что в умеренном климате, несмотря на локальные эффекты постотверждения, доминирующую роль играют деструктивные процессы.

В условиях умеренно тёплого климата динамика Tg аналогична: к 3 месяцам снижение до 151 °C, а к 6 месяцам наблюдается рост до 153 °C (постотверждение). В интервале экспонирования с 9 до 18 месяцев наблюдается снижение параметра от 147 до 132 °C. Однако в интервале 21-24 месяца параметр возрастает от 136 до 144 °. При этом температура начала перехода за 24 месяца падает на 6 °C (с 140 до 134 °C), а температура окончания – на 23 °C (с 177 до 154 °C), что приводит к сужению интервала стеклования на 17 °C (с 37 до 20 °C). По сравнению с умеренным климатом, в ГЦКИ деструкция в первые 18 месяцев протекает глубже, однако более активное позднее постотверждение компенсирует потери, и итоговое Tg оказывается выше (144 °C против 137 °C). Таким

образом, в умеренно тёплом климате деструктивные процессы выражены сильнее в середине экспонирования, но сопровождаются значительным восстановлением на поздних этапах, тогда как в умеренном климате преобладает равномерное снижение теплофизических характеристик без выраженного последующего роста.



а) б)

Рисунок 16 – Изменение температуры стеклования и границ фазового перехода после натурного старения в МЦКИ(а) и ГЦКИ (б)

Результаты ускоренного лабораторного старения по режимам УКИ 1 и УКИ 2 представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Влияние ускоренного старения на теплофизические характеристики стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Имитация, мес	Tg, °C	$T_{нач}$, °C	$T_{кон}$, °C
Исходное	0	158	140	177
Режим УКИ 1	6	155	142	168
	12	153	141	174
	18	165	152	177
	24	149	135	161
Режим УКИ 2	6	155	138	169
	12	153	139	170

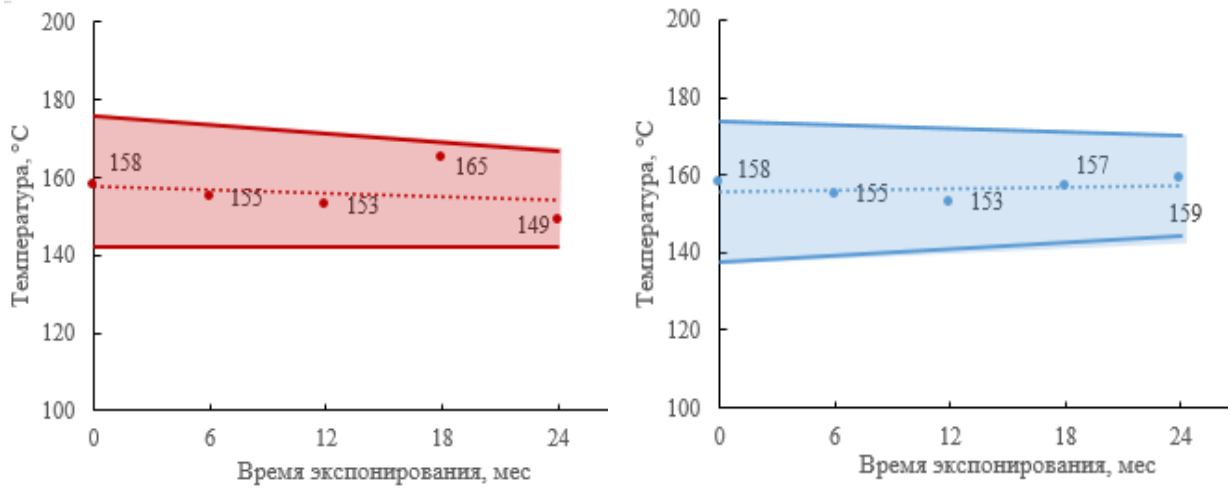
	18	157	142	173
	24	159	146	171

Результаты ускоренных климатических испытаний показывают их неэквивалентность. В режиме УКИ 1 температура стеклования Tg в течение 12 месяцев имитации снижается до 153 °C, однако к 18 месяцам возрастает до 165 °C. Такое повышение, вероятно, обусловлено постотверждением под действием искусственных климатических факторов, временно преобладающим над деструкцией. Однако к 24 месяцам фиксируется резкое падение Tg до 149 °C. Ширина интервала стеклования при этом изменяется нелинейно: на протяжении 6–24 месяцев она колеблется в диапазоне 25–33 °C, достигая максимума 33 °C при 12 месяцах и минимума 25 °C при 18 месяцах, а к 24 месяцам составляет 26 °C. Температура начала перехода $T_{нач}$ к 24 месяцам снижается до 135 °C (на 5 °C ниже исходной), а температура окончания $T_{кон}$ – до 161 °C (на 16 °C ниже исходной), что приводит к сужению интервала стеклования на 11 °C относительно исходного значения 37 °C.

В режиме УКИ 2 Tg колеблется в узком диапазоне 153–159 °C в течение 6–24 месяцев, достигая максимума 159 °C к 24 месяцам. Данный режим отличается большей стабильностью: в интервале 6–18 месяцев ширина интервала стеклования сохраняется равной 31 °C. Однако к 24 месяцам интервал стеклования сужается до 25 °C. При этом наблюдается разнонаправленное изменение границ перехода: $T_{нач}$ повышается на 6 °C (с 140 до 146 °C), а $T_{кон}$ понижается на 6 °C (с 177 до 171 °C).

Сравнение режимов показывает, что при УКИ 1 динамика Tg носит более выраженный колебательный характер с резким пиком в 18 месяцев и последующим спадом, тогда как в УКИ 2 Tg остаётся практически стабильным и даже слегка возрастает к концу испытаний. Интервал стеклования в обоих случаях сужается к 24 месяцам (на 11–12 °C), однако

механизмы этого сужения различны: в УКИ 1 оно происходит за счёт преимущественного падения верхней границы $T_{кон}$ (на 16 °C) при незначительном снижении $T_{нач}$ (на 5 °C), тогда как в УКИ 2 сужение обусловлено одновременным повышением $T_{нач}$ (на 6 °C) и понижением $T_{кон}$ (на 6 °C). Кроме того, в УКИ 2 до 18 месяцев имитации интервал стеклования остаётся стабильным (31 °C), тогда как в УКИ 1 он изменяется от 25 до 33 °C, что свидетельствует о большей структурной устойчивости материала в режиме УКИ 2 на протяжении большей части экспозиции.



а) б)

Рисунок 2 – Изменение температуры стеклования и границ фазового перехода после имитации по режиму УКИ 1 (а) и по режиму УКИ 2 (б)

Сопоставление натурного и ускоренного старения показывает, что режим УКИ 1 качественно воспроизводит нелинейную динамику температуры стеклования и сужение интервала перехода, характерные для умеренного климата, однако количественно деструктивные изменения в ускоренных условиях выражены слабее за эквивалентный период. В натурной экспозиции процессы деградации протекают интенсивнее, о чём свидетельствует более значительное снижение как самой температуры стеклования, так и границ перехода. Особый интерес представляет режим УКИ 2. Из-за повышенной мощности ультрафиолетового воздействия

данный режим демонстрирует ярко выраженную стабильность температуры стеклования и разнонаправленное смещение границ перехода, что свидетельствует о преобладании структурирующих процессов. Это открывает перспективные возможности для раздельного изучения вкладов постотверждения и деструкции, а также для оценки стабильности материала к воздействиям, преимущественно активирующим сшивание. Таким образом, УКИ 2 может служить не только самостоятельным методом анализа, но и дополнять УКИ 1, обеспечивая комплексный подход к изучению механизмов старения.

Заключение

Проведённые исследования подтверждают, что температура стеклования является информативным параметром, отражающим структурно-химические превращения в полимерной матрице при старении. Её изучение в натурных условиях позволяет выявить реальные кинетические закономерности деградации и постотверждения, обусловленные комплексным воздействием климатических факторов (температуры, влажности, солнечного излучения). В свою очередь, исследование Tg в ускоренных климатических испытаниях даёт возможность оценить чувствительность материала к моделируемым воздействиям и разработать методы прогнозирования долговечности. Таким образом, систематическое изучение температуры стеклования в натурных и ускоренных условиях является ключевым элементом комплексной методики оценки старения полимерных композитов, позволяющим не только диагностировать текущее состояние материала, но и обоснованно прогнозировать его ресурс в реальных климатических зонах.

Литература

1. Велигодский И. М., Коваль Т. В., Курносов А. О., Мараховский П. С. Исследование климатической стойкости образцов стеклопластика после натурной экспозиции в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. — 2022. — № 11 (117). — Ст. 12. — С. 134–148. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-134-148.
2. Двирная Е. В., Старцев О. В., Корниенко Г. В., Коваль Т. В. Исследование влияния ускоренных климатических испытаний на механические свойства полиамидов // Труды ВИАМ. — 2024. — № 1. — С. 277–280. DOI: 10.24412/-37269-2024-1-277-280.
3. Mallick P. K. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design. — 3rd ed. — Boca Raton: CRC Press, 2007. — 606 p.
4. Startsev O. V., Krotov A. S., Startseva L. T. Effect of climatic factors on the properties of polymer composite materials // Russian Journal of General Chemistry. — 2010. — Vol. 80, No. 3. — P. 377–383.
5. Баурова Н. И., Зуев В. А. Влияние климатического старения на структуру и свойства полимерных композиционных материалов // Механика композиционных материалов и конструкций. — 2016. — Т. 22, № 3. — С. 387–397.
6. Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y. B., Kumosa M. Particle removal mechanisms in synergistic aging of polymers and glass reinforced polymer composites under combined UV and water // Composites Science and Technology. — 2017. — Vol. 141. — P. 273–281. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.12.016.
7. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. — 3rd ed. — New York: John Wiley & Sons, 1980. — 672 p.
8. Nielsen L. E., Landel R. F. Mechanical Properties of Polymers and Composites. — 2nd ed. — New York: Marcel Dekker, 1994. — 557 p.

9. Menard K. P. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. — 2nd ed. — Boca Raton: CRC Press, 2008. — 234 p.
10. Pothan L. A., Thomas S., Neelakantan N. R. Dynamic mechanical analysis of fiber reinforced polymer composites // Journal of Reinforced Plastics and Composites. — 2003. — Vol. 22, No. 16. — P. 1505–1524.
11. Каблов, Евгений Николаевич. Старение полимерных композиционных материалов: учебное пособие / Е. Н. Каблов, В. О. Старцев, А. Б. Лаптев; Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", НИЦ "Курчатовский институт" - ВИАМ. - Москва : НИЦ "Курчатовский институт" - ВИАМ, 2023. - 519 с.
12. Коваль Т.В. Велигодский И.М., Громова А.А. Исследование пластифицирующего влияния влаги на свойства ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-34 после 5 лет экспозиции в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 11.
13. Старцев В.О., Молоков М.В., Постнов В.И., Старостина И.В. Оценка влияния климатического воздействия на свойства стеклопластика ВПС-53К // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2017. Т. 19. № 4 (2). С.220–228.
14. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99).
15. ГОСТ Р 56753-2015. Определение механических свойств при динамическом нагружении часть 11Температура стеклования М.: Стандартинформ, 2016 год, 12 с.

16. Lionetto F., Maffezzoli A. Monitoring the Cure State of Thermosetting Resins by Ultrasound // Materials. – 2013. – Vol. 6, No. 9. – P. 3783–3804. – DOI: 10.3390/ma6093783.

17. Kosar V., Gomzi Z.Cure Modeling of Polyester Thermosets in the Copper Mold // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2004. – Vol. 43, No. 5. – P. 1277–1298. – DOI: 10.1081/PPT-200030131.

18. Carbas R.J.C., Marques E.A.S., da Silva L.F.M., Lopes A.M.Effect of Post-Cure on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2013. – Vol. 27, No. 23. – P. 2542–2557. – DOI: 10.1080/01694243.2013.805459.

УДК 620.193.2; 620.197

КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ АТМОСФЕРЫ ВЬЕТНАМА ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕДЬСОДЕРЖАЩИМ АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВАМ.

Ю.А. Кузенков, Т. Н. Игонин, Ю.М. Панченко, Д О. Чугунов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия
E-mail: osvpkz@outlook.com

Аннотация

В работе представлены данные испытаний алюминиевых сплавов на трёх коррозионных станциях Вьетнама. Тропический климат и присутствие хлоридов в атмосфере могут существенным образом ускорять коррозионные процессы, в том числе, влиять на процессы питтингообразования на алюминиевых сплавах.

Ключевые слова

алюминий, алюминиевые сплавы, тропический климат, натурные коррозионные испытания, атмосферная коррозия, конверсионные покрытия

Реферат

Среди широкого ассортимента алюминиевых сплавов медьсодержащие сплавы обладают низкой коррозионной стойкостью из-за наличия обогащённых медью интерметаллидных фаз в составе сплавов. В случае атмосферной коррозии повышенная влажность и наличие хлоридов влияют как на начало коррозионных процессов, так и на скорость их

протекания, включая параметры общей коррозии, глубину и количество питтингов. В настоящей работе приводятся результаты натурных испытаний алюминиевых сплавов на коррозионных станциях Вьетнама с сельской, городской и морской атмосферой. Было показано, что скорость общей коррозии медьсодержащих алюминиевых сплавов существенно выше, чем технического алюминия, и находится в прямой зависимости от количества меди в составе сплава. Также от количества меди зависит развитие питтинговой коррозии в ходе испытаний.

THE CORROSIVE AGGRESSIVENESS OF VIETNAM'S ATMOSPHERE TOWARDS COPPER‑CONTAINING ALUMINUM ALLOYS.

Y.A. Kuzenkov, T.N. Igonin, Y.M. Panchenko, D.O. Chugunov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect,
Moscow, Russia
E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

This study presents data from aluminum alloys field corrosion tests at three corrosion stations in Vietnam. The tropical climate and the presence of chlorides in the atmosphere can significantly accelerate corrosion processes, including influencing pitting corrosion in aluminum alloys.

Keywords

aluminum, aluminum alloys, tropical climate, field corrosion testing, atmospheric corrosion, conversion coatings

Введение

Зона тропиков и субтропиков занимает обширную территорию на планете и находится в интервале географических широт от –45° до +45°. Для исследования коррозионной стойкости в странах с тропическим и субтропическим климатом в конце прошлого века неоднократно проводились натурные испытания металлов и сплавов [1-8]. Например, натурные испытания коррозии алюминия на 10 коррозионных станциях в Индии подтвердили прямую зависимость между количеством хлорида в атмосфере и скоростью коррозии алюминия. Так на коррозионной станции в Мумбаи при скорости осаждения хлоридов 30 мг/м^2*сут и средней максимальной влажности 94% скорость коррозии алюминия составила 2,6 мкм/год, а в Мангалоре при скорости осаждения хлоридов 69 мг/м^2*сут и средней максимальной влажности 90% скорость коррозии алюминия составила 5,3 мкм/год [9]. При проведении натурных испытаний алюминиевого сплава АА2024 на Кубе, на коррозионной станции в 500 м от Гаванского залива, было показано, что скорость коррозии алюминиевого сплава может даже увеличится со временем. Пыль и грязь на поверхности образцов ускоряют коррозию за счёт поглощения влаги и соединений серы из атмосферы, и с течением времени на поверхности образцов образуется кислая среда, которая дестабилизирует естественный оксид алюминия [10].

Во Вьетнаме научные исследования проводились при участии учёных ИФХЭ РАН и сотрудников Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра с середины 1980-ых годов. Результаты исследований опубликованы, например, в работах [11-13]. Полученная обширная информация обобщена в работе Ву Динь Вуя [14]. Обстоятельный анализ имевшихся до 1987 г. экспериментальных результатов по коррозии металлов, сплавов и средств противокоррозионной защиты в тропиках, дан в обзорной статье [12].

Режим выпадения дождей во влажных тропиках неравномерен и, например, для восточных берегов континентов он часто связан с муссонами, приносящими воздушные массы, насыщенные влагой, и вызывающими сильные, в большинстве ливневые дожди. Согласно наблюдениям влажный период (летний моонзун) характеризуется сильными ливнями, которые привносят 85-90% годового количества осадков. На севере есть четыре сезона, когда средняя температура зимой и летом значительно различается (около 17-30°C), на юге всего два сезона, сухой и влажный (дождливый) с температурой 25–30 °C [15, 16]. Такое отличие климатических параметров в разные сезоны года может привести к отличию коррозионных потерь металлов.

Необходимо также отметить, что за последние десятилетия произошло существенное изменение климата на планете. Так, за счет глобального потепления среднегодовая температура воздуха увеличилась приблизительно на 0,6 °C на всем Земном шаре [17]. Количество осадков также увеличилось приблизительно на 2 мм в месяц. Это привело к необходимости оценить изменение климата на территории Вьетнама и определить коррозионную стойкость металлов и сплавов в условиях изменившегося климата и, в частности, были исследованы коррозионные процессы на медьсодержащих алюминиевых сплавах.

Методика эксперимента

Исследования коррозионной стойкости технического алюминия (А5) и медьсодержащих алюминиевых сплавов Д16Т, 1105, В95М были проведены на 3-х коррозионных исследовательских станциях (КИС) с сельской (Хоа Лак), городской (Кон Зо) и морской (Дам Бай) атмосферой (рисунок 1). Испытательные площадки Хоа Лак и Кон Зо находятся в пригородных зонах г. Ханой и г. Хошимина, Дам Бай – на острове Че, вблизи г. Нячанг. Испытания проводились в течение двух лет – с ноября 2021 года по ноябрь 2023 года. В период проведения испытаний

регистрировали метеорологические параметры атмосферы: температуру, относительную влажность воздуха и солнечную радиацию (SR). На приморской станции Дам Бай скорость осаждения хлоридов ([Cl^-], мг/($м^2$сут)) определяли методом влажной свечи, продолжительность экспозиции 1 месяц.



Хоа Лак Кон Зо Дам Бай

Рисунок 1. Расположение КИС во Вьетнаме.

Перед постановкой на испытания опытные и контрольные образцы коррозионных поражений не имели. Для проведения натурных испытаний в тропической атмосфере опытные образцы были размещены на открытой площадке под углом 45° к горизонту в направлении север-юг. В ходе испытаний сначала один раз в месяц, а затем один раз в 3 месяца, проводились контрольные осмотры образцов. При этом контролировались изменения в состоянии покрытия (в сравнении с контрольными) и степень коррозионного поражения образцов.

Результаты и их обсуждение

Атмосфера характеризуется большим числом параметров, за которыми во всем мире ведутся регулярные наблюдения и регистрируются соответствующими службами. На основе обобщения множества наблюдений и исследований, проведенных во многих местах мира,

основными параметрами, влияющими на коррозию металлов, приняты: в ISO 9223:2012(E) среднегодовые температура, относительная влажность воздуха и, кроме того, суммарное за год количество осадков. Усреднённые параметры для мест испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Среднегодовые метеорологические параметры атмосферы для каждой КИС в период испытаний.

КИС	Температура воздуха, °С	Относительная влажность, %	Количество осадков, мм	SR, МДж/м^2
Хоа Лак	25,3	88	2603	4271
Кон Зо	30,0	75	1982	5930
Дам Бай	27,0	80	1319	6977

Анализ метеопараметров свидетельствует, что для всех постановок на континентальных КИС температура выше на Кон Зо при меньшей относительной влажности, чем на Хоа Лак. На Дам Бай температура и относительная влажность имеют промежуточные значения. Наибольшее количество осадков на КИС Хоа Лак. На КИС Вьетнама ранее проводись 5-ти летние коррозионные испытания с 1984 - 1987 гг. [8] и 8-ми летние испытания с 2012 года [18]. В соответствии с потеплением климата температура воздуха со второй половины 1980-ых годов по настоящее время увеличилась на всех КИС, особенно заметно в Кон Зо (городская атмосфера) и Хоа Лак (сельская атмосфера). Незначительное увеличение температуры наблюдается в Дам Бай (приморская атмосфера), по сравнению с Нячанг в 1984 году. Относительная влажность воздуха в Хоа Лак в 2023 г. имеет более высокое значение, напротив, в Кон Зо более низкое значение, чем в предыдущие годы, а в Дам Бай практически без изменений. При этом наблюдается: чем больше температура на КИС, тем

меньше относительная влажность. Количество осадков в Кон Зо практически не изменилось, но значительно увеличилось в Хоа Лак, а в Дам Бай – уменьшилось. На всех КИС отмечено, что чем больше количество осадков, тем меньше солнечная радиация.

Скорость осаждения хлоридов ([Cl^-], мг/(м^{2}сут)) на КИС Дам Бай для месячных периодов экспозиций, в среднем, лежит в диапазоне от 17,9 мг/(м^{2}сут) до 28,4 мг/(м^{2}сут). В Кон Зо и Хоа Лак согласно методике выполнения работ скорость осаждения хлоридов не определялась, считая эти КИС континентальными.

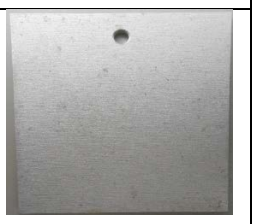
Данные скоростей общей коррозии для технического алюминия приведены в таблице 2. Показано, что наименьшие скорости коррозии наблюдались для КИС Хоа Лак, расположенной в сельской местности. Однако для этой КИС характерен наибольший разброс между максимальной и минимальной скоростями общей коррозии. Это было связано с довольно сухим 2023 годом испытаний, когда годовое количество осадков составило 1367 мм/год, тогда как в 2021 году эта цифра была 3219 мм/год. На приморской КИС Дам Бай и КИС Кон Зо с городской атмосферой скорости коррозии технического алюминия близки друг к другу и в несколько раз выше, чем для КИС Хоа Лак. На увеличение скорости общей коррозии влияет наличие хлоридов в атмосфере на этих КИС.

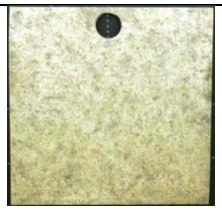
Таблица 2. Наименьшие и наибольшие величины скорости коррозии технического алюминия на КИС Вьетнама.

Место	K, г/м^{2}год	
	мин.	макс.
Хоа Лак	0,04	0,16
Кон Зо	0,23	0,42
Дам Бай	0,26	0,35

Несмотря на разницу в 10 раз между минимальной расчётной и максимальной расчётной скоростями общей коррозии, полученные данные для технического алюминия определяют агрессивность атмосферы для всех трёх КИС Вьетнама как С2 – низкая. Однако она не может приниматься такой для всех алюминиевых сплавов, особенно для медьсодержащих. Испытания сплавов Д16, 1105 и В95М на КИС Хоа Лак показали, что только для сплава В95М данные скорости общей коррозии лежат в том же диапазоне, что и для технического алюминия, хотя минимальная скорость коррозии в три раза выше. Для сплава 1105 скорость общей коррозии уже в двенадцать раз выше, чем для технического алюминия, а для сплава Д16 – в тридцать раз. Таким образом, для этих сплавов коррозивность атмосферы в сельской местности Вьетнама определяется как С3 (таблица 3).

Таблица 3. Внешний вид образцов алюминиевых сплавов и скорости общей коррозии после 12 мес. испытаний на КИС Хоа Лак.

Сплав	Кол-во меди в составе сплава согласно ГОСТ, %масс.	$K_{мин}$, г/м^{2}год	$K_{макс}$, г/м^{2}год	Внешний вид образцов
В95М	1,4-2	0,13	0,18	
1105	2-5	0,50	0,73	

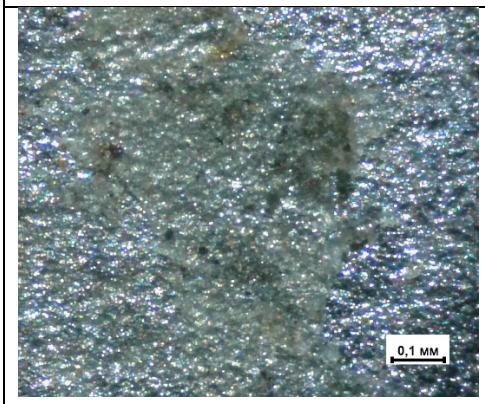
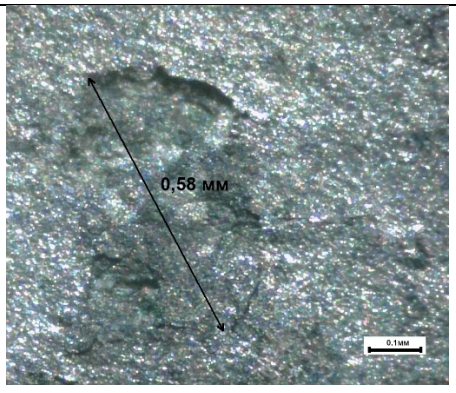
Д16	3,8-4,9	1,44	1,65	

Следует отметить, что данные гравиметрии не являются главным показателем коррозионных процессов на алюминиевых сплавах, потому что для них характерна питтинговая коррозия, а не общая. Питтинг уменьшает эффективную площадь поперечного сечения деталей, может вызвать концентрацию напряжений и ускорить снижение механических характеристик материала. Так для сплава В95, где содержание меди минимально относительно двух других исследуемых сплавов, после 12 месяцев натурных испытаний на поверхности образцов наблюдались отдельные питтинги в количестве, в среднем, 1-2 питтинга на квадратный сантиметр поверхности. На сплаве 1105, где среднее содержание меди, коррозионные поражения заняли около 10% поверхности образцов, но при этом питтинги объединяются в более крупные язвы. Наконец, для сплава Д16 коррозионные поражения заняли более 50% поверхности образца. Следует отметить, что для всех исследованных сплавов первые коррозионные поражения отмечались уже в течение первого месяца испытаний. То есть, чем выше содержание меди в составе алюминиевого сплава, тем активнее протекают коррозионные процессы, однако это не влияет на начальную стадию коррозии, которая одинакова для всех трёх исследованных сплавов.

На примере алюминиевого сплава 1105 рассмотрим подробнее питтинговую коррозию на образцах после 12 месяцев испытаний. Интересно отметить, что лицевая (обращённая вверх) и оборотная (обращённая вниз) стороны отличаются по внешнему виду (таблица 4). Тогда как на лицевой стороне наблюдаются множественные, но отдельные

крупные питтинги и язвы ближе к краям образцов, то на оборотной – большая часть поверхности занята питтингами и язвами. Это связано с тем, что на нижней стороне образцов слой водяного конденсата присутствует больше времени, чем на верхней. На оборотной стороне отдельные язвы достигают 0,5 мм в поперечнике, а на лицевой – аналогичные коррозионные повреждения скорее выглядят поверхностными. Исследования шероховатости поверхности показывают, что на оборотной стороне и на лицевой стороне питтинги достигают глубины в 2,5-3,0 мкм. Это говорит о том, что сторона образца в большей степени влияет на общее количество коррозионных поражений и в меньшей на их параметры (рисунок 2).

Таблица 4. Внешний вид образцов сплава 1105 после 12 месяцев натурных испытаний на КИС Хоа Лак.

Внешний вид	
Лицевая сторона	Оборотная сторона
	
Микроскопические изображения	
Лицевая сторона	Оборотная сторона
	

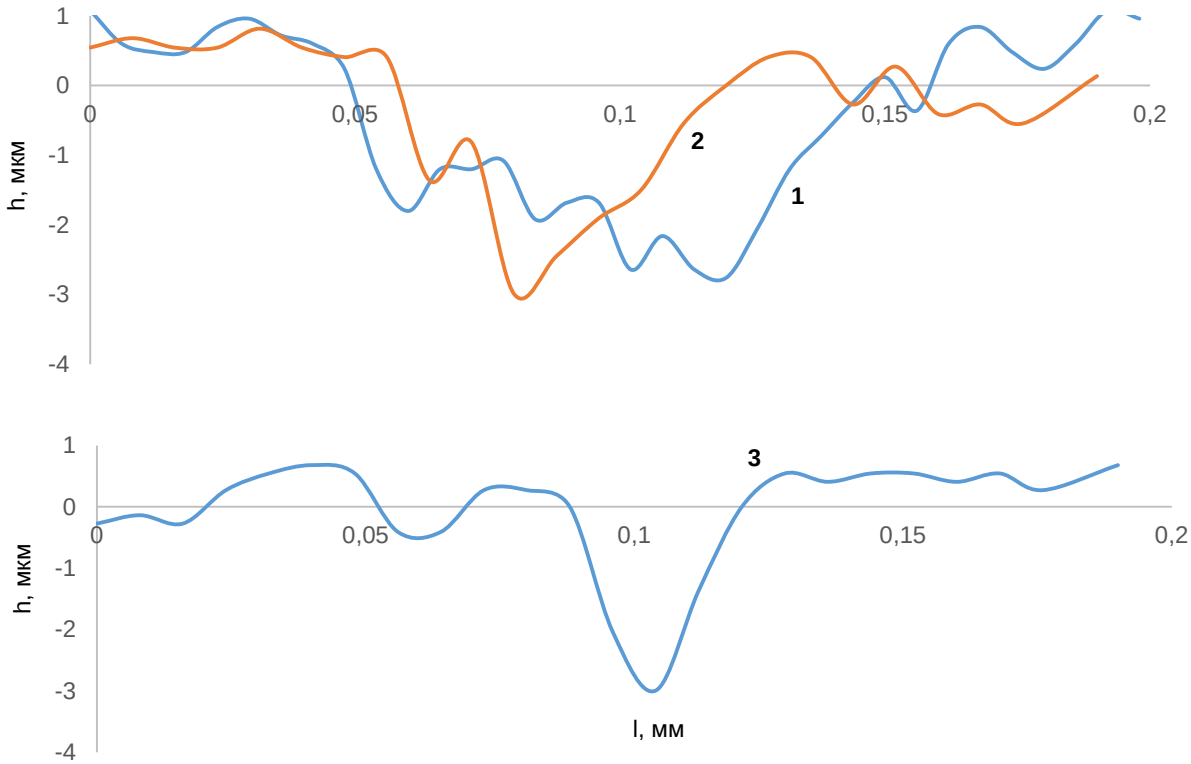


Рисунок 2. Профилограммы образцов сплава 1105 после 24 месяцев испытаний на КИС Хоа Лак: 1, 2 – оборотная сторона, 3 – лицевая сторона.

В качестве противокоррозионной защиты алюминиевых сплавов в ИФХЭ РАН были разработаны ингибированные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ-3 [19-21]. Натурные испытания таких покрытий в комбинации с акрилатным лаков на сплаве 1105 в течении 24 месяцев на КИС Хоа Лак показали, что на образцах, как на лицевой, так и на оборотной стороне, коррозионных поражений не наблюдается. Это говорит о том, что исследуемые покрытия обладают высокими адгезионными свойствами, что уже было показано ранее [22], а дополнительный защитный слой препятствует проникновению влаги внутрь покрытия и вымывания ингибитора из него на оборотной стороне образцов (таблица 5). Из видимых изменений можно отметить только обесцвечивание покрытия на лицевой стороне вследствие высокой инсоляции, характерной для данного

региона. Определение оценочного балла защитных свойств покрытий (АЗ) и оценочного балла декоративных свойств покрытий (АД) проводили с использованием метода, заключающегося в визуальном определении вида коррозионных поражений образцов с последующим измерением площади, занятой этими поражениями согласно ГОСТ 9.311-2011. Расчёты показали, что для лицевой стороны образцов конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3 с акрилатным лаком оценочные баллы были АД3 и АЗ10, а для оборотной – АД9 и АЗ10.

Таблица 5. Внешний вид образцов сплава 1105 с ингибированными покрытиями ИФХАНАЛ-3 и акрилатным лаком после 24 месяцев натурных испытаний на КИС Хоа Лак.

Внешний вид	
Лицевая сторона	Оборотная сторона
	

Выводы.

1. Натурные коррозионные испытания технического алюминия на КИС Вьетнама с сельской, городской и морской атмосферами показали, что несмотря на существенный разброс значений общей скорости коррозии во всех случаях агрессивность атмосферы соответствует показателю С2 согласно ГОСТ ISO 9223-2017. Однако в случае

медьсодержащих алюминиевых сплавов значения общей коррозии значительно выше и находятся в прямой зависимости от количества меди в составе сплава. Для таких сплавов агрессивность атмосферы соответствует показателю С3.

2. Количество меди в составе алюминиевых сплавов не влияет на сроки начала коррозионных процессов, но от него зависит дальнейшее развитие питтинговой коррозии: чем больше меди в составе сплава, тем больше площадь коррозионных поражений на образцах в конце испытаний.
3. На образцах сплава 1105 глубина питтингов достигает 3-4 мкм за 12 месяцев натурных испытаний на КИС Хоа Лак. При этом на лицевой стороне фиксируются отдельные питтинги, а на обратной они объединяются в более крупные язвы. Комбинация ингибированного конверсионного покрытия ИФХАНАЛ-3 с акрилатным лаком позволяет предотвратить коррозию сплава 1105 в таких условиях в течение 24 месяцев испытаний.

Финансирование.

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Благодарности.

Авторы работы благодарят сотрудников Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра за помощь в организации исследований.

Литература

1. C. Arroyave, F.A. Lopez, M. Morcillo. The early atmospheric corrosion stages of carbon steel in acidic fogs // Corros. Sci. — 1995. — No. 37. — P. 1751-1761

2. J. Tidblad, V. Kucera, A.A. Mikhailov. Mapping of Acid Deposition Effects and Calculation of Corrosion Costs on Zinc in China // Water, Air, and Soil Pollution. — 2001. — No. 130. — P. 1469-1474
3. K.G. Martin, G.A. King. Corrosivity measurements at some Australian cities // Corrosion Australasian. — 1981. — V. 6. — No. 4. — P. 10-14
4. Perez F. Corvo. Atmospheric corrosion of steel in humid tropical climate. Influence of pollution, humidity, temperature, solar radiation and rainfall // Corrosion. — 1984. — V. 40. — No. 4. — P. 170-175
5. Перес Ф. Корво. Атмосферная коррозия углеродистой стали Ст3 во влажном тропическом климате Кубы // Защита металлов. — 1982. — Т. 18. — № 4. — С. 583-588
6. W. Feng-I. Atmospheric corrosion of carbon steels and weathering steels in Taiwan // British corrosion journal. — 1991. — V. 26. — No. 1. — P. 209-215.
7. П.В. Стрекалов, Ву Динь Вуй, Ю.Н. Михайловский. Кинетика атмосферной коррозии стали и цинка в тропическом климате // Защита металлов. — 1983. — Т. 19. — № 2. — С. 220-230
8. Ву Динь Вуй, П.В. Стрекалов, Ю.Н. Михайловский, До Тхан Бинь, А.А. Михайлов. Коррозионная стойкость сталей, цинка, меди, алюминия и сплавов во влажных тропиках Вьетнама. Результаты пятилетних испытаний // Защита Металлов. — 1994. — Т. 30. — № 5. — С. 502-509
9. M. Natesan, G. Venkatachari, N. Palaniswamy. Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India // Corrosion Science. — 2006. — Vol. 48. — No. 11. — P. 3584-3608
10. A.R. Mendoza, F. Corvo. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals // Corros. Sci. — 2000. — No. 42. — P. 1123-1147

11. П.В. Стрекалов, До Тхань Бинь. Моделирование атмосферной коррозии углеродистой стали во влажных тропиках по результатам трехмесячных и годовых испытаний // Защита металлов. — 2005. — Т. 41. — № 3. — С. 302-315.
12. П.В. Стрекалов. Атмосферная коррозия металлов в тропиках и субтропиках. II. Коррозионная устойчивость различных металлов и сплавов // Защита металлов. — 1993. — Т. 29. — № 6. — С. 819- 856
13. Le Thi Hong Lien, Pham Thy San, Hoang Lam Hong. Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995–2005 // Scince and Technology of Advanced Materials. — 2007. — No 8. — P. 552-558
14. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. Москва: Наука. — 1994. — 240 с.
15. В.А. Карпов, А.Г. Лапига, Э.В. Калинина, О.Л. Михайлова, Ю.Л. Ковальчук. Моделирование атмосферной коррозии в тропическом климате Вьетнама // Коррозия: материалы, защита. — 2016. — №8. — С. 1-10
16. Н.Г. Ануфриев, Ю.А. Кузенков. Коррозивность тропической атмосферы Южного Вьетнама // Практика Противокоррозионной Защиты. — 2022. — Т. 27. — № 4. — С. 7-18
17. Изменения климата 2016 год (декабрь 2015 – ноябрь 2016). Обзор состояния и тенденций изменения климата России. ФГБУ «Институт Глобального климата и экологии». Москва. — 2017. — 42 с.
18. В.А. Карпов, О.Л. Михайлова, Ю.Л. Ковальчук, Ю.П. Авдеев. Определение коррозивности атмосферы на испытательных станциях Тропического центра и в некоторых районах Вьетнама // Коррозия: материалы, защита. — 2014. — №9. — С. 2-8
19. A. S. Koryakin, Y. A. Kuzenkov, S. V. Oleinik, V. L. Voititsky. Chromium-free conversion protective coatings on 1424 aluminum alloy

// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2020. — Vol. 56. — No. 7. — P. 1305–1310

20. Кузенков Ю.А., Олейник С.В., Войтицкий В.Л., Архипушкин И.А., Казанский Л.П. Бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве 1105 // Коррозия: материалы, защита. — 2020. — № 3. — С. 23-31

21. D.O. Chugunov, Yu.A. Kuzenkov, S.Yu. Rybakov. Inhibited chromate-free conversion coatings for AMg5 aluminum alloy // Int. J. Corros. Scale Inhib. — 2023. — Vol. 12. — No. 4. — P. 2092–2100

22. Ю. А. Кузенков, А. С. Коновалов, О. Ю. Графов, А. Ю. Лучкин. Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием // Коррозия: защита материалов и методы исследований. — 2023. — № 2. — С. 37–48

УДК 579.69; 663.18; 678

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ В НАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ ЯКУТСКА И ТИКСИ

Е.А. Старкова[1], И. Г. Лукачевская[2] Ерофеевская Л. А.[3], Кычкин А. К. [4], А. Л. Салтыкова[5], А. А. Дьяконов [6]

[1,2,5]ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
Якутск, Россия
[3]Институт проблем нефти и газа СО РАН – подразделение ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»
Якутск, Россия
[4]Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН – подразделение ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»
Якутск, Россия
[6]Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия
[1]aselka-333@mail.ru, [2]mirkin1611@gmail.com, [3]lora-07.65@mail.ru, [4]kychkinplasma@mail.ru, [5]ny94@list.ru, [6]afonya71185@mail.ru

Аннотация. *В работе представлены результаты натурных исследований биодеструкции базальтопластиковой арматуры (БПА) после 24-месячной экспозиции на климатических полигонах в Якутске и Тикси. Установлено, что микробиологическое поражение приводит к снижению прочности на растяжение на 18 % в условиях Якутска и на 16 % в Тикси, тогда как без биозаражения прочность возрастает на 8 % за счёт*

доотверждения эпоксидной матрицы. Открытая пористость биозаражённых образцов увеличилась в 2,19 раза в Якутске и в 1,34 раза в Тикси. Выявлено преобладание криофильных бактерий рода Bacillus *(76 % в Якутске и 69 % в Тикси); плесневые грибы менее многочисленны. Полученные данные свидетельствуют о необходимости комплексного учёта биогенного фактора при оценке долговечности БПА в условиях криолитозоны.*

Ключевые слова: *базальтопластиковая арматура, биодеструкция, биозаражение, прочностные характеристики, открытая пористость, криофильные микроорганизмы,* Bacillus, Aspergillus, *Арктика*

STUDY OF BIODESTRUCTION AND CHANGES IN THE PROPERTIES OF BASALT-PLASTIC REINFORCEMENT IN NATURAL CONDITIONS OF YAKUTSK AND TIKSI

E.A. Starkova[1], I.G. Lukovovskaya[2], L.A. Erofeevskaya[3],
A.K. Kychkin[4], A.L. Saltykova[5], A.A. Dyakonov[6]

[1,2,5]Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»

Yakutsk, Russia

[3]Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the RAS – Division of Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences»

Yakutsk, Russia

[4]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

[6]*Northeastern Federal University named after M.K. Ammosov*

Yakutsk, Russia

[1]*aselka-333@mail.ru,* [2]*mirkin1611@gmail.com,* [3]*lora-07.65@mail.ru,*

[4]*kychkinplasma@mail.ru,* [5]*ny94@list.ru,* [6]*afonya71185@mail.ru*

Abstract.

The paper presents the results of full-scale studies of biodeterioration of basalt fiber-reinforced polymer reinforcement (BFRP) after 24-month exposure at climate test sites in Yakutsk and Tiksi. Microbiological damage was found to reduce tensile strength by 18 % in Yakutsk and by 16 % in Tiksi, while without biofouling the strength increases by 8 % due to post-curing of the epoxy matrix. The open porosity of biofouled samples increased 2.19 times in Yakutsk and 1.34 times in Tiksi. The predominance of cryophilic bacteria of the genus *Bacillus* (76 % in Yakutsk and 69 % in Tiksi) was revealed; mold fungi are less abundant. The data obtained indicate that the biotic factor must be taken into account when assessing BFRP durability in the North and the Arctic.

Keywords: basalt plastic reinforcement, biodegradation, biocontamination, strength characteristics, open porosity, cryophilic microorganisms, *Bacillus*, *Aspergillus*, Arctic

Введение

Базальтопластиковая арматура (БПА), благодаря высокой механической прочности, коррозионной стойкости и устойчивости к перепадам температур, широко применяется в строительстве, в том числе в арктических регионах.

Преимущество БПА обусловлено совокупностью эксплуатационных характеристик, включая высокую удельную прочность, устойчивость к воздействию агрессивных сред, а также к перепадам температур [1–5].

Данные преимущества достаточно полно освещены в научной литературе. Вместе с тем значительно менее изученным остается вопрос поведения данного композитного материала в условиях естественной природной среды, где, наряду с климатическими факторами, на него оказывает воздействие биологический фактор. Особенно важно понимать, как холод в сочетании с влажностью и микробиологической активностью влияет на надёжность полимерных материалов в условиях Севера и Арктики.

Реальные условия эксплуатации полимерных материалов представляют собой комплексное воздействие различных факторов: Перемена температурного режима, при которой значение то поднимается выше нуля, то опускается ниже него, ультрафиолетового излучения, атмосферной влаги, циклов замораживания–оттаивания, а также биотических воздействий, роль которых длительное время недооценивалась. Между тем накопленные к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что ряд микроорганизмов способен колонизировать поверхность полимеров и инициировать деструктивные процессы [6–9]. Таким образом, данное положение следует рассматривать не как гипотезу, а как экспериментально подтверждённый факт.

Для криолитозоны указанная проблема приобретает особую актуальность.

Биодеградация полимеров представляет собой сложный процесс, протекающий при различных температурных режимах в зависимости от условий среды. Мезофильные условия окружающей среды обычно 20–40 °C. Однако установлено, что криофильные бактерии и микроскопические грибы способны поддерживать метаболическую активность при температурах, близких к 0 °C и ниже [10–13]. Следовательно, механизмы старения полимерных композиционных материалов в арктических условиях требуют пересмотра с учетом возможной роли биотических факторов.

В связи с этим настоящее исследование сосредоточено на анализе биотического фактора. Цель работы заключается в оценке влияния биозаражения и экстремальных климатических условий на физико-химические и механические свойства БПА при длительной экспозиции в натурных условиях г. Якутска и п. Тикси

Задачи исследования заключались в оценке изменений прочностных характеристик материала, анализе динамики открытой пористости, а также в идентификации микробных сообществ, колонизирующих поверхность образцов после провокационного заражения и длительной экспозиции в разных условиях.

Материалы и методы исследований

Объекты исследования. Материалом для экспериментов послужили образцы БПА, отобранные из промышленной партии методом случайной выборки. Речь о стержнях периодического профиля с диаметром 6, 8 и 10 мм – однонаправленных, изготовленных на технологической линии «Струна» (Бийский завод стеклопластиков, БЗС 1623.00.00ПС). В качестве армирующего наполнителя использовался базальтовый ровинг РБН 13-2400-4С продукция ООО «ТБМ» (Якутск), полученная из сырья Васильевского месторождения (Республика Саха (Якутия)). Технические условия ТУ 2296-001-86166796-2013.

Связующее готовилось на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22. Отвердитель изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА). Ускоритель 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Рецептура РТП-КП-2296-001-86166796-2012.

Условия экспонирования. Образцы были размещены на открытых площадках двух климатических полигонов: в Якутске, климат которого характеризуется как экстремально холодный, и в Тикси, где условия относятся к арктическим. Продолжительность экспозиции составила 24 месяца. Конструкция стендов обеспечивала свободное воздействие

атмосферных осадков и солнечного излучения на образцы. Температурный режим в периоды отбора проб варьировал от –45 °C в зимний период до +35 °C в летний.

Методы испытаний упруго-прочностных свойств. Упруго-прочностные характеристики определялись на универсальной испытательной машине Z600 Zwick/Roell. Испытания на растяжение и трёхточечный изгиб выполнялись в соответствии с ГОСТ 32492–2015 и ГОСТ 25.604–82. Открытая пористость измерялась методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 9.304–87). Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония) – при низком ускоряющем напряжении, в объёме образцов.

Микробиологические методы. Образцы были разделены на две группы: контрольную и экспериментальную. Контрольная группа не подвергалась заражению, тогда как для экспериментальной группы было проведено искусственное биозаражение путем погружения в микробную суспензию, обогащенную микроорганизмами, характерными для северных и арктических регионов.

Штаммы: бактерии рода *Bacillus* (*B. atrophaeus*, *B. subtilis*), плесневые грибы рода *Aspergillus* (*A. niger*). Видовую принадлежность подтверждали секвенированием гена 16S рРНК в Биоресурсном центре Курчатовского института (Москва). Такой подход – стандартный для таксономической идентификации.

Перед опытами штаммы проверяли на чистоту и отсутствие факторов патогенности – в частности, гемолизинов и лецитилгидролазы. Для заражения использовали суспензии с концентрацией, соответствующей оптическому стандарту мутности 10 ЕД (ОСО Мутности). Далее – высев на ГРМ-агар, МПА, агары Сабуро и Чапека (Оболенск) для подсчёта клеток и контроля чистоты [13].

Отбор проб проводился через 24 месяца после заражения, методом смыва. Ватный тампон, смоченный стерильной дистиллированной водой (1 см³), обрабатывал поверхность образца. Посев – на чашки Петри с теми же средами, сразу после отбора. Нанесение – одна капля смывной жидкости, равномерно распределённая стерильным стеклянным шпателем. Такая методика исключала зарост питательных сред, давала рост отдельных колоний и позволяла вести подсчёт с пересчётом на 1 см³.

Результаты выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ) на 1 см³. Культуры отбирали в стационарной фазе роста: бактерии *Bacillus* через 72 ч, плесневые грибы *Aspergillus* через 120 ч при комнатной температуре (+22 ± 2 °C).

Варианты опыта. Работа велась по трём направлениям: отдельно плесневые грибы (*A. niger*), отдельно бактерии (*B. atrophaeus*, *B. subtilis*, *Bacillus* spp.), и консорциум плесневые грибы плюс бактерии. На контроль брались образцы из той же партии, не подвергавшиеся биозаражению. Хранились они в типичных лабораторных и полевых условиях.

Результаты и обсуждение

Провокационное биозаражение отразилось на физико-механических свойствах БПА вполне определённым образом. Прочность на растяжение снизилась: в условиях Якутска на 18 %, в Тикси на 16 %. Любопытно другое: там, где микробиологического поражения не было, прочность, наоборот, выросла на 8 %. Причина данных изменений заключается в доотверждении эпоксидной матрицы. В таблице 1 сведены результаты изменения прочности после экспонирования в Якутске и Тикси, включая образцы после провокационного биозаражения.

Таблица 1 – Влияние экспонирования в экстремально холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели БПА диаметром 6 мм

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

На рисунке 1 показана типичная зависимость напряжения от удлинения для образцов диаметром 6 мм после 24 месяцев экспозиции в Якутске.

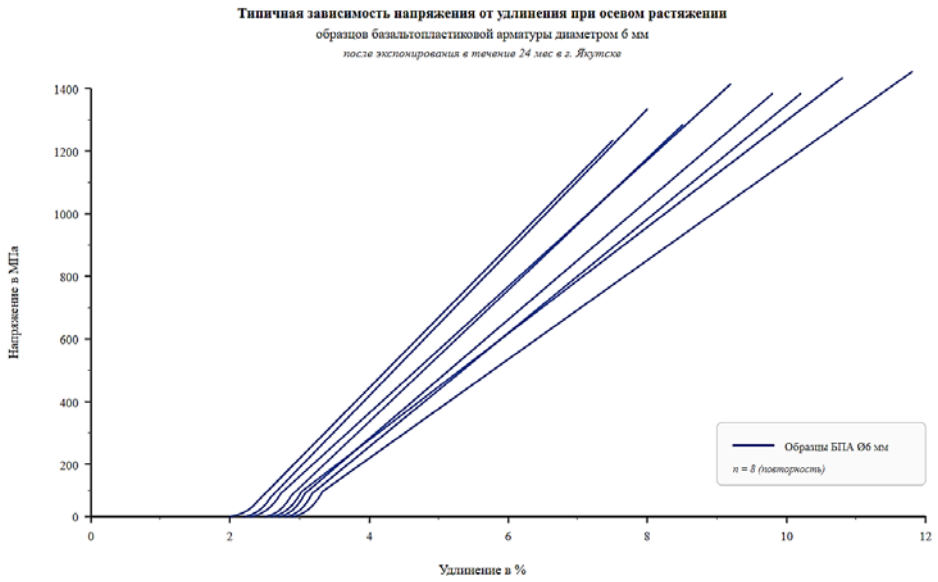


Рисунок 1 – Типичная зависимость напряжения (МПа) от удлинения (%) на осевое растяжение образцов базальтопластиковой арматуры диаметром 6 мм после экспонирования в течение 24 мес в г. Якутске

Обратимся к открытой пористости. Здесь картина тоже показательная. Средние значения для биозаражённых образцов, экспонированных в Якутске и Тикси, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Средние значения открытой пористости биозаражённых образцов БПА с различными диаметрами, экспонированных в г. Якутске и п. Тикси.

Этапы и зоны экспонирования	Пористость П, % (Ø6 мм, открытый торец)	Пористость П, % (Ø6 мм, закрытый торец)	Пористость П, % (Ø10 мм, открытый торец)	Пористость П, % (Ø10 мм, закрытый торец)
Исходные значения	0,26	0,14	–	–
Биозаражённые, г. Якутск, 24 мес.	0,57	0,37	0,36	0,14
Биозаражённые, п. Тикси, 24 мес.	0,35	0,18	0,32	0,09

Наибольший прирост открытой пористости дали биозаражённые образцы, экспонированные в Якутске. Что касается распределения по слоям, то для диаметра 6 мм пористость поверхностного слоя составила 65 % от общей, для 10 мм 39 %. В арктических условиях составила: 51 % и 28 % соответственно.

Если сравнивать с исходным (незаражённым) материалом, открытая пористость биозаражённых образцов выросла в 2,19 раза (Якутск) и в 1,34 раза (Тикси). Микропоры, образованные внутри образца за 24 месяца, дали прирост 67 % и 42 % соответственно. Это свидетельствует, что деструктивные процессы под действием введённых микроорганизмов ускоряются.

На рисунке 2 показана схема механизма биодеструкции БПА в условиях криолитозоны. Три последовательные стадии: 1) исходная структура композита, 2) колонизация поверхности с формированием биоплёнки, 3) деструкция матрицы с ростом микропор. Нижний блок рисунка отражает микробный пейзаж биозаражённых образцов после 24 месяцев экспозиции.

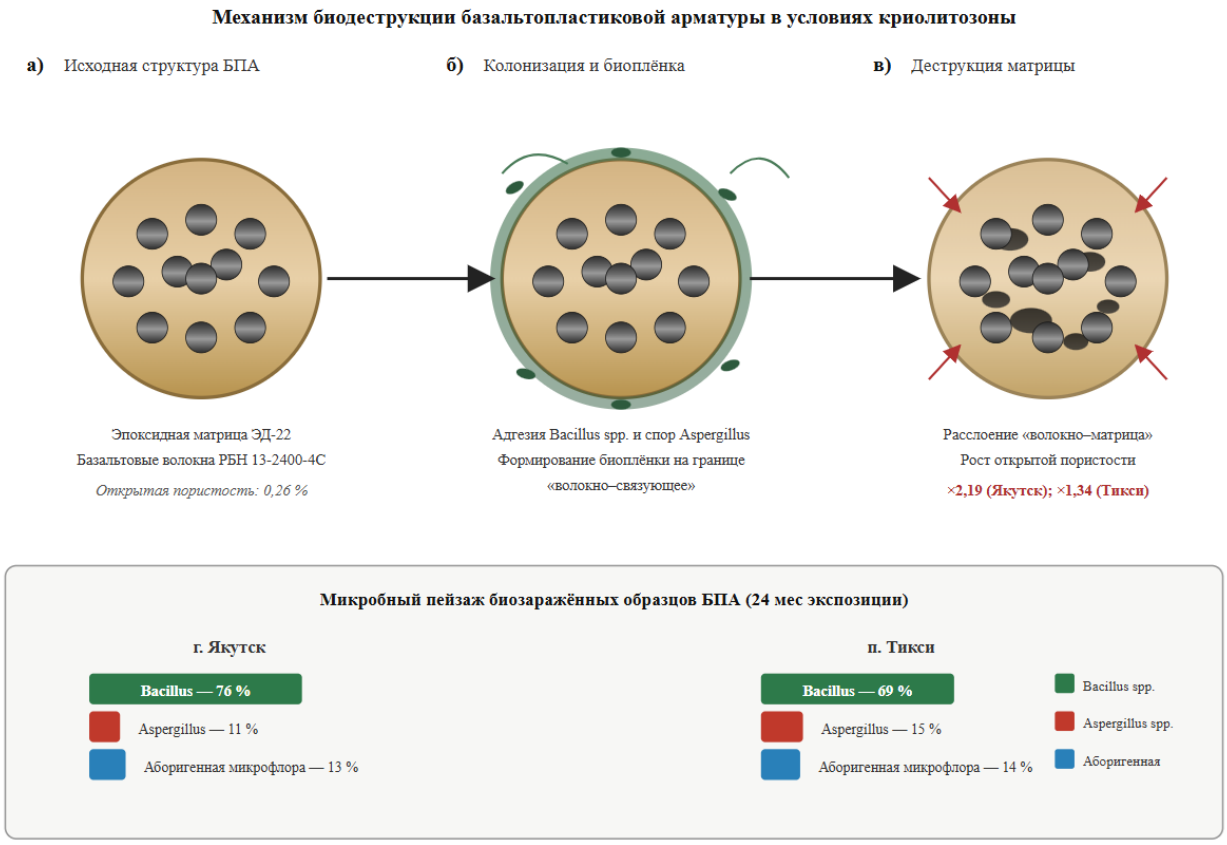


Рисунок 2 – Схема механизма биодеструкции базальтопластиковой арматуры в условиях криолитозоны: «а» – исходная структура; «б» – колонизация и биоплёнка; «в» – деструкция матрицы

Рисунок 3 изображает фрагмент продольного разреза арматуры после экспонирования. Здесь видны расслоение и образование пор на микроуровне, а именно на границе между базальтовыми волокнами и полимерной матрицей. Логично предположить, что при более длительных воздействиях эти поры будут расти и коагулировать, формируя макропористость за счёт дополнительного поглощения влаги и сезонных перепадов температуры.

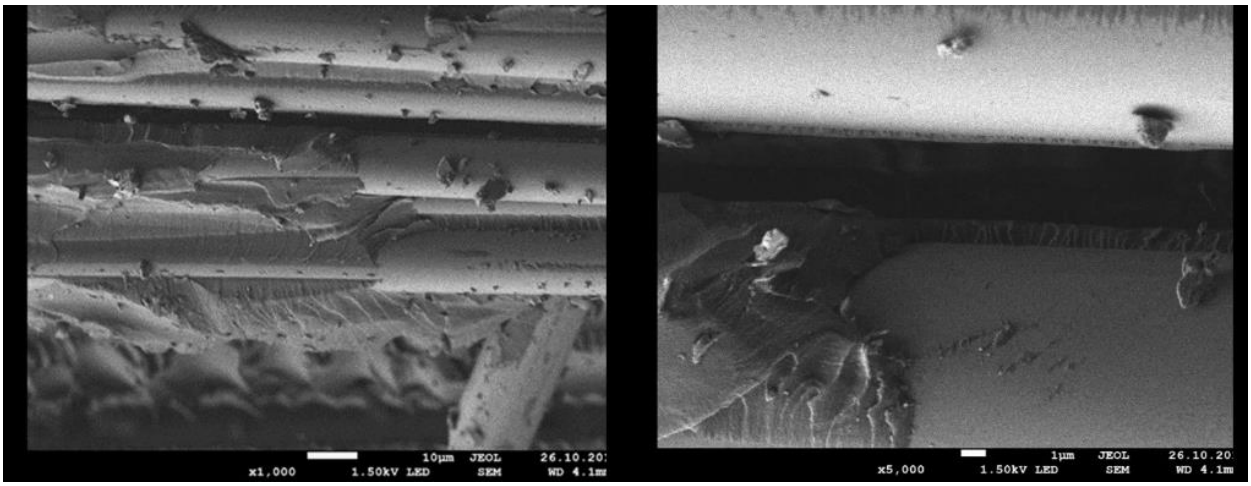


Рисунок 3 – Продольный разрез базальтопластиковой арматуры диаметром 20 мм после экспонирования в г. Якутске; увеличения: а – ×1 000, б – ×5 000

Состав, выделенный из образцов БПА после 24 месяцев экспозиции на полигонах в Якутске и Тикси, показал незначительные различия в микробном пейзаже. Таксономические группы схожи, но их пропорции зависят от местоположения полигона.

В якутских образцах преобладали бактерии группы Firmicutes, род Bacillus 76 %. Плесневые грибы Aspergillus лишь 11 %. Аборигенная микрофлора 13 %, с доминированием протеобактерий, актинобактерий и микромицетов (главным образом Penicillium, Rhizopus, Chaetomium). В тиксинских образцах ведущее место тоже за Bacillus, преимущественно B. atropheus 69 %. Плесневые грибы 15 %, аборигенная микрофлора 14 %.

Показательно, что в аборигенной микрофлоре Тикси бактерии рода Bacillus выделены не были. Это может говорить о выживаемости данного рода после провокационного заражения и экспозиции в экстремально холодном климате.

За 24 месяца в Арктике численность микроорганизмов резко упала, особенно у плесневых грибов. Степень биозаражаемости образцов составила 6,4 % от исходной концентрации для Bacillus и 0,01 % для Aspergillus. В Якутске 10,6 % и 1,6 % соответственно (см. табл. 3).

Таблица 3 – Остаточная степень провокационного биозаражения базальтопластиковой арматуры после 24 месяцев экспозиции в условиях открытых экосистем

Обозначение образца	Заданная конц. бактерии (КОЕ/см³)	Заданная конц. грибы (КОЕ/см³)	Остаточная конц. бактерии (КОЕ/см³)	Остаточная конц. грибы (КОЕ/см³)	Степень биопоражения, % (бактерии)	Степень биопоражения, % (грибы)
Арктические условия (Тикси)						
БПА-6	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$20{,}72\times10^{4}$	$0{,}188\times10^{4}$	2,1	0,02
БПА-22	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$18{,}84\times10^{4}$	$0{,}188\times10^{4}$	1,9	0,02
БПА-23	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$15{,}82\times10^{4}$	$0{,}000\times10^{4}$	1,6	0,00
БПА-24	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$18{,}84\times10^{4}$	$0{,}000\times10^{4}$	1,9	0,00
БПА-25	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$57{,}3\times10^{4}$	$0{,}000\times10^{4}$	5,7	0,00
БПА-26	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$15{,}07\times10^{4}$	$0{,}000\times10^{4}$	1,5	0,00
БПА-27	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$15{,}82\times10^{4}$	$0{,}000\times10^{4}$	1,6	0,00
Среднее	$\mathbf{1{,}0\times10^{6}}$	$\mathbf{1{,}0\times10^{6}}$	$\mathbf{63{,}9\times10^{4}}$	$\mathbf{0{,}06\times10^{4}}$	**6,4**	**0,01**
Северные условия (Якутск)						
БПА-6	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$105{,}9\times10^{4}$	$15{,}6\times10^{4}$	10,6	1,6
БПА-22	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$106{,}1\times10^{4}$	$15{,}7\times10^{4}$	10,6	1,6
БПА-23	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$106{,}2\times10^{4}$	$15{,}7\times10^{4}$	10,6	1,6
БПА-24	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$106{,}0\times10^{4}$	$15{,}8\times10^{4}$	10,6	1,6
БПА-25	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$106{,}3\times10^{4}$	$15{,}8\times10^{4}$	10,6	1,6
БПА-26	$1{,}0\times10^{6}$	$1{,}0\times10^{6}$	$106{,}4\times10^{4}$	$15{,}8\times10^{4}$	10,6	1,6
Среднее	$\mathbf{1{,}0\times10^{6}}$	$\mathbf{1{,}0\times10^{6}}$	$\mathbf{106{,}1\times10^{4}}$	$\mathbf{15{,}7\times10^{4}}$	**10,6**	**1,6**

Расчёт степени биопоражения носит условный характер, но единая методика на длительном отрезке времени позволяет получать сопоставимые результаты и отслеживать динамику. Процесс этот зависит и от изначальной концентрации микроорганизмов, и от условий окружающей среды, а в первую очередь от почвенной микрофлоры, которая служит естественным банком для множества бактерий.

На рисунке 4 показана сравнительная диаграмма изменения прочности и пористости биозаражённых образцов, а также микробный пейзаж.

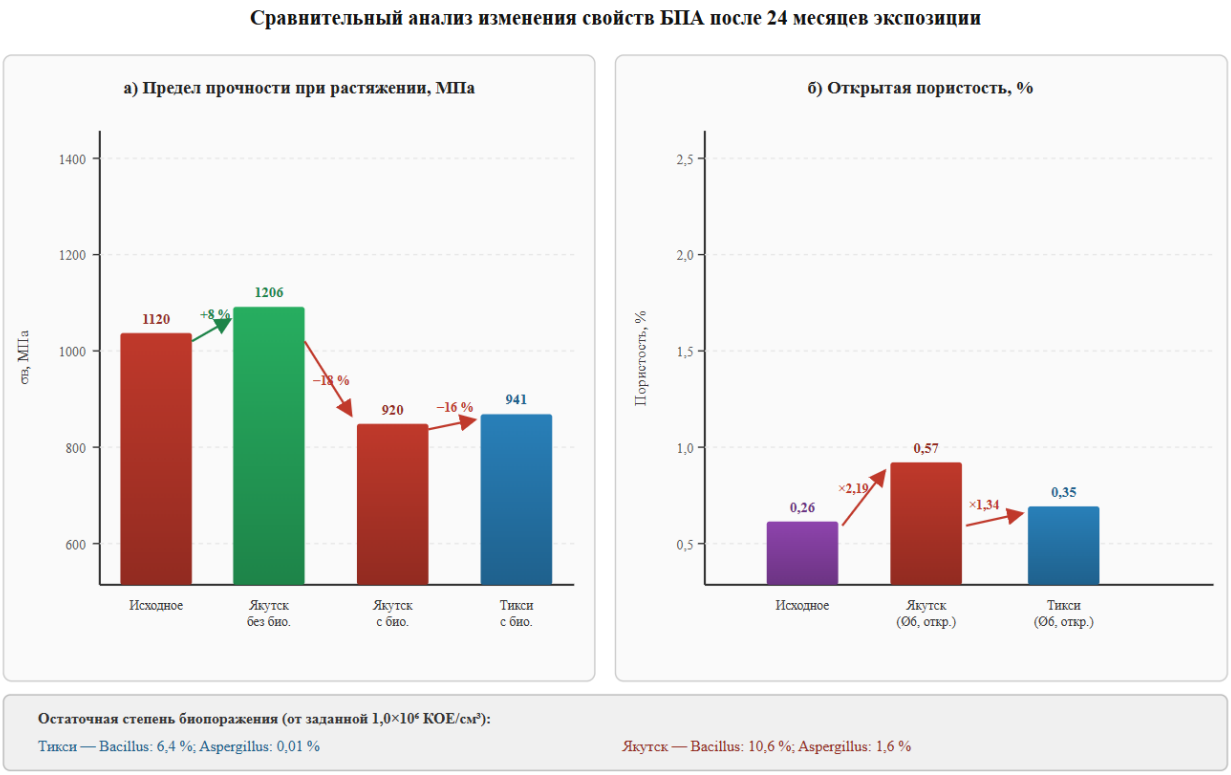


Рисунок 4 – Сравнительный анализ прочности и пористости биозаражённых образцов БПА: «а» – прочность на растяжение; панель «б» – открытая пористость; нижний блок – степень биопоражения

Микробиологические анализы показали ещё одну вещь, что разнообразие микроорганизмов варьируется в зависимости от климатических и экологических условий. Это, в свою очередь, влияет на степень биопоражения. Различия в микробиологическом составе почвы между двумя локациями это сигнал, значит при разработке методов защиты от биозаражаемости необходимо учитывать местные условия.

Степень биопоражения оказалась ниже ожидаемой. Но это не отменяет главного факта: жизнеспособные микроорганизмы на образцах арматуры в суровых климатических условиях есть. А значит, исследуемые бактерии и грибы умеют выживать в экстремальных условиях. Это важный аспект для оценки долговечности и надёжности материала.

Микрофотографии, полученные методом поляризационной микроскопии, фиксируют грибной мицелий, бактериальные споры и

вспучивание связующего, последнее, очевидно, вызвано продуктами метаболизма микроорганизмов.

Выводы

1. При сравнении значений предела прочности для исходных и биозаражённых криофильными плесневыми грибами образцов, экспонированных на открытой площадке г. Якутска в течение 24 месяцев, наблюдалось уменьшение предела прочности. Результаты исследования влияния экспонирования в экстремально холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели БПА диаметром 6 мм показывают, что при микробиологическом поражении прочность на растяжение снижается: для условий г. Якутска на 18 %, для условий п. Тикси на 16 %. Без микробиологического поражения прочность БПА повышается на 8 % за счёт доотверждения эпоксидной матрицы.

2. Открытая пористость биозаражённых образцов, экспонированных в условиях Якутска, повысилась в 2,19 раза, в Тикси в 1,34 раза, что связано с образованием микропор не только в результате климатического старения, но также в результате микробиологического воздействия на арматуру.

3. Микробный пейзаж биозаражённых образцов формируется с преобладанием бактерий рода *Bacillus* (76 % в Якутске и 69 % в Тикси). Плесневые грибы *Aspergillus* сохраняют жизнеспособность в обоих регионах, однако их остаточная концентрация в арктических условиях на два порядка ниже, чем в Якутске.

4. Полученные результаты подчёркивают необходимость дальнейшего изучения механизмов биологического разрушения БПА и разработки эффективных методов её защиты в экстремальных климатических условиях Севера и Арктики, что позволит расширить область применения БПА в строительстве и повысить надёжность возводимых объектов в северных и арктических регионах.

Литература

1. Maksudovna K.V., Dhyani M., Acharya P. et al. Glass-basalt-plastic materials for construction in temperate and Arctic climatic regions // BIO Web of Conferences. 2024. Vol. 86. Art. 01111. doi: 10.1051/bioconf/20248601111

2. Dalinkevich A.A., Gumargalieva K.Z. et al. Modern basalt fibrous materials and basalt fiber-based polymeric composites // Journal of Natural Fibers. 2009. Vol. 6 (3). P. 248–271.

3. Vikas G., Sudheer M. A review on properties of basalt fiber reinforced polymer composites // American Journal of Materials Science. 2017. Vol. 7 (5). P. 156–165.

4. Коваль Т.И. Исследование надежности элементов мостов, армированных базальтопластиковыми волокнами // Механика композиционных материалов. 2017. № 53 (4). С. 479–486.

5. Monaldo E., Nerilli F., Vairo G. Basalt-based fiber-reinforced materials and structural applications in civil engineering // Composite Structures. 2019. Vol. 214. P. 246–263.

6. 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.

7. 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, посвящённой 110-летию со дня рождения д.т.н., профессора Лии Яковлевны Гурвич. Москва: Всероссийский научно-

исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт», 2024. С. 80–95.

8. 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.

9. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натурных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). С. 11.

10. M. A. Ponder, M. A. Ponder, M. F. Thomashow, and J. M. Tiedje, Metabolic activity of Siberian permafrost isolates, Psychrobacter arcticus and Exiguobacterium sibiricum, at low water activities // Extremophiles, Vol. 12, no. 4, pp. 481–490, Mar. 2008, doi: 10.1007/S00792-008-0151-0.

11. E. J. Carpenter, S. Lin, and D. G. Capone, Bacterial activity in South Pole snow // Applied and Environmental Microbiology, Vol. 66, no. 10, pp. 4514–4517, Oct. 2000, doi: 10.1128/AEM.66.10.4514-4517.2000.

12. Andyarjvic Variation in bacterial composition, diversity, and activity across different subglacial basal ice types // The Cryosphere Discussions, June 2022, doi: 10.31390/gradschool_dissertations.713.

13. E. V. Pikuta and R. B. Hoover Psychrophiles and astrobiology: microbial life of frozen worlds // Proc. SPIE 4939, Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology VI, Vol. 4939, pp. 103–116, Jan. 2003, doi: 10.1117/12.501866

14. Фадейкина О.В., Касина И.В., Алексеева С.А. и др. Применение отраслевого стандартного образца мутности бактериальных взвесей для определения общей концентрации микробных клеток в суспензиях сибиреязвенного, чумного и бруцеллёзного микробов // Успехи современного естествознания. 2015. № 1-8. С. 1287–1290.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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

УДК 53.093:620.193:67.017

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПОСЛЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

А.А. Нечаев, В.О. Старцев, А.И. Гуляев

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

Москва, Россия

admin@viam.ru

Аннотация

В работе изучено изменение параметров шероховатости и статистических характеристик распределения высот неоднородностей поверхности стеклопластика в процессе климатических испытаний. Образцы экспонировались в открытой атмосфере в условиях умеренного и умеренно тёплого климата до 24 месяцев, а также подвергались ускоренному лабораторному старению по двум режимам, имитирующим до 2 лет натурного воздействия. После экспонирования проводили профилометрические исследования и строили распределения высот микронеровностей с аппроксимацией гауссовой функцией. Установлено, что все параметры рельефа возрастают со временем, однако интенсивность и характер эволюции существенно различаются: натурное старение даёт более плавный и статистически устойчивый рост шероховатости, тогда как ускоренные режимы приводят к скачкообразному изменению с низким качеством гауссовой аппроксимации. Наиболее информативными критериями деградации являются максимальная высота неровностей Rmax

и глубина впадин Rv. Показано, что умеренно тёплый климат активизирует эрозионные процессы в 2–2,5 раза сильнее, чем умеренный.

Ключевые слова: климатическое старение, стеклопластик, профилометрия, рельеф поверхности, параметры шероховатости, распределение Гауса, математическое моделирование.

STUDY OF THE SURFACE FIBERGLASS AFTER CLIMATIC TEST

A.A. Nechaev, V.O. Startsev, A.I. Gulyaev

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

Moscow, Russia

admin@viam.ru

Abstract

The study examines changes in roughness parameters and statistical distributions of surface irregularity heights fiberglass plastic during climatic testing. Specimens were exposed in open atmosphere under temperate and moderately warm climates for up to 24 months, and were also subjected to accelerated laboratory aging in two modes equivalent to 2 years of natural exposure. After exposure, profilometric studies were performed and height distributions were approximated by a Gaussian function. All roughness parameters increase with time, but the intensity and character of evolution differ significantly: natural aging provides smoother and statistically stable roughness growth, while accelerated modes cause stepwise changes with poor Gaussian fit quality. The most informative degradation criteria are maximum roughness height Rmax and valley depth Rv. The moderately warm climate activates erosion processes 2–2.5 times more intensively than the temperate climate.

Keywords: climatic aging, fiberglass, profilometry, surface topography, roughness parameters, Gaussian distribution, mathematical modeling.

Введение

Благодаря высоким прочностным характеристикам и стойкости к внешним воздействующим факторам изделия из стеклопластика находят широкое применение в авиационной промышленности, судостроении, ветроэнергетике и строительстве. Однако в процессе длительной эксплуатации полимерные композиционные материалы (ПКМ) подвергаются комплексному воздействию климатических факторов – солнечного излучения, перепадов температур, атмосферной влаги и циклических нагрузок – что приводит к необратимым изменениям структуры и свойств поверхностного слоя [1, 2]. Среди множества критериев оценки деградации особое место занимают параметры рельефа поверхности, поскольку микрорельеф чутко реагирует на начальные стадии разрушения связующего, эрозию матрицы и обнажение армирующих волокон [1, 3–5].

Вопросы поверхностной деструкции ПКМ при климатических воздействиях активно обсуждаются в литературе [1–3, 6–9]. Установлено, что изменение шероховатости служит надёжным индикатором структурных повреждений, а критические значения параметров рельефа коррелируют со снижением упруго-прочностных свойств [4–8, 10, 11]. Показано, что деструктивные процессы при длительном экспонировании развиваются постепенно, затрагивая поверхностный слой, при этом их интенсивность возрастает со временем [4–8, 12].

Несмотря на обширный массив данных, остаётся недостаточно изученной динамика изменения отдельных составляющих профиля (высоты выступов и глубины впадин) на ранних этапах экспонирования, а также степень корреляции между результатами натурных испытаний в различных

климатических зонах и ускоренными лабораторными режимами. Кроме того, в большинстве работ ограничиваются классическими параметрами шероховатости (Ra, Rmax, Rq), не привлекая статистические распределения высот, которые могли бы дать дополнительную информацию о механизмах деградации.

В связи с этим целью настоящей работы являлся количественный анализ влияния климатического старения в течение 24 месяцев на параметры рельефа поверхности стеклопластика при экспонировании в условиях умеренного и умеренно тёплого климата, а также при двух режимах ускоренных испытаний, включая построение и аппроксимацию распределений высот микронеровностей.

Материалы и методы

Исследовали плиты стеклопластика на основе алюмоборосиликатной ткани и эпоксидного связующего

Образцы экспонировали в открытых атмосферных условиях:

- умеренный климат (Москва)
- умеренно тёплый климат (Геленджик)

Срок экспозиции составил 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 и 24 месяца. Основные климатические показатели приведены в работах [13, 14].

Параллельно проводили ускоренные лабораторные климатические испытания (УКИ) по двум режимам, имитирующим годовой цикл:

- УКИ-1: последовательное воздействие повышенной температуры (+60 °С), пониженной температуры (–60 °С), перепадов температур и солнечного излучения (интегральная плотность потока 1120 Вт/м²) без дополнительного увлажнения;

- УКИ-2: аналогичные температурные циклы, но воздействие солнечного излучения совмещено с повышенной влажностью воздуха (95 % отн. влажности), плотность потока увеличена до 1400 Вт/м².

Продолжительность ускоренных испытаний соответствовала имитации 6, 12, 18 и 24 месяцев натурного старения согласно методике [15].

После каждого срока испытаний проводили исследование поверхности образцов на оптическом и конфокальном сканирующем микроскопе. Использовали объектив ×10 (общее увеличение ×236). Площадь сканируемого участка составляла 2420×2850 мкм, что давало массив из 1940×2870 точек (всего ~5,57 млн значений высот) для каждого образца.

Для количественного анализа определяли следующие параметры шероховатости в соответствии с ГОСТ 25142-82 [16]:

- Ra – среднее арифметическое отклонение профиля;
- Rmax – максимальная высота неровностей;
- Rp – высота наибольшего выступа;
- Rv – глубина наибольшей впадины;
- Rq – среднеквадратичное отклонение профиля.

Для каждой строки сканированной поверхности производили усреднение параметра R_z (неоднородность рельефа) по всем столбцам. Весь диапазон значений $\Delta R = (R_{zmax} - R_{zmin})$ разбивали на 21 равный интервал и подсчитывали количество значений в каждом интервале с последующим переводом в процентную частоту.

Экспериментальные распределения частот аппроксимировали распределением Гаусса:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

где μ – центр распределения (средняя высота неоднородностей), σ – стандартное отклонение, а x=Rz. Качество аппроксимации оценивали по коэффициенту детерминации R2.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–4 представлены микрофотографии поверхности в исходном состоянии и после 24 месяцев ускоренных испытаний.

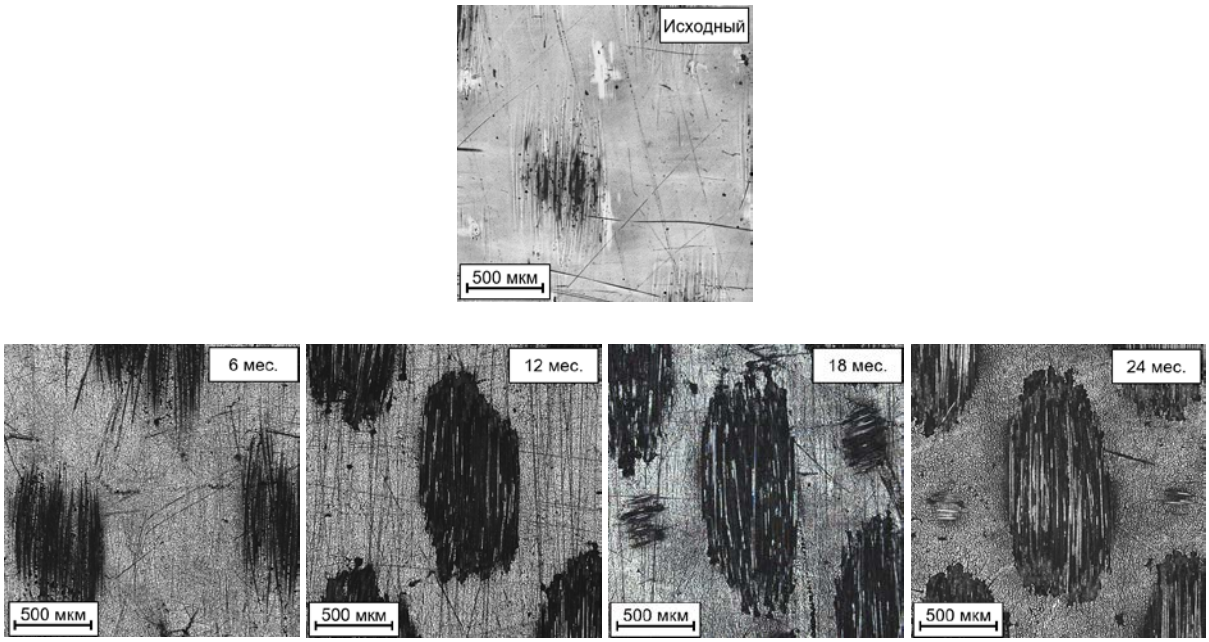


Рис. 1 — Микрофотографии поверхности стеклопластика в исходном состоянии и при экспонировании в условиях умеренно теплого климата

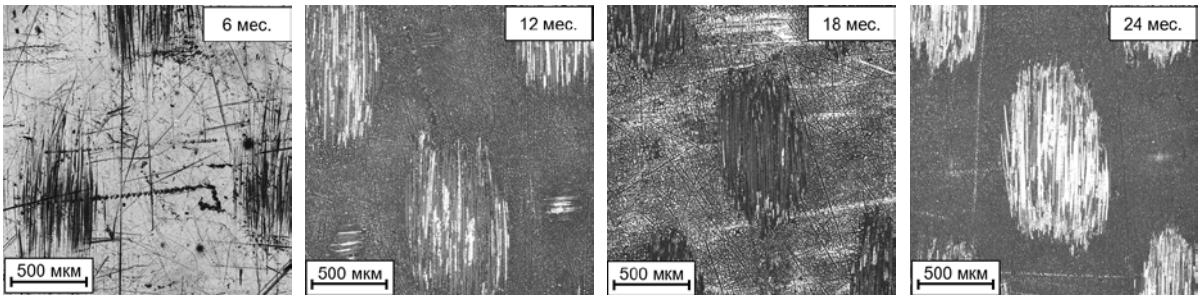


Рис. 2 — Микрофотографии поверхности стеклопластика при экспонировании в условиях умеренно теплого климата

Исходное состояние характеризуется гладкой поверхностью, матрица полностью закрывает стекловолокно.

При натурном старении в умеренном климате через 6 месяцев появляется локальная эрозия и микротрещины вдоль укладки волокон. К 12 месяцам связующее истончается, проявляется структура армирования, обнажаются стеклянные нити. На этапах 18–24 месяца фиксируется глубокая деградация: множественные сквозные трещины до волокон, чередование обнажённых нитей и остатков разрушенной матрицы с отслоениями.

При натурном старении в умеренно тёплом климате изменения развиваются быстрее. Уже к 6 месяцам более выражена эрозия поверхности, а к 24 месяцам наблюдается почти полное обнажение армирующего каркаса на значительных участках, глубина впадин существенно возрастает, что согласуется с данными [13, 14] о повышенной коррозионной агрессивности морского климата.

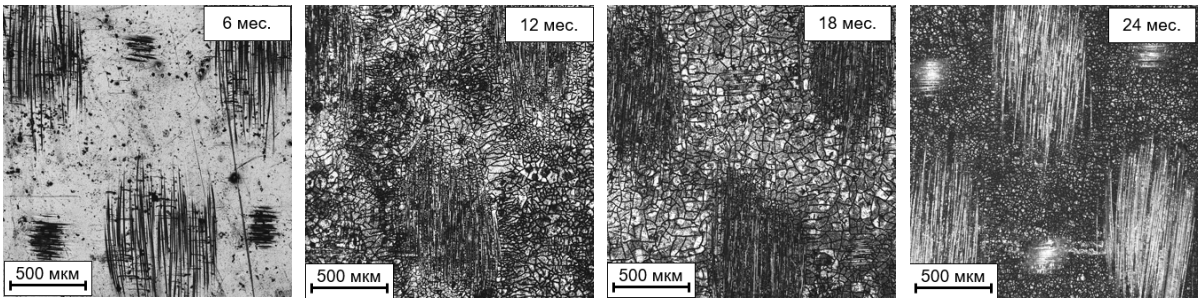


Рис. 3 — Микрофотографии поверхности стеклопластика при ускоренных лабораторных испытаниях по режиму 1

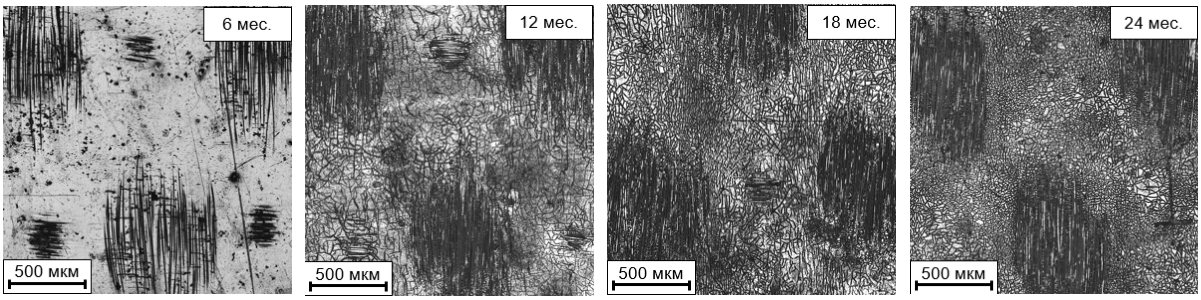


Рис. 4 — Микрофотографии поверхности стеклопластика при ускоренных лабораторных испытаниях по режиму 2

При имитации по режимам УКИ-1 и УКИ-2 в обоих лабораторных режимах уже на имитации 6–12 месяцев фиксируется существенно более высокая плотность и разветвлённость трещин в матрице по сравнению с натурными условиями. К 24 месяцам имитации трещины покрывают практически всю поверхность, однако степень обнажения волокон остаётся менее выраженной, чем при натурном старении.

Принципиальное различие между натурным и ускоренным старением заключается в том, что натурное воздействие преимущественно инициирует эрозионное разрушение связующего и обнажение волокна, тогда как лабораторное старение акцентировано на деструкции самой полимерной матрицы с преобладанием трещинообразования и фрагментации. Конечный итог в обоих случаях – потеря целостности поверхностного слоя, однако механизмы и кинетика разрушения существенно различаются.

В табл. 1 и 2 приведены численные значения параметров шероховатости для всех видов испытаний.

Таблица 1 – Влияние натурного старения на параметры рельефа стеклопластика

Состояние	Время, мес.	Ra, мкм	Rmax, мкм	Rp, мкм	Rv, мкм	Rq, мкм
Исходные	0	0,59	3,28	1,84	1,44	0,69
Умеренный климат	3	0,45	2,92	1,45	1,48	0,59
	6	0,49	3,13	1,69	1,43	0,65
	9	0,61	3,87	2,15	1,73	0,75
	12	1,19	7,38	4,37	3,01	1,50
	15	0,72	6,29	3,36	2,92	0,91
	18	1,00	7,27	4,23	3,04	1,24
	21	1,07	8,76	4,20	4,55	1,36
	24	0,92	9,18	6,33	2,85	1,27
Умеренно тёплый климат	3	0,57	3,59	1,70	1,89	0,75
	6	0,97	4,63	2,45	2,18	1,19
	9	0,69	4,77	2,65	2,12	0,84
	12	0,90	7,85	4,35	3,50	1,19
	15	1,38	10,09	3,22	6,86	1,71
	18	1,98	12,50	6,59	5,91	2,49
	21	1,86	11,64	5,19	6,45	2,30
	24	1,40	11,56	5,58	5,98	1,73

В первые 6 месяцев зафиксировано снижение всех параметров относительно исходного уровня, что, вероятно, связано с удалением поверхностных микровыступов в результате фотоокислительной деградации. Начиная с 9 месяца наблюдается устойчивый рост всех параметров. К 12 месяцу Ra достигает 1,19 мкм, Rmax – 7,38 мкм, Rp – 4,37 мкм, Rv – 3,01 мкм. В дальнейшем динамика приобретает колебательный характер, что отражает сложный многостадийный процесс: эрозия матрицы сменяется образованием новых микронеровностей и трещин. К 24 месяцам Rmax составляет 9,18 мкм (рост в 2,8 раза), Rp – 6,33 мкм (рост в 3,4 раза)

Умеренно тёплый климат даёт значительно более интенсивную деградацию. Уже на раннем этапе (3 месяца) фиксируется рост Rmax, Rv и Rq. К 15-му месяцу значения существенно превосходят показатели для умеренного климата (Rmax – 10,09 мкм, Rv – 6,86 мкм). К 24 месяцам различия становятся максимальными: все параметры рельефа в умеренно тёплом климате выше, причём Rv возрастает более чем вдвое по сравнению с умеренным климатом (5,98 против 2,85 мкм), что указывает на активизацию эрозионных процессов в низших точках рельефа. Полученные данные хорошо согласуются с результатами [11, 12], где показано усиление коррозионных процессов в приморской атмосфере.

Изменение рельефа поверхности после натурного старения представлено на рисунках 5, 6.

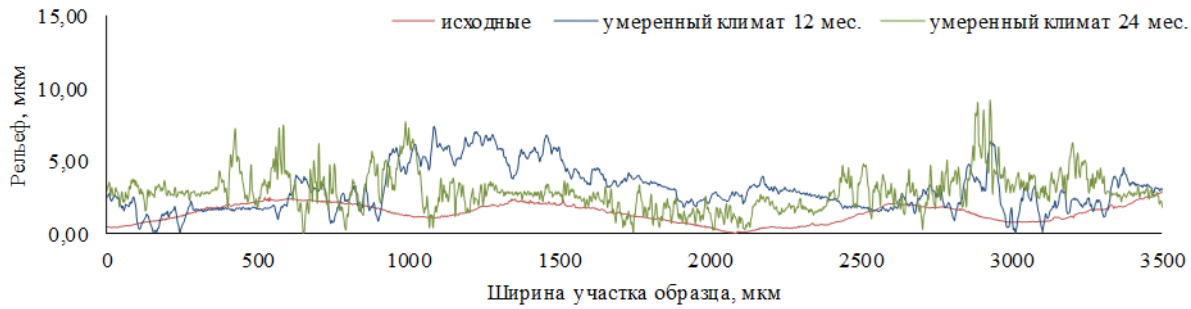


Рис.5 — Поверхность стеклопластика при старении в умеренном климате

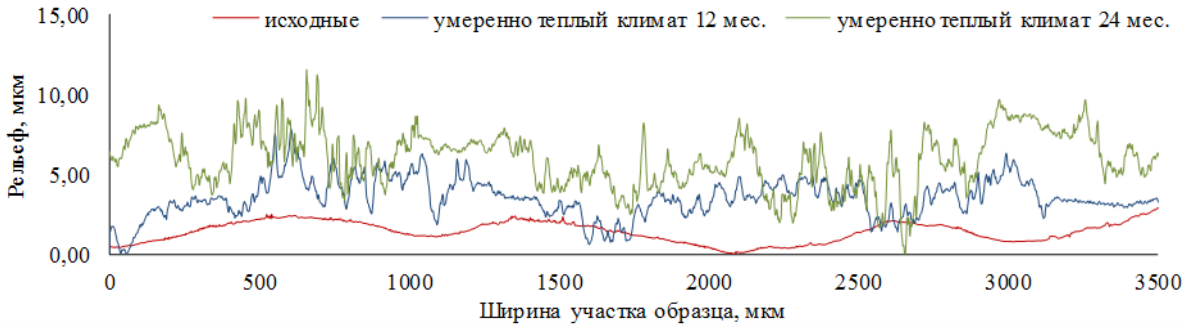


Рис.6 — Поверхность стеклопластика при старении в умеренно теплом климате

Таблица 2 – Влияние ускоренного старения на параметры рельефа стеклопластика

Состояние	Время имитации, мес.	Ra, мкм	Rmax, мкм	Rp, мкм	Rv, мкм	Rq, мкм
Исходные	0	0,59	3,28	1,84	1,44	0,69
УКИ 1	6	0,96	4,09	2,10	1,99	1,13
	12	0,58	3,74	1,58	2,16	0,75
	18	0,81	4,12	2,31	1,81	0,94
	24	0,81	3,43	1,77	1,66	0,91
УКИ 2	6	0,88	3,94	2,39	1,55	1,04
	12	0,55	3,65	1,79	1,86	0,72
	18	0,53	3,14	1,96	1,18	0,67
	24	0,93	4,24	1,91	2,33	1,09

В обоих ускоренных режимах в интервале от 6 до 24 месяцев изменения параметров остаются умеренными, их значения близки к исходным. В УКИ-2 на 12 и 18 месяцах даже фиксируется некоторое снижение. При этом Rmax к 24 месяцам составляет всего 3,43 мкм (УКИ-1) и 4,24 мкм (УКИ-2), что значительно ниже, чем при натурном старении (9,18 и 11,56 мкм соответственно). Это указывает на то, что в лабораторных условиях за первые 2 года имитации преобладают процессы

растрескивания матрицы, а не эрозионного удаления материала, тогда как натурное воздействие ведёт к более глубокому выносу вещества и обнажению волокон. Данное различие согласуется с выводами [18, 19] о различной кинетике влагопереноса и деструкции в зависимости от режима испытаний.

Изменение рельефа поверхности по режимам УКИ-1 и УКИ-2 представлено на рис. 7–8.

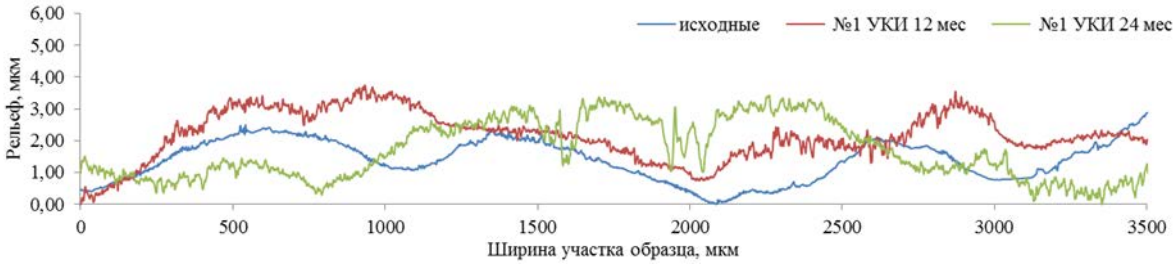


Рис.7 — Изменение рельефа поверхности стеклопластика при старении по режиму УКИ 1

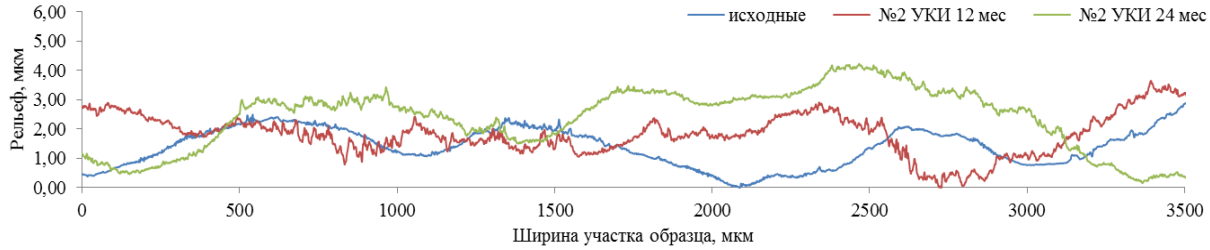


Рис.8 — Изменение рельефа поверхности стеклопластика при старении по режиму УКИ 2

Для количественной оценки развития рельефа были построены распределения высот неоднородностей Rz и проведена их аппроксимация гауссовой кривой (рис. 9–13). Расчётные параметры модели приведены в табл. *3*.

Таблица 3 – Параметры гауссовой аппроксимации распределений высот

Вид испытаний	Время, мес.	μ, мкм	σ, мкм	R^2
Исходное состояние	0	1,54	0,81	0,91
Умеренный климат	6	1,55	0,51	0,92
	12	2,72	1,19	0,86
	18	2,90	0,95	0,96
	24	3,21	1,29	0,98
Умеренно тёплый климат	6	2,46	1,45	0,84
	12	3,67	1,02	0,94
	18	5,32	1,68	0,89
	24	6,32	1,81	0,98
УКИ-1	6	5,24	4,51	0,72
	12	5,27	3,39	0,81
	18	5,54	4,86	0,78
	24	7,06	2,31	0,88
УКИ-2	6	3,48	4,16	0,88
	12	3,98	2,21	0,91
	18	6,12	1,91	0,93
	24	7,81	3,37	0,74

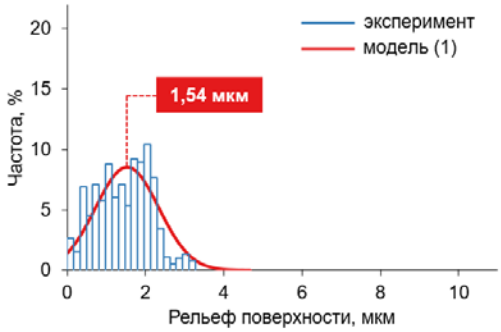


Рис. 9 — Распределение высот неоднородностей профиля поверхности стеклопластика в исходном состоянии

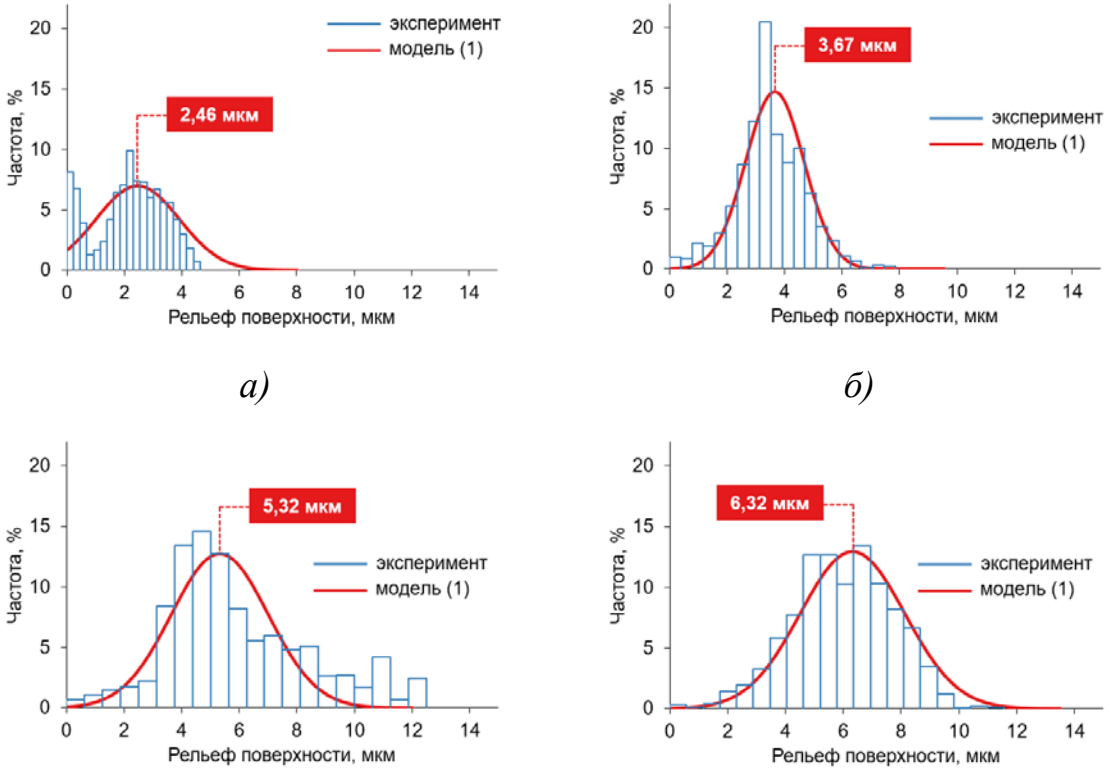


Рис. 10— Распределение высот неоднородностей профиля поверхности стеклопластика после 6(а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) месяцев натурных климатических испытаний в умеренно теплом климате

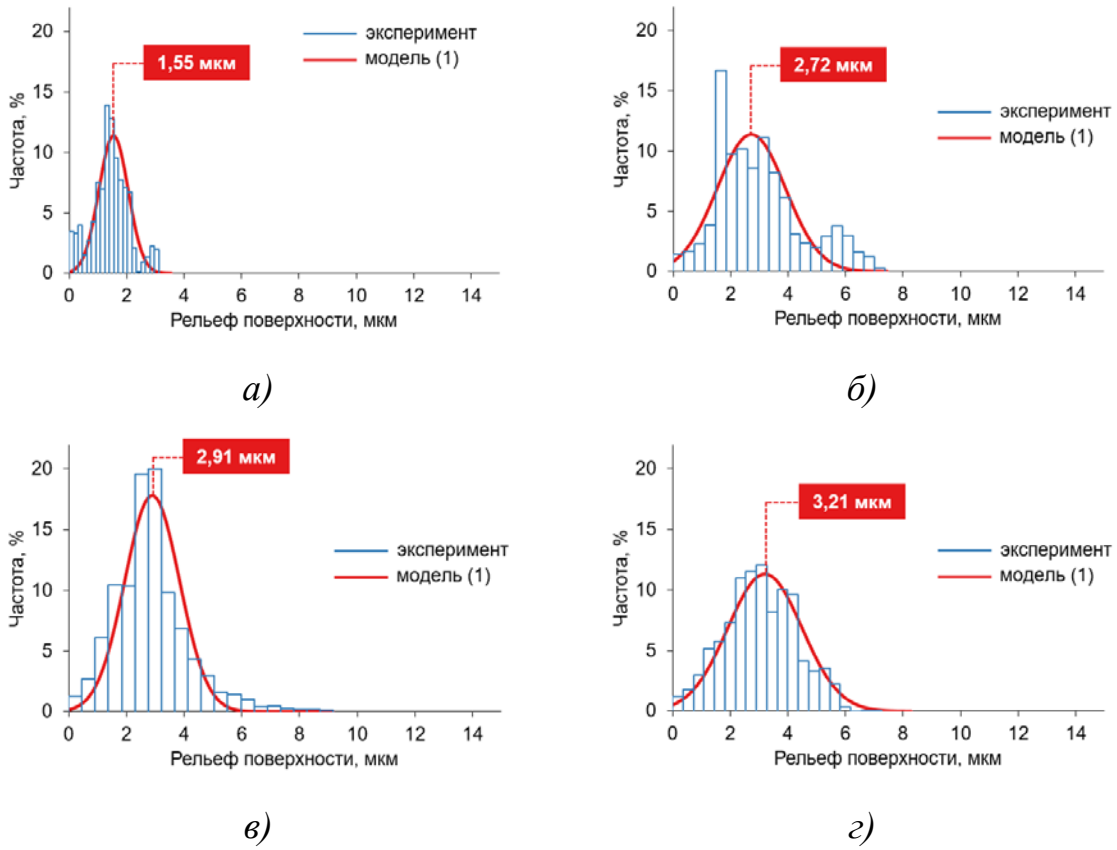


Рис. 11 — Распределение высот неоднородностей профиля поверхности стеклопластика после 6(а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) месяцев натурных климатических испытаний в умеренном климате

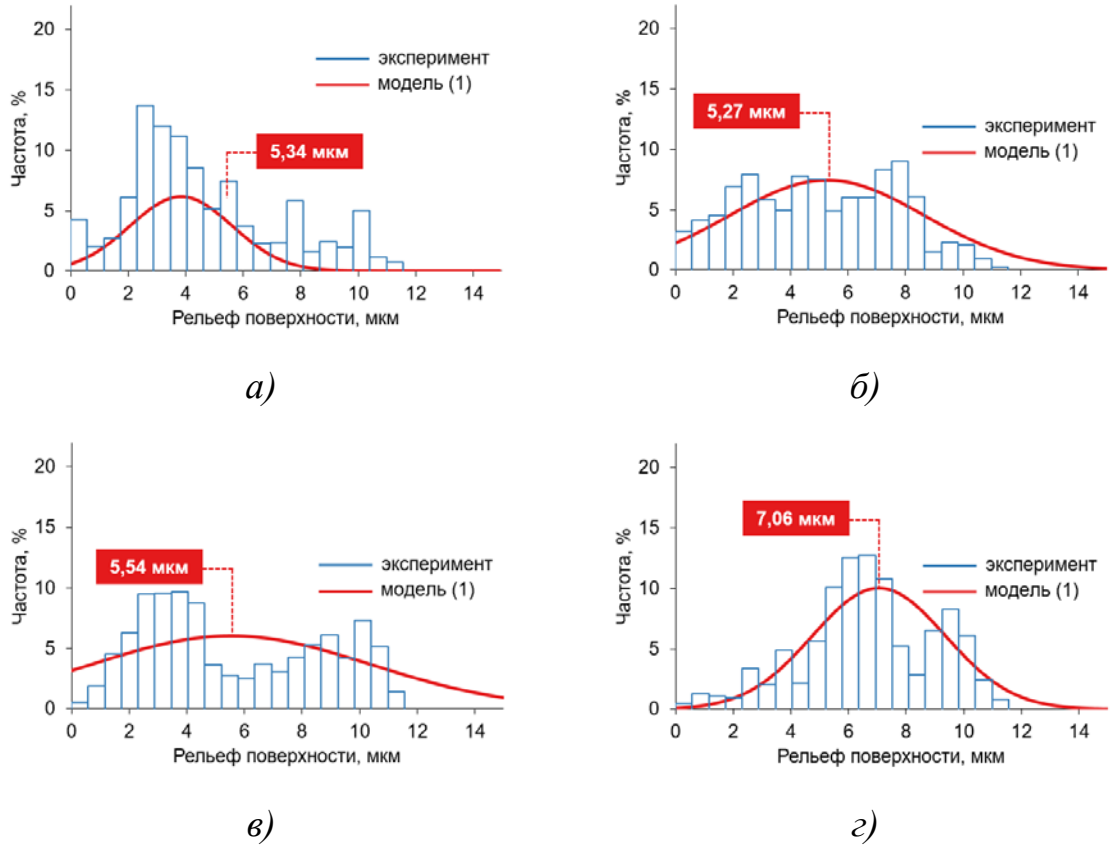


Рис. 12 — Распределение высот неоднородностей профиля поверхности стеклопластика после имитации 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) месяцев натурных климатических испытаний по режиму 1

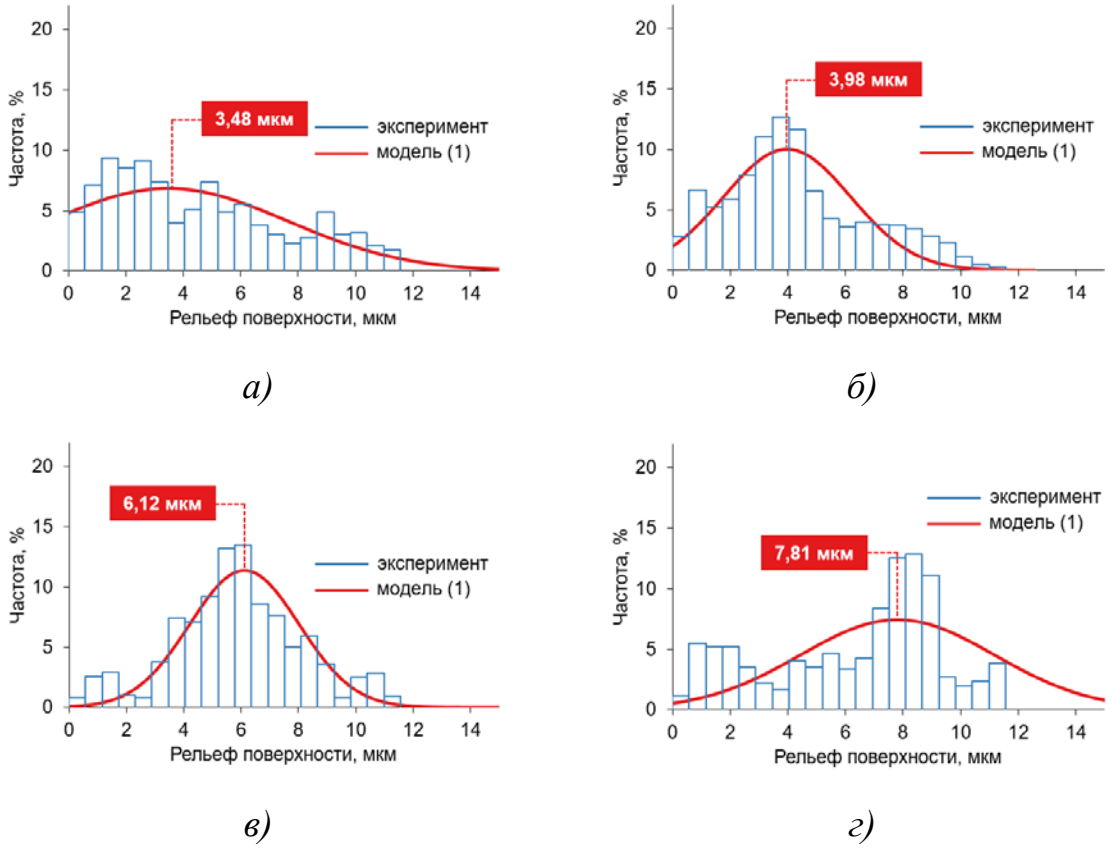


Рис. 13 — Распределение высот неоднородностей профиля поверхности стеклопластика после имитации 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) месяцев натурных климатических испытаний по режиму 2

При старении в умеренно тёплом климате параметр μ монотонно растёт с 1,54 до 6,32 мкм (рост в 4 раза). Стандартное отклонение σ сначала увеличивается (до 1,45 мкм к 6 мес.), затем снижается к 12 мес. (1,02), после чего вновь растёт до 1,81 мкм к 24 мес. Коэффициент детерминации R^2 остаётся высоким (0,84–0,98), что свидетельствует о сохранении гауссова характера распределения на всех этапах.

Натурное старение в умеренном климате демонстрирует более плавный рост μ – с 1,54 до 3,21 мкм к 24 мес. (в 2 раза). Значения σ ниже, чем в тёплом климате, а R^2 на финальном этапе достигает 0,98. Это указывает на менее интенсивную, но статистически хорошо описываемую эволюцию рельефа.

При имитации по режиму УКИ-1 μ резко возрастает уже к 6 мес. имитации до 5,24 мкм (в 3,4 раза), σ достигает 4,51 мкм (в 5,6 раза выше исходного), а R^2 падает до 0,72 – крайне низкое качество гауссовой аппроксимации. Это свидетельствует о сильной пространственной неоднородности деградации с множественными локальными неровностями (отслоения, глубокие впадины). К 24 мес. μ достигает 7,06 мкм (рост в 4,6 раза), σ снижается до 2,31, R^2 повышается до 0,88 – происходит частичное выравнивание рельефа за счёт удаления наиболее выступающих фрагментов.

При имитации по режиму УКИ-2 к 24 месяцам наблюдается рост μ в 5,1 раза (7,81 мкм – максимальное значение среди всех видов испытаний), σ увеличилось в 4,2 раза, но R^2 составляет всего 0,74, что свидетельствует о сложной структуре рельефа, плохо описываемой гауссовым распределением. Это говорит о том, что сочетание повышенной влажности и интенсивного УФ-излучения создаёт наиболее хаотичный и трудно предсказуемый рельеф. Полученные результаты подтверждают выводы работ [16, 20] о существенном влиянии влажности и состава связующего на кинетику деструкции.

Заключение

1. Все исследованные параметры шероховатости поверхности стеклопластика (Ra, Rmax, Rp, Rv, Rq) возрастают при климатическом старении в течение 24 месяцев, однако наиболее информативными критериями деградации являются Rmax (максимальная высота неровностей) и Rv (глубина впадин), отражающие соответственно общую амплитуду рельефа и степень эрозионного уноса материала.
2. Натурное старение в умеренно тёплом климате (Геленджик) протекает значительно интенсивнее, чем в умеренном (Москва): рост параметра μ (центра распределения высот) за 24 месяца составил 4 и 2 раза

соответственно, а глубина впадин Rv возросла более чем вдвое. Это подтверждает определяющую роль повышенной влажности и температуры в активизации эрозионных процессов, особенно в углублениях профиля.

3. Ускоренные лабораторные режимы УКИ‑1 и УКИ‑2 характеризуются начальным периодом (до 12–18 месяцев имитации) с умеренными изменениями параметров шероховатости, после чего следует резкий скачок. При этом гауссова аппроксимация распределений высот на промежуточных этапах даёт низкие значения коэффициента детерминации (R^2 = 0,72–0,88), что указывает на высокую пространственную неоднородность деградации и преобладание локальных очагов разрушения (трещин, отслоений, сколов) над равномерной эрозией.

4. Принципиальное различие между натурным и ускоренным старением заключается в механизмах деградации: натурное воздействие преимущественно инициирует эрозионное разрушение связующего с обнажением армирующих волокон (что даёт высокие значения Rv и Rmax), тогда как лабораторное старение акцентировано на растрескивании и фрагментации полимерной матрицы без существенного уноса материала (умеренные значения Rmax и Rv, но высокая плотность трещин). Это необходимо учитывать при прогнозировании долговечности стеклопластиковых изделий, так как ускоренные испытания могут давать завышенную оценку степени деградации связующего относительно реальных натурных условий.

5. Режим УКИ‑2 (с повышенной влажностью и более интенсивным УФ-излучением) к 24 месяцам имитации приводит к наибольшему росту средней высоты неоднородностей (μ = 7,81 мкм), однако характеризуется наихудшим качеством гауссовой аппроксимации (R^2 = 0,74), что свидетельствует о самом хаотичном характере разрушения поверхности среди всех исследованных режимов.

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

Литература

1. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Медведев И.М., Фролов А.С. Коррозия и старение поверхности конструкционных материалов по данным 3D микроскопии // Труды ВИАМ. – 2014. – № 12. – С. 12. – DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-12-12.

2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 2 (51). – С. 47–58. – DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

3. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ. – 2020. – № 8 (90). – С. 64–76. – DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.

4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – № 4. – С. 19–26.

5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. – 2020. – № 1. – С. 2–9.

6. Lukachevskaia I.G., Kychkin A., Vasileva E.D., Markov A.E. Effect of 2000-Hour Ultraviolet Irradiation on Surface Degradation of Glass and Basalt Fiber-

Reinforced Laminates // Polymers. – 2025. – Vol. 17. – No. 14. – P. 1980. – DOI: 10.3390/polym17141980.

7. Кычкин А.К., Лукачевская И.Г., Лебедев М.П., Дьяконов А.А., Стручков Н.Ф. Исследование поверхностной деструкции стекло- и базальтопластиков от длительности климатических испытаний // Труды ВИАМ. – 2024. – № 1. – С. 320–323. – DOI: 10.24412/cl-37269-2024-1-320-323.

8. Nzimande M.C., Mtibe A., Tichapondwa S., John M.J. 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. – DOI: 10.3390/polym16081103.

9. Acosta A.P., Amico S.C., Delucis R.A., Missio A.L., Rodrigues M.B.B., Ribeiro A.C.R., Goularte M.P., Gatto D.A. Surface analysis of different wood polymer composites exposed to artificial weathering // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2024. – Vol. 44. – P. 88–101. – DOI: 10.1080/02773813.2023.2299814.

10. Nezafatkhah S., Margoto O.H., Sassani F., Milani A.S. Understanding natural and accelerated weathering degradation mechanisms of glass and natural fiber composites: A review // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2026. – Vol. 45, No. 7–8. – P. 1741–1763. – DOI: 10.1177/07316844251337240.

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

12. Startsev O.V., Veligodsky I.M., Medvedev I.M., Gladkikh A.V., Gorbovets M.A. Measurement of Strength and Fracture Load of Weathered Samples of

Polymer Composite Materials // Polymer Science, Series D. – 2024. – Vol. 17, No. 2. – P. 302–310. – DOI: 10.1134/s1995421224700503.

13. Filistovich D.V., Startsev O.V., Kuznetsov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dementeva L.A. Effect of moisture on the anisotropy of the dynamic shear modulus of glass-reinforced plastics // Doklady Physics. – 2003. – Vol. 48, No. 6. – P. 306–308. – DOI: 10.1134/1.1591319.

14. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 461, No. 2. – P. 80–83. – DOI: 10.1134/S001250161504003X.

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

16. Корниенко Г.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Коваль Т.В. Моделирование зависимости модуля сдвига углепластика от времени увлажнения и влагосодержания // Авиационные материалы и технологии. – 2025. – № 3. – С. 161–178. – DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-3-161-178.

17. ГОСТ 25142‑82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 28 с.

18. Старцев В.О., Старцев О.В., Павлов М.Р., Нечаев А.А. Прочность и влагостойкость стеклопластика ВПС‑53/Т‑25 на начальной стадии натурного и ускоренного старения // Труды ВИАМ. – 2025. – № 3. – С. 89–100. – DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-89-100.

19. Старцев О.В., Кротов А.С., Сенаторова О.Г., Аниховская Л.И., Антипов В.В., Гращенков Д.В. Сорбция и диффузия влаги в слоистых

металлополимерных композиционных материалах типа «СИАЛ» // Материаловедение. – 2011. – № 12. – С. 38–44.

20. 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.

УДК 51-72:517.977.5:519.873

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ УТОЧНЕННЫХ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ В РАМКАХ ВАРИАЦИОННЫХ ПОСТАНОВОК НА ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ ПОЛОЖЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

Е.Л. Гусев[1,2], В.Н. Бакулин[3]

[1] *Институт проблем нефти и газа Федерального исследовательского Центра «Якутский научный Центр Сибирского Отделения РАН»,*

Якутск, Россия

E-mail: elgusev@mail.ru

[2]*Институт математики и информатики Северо-Восточного федерального университета*

Якутск, Россия

[3]*Институт прикладной механики РАН,*

Москва, Россия

E-mail: vbak@yandex.ru

Аннотация

На основе современных положений кинетической теории прочности в рамках вариационных постановок разработаны уточненные методы прогнозирвоания определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды, характерных для резкоконтинентального климата Арктической и Субарктической зоны.

Реферат *В современных условиях основой для принятия решения об исполь-зовании материалов в образцах ответственной техники является совокуп-ность требуемых показателей композиционных материалов (КМ), поли-мерных композиционных материалов (ПКМ) в сочетании со*

способностью противостоять старению. При всем многообразии воздействующих на материал экстремальных факторов, доминирующим фактором является потенциальная возможность сохранять свою работоспособность в течение длительного временного срока порядка 50 лет и более. Особую актуальность приобретают исследования стойкости ПКМ к излучению в связи со все возрастающим применением ПКМ в авиа- и космической технике. При этом одним из наиболее эффективных активаторов старения является проникающая радиация, которая в отличие от световой радиации способна инициировать превращения во всем объеме полимера. Развиваемая концепция прогнозирования основополагающих свойств композитов в экстремальных условиях внешней среды формулируется в пределах вариационных постановок. В рамках вариационных постановок разработаны обобщенные многопараметрические модели прогнозирования и алгоритмы расчета оптимальных решений задач прогнозирования на основе принципа множественности моделей. Развитие эффективных вариационных подходов открывает перспективные возможности для построения моделей прогнозирования оптимальной структуры и сложности.

***Ключевые слова**: композиционные материалы (КМ), полимерные композиционные материалы (ПКМ), уточненные методы прогнозирования, кинетическая теория прочности (КТП), вариационная постановка, экстремальные факторы внешней среды, остаточный ресурс, долговечность, обобщенные модели долговечности, климатические условия Арктической и Субарктической зоны.*

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF REFINED METHODS FOR PREDICTING THE KEY CHARACTERISTICS OF COMPOSITES WITHIN VARIATIONAL SETTINGS, BASED ON MODERN PRINCIPLES OF THE KINETIC THEORY OF STRENGTH

E.L. Gusev[1,2], V.N. Bakulin [3]

[1]Institute of Oil and Gas Problems of the Federal Research Center "Yakutsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"
Yakutsk, Russia;
elgusev@mail.ru
[2]Institute of Mathematics and Informatics of the North-Eastern Federal University
Yakutsk, Russia;
[3]Institute of Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia
vbak@yandex.ru

*Abstract**:** Based on the modern principles of kinetic theory of strength, refined methods for predicting the key characteristics of composites under the influence of extreme environmental factors characteristic of the subcontinental climate of the Arctic and Subarctic zones have been developed within the framework of variational formulations.*

***Report:** In modern conditions, the basis for making a decision on the use of materials in samples of critical equipment is the set of required characteristics of composite materials (CM) and polymer composite materials (PCM), combined with the ability to resist aging. Despite the wide variety of extreme*

factors affecting the material, the dominant factor is the potential to maintain its performance over a long period of time — typically 50 years or more. Research on the resistance of PCMs to radiation is becoming particularly relevant due to the increasing use of PCMs in aviation and space technology. At the same time, one of the most effective activators of aging is penetrating radiation, which, unlike light radiation, is able to initiate transformations throughout the polymer. The developed concept of forecasting the fundamental properties of composites in extreme environmental conditions is formed within the framework of variational statements. Within the framework of variational formulations, generalized multiparameter forecasting models and algorithms for calculating optimal solutions to forecasting problems based on the principle of model multiplicity have been developed. The development of effective variational approaches opens up promising opportunities for constructing forecasting models with optimal structure and complexity.

***Key words**: composite materials (CM), polymer composite materials (PCM), refined forecasting methods, kinetic strength theory (KTP), variational setting, extreme factors of external environment, residual resource, durability, generalized models of durability, climatic conditions of the Arctic and Subarctic zones.*

Все более возрастающее применение КМ, ПКМ в современных областях науки и техники, предопределяющих научно-технический прогресс, таких как авиа-, и космическая техника, нефтяная и газовая промышленность, судостроение и др. , связанных с экстремальными состояниями, предопределяет существенное значение и актуальность создания перспективных методов прогнозирования определяющих характеристик компози-тов. Цели выполненных исследований были направлены на предсказание долговечности и срока службы полимерных композитов в экстремальных условиях. Развиваемая концепция прогнозирования

основополагающих свойств композитов в экстремальных условиях внешней среды формулируется в рамках вариационных постановок с учетом оценок точности задач прогнозирования. Новый подход связан с модификацией и усовершенствованием существующих постановок вариационных задач прогнозирования и формулируется в рамках вариационных постановок обратных задач прогнозирования. Привнесение выявленных новых фундаментальных закономерностей влияния микро-, и макроструктурных свойств КМ на характер изменения их определяющих характеристик в постановку вариационной задачи позволяет значительно повысить эффективность и достоверность прогнозирования определяющих характеристик композитов в экстремальных условиях [1-12].

На точность оценки прогнозирования определяющих характеристик композитов (остаточного ресурса, прочности, надежности, долговечности) в значительной степени влияют экстремальные факторы внешней среды, связанные с воздействием резкоконтинентального климата, солнечной радиации, ультрафиолетового излучения и др. Наложение этих факторов в различных комбинациях оказывает сложное результирующее влияние на изменение определяющих характеристик ПМ, ПКМ и конструкций из них с течением времени. Особую актуальность приобретают исследова-ния стойкости ПКМ к излучению в связи со все возрастающим примене-нием ПКМ в авиа- и космической технике. При этом одним из наиболее эффективных активаторов старения является проникающая радиация, которая в отличие от световой радиации способна инициировать превращения во всем объеме полимера.

Проведены исследования возможности эффективного решения сформулированных проблем оптимального прогнозирования в рамках вариационных постановок, сводящихся к разработке методов достоверного

построения моделей прогнозирования оптимальной структуры и сложности [1-12].

Важное значение при применении композитов в экстремальных условиях имеет проблема выбора оптимального материала. При этом критерии выбора оптимального материала связаны с возможностью поддержания его работоспособности в течение длительного времени при воздействии экстремальных факторов. Т.е. критерии выбора оптимального материала связаны с его возможностью препятствовать старению, т.е. препятствовать системе как обратимых, так и необратимых физических и химических деструктивных изменений, происходящих в экстремальных условиях окружающей среды. При всем многообразии воздействующих на материал экстремальных факторов, доминирующим фактором является потенциальная возможность сохранять свою работоспособность в течение длительного временного срока порядка 50 лет и более.

В соответствии с основными положениями кинетической теории прочности (КТП) характер изменения во времени определяющего свойства композита R, будет определяться элементарными химическими реакциями на молекулярном уровне, которые допускают описание суперпозицией уравнений Аррениуса, описывающих различные виды молекулярных взаимодействий, инициированных воздействием различных экстремальных факторов $\mathbf{F_1}$, $\mathbf{F_2}$,….$\mathbf{F_p}$ на материал. В соответствии с этим в основу исследований на микроуровне были положены физические модели, в которых характер изменения во времени определяющего свойства композита определяется функциональными зависимостями, представимыми в форме суперпозиции уравнений Аррениуса:

$$R = R_0 + H\left(k_0^1 \exp\left(E_a^1 / RT\right),\ k_0^2 \exp\left(E_a^2 / RT\right),\ \ldots., k_0^s \exp\left(E_a^s / RT\right), \ldots.\right) \quad (1)$$

где H - функциональная зависимость, связывающая определяющую

характеристику композита с параметрами физико-химических процессов, происходящих на молекулярном уровне, R_0– начальное значение определяющей характеристики композита. Фактор k_0 выражает ту долю частиц, у которых энергия равна или больше энергии активации E_a , представляющей собой избыток энергии по отношению к средней энергии частиц при данной температуре, который необходим для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию. Фактор частоты k_0 определяется свойствами реагирующих частиц, а также их энергетическим состоянием.

В случае, если различные физические факторы $F_1, F_2, ..., F_p$ оказы-вают на ПКМ воздействие, независимое от воздействия других факторов, а также что изменения, вызванные воздействием различных физических факторов на материал суммируются, обобщенная модель долговечности представима в виде:

$$R = R_0 + \sum_{j=1}^{p} F_j \left(u_{j,1}, u_{j,2}, ... u_{j,l_j}; t \right) \quad (2)$$

R – прогнозируемая определяющая характеристика композита,

$u_{j,1}, u_{j,2}, .., u_{j,l_j}$ - параметры, описывающие характер воздействия j-го фактора на композит, t- время. В соответствии с современными положениями КТП принято, что воздействие каждого из факторов F_j на материал будет активировать на микроуровне совокупность деструктивных элементарных процессов, протекающие химические реакции в которых могут быть описаны в виде суперпозиции уравнений Аррениуса. Каждое из составляющих суперпозицию уравнений Аррениуса будет описывать определенный вид элементарных химических реакций, с присущими ему параметрами - фактором частоты, характеризующим частоту столкновений реагирующих молекул (число активных

столкновений частиц в единице объема реагирующей смеси), и энергией активации, присущими для данной реакции. В соответствии со сформулированными положениями воздействие каждого физического фактора F_j на материал может быть представлено в виде суперпозиции уравнений Аррениуса:

$$F_j\left(u_{j,1},\ldots,u_{j.l_j};t\right)=\sum_{k=1}^{N_j}\alpha_{kj}\left(u_{j,1},\ldots,u_{j.l_j}\right)\left[\exp\left(\beta_{kj}\left(u_{j,1},\ldots,u_{j.l_j}\right)\cdot t\right)-1\right],$$

$$j=1,2,\ldots,p\ ;\ 0\le t\le T_{\max}$$

(3)

N_j – число элементарных деструктивных процессов, протекание химических реакций в которых активируется при воздействии j-го фактора на материал. Параметры $\alpha_{kj}=\alpha_{kj}\left(u_{j,1},u_{j,2},..,u_{j,l_j}\right)$ выражают долю частиц, у которых энергия больше или равна энергии активации, необходимой для инициирования k-ой элементарной химической реакции (k=1,2,…,N_j) при воздействии на композит фактора F_j ; параметры $\beta_{kj}=\beta_{kj}\left(u_{j,1},u_{j,2},..,u_{j,l_j}\right)$ связаны с энергией активации, т.е. с избытком энергии по отношению к средней энергии частиц при данной температуре, необходимого для того, чтобы реагирующие частицы могли инициировать k-ую элементарную химическую реакцию (k=1,2,…,N_j) при воздействии на композит фактора F_j . Избыток энергии, связанный с энергией активации, определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием.

В сформулированной вариационной постановке на основе кратковременных испытаний, проведенных на временном интервале ретроспекции [0, T_{min}], необходимо найти оптимальные параметры $u_1^*\,u_2^*,\ldots u_n^*$

обобщенной модели прогнозирования, которые доставляют глобальный минимум функционалу эффективности (4) на множестве многопараметрических обобщенных моделей долговечности $\{R(u;t)\}$:

$$J(u_1,u_2,\ldots,u_n)=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[R(u_1,u_2,\ldots,u_n;t_i)-\widetilde{R}_i\right]^2\Rightarrow\min_{u\in U} \tag{4}$$

$\widetilde{R}_i$,$(i=1,2,...,m)$ – измеренные значения определяющей характеристики R в моменты времени $t_1,t_2,...t_m$. Вектор неопределенных параметров $u^*=(u_1^*u_2^*,...u_n^*)$ доставляет глобальный минимум функционалу ошибки (4) :

$$u^*=\arg\min_{u\in U} J(u) \tag{5}$$

В соответствии с современными положениями КТП, было принято, что основное влияние на изменение во времени остаточного ресурса композитов оказывают деструктивные процессы, происходящие на микроуровне, которые активируются воздействующими на композит экстремальными факторами внешней среды. Поэтому в основу разрабатываемого подхода к решению проблемы прогнозирования определяющих характеристик композитов в рамках вариационных постановок положены основные выводы и положения теории скоростей реакций, охватывающей процессы превращений, химических и электрохимических реакций в материалах, которые в рамках данной теории, связываются с учением о строении веществ.

Также разрабатываемый подход основывается на экспериментальных работах по установлению зависимостей между временем разрушения, скоростью ползучести и условиями нагружения, которыми подтверждаются основные положения и выводы теории скоростей реакций. В соответствии с этим выявленные закономерности дают

основание трактовать разрушение как кинетический процесс. Но для понимания наблюдаемых зависимостей требуется установить связь между макрос-копическими свойствами материала и элементарными атомными процессами.

Был введен ряд основополагающих принципов и понятий (принцип множественности моделей прогнозирования, модели прогнозирования оптимальной структуры и сложности, предельно-допустимая точность прогноза), которые позволили провести оптимальное согласование определяющих параметров математических моделей на макроуровне, с определяющими параметрами физических моделей, описывающими молекулярные взаимодействия на микроуровне. Разработана методика построения моделей прогнозирования оптимальной структуры и сложности, которая позволила существенно уточнить результаты в области прогнозирования долговечности, прочности, остаточного ресурса КМ и конструкций из них, и по новому представить явления и многофакторные деструктивные процессы, происходящие на молекулярном уровне.

Проведено исследование возможности применения оптимальных обобщенных моделей долговечности для выявления определяющих факторов, оказывающих существенное влияние на устойчивость оценки точности прогноза на прогнозируемом временном интервале $[T_{\min}, T_{\max}]$. Рассматривалось параметрическое семейство задач прогнозирования $R_{\tau}^{*}(t)$, в котором параметром является текущий размер интервала ретроспекции τ. Качественный анализ позволил установить важные закономерности структуры моделей долговечности оптимальной структуры и сложности при изменении размеров интервала ретроспекции τ. Установлено существование на интервале ретроспекции областей устойчивости, неустойчивости, а также повышенной точности прогноза. На рис. 1 на основе разработанной методологии приведены результаты

вычислительных экспериментов по прогнозированию остаточного ресурса полимерных волокнистых композитов (ПВК). Рассматривалось комбинированное воздействие фактора упрочнения и фактора старения на композит. В качестве остаточного ресурса R исследуемого ПВК, рассматривается прочность. В координатах: τ - размер временного интервала ретроспекции в годах , t - время.

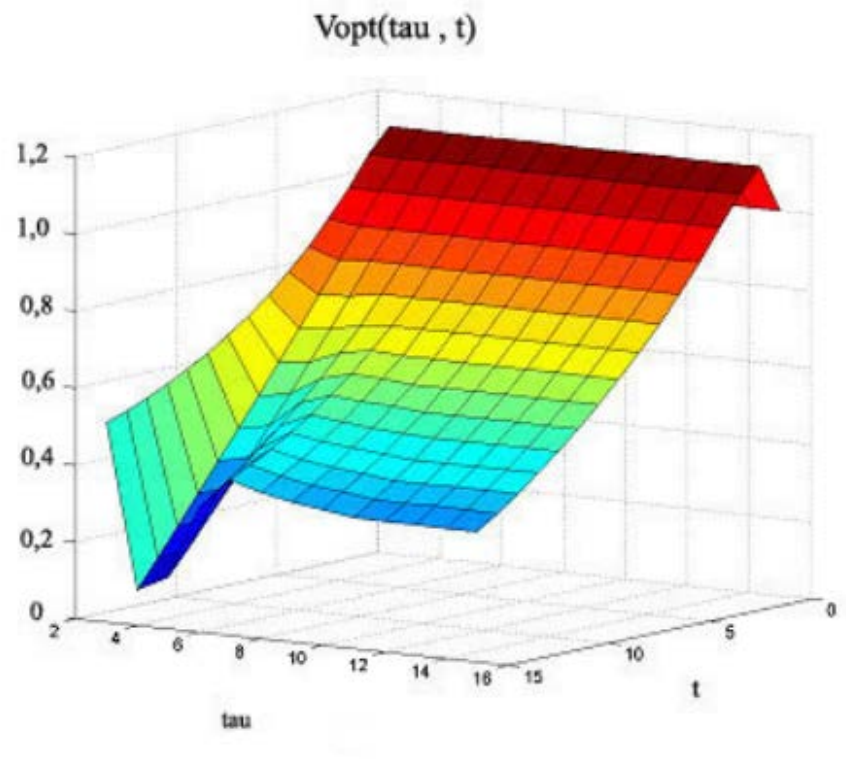


Рис. 1. 3-D график зависимости параметрического семейства оптимальных моделей долговечности $R_\tau^*(t)$ в зависимости от параметра τ .

Проведенные вычислительные эксперименты позволили установить, что зависимость параметрического семейства оптимальных моделей прогнозирования $\{R_\tau^*(t)\}$ в зависимости от параметра τ , характеризующего размеры интервала ретроспекции, носит колебательный характер. Характер колебательного процесса в значительной степени зависит от того, в какой мере на исследуемом временном отрезке проявляются фундамен-тальные закономерности, характеризующие

процессы, происходящие на микро- и макроуровне , и оказывающие определяющее влияние на изме-нение остаточного ресурса композита.

Выводы

1) Исследованы перспективные возможности применения современных положений кинетической теории прочности для разработки оптимальных обобщенных моделей долговечности композитов в экстремальных условиях внешней среды, характерных для климатических условий Арктической и Субарктической зоны.

2) На основе современных положений кинетической теории прочности разработаны уточненные обобщенные модели долговечности при воздействии экстремальных факторов внешней среды.

3) В рамках вариационных постановок предложены и разработаны эффективные методы прогнозирования определяющих характеристик (остаточного ресурса, прочности, надежности, долговечности) композитов в экстремальных условиях внешней среды, характерных для резкоконтинентального климата Арктической и Субарктической зоны.

4) Оценка параметров деструктивных химических реакций в композитах на основе разработанной методологии позволила построить эф-фективные обобщенные модели долговечности на долгосрочный период, провести сравнительную оценку степени влияния того или иного экст-ремального фактора на долговечность композита, а также осуществить конструктивный анализ влияния отдельных экстремальных факторов на долговечность композита.

5) Оценка параметров деструктивных химических реакций в полимерных композитах, которые инициированы воздействием экстремальных физических факторов внешней среды, а также их сравнительный конструктивный анализ может позволить разработать методику синтеза новых материалов с повышенной долговечностью .

6) Возможность оценки на основе физических экспериментов

определяющих параметров физико-химических процессов, происходящих на микроуровне, может позволить в единообразной форме исследовать существенные особенности влияния различных видов внешних воздействий на скорость преобладающего процесса старения, а также разрабо-тать функциональные соотношения, характеризующие соответствующие количественные связи, описывающие влияние различных видов внешних воздействий на скорость преобладающего процесса старения.

Литература

1. Гусев Е.Л., Бакулин В.Н. Разработка современных математических методов и обобщенных моделей прогнозирования определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов в рамках вариационных постановок//В сб. трудов VI Межд. конференции «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования», Москва, Математический Институт РАН им. В.А. Стеклова, 2025.

2. Гусев Е.Л., Бакулин В.Н. Уточненные модели и методы прогнозирования определяющих характеристик композитов в экстремальных условиях //Труды 3 –й МНТК «Скоростной транспорт будущего: перспективы, проблемы, решения». М., Изд. «Перо», 2024, с. 38-40.

3. Гусев Е.Л., Бакулин В.Н. Подход для построения уточненных обобщенных моделей долговечности композитов в экстремальных условиях на основе современных положений кинетической теории прочности // Доклады Академии наук. Математика, информатика, процессы управления, т. 520, № 6, 2024, с. 35-42.

4. Гусев Е.Л., Бакулин В.Н. Оптимальное управление уменьшением интенсивности теплового поля на основе выбора структуры неоднородных конструкций в вариационной постановке //Доклады Академии наук, 2018,

т. 480, № 3, с.287-292. .

5. Гусев Е.Л. , Бакулин В.Н. Вариационные постановки обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов // Доклады Академии наук, 2018, т. 482, №3 , с. 281-286

6. Gusev E.L., Bakulin V.N. Mathematical Methods for Predicting the Determining Characteristics of Composite under the Influence of Extreme Factors //AIP Conference Proceedings, 2023, 2948(1), 020030.

7. Е.Л. Гусев Е.Л. , Бакулин В.Н.. Вариационные методы решения задач управления интенсивностью температурного поля на основе выбора структуры слоисто-неоднородных композиционных конструкций // Инженерно-физический журнал, 2021, т. 94, № 6, с. 1141-1147.

8. Гусев Е.Л., Бакулин В.Н. Обобщенные модели долговечности и их применение для решения задач прогнозирования определяющих характеристик композитов //Механика композитных материалов, т. 58, № 3, 2022, с. 505-520

9. Gusev E.L., Bakulin V.N. Accounting for errors in measuring the characteristics of composites to improve the accuracy of forecasting when using optimal durability models// AIP Conference Proceedings, v.2528, p. 020023, 2022.

10. Gusev, E.L., Bakulin, V.N. Application of Modern Provisions of the Kinetic Theory of Strength for the Development of Generalized Models of Durability of Composites. In: Strelets, D.Y., Korsun, O.N. (eds) Recent Developments in High-Speed Transport. Springer Aerospace Technology. Springer, Singapore. , 2023, pp. 219-227.

11. Gusev E.L., Bakulin V.N. Application of Variational Methods for the Development of Optimal Multiparametric Models of Durability of Composite Materials and Structures under the Influence of Extreme Enviromental Factors//E3S Web of Conferences , 2023, (446), 030001

12. Gusev E.L., Bakulin V.N. Application of Modern Provisions of The

Kinetic Theory of Strength to Solve Problems of High-Precision Prediction of The Defining Characteristics of Composites in Extreme Conditions//Inorganic Materials: Applied Research, V. 16, N6, , 2025, p, 1922-1926.

УДК 539.3:620.17

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МОРСКОЙ И ПРЕСНОЙ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКА

Г.В. Корниенко, О.В. Старцев

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

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования свойств углепластика в ходе циклического воздействия морской и дистиллированной воды, а также водяного пара. Показано влияние циклического действия влаги, а также среды увлажнения.

Реферат

Влага способна вызывать значительное изменение свойств полимерных композиционных материалов. В данном исследование представлены результаты изменения массы, а также модуля сдвига углепластика при погружении в разные среды. Установлено, что наибольший прирост массы в ходе увлажнения наблюдается после выдержки в морской воде, меньше – в дистиллированной, еще меньше – над паром. При этом степень снижения модуля сдвига зависит от среды увлажнения аналогичным образом. Данные результаты подтверждают более

высокую агрессивность морской воды, обеспеченную повышенным содержанием солей. Было выявлено, что при повторном увлажнении рост массы и снижение модуля сдвига происходит активнее, что подтверждает структурные изменения в ходе циклов сушки-увлажнения углепластика.

Ключевые слова: *Полимерные композиционные материалы, морская вода, модуль сдвига в плоскости листа, пластификация, деградация.*

STUDY OF CYCLIC EFFECTS OF SEAWATER AND DEIONIZED WATER ON THE KINETICS OF PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF CFRP

G.V. Kornienko, O.V. Startsev

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

Moscow, Russia

admin@viam.ru

Abstract

This study focuses on the behavior of carbon fiber reinforced polymer under cyclic exposure to seawater, distilled water, and water vapor. The effects of cyclic moisture conditioning and the specific environmental media on the material properties were demonstrated.

Summary

Moisture can induce significant changes in the properties of fiber reinforced polymer. This study presents the results of weight gain and shear modulus variations in a carbon fiber reinforced polymer (CFRP) immersed in various conditions. It was found that the highest weight gain during conditioning occurs

after immersion in seawater, followed by distilled water, and is lowest under water vapor. Concurrently, the degree of shear modulus degradation depends on the environmental medium in a similar manner. These results confirm the higher aggressiveness of seawater due to its high salt content. Furthermore, it was revealed that during re-moisturization, the weight gain and shear modulus degradation proceed more intensely, which confirms structural changes occurring in the CFRP during drying-wetting cycles

Key words: *Fiber reinforced plastic, in plane shear modulus, seawater, in plane shear modulus, plasticization, degradation.*

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) все чаще находят применение в различных областях промышленности. Благодаря своим высоким прочностным свойствам, а также относительно высокой химической стойкости и низкой массе изделий новые ПКМ активно разрабатываются, модифицируются и внедряются в современные конструкции.

При этом важным вопросом при разработке новых ПКМ является вопрос их устойчивости к климатическому старению, так как в ходе эксплуатации данные материалы неизбежно сталкиваются с внешним климатическим воздействием. Среди главных климатических факторов, оказывающих влияние на свойства композитов, выделяют повышенную и пониженную температуру, относительную влажность воздуха, осадки и солнечную радиацию.

Эксплуатационная среда конструкций на основе ПКМ может характеризоваться повышенной влажностью, периодическим контактом с пресной или морской водой, воздействием водяного пара и изменением температуры. Несмотря на высокую химическую стойкость полимерных

композитов по сравнению с металлическими материалами, наличие полимерной матрицы и промежуточной фазы волокно-матрица делает их чувствительными к влаге. Вода способна проникать преимущественно через полимерное связующее, а также дефекты и поры и вдоль межфазной границы, после чего инициируется изменение состояния полимерной матрицы и изменение реакции целого материала на внешние нагрузки. Даже сравнительно небольшое массовое влагопоглощение может сопровождаться существенным изменением физико-механических характеристик.

При этом различные механические упруго-прочностные характеристики материала (P) изменяются в разной степени. Зачастую прочность материала в направлении укладки волокон выше, так как в таком случае минимизируется вклад полимерной матрицы в прочность материала. Таким образом, в работе представлены результаты испытаний УП на основе эпоксидного связующего, погруженного в дистиллированную воду при T = 70 °C. При накоплении 3,8 % влаги было установлено, что модуль упругости (E) в направлении армирования снизился на 7,7 %, а в поперечном направлении – на 32,8 %. В тоже время прочность (σ) в этих основных направлениях снизилась на 33,4 и 60,3 % соответственно. Волокна сами по себе обычно поглощают значительно меньше воды, чем полимерная матрица, поэтому именно матрица определяет основную часть массового влагопоглощения. При этом набухание матрицы создаёт дополнительные напряжения вблизи поверхности волокон. При достаточно длительном воздействии происходит ослабление связи волокно-матрица, формирование межфазных трещин и локальных зон отслоения. В результате нагрузка начинает перераспределяться между компонентами композита уже по другой схеме.

Воздействие воды на ПКМ включает несколько одновременно протекающих процессов. Прежде всего, проникновение воды в

полимерную матрицу приводит к увеличению ее объема, снижению температуры стеклования (Tg) и уменьшению жесткости полимерной сетки. В данном случае поглощенные молекулы воды выступая в роли пластификатора, экранируют функциональные группы макромолекул и увеличивают подвижность их сегментов. В результате материал в увлажненном состоянии может становиться более податливым и претерпевать снижение таких характеристик, как E, σ и Tg.

После увлажнения накопленную влагу можно удалить за счет сушки материала. При этом чаще всего наблюдается значительное восстановление большинства физико-механических свойств. Именно поэтому сравнение механических характеристик только в исходном состоянии и после влажностного кондиционирования не позволяет однозначно определить степень необратимого повреждения. Необратимая составляющая воздействия влаги может быть обусловлена несколькими механизмами, среди которых гидролитическое разрушение полимерной матрицы, разрыв химических связей, вымывание низкомолекулярных компонентов, образование микропустот и микротрещин, набухание матрицы и потеря адгезии на границе волокно-матрица. Для эпоксидных систем экспериментально показано, что длительное воздействие воды способно одновременно вызывать, как обратимую пластификацию, так и необратимую химическую и физическую деградацию.

Известно, что важную роль в степени обратимого и необратимого действия влаги играет выбор способа увлажнения материала. Например, в работе приводятся результаты исследования стеклопластика (СП) на основе эпоксидной смолы в условиях погружения в дистиллированную и искусственную морскую воду при T = 60 °C. Увлажнение образцов размерами 25×25×2 мм проводили более 40 часов, при этом регулярно фиксировали массу образцов. Данный эксперимент позволил непосредственно сопоставить две среды по кинетике влагопоглощения.

Предельное влагонасыщение (Δm_0) и коэффициент диффузии (D_m) при увлажнении в морской воде составляют 1,41 % и 6,00*10^{-7} мм^2/с соответственно, а в дистиллированной воде – 1,64 % и 7,88*10^{-6} мм^2/с.

В другой своей работе эти же авторы приводят результаты механических испытаний для данных материалов после выдержки в дистиллированной и искусственной морской воде. В результате были получены достаточно близкие значения относительных коэффициентов сохранения показателей $k_P = (P/P_0)$, где P – это упруго-прочностной показатель после выдержки в среде, а P_0 – исходное значение этого же показателя. Значение k_P для прочности на сдвиг сильнее ниже после выдержки в дистиллированной воде на 0,64, в то время как в морской воде – 0,65. А в случае прочности на сжатие (σ_c) k_P наоборот ниже после выдержки в морской воде (0,64), чем после дистиллированной воды (0,67). К сожалению, авторы не приводят значения стандартного отклонения, хотя, учитывая высокую флуктуацию механических свойств ПКМ, в данном случае значение этой характеристика имеет важное значение.

В работе приводится подробное обсуждение влияния морских солей на процессы старения различных ПКМ. В частности, в данной работе приводится сравнение влияния морской и дистиллированной воды на различные физико-механические свойства ПКМ: прочность при сжатии (σ_c), прочность при межслойном сдвиге (τ_m), а также прочность и модуль упругости при растяжении (σ_t, E_t). В таблице 1 представлены данные результаты (k_P) для различных ПКМ после выдержки в морской и дистиллированной воде, а также состав материалов, срок выдержки (t) и влагосодержание (Δm).

Таблица 1

Значения относительных коэффициентов сохранения упруго-прочностных показателей k_p для различных ПКМ после выдержки в дистиллированной (Д) и морской (М) воде

ПКМ	Связующее	Показатель P	Тип воды	t, сутки	Δm, %	$k_P=P/P_0$
СП	Изофталевая полиэфирная смола Synolite	σ_t	Д	365	0,4	0,98
			М		0,9	0,88
		E_t	Д		0,4	0,94
			М		0,9	0,79
УП	Эпоксид DGEBA/ MeHHPA	σ_t	Д	14	0,07	0,92
			М		0,06	0,91
		τ_m	Д	140	0,31	0,78
			М		0,41	0,73
УП	Полиуретан	σ_t	Д	180	0,6	0,95
			М		0,6	0,94
		τ_m	Д		0,6	0,75
			М		0,6	0,73

По данным результатам (Таблица 1) можно отметить более значительное снижение механических показателей после нахождения ПКМ в морской воде. В таком случае процессы старения осложняются влиянием более агрессивной среды, создаваемой растворенными электролитами. При этом в работе отмечается, что за одинаковое время увлажнения образцы сорбировали равное количество воды. А в случае результатов работ в морской среде за одно и тоже время увлажнения показатель Δm_0 больше в морской воде, чем в дистиллированной, что также может объяснять более активное снижение показателей P после выдержки в морской воде.

Состав водной среды влияет не только на количество поглощаемой воды, но и на химические и межфазные процессы. С одной стороны, растворенные соли изменяют активность воды, что в некоторых системах приводит к меньшему равновесному влагосодержанию. С другой стороны, ионы могут участвовать в химических реакциях, проникать в дефекты,

способствовать осмотическим процессам и изменять состояние межфазной области. Поэтому в одном материале морская вода может давать меньшее влагопоглощение и меньшую деградацию, тогда как в другом дополнительные повреждающие механизмы могут компенсировать или превысить эффект меньшего количества поглощённой воды.

Температура является вторым принципиальным фактором, определяющим как скорость проникновения воды, так и характер последующего повреждения. Повышение температуры увеличивает коэффициент диффузии и ускоряет достижение равновесного влагосодержания. Именно поэтому в лабораторных испытаниях при увлажнении часто используется повышенная температура. Такой подход позволяет сократить длительность эксперимента с месяцев или лет до нескольких недель. Однако важно отметить, что повышение температуры создает более агрессивные условия для большей деградации ПКМ. Одновременно увеличиваются скорости химических реакций и релаксационных процессов в матрице, поэтому при высокотемпературном кондиционировании могут возникать механизмы, которые при комнатной температуре протекали бы значительно медленнее или вообще не имели бы заметного вклада. Актуальность проведения гидротермальных испытаний ПКМ при температурах, существенно превышающих естественную температуру морской воды, также связано с конструктивной спецификой применения данных материалов в элементах судовых систем охлаждения, газовыхлопных трактов и морских нефтегазовых трубопроводов в процессе эксплуатации.

В работе представлены результаты увлажнения в морской воде при T = 25 °C и T = 60 °C образцов УП и СП на основе эпоксидного связующего. Повышение температуры привело к увеличению D_m в случае УП в 4 раза, а в случае СП – в 8 раз, при этом предельное влагосодержание Δm_0 при обеих температурах не изменяется для обоих ПКМ. При этом авторы

отмечают, что повышение температуры также оказывает большое влияние на изменение различных показателей P.

Сравнение непосредственного погружения в воду с воздействием водяного пара имеет ещё более сложную физическую природу. При погружении поверхность непосредственно контактирует с жидкой водой, тогда как при воздействии пара перенос влаги происходит через газовую фазу. В первом случае граничное условие определяется контактом с жидкостью и практически максимальной активностью воды на поверхности, во втором – парциальным давлением пара, температурой и относительной влажностью. Поэтому одинаковая температура среды не означает одинаковую скорость и характер увлажнения. К сожалению, исследований, посвященных изменению свойств одних и тех же ПКМ при увлажнении в воде и над поверхностью воды во влажной среде не так много, в связи с чем это направление является перспективным в исследовании процессов увлажнения ПКМ.

Не менее важным направлением исследования влияния влаги на состояние ПКМ является исследование влияния циклов увлажнения-сушки. Постоянное погружение конструкций в воду представляет собой относительно простой случай, когда концентрация воды в ПКМ постепенно увеличивается и затем выходит на равновесное Δm. В реальной условиях изделие может периодически контактировать с водой, затем высыхать, снова увлажняться, а также подвергаться нагреву и охлаждению. Каждый цикл сопровождается изменением содержания влаги и состояния полимерного связующего. При увлажнении полимерная матрица набухает, при сушке происходит обратная усадка. Повторение этих процессов способно создавать локальные напряжения в матрице и на границе волокно-матрица. В случае неизбежного повреждения и образования микротрещин на очередном цикле, следующий цикл может

обеспечить воде новые пути проникновения и тем самым ускорить последующую деградацию.

Также важным представляется переход от оценки свойств только в исходном и конечном состояниях к исследованию кинетики изменения показателей P. Масса образца в большинстве экспериментов измеряется на протяжении всего процесса влагопоглощения, а механические характеристики чаще всего определяют до и после увлажнения. При этом большой интерес вызывает поведение материала на всех стадиях увлажнения, в таком случае возможно совместное построение зависимостей массы от времени и механического свойства от времени. Таким образом целью данной работы является изучение влияния увлажнения на свойства УП за счет параллельных испытаний в нескольких средах, проведения нескольких циклов увлажнения-сушки, а также контроля изменения упруго-прочностных свойств ПКМ в процессе изменения Δm. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

Для реализации запланированной программы исследований изготовлены пластины углепластика на основе углеродного тканого наполнителя и эпоксидного термореактивного связующего. Свойства этого углепластика подробно охарактеризованы в работе.

Ранее нами был разработан и внедрен стандарт организации «Оценка механических характеристик ПКМ, длительно находящихся под действием морской среды». Данный внутренний стандарт основан на базовых государственных стандартах, в числе которых ГОСТ 9.710-84, ГОСТ 14359-69 и другие.

Перед проведением увлажнения все образцы были высушены над прокаленным силикагелем при T = 60 °C с целью избавления от излишней

влаги (14 сут.), которая могла накопиться в материале на этапах изготовления, транспортировки и подготовки образцов. На этапе предварительной сушки измерения физико-механических характеристик и массы не проводилось. В данном исследовании помимо выдержки в морской воде образцы выдерживали в дистиллированной воде и над водяным паром. Процесс увлажнения во всех трех средах протекал при T = 60 °С (28 сут.). После чего образцы были высушены в условиях, аналогичных предварительной сушки (35 сут.), и повторно увлажнены (28 сут.).

Вместо определения физико-механических свойств материала до и после увлажнения, как это предписано стандартом, в данной работе были проведены исследования кинетики изменения массы и модуля сдвига (G) образцов УП при циклическом воздействии каждой исследуемой среды. Для измерения массы использовали образцы размерами 60×60×4,1 мм, 40×20×4,1 мм и 50×10×4,1 мм. Взвешивание проводили на аналитических весах с точностью до 10 мкг.

Параллельно со взвешиванием измеряли модуль сдвига в плоскости листа с помощью метода кручения в соответствии с стандартной методикой (ГОСТ 33843-2016). Для измерения показателя G в ходе увлажнения, сушки и повторного увлажнения использовали стандартные образцы 60×60×4,1 мм, по два образца на каждую серию. При этом получали кривую нагружения, на начальном участке которой определяли показатель G. 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 γ_1 и γ_2, используя которые находили G по формулам:

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

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

где a', a'' – среднее значение стороны образца, мм; h – среднее значение толщины, мм; K – поправочный коэффициент; γ_1, γ_2 – значения деформации на начальном этапе; F_1, F_2 – соответствующие данной деформации нагрузки, Н.

По среднему значению G, измеренному по всем осям всех образцов из серии (по 8 измерений) считали относительное изменение модуля сдвига в плоскости листа $\Delta G(t)$ по формуле, аналогичной относительному изменению массы:

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

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

Результаты, моделирование и обсуждение

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):

$$\Delta m^f(t) = \Delta m_0^f(1 - 8SUM_n);\ SUM_n = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{exp[-n^2 d_m t]}{n^2};$$

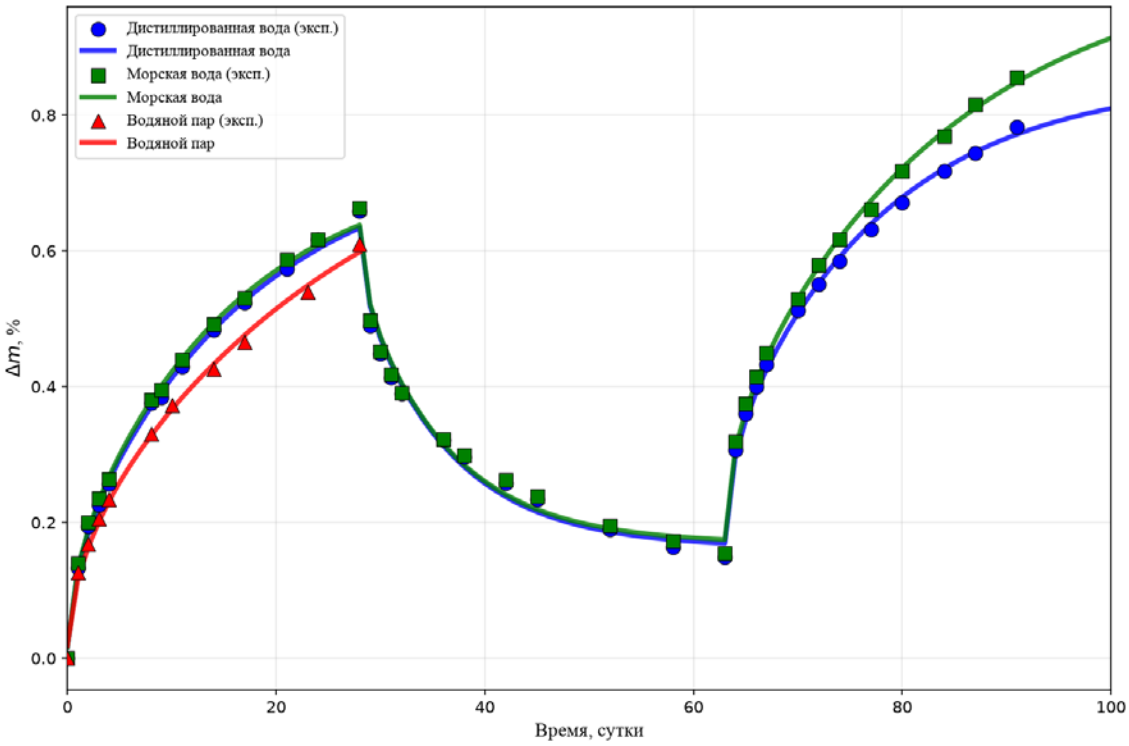
$$d_m = D_m/r^2;\ n = \pi(2i+1);\ i = [0..N-1];\ \frac{1}{r^2} = \frac{1}{L^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{h^2} \qquad (1)$$

$$\Delta m^l(t) = \frac{\beta}{\gamma+\beta}\Delta m^f(t) + \Delta m_0^l\left(1 - \frac{\gamma}{\gamma+\beta}exp[-\beta t] - \frac{\beta}{\gamma+\beta}\right); \quad (2)$$

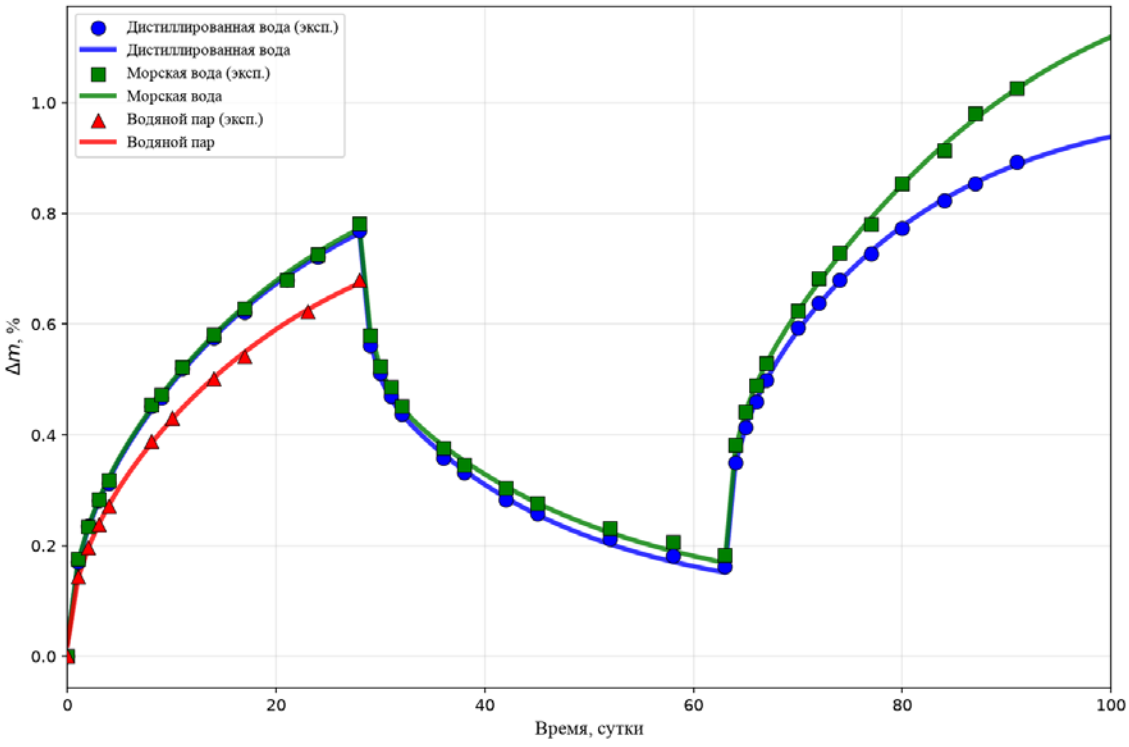
$$\Delta m^f(t) = \Delta m_0^l(1 - 8SUM_n)\ ,$$

где Δm – относительное влагосодержание, D_m – коэффициент диффузии влаги, L, b и h – длина, ширина и толщина образцов, верхние индексы f и l соответствуют моделям Фика и Ленгмюра, β – значение вероятности превращения связанной воды в мобильную, γ – значение вероятности превращения мобильной воды в связанную, Δm_0 – исходное предельное значение на стадии сушки и максимальное на стадии насыщения относительное влагосодержание.

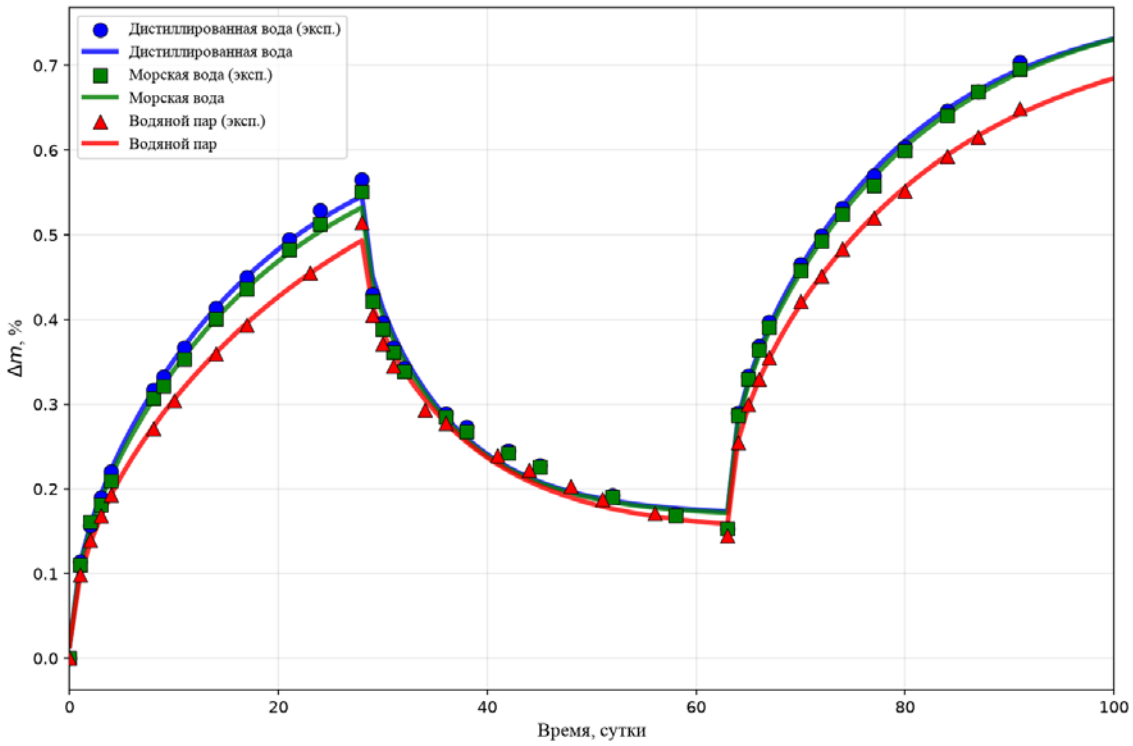
На рис. 3 представлены диаграммы изменения массы в ходе циклического воздействия пара, дистиллированной и морской воды. Для образцов, увлажняемых над водяным паром информация о массе на всех трех стадиях кондиционирования имеется лишь для образцов размерами 60×60 мм (рис. 1(*в*)). Для остальных образцов на рис. 1(*а, б*) представлены результаты лишь для первой стадии увлажнения. Экспериментальные данные на рис. 1 аппроксимированы моделями (1) и (2).


Дистиллированная вода (эксп.)
Дистиллированная вода
Морская вода (эксп.)
Морская вода
Водяной пар (эксп.)
Водяной пар
Δm, %
Время, сутки

(*а*)


Дистиллированная вода (эксп.)
Дистиллированная вода
Морская вода (эксп.)
Морская вода
Водяной пар (эксп.)
Водяной пар
Δm, %
Время, сутки

(*б*)



(*в*)

Рис. 1. Применение (*а*), (*в*) модели (1), (*б*) модели (2) для результатов изменения массы образцов углепластика (*а*) 40×20 мм, (*б*) 50×10 мм, (*в*) 60×60 мм в ходе увлажнения во всех средах, сушки и повторного увлажнения.

Важно заметить, что для всех образцов влагонасыщение над паром идет заметно медленнее, чем в результате погружения образцов. При этом при первом увлажнении изменение массы образцов, погруженных в дистиллированную и морскую воду идет практически одинаково, однако при повторном увлажнении разница на рис. 1(а, б) становится более выраженной. Образцы в морской воде на стадии второго увлажнения сорбируют больше воды. В случае образцов 60×60 мм на первой стадии более активно идет поглощение дистиллированной воды, однако, на второй стадии эта разница сглаживается. Необходимо проводить дополнительные циклы для того, чтобы окончательно разобраться во влиянии солей на процесс сорбции влаги в образцах ПКМ разного размера.

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

$$\Delta G^f(t) = \Delta G_0^f(1 - 8SUM_n);\ SUM_n = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{exp[-n^2 d_g t]}{n^2};$$
$$d_g = D_g/r^2;\ n = \pi(2i+1);\ i = [0..N-1];\ \frac{1}{r^2} = \frac{1}{a'^2} + \frac{1}{a''^2} + \frac{1}{h^2} \quad (3)$$

где ΔG_0 – предельное значение ΔG, D_g – аналог коэффициента диффузии (скорость изменения модуля сдвига), верхний индекс f соответствует модели Фика.

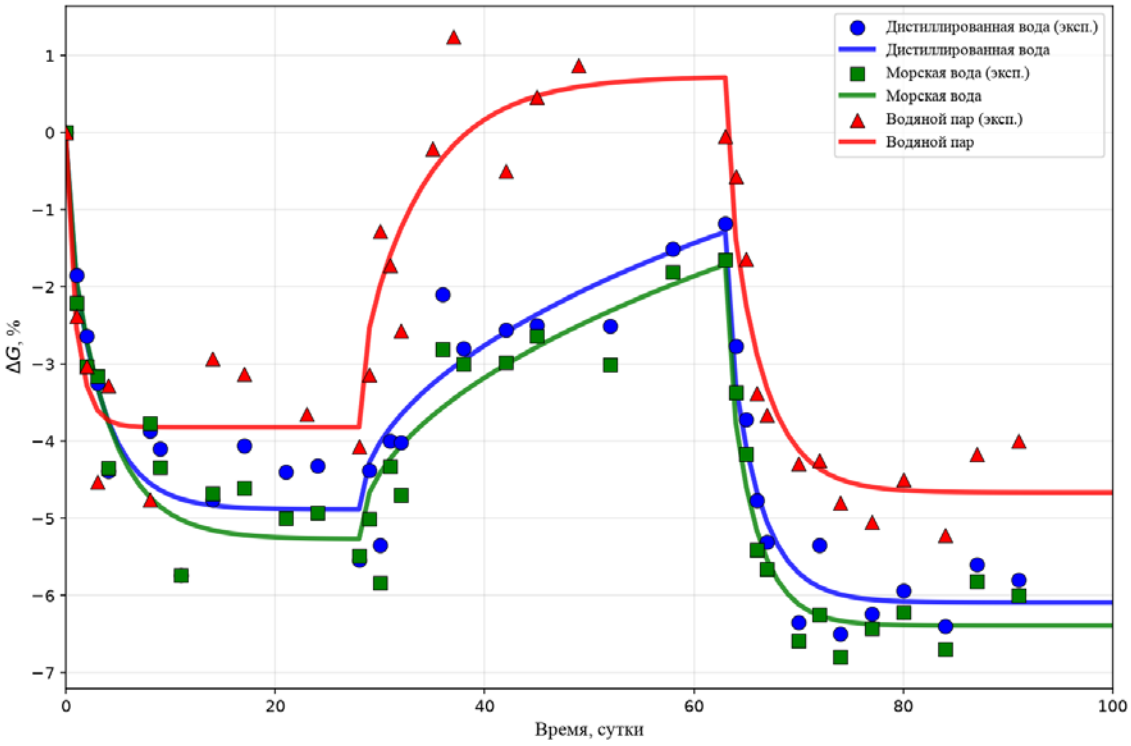
А также дополнительно было исследовано применение аналога модели Ленгмюра:

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

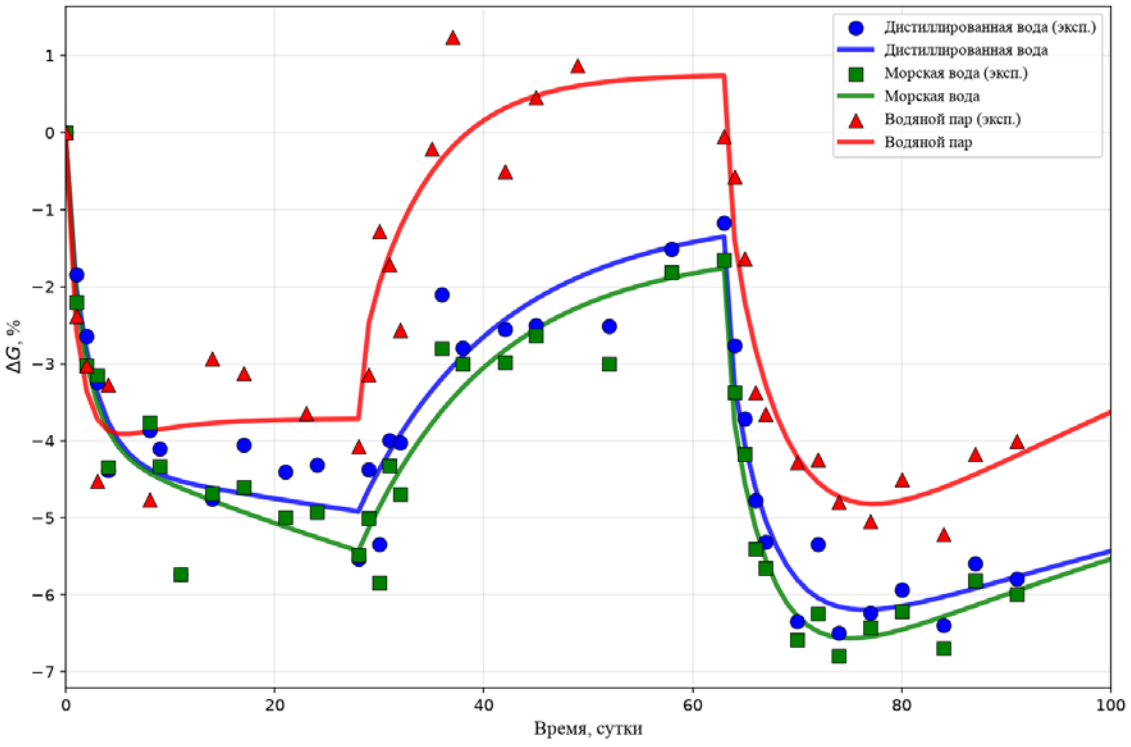
$\Delta G^f(t) = \Delta G_0^l(1 - 8SUM_n)$,

где γ, β – подгоночные коэффициенты, верхний индекс l соответствует модели Ленгмюра.

На рис. 2 представлены диаграммы изменения модуля сдвига в ходе циклического воздействия пара, дистиллированной и морской воды. Экспериментальные данные на рис. 2 аппроксимированы моделями (3) и (4). На данных диаграммах видно, что параллельно с ростом массы при повторном увлажнении, наблюдается также более активное снижение показателя ΔG на данной стадии.



(*а*)



(*б*)

Рис. 2. Применение (*а*) модели (1) и (*б*) модели (2) для результатов изменения массы образцов углепластика в ходе увлажнения во всех средах, сушки и повторного увлажнения.

Выводы

В данном исследовании были проведены увлажнение и испытания образцов УП в соответствии с внутренним стандартом, потенциал которого был расширен за счет проведения параллельных дополнительных испытаний. Было продемонстрировано, что новые процедуры, дополняющие стандартную методику, способны расширить представления о влиянии влаги на свойства исследуемого материала. Среди основных предложений:

1. Сравнительный анализ результатов параллельных испытаний в различных средах позволяет комплексно оценить влагостойкость материала. Полученные данные имеют высокую практическую значимость для обоснования эксплуатационной надежности изделий на основе исследуемых материалов при дальнейшем проектировании.
2. Необходимо исследовать циклическое воздействие влаги на свойства ПКМ, так как при повторении циклов сушки-увлажнении можно добиться более значительной деградации материала, и такие факторы тоже часто встречаются в реальных условиях эксплуатации.
3. При анализе кинетики влагопереноса необходимо учитывать синергетический эффект повышенной температуры. Термическое воздействие не только интенсифицирует диффузионные процессы и пластификацию матрицы, но и активирует механизмы деструкции материала, определяющие его эксплуатационный ресурс в реальных условиях.
4. Изучение влияния циклов увлажнение-сушка на характеристики ПКМ позволяет выявить закономерности прогрессирующей деградации его структуры. Это критически важно, так как подобные циклические воздействия составляют основу реального климатического старения материала.

5. Изучение физико-механических свойств ПКМ непосредственно в ходе кинетики насыщения влагой, а не только на стадиях исходного и предельного состояний, обеспечивает многофакторный анализ деградации структуры. Это открывает широкие возможности для аппроксимации и прогнозирования свойств с помощью современных расчетных моделей.

Полученные результаты показывают преимущества измерения модуля сдвига, как неразрушающего метода испытаний, который позволяет оценить кинетику изменения физико-механических свойств при циклическом влажностном воздействии, а также связать эти изменения со структурными превращениями в исследуемом материале.

Финансирование работы

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

Литература

1 Latko-Durałek P. et al. Recycling and Reusing of Waste Aircraft Composites in Thermoplastic and Thermoset Matrices // Materials. – 2026. – Vol. 19. – No. 3. – P. 534.

2 Jiang J., Liao W., Zuo Y. A review for CFRP riveting applications and technology in aircraft structures // Journal of Composite Materials. – 2026. – P. 00219983261458006.

3 Dvirnaya E. V. et al. Interlaminar shear strength parameter, durability change and other properties of carbon and glass fiber-reinforced polymers after long-term weathering in various climatic zones // Chinese Journal of Polymer Science. – 2026. – Vol. 44. – P. 2787–2796. DOI: 10.1007/s10118-026-3648-z.

4 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.

5 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.

6 Mad Asasaari S. F. et al. Moisture absorption effects on the mechanical properties of carbon/epoxy composites // International Journal of Structural Integrity. – 2020. – Vol. 11. – No. 4. – P. 605-614.

7 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.

8 Srihari S., Revathi A., Rao R. Hygrothermal effects on Rt-Cured glass-epoxy composites in immersion environments. Part A: Moisture absorption characteristics // Journal of reinforced plastics and composites. – 2002. – Vol. 21. – No. 11. – P. 983-991.

9 Srihari S., Revathi A., Rao R. Hygrothermal effects on RT-cured glass-epoxy composites in immersion environments. Part B: Degradation studies // Journal of reinforced plastics and composites. – 2002. – Vol. 21. – No. 11. – P. 993-1002.

10 Корниенко Г.В., Старцев О.В., Александрова Т.В., Двирная Е.В. Изучение скорости осаждения солей на поверхности различных полимерных композиционных материалов при экспозиции в условиях приморской атмосферы // Труды ВИАМ. – 2025. – №. 10 (152). – С. 156-176. URL: http://www.viam-worcks.ru (дата обращения: 15.08.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-10-156-176.

11 Wang J., GangaRao H., Liang R. Durability of glass fiber-reinforced polymer composites under the combined effects of moisture and sustained loads

// Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2015. – Vol. 34. – No. 21. – P. 1739-1754. DOI: 10.1177/0731684415596846.

12 Kafodya I., Xian G., Li H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties // Composites Part B: Engineering. – 2015. – Vol. 70. – P. 138-148. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.10.034.

13 Hong B., Xian G., Li H. Comparative study of the durability behaviors of epoxy-and polyurethane-based CFRP plates subjected to the combined effects of sustained bending and water/seawater immersion // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – No. 11. – Article. 603. DOI: 10.3390/polym9110603.

14 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.

15 Chandran A. J., Rangappa S. M., Siengchin S. Applications of lightweight composites in marine sector // Lightweight Composites. – Elsevier, 2026. – С. 507-528.

16 Ghabezi P., Harrison N. M. Hygrothermal deterioration in carbon/epoxy and glass/epoxy composite laminates aged in marine-based environment (degradation mechanism, mechanical and physicochemical properties) // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – No. 6. – P. 4239-4254. DOI: 10.1007/s10853-022-06917-2

17 Hassanpour B., Karbhari V. M. Characteristics and models of moisture uptake in fiber-reinforced composites: A topical review // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – No. 16. – P. 2265.

18 Tang W. et al. Combined effects of wetting–drying cycles and sustained load on the behaviour of FRP-strengthened RC beams // Engineering Structures. – 2020. – Vol. 213. – P. 110570. DOI: 10.1016/j.engstruct.2020.110570

19 Гуляев И.Н., Сафронов А.М., Сатдинов Р.А. Сравнение онлайн- и офлайн-технологий изготовления препрегов и свойств углепластиков // Труды ВИАМ. 2022. – № 6(112). – С. 49–57. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 15.08.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-49-57.

20 Kornienko G. V. et al. The in-phase changes in mass and shear modulus of reinforced fibre polymers during outdoor exposure // Doklady Chemistry. – 2025. – Т. 525. – №. 1. – С. 102-111. DOI: 10.7868/S3034511125060094

21 Старцев В.О., Старцев О.В., Зеленева Т.О., Варданян А.М. Влияние осадков на изменение массы образцов полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2024. № 1 (74). Ст. 11. URL: http://www.viam-worcks.ru (дата обращения: 20.08.2026). DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-1-136-154.

22 Startsev O. V. et al. Nondestructive measurements of shear modulus in a sheet plane upon aging of polymeric composites // Polymer Science, Series D. – 2024. – Vol. 17. – No. 3. – P. 606-614. DOI: 10.1134/S1995421224701041

УДК 53.09: 620.22

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРОЧНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ И МОРСКОЙ ВОДЫ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКА

Е.В. Двирная, О.В. Старцев

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

Москва, Россия

admin@viam.ru

Аннотация. *В работе установлены закономерности изменения долговечности углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200 при продольном изгибе в условиях воздействия морской воды и температуры. Для определения долговечности была применена кинетическая концепция прочности и проведен термоактивационный анализ.*

Ключевые слова: *углепластик, долговечность, продольный изгиб, термовлажностное воздействие, морская вода.*

APPLICATION OF THE KINETIC STRENGTH CONCEPT TO EVALUATE THE INFLUENCE OF MECHANICAL LOADING AND SEAWATER ON CFRP DURABILITY

E.V. Dvirnaya, O.V. Startsev

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

Moscow, Russia

admin@viam.ru

Abstract

The paper establishes the regularities governing the changes in the durability of VKU-39/VTkU-2.200 carbon fiber reinforced polymer (CFRP) under buckling exposure to seawater and temperature. To determine the durability, the kinetic concept of strength was applied and a thermal activation analysis was performed.

Keywords: *carbon fiber reinforced polymer (CFRP), durability, buckling, hygrothermal effects, seawater.*

Реферат

Работа посвящена изучению изменения долговечности углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200 при продольном изгибе после выдержки в условиях повышенной температуры, морской воды и статической нагрузки. Для определения долговечности применена кинетическая концепция прочности Журкова и проведен термоактивационный анализ результатов испытаний при различных скоростях нагружения. Установлено, что совместное действие морской воды, повышенной температуры и статической нагрузки в процессе выдержки приводит к существенному снижению несущей способности и долговечности углепластика.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродных волокон в настоящее время занимают одно из ведущих мест среди конструкционных материалов авиационной техники [1,2]. Современные углепластики применяются как в элементах второстепенных конструкций, так и в силовых элементах летательных аппаратов. В частности, композиционные материалы используются в конструкциях крыла и фюзеляжа, а также в элементах силового набора и других

ответственных узлах [3,4]. Для авиационных конструкций высокое значение имеет способность композиционных материалов сохранять требуемые характеристики в течение длительного срока эксплуатации. В процессе эксплуатации авиационные композиционные конструкции подвергаются одновременному воздействию нескольких факторов, среди которых основными являются механическая нагрузка, температура и влажность. Механическая нагрузка определяет напряженно-деформированное состояние композиционного материала и непосредственно влияет на скорость накопления повреждений [5]. Помимо механического нагружения, существенное влияние на свойства ПКМ оказывает температура. Полимерная матрица является вязкоупругим материалом, поэтому ее механические характеристики зависят от температуры и времени приложения нагрузки. При повышении температуры снижаются жесткость и прочность полимерной матрицы, изменяются ее релаксационные характеристики [6-8]. Особое значение имеет температура стеклования полимерной матрицы, поскольку приближение рабочей температуры к данному значению сопровождается существенным изменением подвижности сегментов полимерных цепей и, как следствие, механического поведения материала. Так, было изучено влияния термического старения на эпоксидные композиты, армированные углеродным волокном, при воздействии различных температур ниже и выше Tg и в течение различных периодов времени [9]. При температуре 150 °C ($T < Tg$): наблюдалась фаза консолидации, которая вызывала эффект доотверждения. При 190 °C ($T \approx Tg$): под воздействием температуры и времени выдержки механические свойства постепенно снижались, увеличивалось количество расслоений и микротрещин, но признаков стадии консолидации не наблюдалось. При 230-250 °C ($T > Tg$) происходило термическое разложение матрицы, что подразумевало

разрушение границы раздела волокно-матрица и снижение ударопрочности и механических характеристик.

Другим важным эксплуатационным фактором является влага. Вода может проникать в полимерную матрицу посредством диффузионных процессов, при этом кинетика влагопоглощения зависит от температуры, влажности окружающей среды, структуры материала, содержания полимера и наличия дефектов [10]. Для углепластиков на эпоксидной основе процесс влагопоглощения часто описывается диффузионными моделями, в частности моделью Фика [11,12].

Особый интерес представляет совместное воздействие температуры и влаги, получившее название термовлажностного или гидротермального старения. Повышенная температура ускоряет процессы проникновения влаги и может интенсифицировать процессы деградации полимерной матрицы [13]. В обзоре [14] отмечается, что механизм гидротермального старения определяется совокупностью процессов влагопоглощения, пластификации и деградации матрицы, изменения межфазного взаимодействия и накопления внутренних напряжений. Так, после 9 циклов самого ускоренного гигротермического старения модуль упругости и прочность на растяжение, прочность на сжатие и межслойный сдвиг могут снизиться более чем на 36 %, 38 %, 58 % и 25 % соответственно [15].

В реальных условиях эксплуатации авиационные полимерные композиционные материалы подвергаются одновременному воздействию механических нагрузок и факторов окружающей среды [16]. При этом температура и влажность могут изменять свойства полимерной матрицы и межфазной границы, а механическая нагрузка, в свою очередь, способна влиять на интенсивность проникновения влаги и развитие повреждений. Поэтому при оценке долговечности ПКМ необходимо учитывать не только отдельное влияние каждого фактора, но и их взаимное воздействие. Экспериментальные данные о влиянии одновременной нагрузки и

термовлажностного воздействия получены при исследовании композиционных углепластиков [17] при циклическом изменении температуры и влажности в сочетании с постоянной механической нагрузкой. Температура в различных режимах изменялась в диапазоне от 15 до 50 °C, относительная влажность составляла 40–70 %, а постоянная нагрузка соответствовала 30 и 50 % исходной разрушающей нагрузки. Было установлено, что воздействие только термовлажностных циклов оказывало относительно небольшое влияние на прочность при поперечном сдвиге, тогда как при одновременном воздействии термовлажностных циклов и постоянной нагрузки снижение прочности в отдельных режимах было значительно более выраженным. Особый интерес представляет современное исследование, посвященное непосредственно связи влаги и механического разрушения при сжатии углепластиков [18]. Данная работа включала длительное старение образцов в морской воде продолжительностью более 500 суток. Было установлено, что после 17 месяцев воздействия морской воды сжимающие характеристики углепластиков снижались до 21 %. Еще один из примеров ускорения деградации свойств в морской воде продемонстрировали авторы [19]. В работе исследовали углепластики при совместном воздействии морской воды и статического напряжения. Использовались уровни нагрузки 0, 30 и 60 % от предельной прочности, а продолжительность воздействия составляла до 360 суток. Рассматривались вода, морская вода и циклы «морская вода–сушка». Предел прочности при растяжении снизился на 6,2 %, 10,2 % и 10,9 % при испытаниях в воде, в растворе морской воды и в условиях цикла «морская вода–сушка». А при сочетании воздействия морской воды и различных уровней нагрузки предел прочности при растяжении снизился на 10,2 %, 12,3 % и 20,2 %.

Механическая нагрузка и температура не только изменяют текущую прочность, но и определяют скорость накопления повреждений, а значит –

время достижения предельного состояния. поэтому для оценки работоспособности ПКМ недостаточно определить только изменение прочности после определенного периода старения – необходимо установить время, в течение которого материал сохраняет способность воспринимать заданную нагрузку [20-22]. Такой подход приводит к понятию долговечности материала. Одной из наиболее известных моделей, устанавливающих связь между временем до разрушения, температурой и механическим напряжением, является кинетическая концепция прочности С. Н. Журкова [23,24]. В рамках данной концепции долговечность материала определяется выражением (1):

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

где t_0 – период тепловых колебаний атомов в твердом теле, (10^{-13} с); R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)), T – температура испытаний, К; γ – структурно чувствительный коэффициент (активационный объем) кДж/(моль·МПа); U_0 – начальная энергия активации разрушения, кДж/моль; σ – разрушающее напряжение, МПа; τ – долговечность, с.

Переход от исследования отдельных изменений механических характеристик после термовлажностного старения к определению времени до разрушения непосредственно в процессе совместного воздействия температуры, влаги и нагрузки позволяет перейти от оценки степени деградации материала к количественной оценке его долговечности.

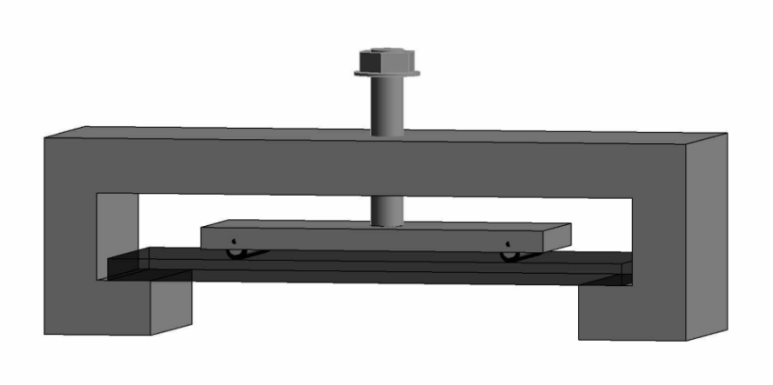
Принцип кинетической концепции прочности был успешно применен для изучения изменения долговечности в результате действия длительного климатического старения, действия влаги, циклических нагрузок [25-27]. Однако для оценки влияния статической нагрузки, морской воды и их сочетания данный подход ранее не применялся, поэтому определение долговечности углепластиков при таком характере воздействия представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы является определение вклада климатических факторов воздействия на долговечность материалов посредством проведения термоактивационного анализа (ТАА) результатов испытаний на продольный изгиб.

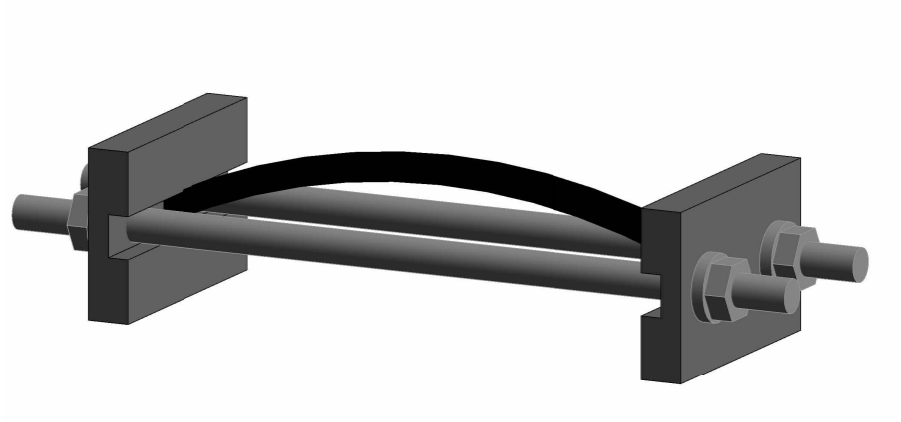
Экспериментальная часть

Объектом исследования был выбран авиационный углепластик ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленный на основе расплавного эпоксидного связующего ВСЭ-1212 [28].

Методической основой планируемого эксперимента является стандарт организации «Испытания ПКМ при одновременном воздействии морской воды и статической механической нагрузки», ранее разработанный участником данной работы. В настоящей работе приведена модифицированная методика проведения данных испытаний. В качестве схемы нагружения был выбран продольный изгиб вместо четырехточечного изгиба, а также усовершенствована оснастка для нагружения образцов. Схема оснастки для нагружения образцов изображена на рисунке 1.



(а)



(б)

Рисунок 1 – Вид оснастки для нагружения образцов на четырехточечный изгиб (а) и на продольный изгиб (б)

Установление продольной нагрузки осуществляли посредством помещения оснастки для нагружения с образцом в захваты универсальной испытательной машины и фиксации значений нагрузки, передаваемой на датчики силы, и перемещения траверсы машины. Фотография установки с образцом представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Фотография процесса нагружения образца с помощью оснастки в захватах универсальной испытательной машины

Образцы углепластиков размерами 200×10×4 мм были разделены на четыре партии в зависимости от условий выдержки (таблица 1).

Шифр партии	Нагрузка	Погружение в воду	Температура (*T*), °C
НВТ	Продольный изгиб	Морская вода	60
НТ	Продольный изгиб	Без воды	60
Н	Продольный изгиб	Без воды	25
ВТ	Без нагрузки	Морская вода	60

Выдержка проводилась в течение 14 суток после чего серии образцов были испытаны на продольный изгиб. Испытания образцов углепластика на продольный изгиб проводилась при скоростях нагружения, отличающихся на 3 порядка в пределах от 0,1 до 100 мм/мин.

Обсуждение результатов

Для первоначальной оценки влияния условий предварительной выдержки были сопоставлены результаты испытаний образцов при одинаковой скорости перемещения траверсы. Для этого были проаппроксимированы зависимости максимальных нагрузок при различных скоростях нагружения от логарифма скорости нагружения (*V*) (рисунок 3).

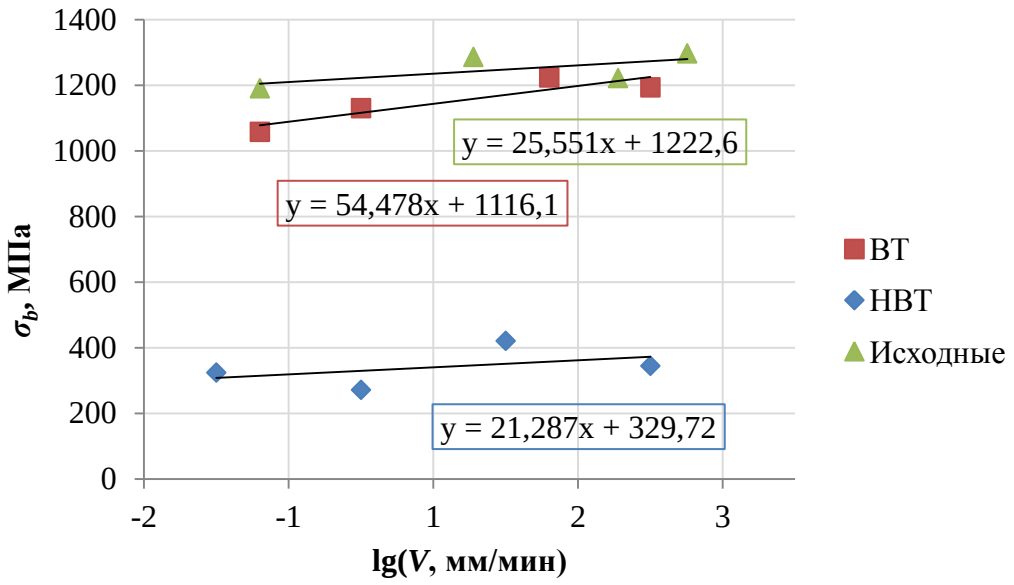


Рисунок 3 – Зависимости разрушающих напряжений при испытаниях на продольный изгиб от логарифма скорости нагружения

По уравнениям аппроксимаций были найдены значения разрушающих напряжений при 1 мм/мин. Полученные значения разрушающих напряжений представлены на гистограмме (рисунок 4).

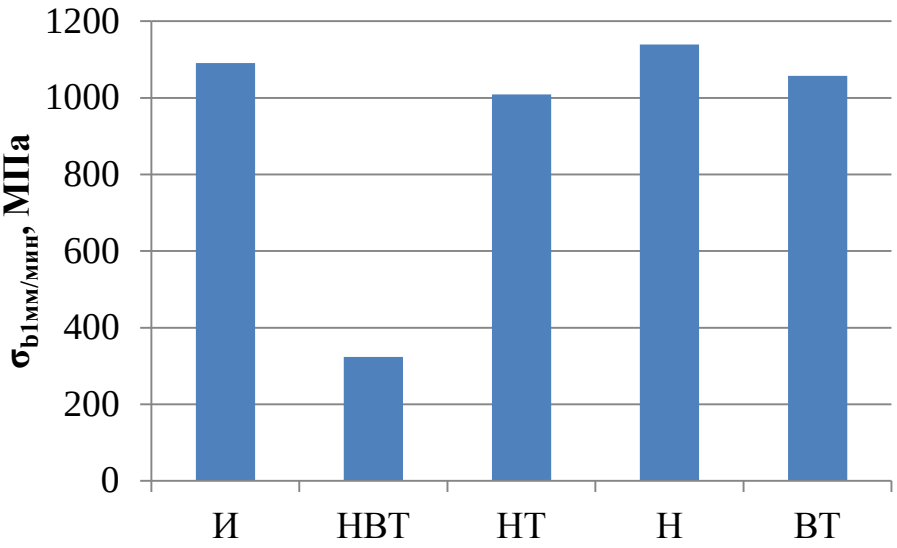


Рисунок 4 – Разрушающие напряжения при испытаниях на продольный изгиб при скорости нагружения 1 мм/мин

Наиболее существенное снижение несущей способности наблюдалось для образцов серии НВТ, которые в течение 14 суток находились одновременно под воздействием морской воды, повышенной температуры и продольной нагрузки. Максимальное напряжение при последующем испытании составило 351 МПа, что соответствует снижению примерно на 72 % относительно исходных образцов. В меньшей степени наблюдается снижение прочности в случае температурного воздействия и нагрузки. Относительно исходного значения снижение составило 6 %. При этом по сравнению с образцами ВТ, подвергавшимися воздействию той же температуры и морской воды, но без механической нагрузки, снижение составило около 2 %. При выбранной скорости нагружения наиболее выраженное изменение механических характеристик наблюдается не только при воздействии температуры или морской воды, а при их совместном воздействии с механической нагрузкой в процессе выдержки. Полученный результат указывает на существенное влияние

нагружения на процесс накопления повреждений в исследуемом углепластике.

Характер повреждения образцов серии НВТ подтверждает данный вывод. Уже в процессе статической нагрузки на поверхности образцов наблюдались вспучивания волокон (рисунок 5).

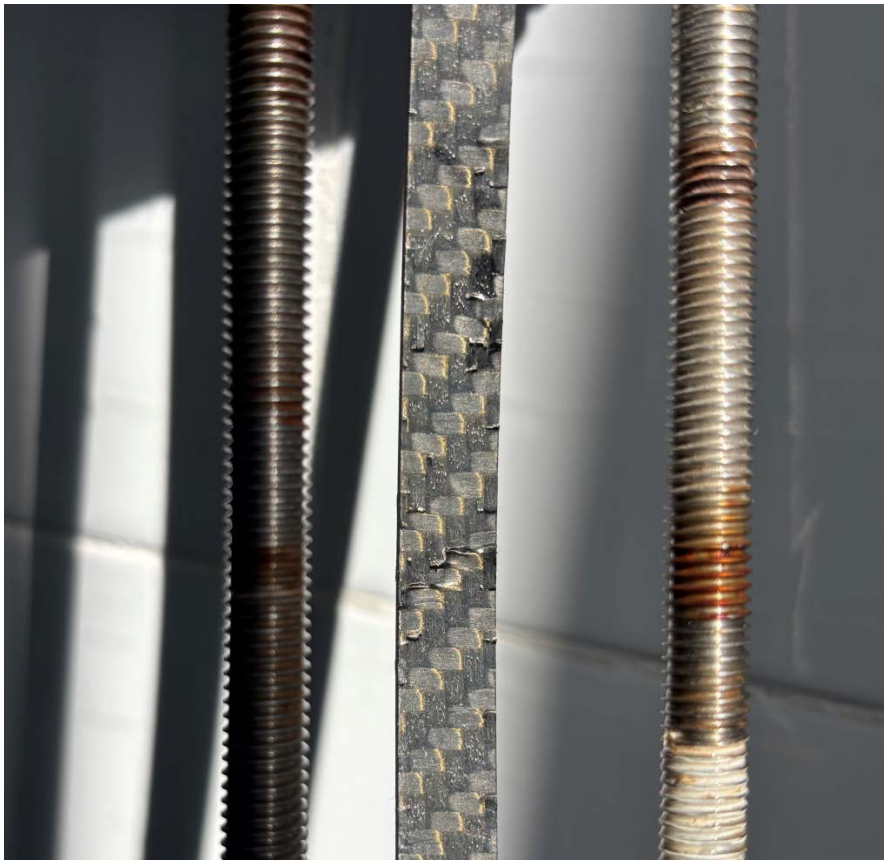


Рисунок 5 – Фотография образца нагруженного на продольный изгиб после выдержки в морской воде

Наличие таких повреждений свидетельствует о том, что к моменту проведения испытаний материал после 14 суток воздействия находился в значительно измененном структурном состоянии. Сочетание повышенной температуры, воздействия морской воды и длительной механической нагрузки способствовало развитию повреждений в полимерной матрице и межслойной границы, которые при последующем нагружении стали участками интенсивного развития разрушения.

По результатам испытаний на продольный изгиб при различных скоростях нагружения проведен ТАА в соответствии с временной траекторией нагружения каждого образца. Для этого было определено эквивалентное время разрушения τ_{eq}, которое соответствует по поврежденности материала времени его пребывания при максимальных напряжениях σ в случае поддержания такой нагрузки постоянной в течение всего испытания. Результатом анализа является получение зависимости $U_i(\sigma)$ (2):

$$U_i(\sigma) = U_0 - \gamma\,\sigma \in RT\ln(\tau_{eq}/\nu_0) \qquad (2)$$

U_i – энергия активации разрушения, соответствующая i-й экспериментальной точке, определенная для конкретного уровня напряжения σ_b (рисунок 6).

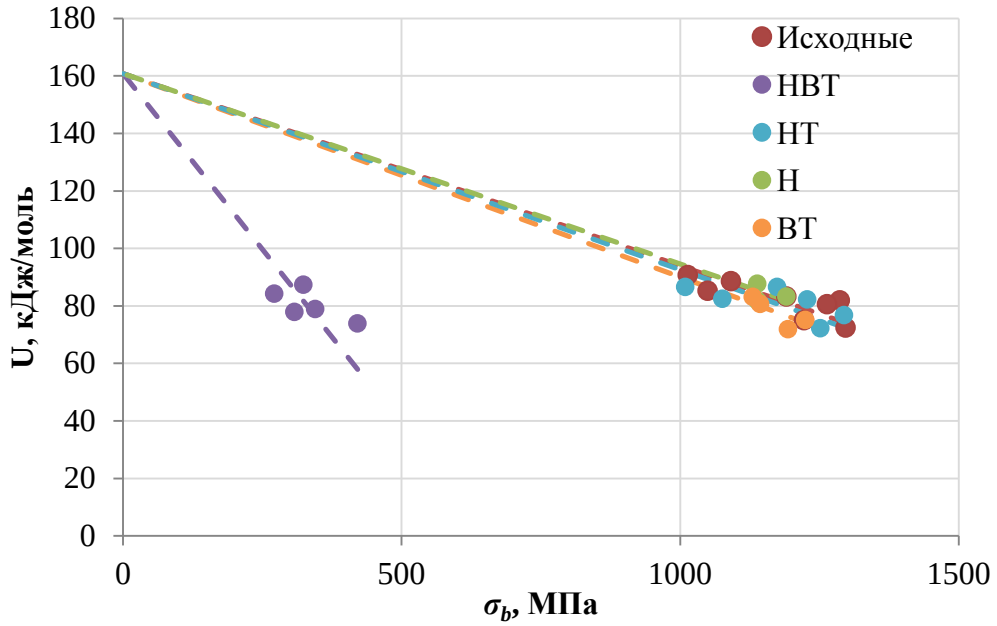


Рисунок 6 – Силовые зависимости энергии активации разрушения для образцов с разными условиями выдержки

Значение U_0 для углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200 было определено ранее в результате испытаний при различных температурах и скоростях нагружения [26] и составляет 160,8 кДж/моль.

Дополнительно определены коэффициент γ, который определяли как тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой на силовых зависимостях (рис. 6) и P_b, как обратную величину коэффициента γ, не зависящую от скорости нагружения и температуры, а характеризующую только состояние структуры материала (таблица 2).

Таблица 2 – Значения γ, P_b и τ ВКУ-39/ВТкУ-2.200 определенные при испытаниях на продольный изгиб с разной скоростью нагружения

Показатель	Исходные	НВТ	НТ	Н	ВТ
γ, кДж/кмоль·МПа	68	235	71	66	71
Отклон.	3	26	2	3	3
P_b, моль·МПа/кДж	17,8	3,7	14,0	15,1	14,1
Отклон.	0,7	1,3	1,4	0,6	0,5
τ, лет (298 К, 480 МПа)	114	28 (298 К, 160 МПа)	55	177	58
Отклон.	59	15	26	23	23

Как видно из таблицы 2, выдержка в условиях статического нагружения в морской воде привела к значительному снижению не только прочности на продольный изгиб, но и долговечности по сравнению с исходным значением с 114 лет при 298 К, 480 МПа до 28 лет при 298 К, 160 МПа (таблица 2). Интерес представляет сравнение серий ВТ и НВТ, поскольку в обоих случаях образцы выдерживались в морской воде при температуре 60 °С. Отличие заключалось в наличии продольной нагрузки в процессе выдержки. При этом расчетная долговечность снизилась с 58 лет при 298 К, 480 МПа для ВТ до 28 лет при 298 К, 160 МПа для НВТ. Таким образом, нагружение при воздействии морской воды и повышенной температуры приводит к существенному ускорению процесса разрушения. Для образцов НТ, подвергавшихся воздействию температуры 60 °С без морской воды долговечность составила 55 лет. Сочетание морской воды с механическим воздействием приводит к другому не только уровню, но и, вероятнее всего, механизму деградации материала по сравнению с

воздействием повышенной температуры. При сравнении НТ и Н можно оценить влияние повышенной температуры в отсутствие морской воды и нагрузки. Долговечность образцов снизилась со 177 лет до 55 лет при повышении температуры выдержки с 25 до 60 °С. Повышение температуры приводит к снижению долговечности, однако его влияние существенно слабее совместного воздействия температуры, морской воды и статической нагрузки. В работе впервые выявлен ярко выраженный синергизм действия статической изгибной нагрузки и морской воды. При раздельном воздействии этих факторов изменения прочности и долговечности в данном УП не существенны, а при совместном воздействии обнаруживается их значительное падение, вызванное другим характером микроразрушений, которое требует дополнительных подробных исследований.

Выводы

Установлено, что выдержка углепластиковых образцов в условиях повышенной температуры и морской воды оказывает влияние на их последующую механическую прочность и долговечность при продольном изгибе. Наиболее существенное снижение несущей способности наблюдалось для образцов, выдержанных под статической нагрузкой в морской воде при температуре 60 °С.

По результатам испытаний при различных скоростях нагружения определена расчетная долговечность углепластика при температуре 298 К и напряжении 350 МПа. Для исходных образцов она составила 114 лет, для серий Н, НТ и ВТ – соответственно 177, 55 и 58 лет.

Для образцов серии НВТ расчетная долговечность составила 28 лет, что значительно ниже значений, полученных для остальных исследованных состояний материала. Полученный результат свидетельствует о существенном ускорении процессов разрушения при

совместном воздействии морской воды, повышенной температуры и механической нагрузки в течение выдержки.

Использованный стандарт имеет хорошую перспективу для исследования долговечности ПКМ при совместном воздействии морской воды, статической нагрузки при варьировании температуры испытаний и может быть применен для определения долговечности ПКМ.

Таким образом, метод ТАА, основанный на кинетической концепции прочности позволил определять долговечность и активационные характеристики ПКМ при воздействии исследуемых факторов. Представленные в данной работе методики могут применяться для прогнозирования долговечности материалов при изменении условий внешнего воздействия.

Финансирование работы

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

Литература

1. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2. Ст. 10. С. 122–144. URL: http://www.journal.viam.ru (дата обращения: 17.08.2026) DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.

2. Гуняева А.Г., Курносов А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №. 1 Ст. 5. С. 43-53. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 17.08.2026) DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53

3. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Особенности технологии и полимерные композиционные материалы для

изготовления крыльев перспективных самолетов (обзор) //Труды ВИАМ. 2022. №. 1 Ст. 7. С. 66-75. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 17.08.2026) DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-66-75

4. Xu X., Peng, G., Zhang, B.et al. Material performance, manufacturing methods, and engineering applications in aviation of carbon fiber reinforced polymers: A comprehensive review //Thin-Walled Structures. 2025. Vol. 209. P. 112899.

5. Skoczylas J., Samborski S., Kłonica M., et al. The application of composite materials in the aerospace industry // Journal of Technology and Exploitation in Mechanical Engineering. 2019. Vol. 5, No. 1, P. 1–6. DOI 10.35784/jteme.73.

6. Castanié B., Passieux J.-C., Périé J.-N., et al. Multiaxial testing of aeronautic composite structures at intermediate scale // ICAS2024 – 34th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences, International Council of the Aeronautical Sciences, Sep 2024, Firenze (Florence), Italy. ffhal-04746171ff.

7. Luplow T., Drummer J., Protz R., et al. Influence of multiaxial loading and temperature on the fatigue behaviour of 2D braided thick-walled composite structures // J. Compos. Sci. 2025, Vol. 9, Art. 481. DOI: 10.3390/jcs9090481.

8. Zhao X., Wang X., Wu Z., et al. Temperature Effect on Fatigue Behavior of Basalt Fiber- Reinforced Polymer Composites // Polymer Composites. 2018. Vol.40. P. 2273–2283 DOI: 10.1002/pc.25035P.

9. García-Moreno I. et al. Effect of thermal ageing on the impact and flexural damage behaviour of carbon fibre-reinforced epoxy laminates //Polymers. 2019. Vol. 11. No. 1. P. 80. DOI: 10.3390/polym11010080

10. 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.

11. Aceti P., Carminati, L., Bettini, P., Sala, G. Hygrothermal ageing of composite structures. Part 1: Technical review //Composite Structures. 2023. Vol. 319. P. 117076. DOI: 10.1016/j.compstruct.2023.117076

12. Korkees F. Moisture absorption behavior and diffusion characteristics of continuous carbon fiber reinforced epoxy composites: a review //Polymer-Plastics Technology and Materials. 2023. Vol. 62. No. 14. P. 1789-1822. DOI: 10.1080/25740881.2023.2234461

13. 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 cimate conditions. 1. Changes of strength indicators. // Science, Series D. 2025. V. 178 P. 382-386. DOI: 10.1134/S1995421225700236.

14. Alam P., Robert C., Brádaigh C. M. Ó. Tidal turbine blade composites-A review on the effects of hygrothermal aging on the properties of CFRP //Composites Part B: Engineering. 2018. Vol. 149. P. 248-259. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.05.003

15. Guo, F. L., Huang, P., Li, Y. Q. et al. Multiscale modeling of mechanical behaviors of carbon fiber reinforced epoxy composites subjected to hygrothermal aging //Composite Structures. – 2021. – Т. 256. – С. 113098. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.113098

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

17. Hartanto, D., Hamed, E., Agarwal, A., Foster, S. J. Behaviour of steel-CFRP lap joints under hygrothermal cycles and sustained loadings //Composite Structures. 2018. Vol. 203. P. 740-749. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.07.032

18. Liu, Y., Wang, H., Lee, H. P., Raju, K. Coupled moisture-mechanical prediction of compression failure of CFRP laminates //International

Journal of Mechanical Sciences. 2025. P. 111028. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2025.111028

19. Li, J., Jia, B., Li, B. et al. Effect of seawater and stress coupling on the durability of carbon fibre-reinforced polymer //Journal of Composite Materials. 2022. Vol. 56. No. 26. P. 3925-3937. DOI: 10.1177/00219983221121875

20. Starkova, O., Gagani, A. I., Karl, C. W. et al. Modelling of environmental ageing of polymers and polymer composites—Durability prediction methods //Polymers. 2022. Vol. 14. No. 5. P. 907. DOI: 10.3390/polym14050907

21. Петров, М. Г., Старцев, О. В., Лебедев, М. П., Копырин, М. М. 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. DOI: 10.24412/cl-37269-2024-1-36-39

22. Petrov M. G. Investigation of the longevity of materials on the basis of the kinetic concept of fracture //Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2021. Vol. 62. No. 1. P. 145-156. DOI: 10.1134/S0021894421010181

23. Zhurkov S. N. Kinetic concept of the strength of solids //International Journal of Fracture. 1984. Vol. 26. No. 4. P. 295-307. DOI: 10.1007/BF00962961

24. Петров М. Г. Исследование долговечности материалов с использованием кинетической концепции разрушения //Прикладная механика и техническая физика. 2021. Т. 62. №. 1. С. 165-178. DOI: 10.15372/PMTF20210118

25. Dvirnaya E. V. Kornienko, G. V., Petrov, M. G., Startsev, O. V. Interlaminar shear strength parameter, durability change and other properties of carbon and glass fiber-reinforced polymers after long-term weathering in various climatic zones //Chinese Journal of Polymer Science. 2026. P. 1-10.

DOI: 10.1007/s10118-026-3648-z

26. Старцев, О. В., Двирная, Е. В., Корниенко, Г. В., Петров, М. Г. Влияние сорбированной влаги на прочность и долговечность углепластика //Труды ВИАМ. 2026. №. 4 Ст. 7. С. 68-84. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 17.08.2026) DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-4-68-84

27. Petrov M. G., Startsev, O. V., Lebedev, M. P. 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. DOI: 10.37256/2120244131

28. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм PorcherInd. и TohoTenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. №. 3. С. 18–26. http://www.journal.viam.ru (дата обращения: 17.08.2026) DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.

УДК 678.019.391

РЕКУРРЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СТАРЕНИИ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ СРЕДАХ

Д.Д. Пензев[1,2], М.Н. Нагорная[1]

[1] *Омский научный центр СО РАН*
Омск, Россия
Penzev.Daniel.Dmitrievich@Yandex.ru

[2] *Омский государственный технический университет*
Омск, Россия
ddpenzev@omgtu.ru

Аннотация. *Для прогнозирования изменения физико-механических показателей полимерных материалов при старении широко используются различные полуэмпирические модели. Простые модели, основанные на кинетическом уравнении первого порядка, легко обобщаются на нестационарные условия путём их приведения к интегральному виду, однако модификации типа Кольрауша–Уильямса–Уоттса требуют принципиально иного подхода для учёта нестационарности.*

Ключевые слова: *деградация полимеров, старение полимеров, прогнозирование срока службы.*

RECURRENT MODEL FOR PREDICTING CHANGES IN THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS DURING AGEING UNDER SEQUENTIAL ENVIRONMENTAL EXPOSURE

D.D. Penzev[1,2], M.N. Nagornaya[1]

[1] *Omsk Scientific Center SB RAS*

Omsk, Russia
Penzev.Daniel.Dmitrievich@Yandex.ru
[2] *Omsk State Technical University*
Omsk, Russia
ddpenzev@omgtu.ru

Abstract.

To predict changes in the physical and mechanical properties of polymeric materials during ageing, various semi-empirical models are widely used. Simple models based on the first-order kinetic equation are easily generalized to non-stationary conditions by transforming them to integral form, but modifications such as Kohlrausch–Williams–Watts require a fundamentally different approach to account for non-stationarity.

Keywords: *polymer degradation, polymer ageing, estimation of life-time.*

Реферат

В работе рассматривается математическая модель, используемая для прогнозирования изменения физико-механических показателей полимерных материалов при старении, основанная на кинетическом уравнении с модификацией типа Кольрауша–Уильямса–Уоттса. Показано, что в исходном виде модель сформулирована для стационарных условий и не предусматривает смену воздействующих сред, в результате которой параметры модели становятся непостоянными во времени. Для объединения накопленного при старении в различных средах эффекта использована рекуррентная формула, которая обобщена на случай произвольного количества последовательно воздействующих сред.

Введение

Прогнозирование изменения физико-механических показателей (ФМП) полимерных материалов (ПМ) при старении является важным

этапом проектирования и разработки изделий, в которых эти материалы применяются. Для решения поставленной задачи широко используются полуэмпирические математические модели. К таким моделям относятся, прежде всего, различные модификации кинетического уравнения первого порядка, в том числе модификации типа Кольрауша–Уильямса–Уоттса [1–18], например:

$$Y = Y_\infty + (Y_0 - Y_\infty)\exp[-(kt)^p] \quad (1)$$

где Y — значение ФМП после старения; Y_0 — исходное значение ФМП; Y_∞ — предельное значение ФМП; k — коэффициент скорости изменения ФМП; p — эмпирический коэффициент; t — продолжительность старения. Параметры модели — исходное Y_0 и предельное Y_∞ значения ФМП, эмпирический коэффициент p и коэффициент скорости k — определяются с помощью регрессионного анализа экспериментальных данных, полученных в результате ускоренного старения ПМ при различных уровнях внешних воздействующих факторов (ВВФ), в частности, при различных температурах. Определив зависимость коэффициента скорости k от уровня ВВФ, можно рассчитать значение ФМП ПМ к концу заданного срока службы изделия при заданных уровнях ВВФ.

Существенным ограничением представленной модели является невозможность напрямую учесть условия нестационарных ВВФ и смену воздействующих сред. И если способ учёта нестационарных ВВФ, влияние которых представляется в виде временно́й зависимости коэффициента скорости $k(\tau)$, достаточно тривиален — интегрирование $k(\tau)$ по $\mathrm{d}\tau$ [19–22], то вопрос учёта смены воздействующих сред, выражающейся в скачкообразном изменении и коэффициента скорости k, и эмпирического коэффициента p, проработан в существенно меньшей степени (даже принимая во внимание метод, разработанный в период с 1973 по 1980 г. и изложенный в работах [17, 18], но в принципе не предусматривающий непрерывные нестационарные ВВФ).

Целью настоящей работы является разработка математической модели, описывающей изменение ФМП ПМ при старении в условиях последовательного воздействия различных сред.

Разработка модели

Поскольку параметры модели, в том числе эмпирический коэффициент p, определяются по экспериментальным результатам ускоренного старения, то для различных сред независимая математическая обработка даст почти наверняка различные значения p. Отсюда, последовательное воздействие нескольких сред сводится к временно́й зависимости коэффициента скорости k и эмпирического коэффициента p в виде кусочно-заданных функций. Пусть на ПМ воздействуют две среды: первая среда — на интервале $\tau \in [t_0, t_1]$, где $t_0 = 0$, вторая среда — на интервале $\tau \in (t_1, t_2]$. Тогда:

$$p(\tau) = \begin{cases} p_1, & \tau \in [t_0, t_1] \\ p_2, & \tau \in (t_1, t_2] \end{cases} \quad (2)$$

$$k(\tau) = \begin{cases} k_1, & \tau \in [t_0, t_1] \\ k_2, & \tau \in (t_1, t_2] \end{cases} \quad (3)$$

Пример, иллюстрирующий изменение ФМП при последовательном воздействии двух сред, приведён на рисунке 1.

Значение ФМП, достигнутое к моменту времени t_1, будет составлять $Y_\infty + (Y_0 - Y_\infty)\exp[-(k_1\Delta t_1)^{p_1}]$, где $\Delta t_1 = t_1 - t_0$. При этом то же значение ФМП можно достичь и при воздействии среды 2 с эмпирическим коэффициентом p_2 на том же интервале времени, если бы такое воздействие характеризовалось некоторым эквивалентным коэффициентом скорости k_1^* (см. рис. 1). То есть:

$$\exists!\ k_1^* : (k_1\Delta t_1)^{p_1} = (k_1^*\Delta t_1)^{p_2} \quad (4)$$

Откуда следует, что:

$$k_1^*\Delta t_1 = (k_1\Delta t_1)^{\frac{p_1}{p_2}} \quad (5)$$

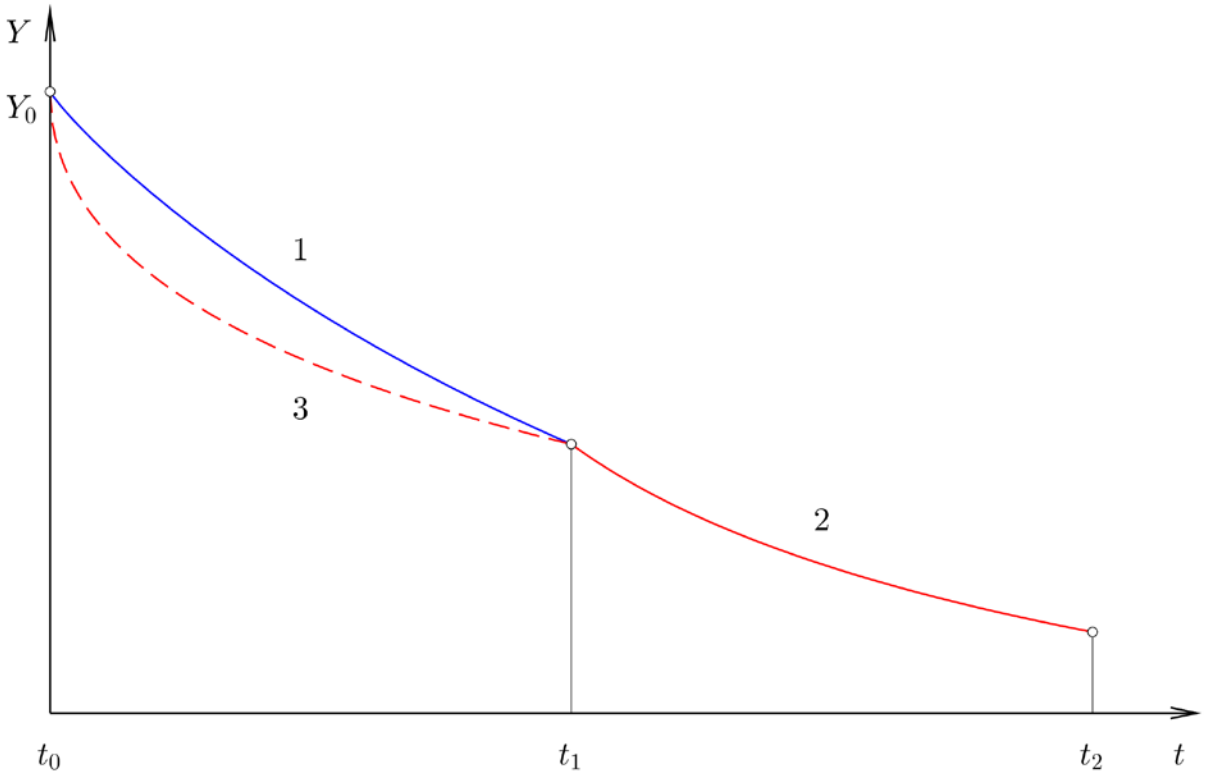


Рис 1. Пример изменения ФМП при последовательном воздействии двух сред:

1 — воздействие 1-ой среды на интервале $\tau \in [t_0, t_1],\ p(\tau) = p_1,\ k(\tau) = k_1$;

2 — воздействие 2-ой среды на интервале $\tau \in (t_1, t_2],\ p(\tau) = p_2,\ k(\tau) = k_2$;

3 — воздействие 2-ой среды на интервале $\tau \in [t_0, t_1],\ p^*(\tau) = p_2,\ k^*(\tau) = k_1^*$.

Значит, последовательное воздействие двух сред можно представить как эквивалентное по конечному значению ФМП воздействие только второй среды, заменив временны́е зависимости $p(\tau)$, $k(\tau)$ на $p^*(\tau)$, $k^*(\tau)$, определяемые как:

$$p^*(\tau) = \begin{cases} p_2, & \tau \in [t_0, t_1] \\ p_2, & \tau \in (t_1, t_2] \end{cases} \quad (6)$$

$$k^*(\tau) = \begin{cases} k_1^*, & \tau \in [t_0, t_1] \\ k_2, & \tau \in (t_1, t_2] \end{cases} \quad (7)$$

Таким образом, задачу можно формально свести к воздействию только второй среды с постоянным эмпирическим коэффициентом $p^*(\tau) \equiv p_2 = \text{const}$.

Значение ФМП, достигнутое при таком воздействии к моменту времени t_2, будет составлять:

$$Y = Y_\infty + (Y_0 - Y_\infty)\exp\left[-\left(\int_{t_0}^{t_2} k^*(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right)^{p_2}\right] \qquad (8)$$

Или, что то же самое:

$$Y = Y_\infty + (Y_0 - Y_\infty)\exp[-(k_1^*\Delta t_1 + k_2\Delta t_2)^{p_2}] \qquad (9)$$

где $\Delta t_2 = t_2 - t_1$.

Поскольку выражение $k_1^*\Delta t_1$ было определено уравнением (5), проведём соответствующую замену:

$$Y = Y_\infty + (Y_0 - Y_\infty)\exp\left[-\left((k_1\Delta t_1)^{\frac{p_1}{p_2}} + k_2\Delta t_2\right)^{p_2}\right] \qquad (10)$$

Полученный результат можно обобщить на случай произвольного количества последовательно воздействующих сред с применением рекуррентной формулы:

$$\begin{cases} Y = Y_\infty + (Y_0 - Y_\infty)\exp[-U_r] \\ U_r = \left(U_{r-1}^{1/p_r} + I_r\right)^{p_r}, \qquad U_0 = 0 \\ I_r = k_r\,(t_r - t_{r-1}) \end{cases} \qquad (11)$$

где r — порядковый номер воздействующей среды.

При этом, если $\forall\, r,\ p_r = p = \mathrm{const},\ k_r = k = \mathrm{const}$, то $U_r = (kt_r)^p$ и полученная рекуррентная модель сводится к первоначальной модели (1).

Дальнейшее развитие модели, включающее учёт нестационарных ВВФ (в том числе ВВФ, изменяющихся непрерывно), а также более сложную кинетику старения (конкурирующее влияние различных физико-химических процессов, описываемое с помощью дискретного и непрерывного спектров коэффициентов скорости) будет представлено в следующих работах.

Выводы

В работе предложена математическая модель, предназначенная для прогнозирования изменения физико-механических показателей полимерных материалов при старении и позволяющая учесть последовательное воздействие нескольких различных сред. За основу взята полуэмпирическая математическая модель в виде кинетического уравнения с модификацией типа Кольрауша–Уильямса–Уоттса. Показано, что для объединения накопленного при старении в нескольких средах эффекта может использоваться рекуррентная формула.

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 124020200012-6).

Литература

1. Ha-Anh T., Vu-Khanh T. Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging // Polymer testing. 2005. Vol. 24. No. 6. P. 775-780. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2005.03.016.
2. Hoàng E.M., Lowe D. Lifetime prediction of a blue PE100 water pipe // Polymer Degradation and Stability. 2008. Vol. 93. No. 8. P. 1496-1503. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.008.
3. Lee H.S., Kim C., Kwon Y., Doh J. Long-term life prediction of polyacrylate rubber (ACM) gasket with chlorine cure sites using the four-parameter recovery model // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. 2013. Vol. 227. No. 11. P. 1536-1545. DOI: 10.1177/0954407013491239.
4. Krauklis A.E., Karl C.W., Rocha I.B.C.M. et al. Modelling of environmental ageing of polymers and polymer composites–modular and multiscale methods // Polymers. 2022. Vol. 14. No. 1. Art. 216. P. 1-44. DOI: 10.3390/polym14010216.

5. Chen L., Ren J., Wang Y. Predictive Modeling and Degradation Mechanisms of Rubber Sealing Materials Under Stress-Thermal Oxidative Aging for Long-Term Sealing Performance // Case Studies in Construction Materials. 2025. Vol. 23. Art. e04949. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.cscm.2025.e04949.
6. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонирующихся в натурных условиях // Региональная архитектура и строительство. 2015. №. 2. С. 27-36.
7. 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. Vol. 43. No. 8. P. 45-50. DOI: 10.1177/0307174X1604300809.
8. Vieira A.C., Vieira J.C., Ferra J.M. et al. Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2011. Vol. 4. No. 3. P. 451-460. DOI:10.1016/j.jmbbm.2010.12.006.
9. Vieira A.C., Guedes R.M., Tita V. Constitutive modeling of biodegradable polymers: Hydrolytic degradation and time-dependent behavior // International Journal of Solids and Structures. 2014. Vol. 51. No. 5. P. 1164-1174. DOI:10.1016/j.ijsolstr.2013.12.010.
10. Vieira A.C., Guedes R.M., Tita V. Damage-induced hydrolyses modelling of biodegradable polymers for tendons and ligaments repair // Journal of biomechanics. 2015. Vol. 48. No. 12. P. 3478-3485. DOI: 10.1016/j.jbiomech.2015.05.025.
11. Zaghdoudi M., Kömmling A., Jaunich M., Wolff D. Erroneous or Arrhenius: a degradation rate-based model for EPDM during homogeneous

ageing // Polymers. 2020. Vol. 12. No. 9. Art. 2152. P. 1-21. DOI: 10.3390/polym12092152.

12. Zaghdoudi M., Kömmling A., Jaunich M., Wolff D. Oxidative ageing of elastomers: experiment and modelling // Continuum mechanics and thermodynamics. 2024. Vol. 36. P. 289-297. DOI: 10.1007/s00161-022-01093-9.
13. Xie Z., Chen J., Zhang K. Lifetime prediction of EPDM sealing materials with thermal aging under constant compression // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2024. Vol. 2842. Art. 012008. P. 1-8. DOI: 10.1088/1742-6596/2842/1/012008.
14. Xie Z., Huang X., Zhang K. et al. Thermo-Oxidative Aging Effects on Hyperelastic Behavior of EPDM Rubber: A Constitutive Modeling Approach // Materials. 2025. Vol. 18. No. 10. Art. 2236. P. 1-16. DOI: 10.3390/ma18102236.
15. Shao Z., Zhu M., Liang T. et al. The variety of the stress–strain response of silicone foam after aging // Polymers. 2022. Vol. 14. No. 17. Art. 3606. P. 1-10. DOI: 10.3390/polym14173606.
16. Vakulov N.V., Myshlyavtsev A.V., Malyutin V.I. Estimation of in-use Guaranteed Rubber Lifetime test methods // Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 479-483. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.339.
17. Вакулов Н.В., Мышлявцев А.В., Малютин В.И., Звонов А.О. Использование расчетных программ для прогнозирования срока службы резин и резинотехнических изделий // Каучук и резина. 2018. Т. 77. №. 1. С. 52-57.
18. Вакулов Н.В. Прогнозирование изменения свойств материалов резинокордных оболочек в условиях хранения и эксплуатации: Дис. канд. техн. наук. Омск : ОмГТУ, 2018. 117 с.
19. Budrugeac P. Applicability of non-isothermal model-free predictions for assessment of conversion vs. time curves for complex processes in

isothermal and quasi-isothermal conditions // Thermochimica Acta. 2013. Vol. 558. P. 67-73. DOI: 10.1016/j.tca.2013.02.001.

20. Shi J., Liu F., Yasin S. et al. Cumulative thermal damage modeling under non-isothermal conditions for polyethylene degradation prediction // Materials & Design. 2025. Vol. 261. Art. 115347. P. 1-13. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.115347.
21. Plota A., Masek A. Lifetime prediction methods for degradable polymeric materials–A short review // Materials. 2020. Vol. 13. No. 20. Art. 4507. P. 1-25. DOI: 10.3390/ma13204507.
22. Shaw J.A., Jones A.S., Wineman A.S. Chemorheological response of elastomers at elevated temperatures: experiments and simulations // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2005. Vol. 53. No. 12. P. 2758-2793. DOI: 10.1016/j.jmps.2005.07.004.

УДК 620.197

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОДУГОВЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ ВАС1

В.А. Дуюнова[1], Н.С. Лавров[1], М.А. Кольцова[1], К.Е. Захаров[1]

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)
Москва, Россия;
admin@viam.ru

Аннотация. *Во многих областях промышленности все более широкое применение находят аддитивные технологии. В их число входит способ селективного лазерного сплавления, который позволяет получать детали сложной конфигурации, превосходящие классическое литье по уровню механических свойств. В работе исследуются особенности формирования микродуговых оксидных покрытий на отечественном аддитивном алюминиевом сплаве ВАС1.*

Ключевые слова: *селективное лазерное сплавление, микродуговое оксидирование, плазменное электролитическое оксидирование, защита от коррозии.*

FEATURE ON THE FORMATION OF MICRO-ARC OXIDE COATINGS PRODUCED ON THE VAS1 ALUMINUM ALLOY

V.A. Duyunova, N. S. Lavrov, M.A. Koltsova, K.E. Zakharov

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

Moscow, Russia

admin@viam.ru

Abstract.

Additive manufacturing technologies are gaining increasing popularity across various industrial sectors. These include selective laser melting, which the application of this method enables the production of complex-shaped components with mechanical properties superior to those achieved by conventional casting. This paper examines the features of forming micro-arc oxidation coatings on the Russian-developed additive aluminum alloys is VAS1.

Keywords: *selective laser melting, micro-arc oxidation, plasma electrolytic oxidation, corrosion protection*

Введение

Аддитивные технологии позволяют создавать алюминиевые детали со сложной геометрией и повышенными прочностными характеристиками, недоступными для традиционных методов [1-2]. Это открывает широкие перспективы в авиастроении и космонавтике: от производства несущих кронштейнов до лопаток турбин, где снижение массы напрямую влияет на расход топлива и стоимость полетов [3 –6].

В частности, одним из наиболее внедряемых в отечественной промышленности алюминиевых сплавов, получаемых вышеуказанным методом, является сплав марки ВАС1 разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Данный сплав, как и его классические аналоги, имеет склонность к возникновению коррозионных поражений и в готовом

изделии без защитных покрытий не применяется [7]. Перспективной технологией является микродуговое оксидирование (МДО) или плазменно-электролитическое оксидирование – это электрохимико-плазменный процесс формирования сверхтвердого и тугоплавкого оксидно-керамического покрытия на поверхности детали в электролите под действием импульсного или переменного высокого напряжения (150–600 В), при котором непрерывно возникающие и гаснущие микродуговые разряды локально плавят и модифицируют материал. При этом происходит преобразование верхнего слоя металла в плотный слой преимущественно оксида алюминия (Al_2O_3). Такая поверхность обладает высокими адгезионными свойствами, термо-, износо-, а также коррозионной стойкостью [8–9].

В данной работе изучены аспекты предварительной подготовки поверхности сплава ВАС1 перед формированием покрытия, исследована принципиальная возможность получения МДО-покрытий в электролитах, применяемых для серийных алюминиевых сплавов, оценены свойства получаемых покрытий.

Материалы и методы

Для исследований использовали плоские образцы из сплава ВАС1 размером 100×50×(1,5÷2) мм. Замеры толщины полученного покрытия осуществляли с помощью толщиномера. Микротвердость определяли по методу Виккерса с помощью твердомера на поперечном шлифе в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Структуру покрытия оценивали с помощью настольного сканирующего микроскопа.

Микро- и макроструктурный анализ топографии образцов с покрытием изучали с помощью конфокальной лазерной микроскопии с использованием 3D-профилометра.

Оценку защитных свойств покрытий осуществляли ускоренным методом в камере соляного тумана в соответствии с ГОСТ 9.301–86, ГОСТ 9.302–88, ГОСТ 9.905–82 и ГОСТ 9.308–85.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

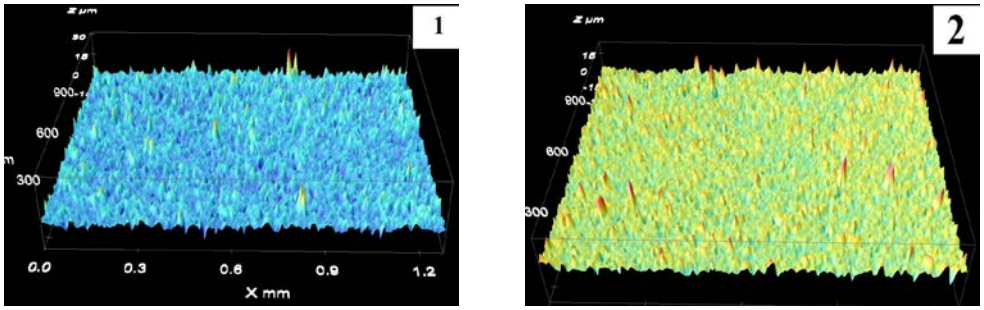
Применение аддитивных алюминиевых сплавов в авиастроении требует комплексного исследования коррозионной стойкости и разработки эффективных методов защиты. Так как микроструктура материалов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС), зачастую существенно отличается от их классических аналогов, прямое применение серийных технологий формирования защитных покрытий (в частности, анодного или химического оксидирования), может оказаться неэффективным или вовсе невозможным без существенной доработки, учитывающей структурно-фазовые особенности данного класса материалов [10].

Особые сложности возникают на этапах предварительной подготовки (травления). Для осветления образцов была выбрана технология с применением высококонцентрированных кислот, так как осветление сплава ВАС1 в азотной кислоте малоэффективно: после травления на поверхности образцов остается стойкий нерастворимый в данном реагенте шлам.

Для изучения влияния фазового состава сплава ВАС1 на свойства формируемого покрытия проведен анализ двух образцов с МДО-покрытием. Один образец перед оксидированием протравлен в щелочи и осветлен в кислотном растворе. Второй образец не подвергался предварительной химической обработке. Режим оксидирования был одинаков.

Визуально процесс оксидирования ничем не отличался. Цвет и равномерность покрытий, полученных на вышеуказанных образцах, практически идентичны, поверхность приобрела характерный равномерный сероватый окрас, без каких-либо видимых невооруженным глазом дефектов.

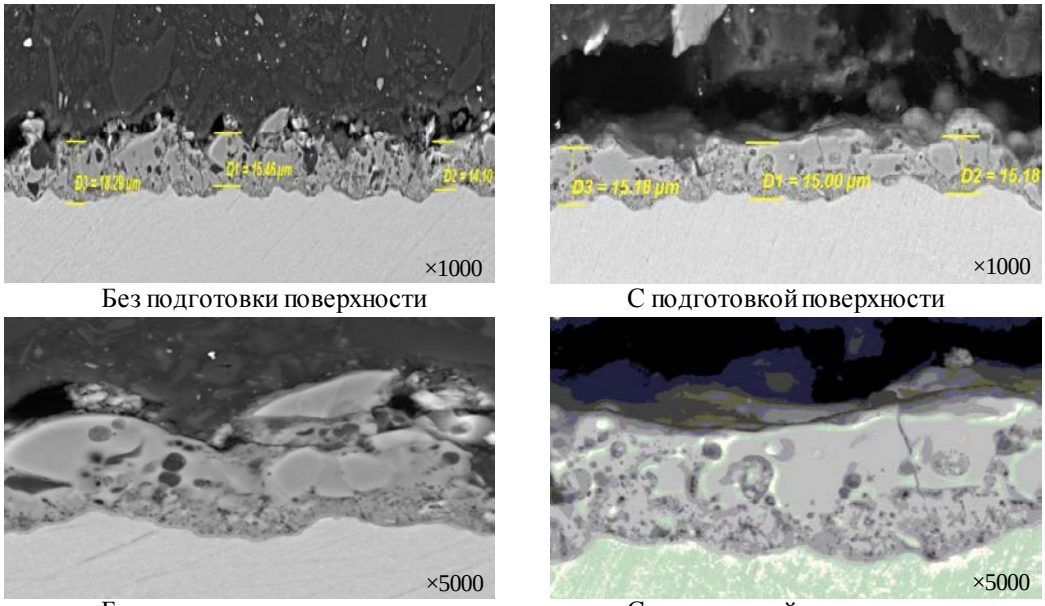
Средние показатели толщины покрытий оказались практически одинаковыми: 15,8 мкм – у образца с предварительной подготовкой и 15,2 мкм – у образца без предварительной химической обработки. Морфология поверхности полученных покрытий отличалась: у обработанного образца показатель шероховатости (R_a) составлял 1,82 мкм, тогда как у образца без подготовки данный показатель составлял 2,31 мкм. 3D-модели поверхности образцов с МДО-покрытием (рис. 1) показывают, что у предварительно подготовленного образца покрытие более равномерное.



Без подготовки поверхности С подготовкой поверхности

Рис. 1. 3D-модели поверхности образцов с МДО-покрытием

Исследование толщины покрытия на поперечных шлифах показало, что при МДО оксидный слой на неподготовленной поверхности формируется неравномерно – большое количество пор (как закрытого, так и открытого типа), что объясняется наличием в сплаве частиц кремния различной морфологии, а также труднорастворимых фаз, что усложняет процесс оксидирования (рис. 2). При предварительной подготовке происходит выделение частиц кремния, что в дальнейшем позволяет формировать более равномерное покрытие.



Без подготовки поверхности С подготовкой поверхности

Без подготовки поверхности С подготовкой поверхности

Рис. 2. Структуры МДО-покрытия на поперечных шлифах

На основании имеющегося научно-технического задела [11] изготовлено шесть электролитов различного химического состава, позволяющих осуществлять МДО серийных алюминиевых сплавов, для исследования протекания процесса применительно к сплаву ВАС1.

Установлено, что процесс МДО, осуществляемый в электролитах *1*–*4*, отличается стабильностью, резкие скачки напряжения отсутствуют; появление микроплазменных разрядов происходит в скором времени после наложения поляризующего напряжения; на поверхности сформировано равномерное покрытие серого цвета, явные дефекты в виде растравов поверхности или участков без покрытия не выявлены.

В электролитах *5* и *6* процесс оксидирования протекает нестабильно или вовсе не осуществляется. На поверхности после окончания оксидирования МДО-покрытие отсутствует, что может быть связано с высоким травящим эффектом электролитов, а также отсутствием в их составах кремниевых соединений, введение которых в электролит может являться катализатором образования матрицы покрытия.

Величины толщины и микротвердости покрытий, полученных в электролитах *1–4*, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели* толщины и микротвердости МДО-покрытий

Электролит	Толщина, мкм	Микротвердость HV
1	23,1–26,3 24,4	507–566 544,2
2	24,2–26,6 25,4	655–768 705,6
3	28,7–35,7 32,2	655–802 700
4	28,7–31,9 30,1	817–1031 927,8
* В числителе – диапазон значений, в знаменателе – среднее значение.		

С учетом полученных данных следует отметить благоприятное воздействие введения в силикатно-щелочной электролит боратов, а также фосфатов, что, в свою очередь, положительно сказывается на значениях микротвердости.

Кроме того, проанализировано качество покрытия, получаемого на сплаве ВАС1, в зависимости от режимов оксидирования. Формирование покрытий осуществляли по режимам, представленным в табл. 2, в электролите *4*.

Таблица 2

Технологические параметры нанесения МДО-покрытия

Параметр	Значения параметров для режимов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Плотность тока, $А/дм^2$	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Время нанесения, ч	1	1	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2

Полученные покрытия равномерны, характерного серого цвета, видимые невооруженным глазом дефекты отсутствуют. Покрытия, нанесенные по режимам 6, 8 и 9, имеют более светлый оттенок. Показатели толщины, а также шероховатости поверхности образцов с покрытием представлены в табл. 3.

Толщина покрытия увеличивается с увеличением плотности тока и времени оксидирования и варьируется от 11 до 54 мкм. Следует отметить, что толщина покрытий, полученных по режимам 6, 8 и 9, соразмерна, что позволяет сделать вывод о прекращении роста покрытия и начале стадии затухания при достижении толщины ~50 мкм.

На 3D-профилях поверхностях исследуемых образцов, установлено, что чем больше плотность тока и длительность процесса, тем выше шероховатость получаемых покрытий (рис. 3). Наименьшие значения шероховатости R_a = 1,48 мкм имеет покрытие, полученное по режиму 1. Максимальные значения шероховатости R_a = 5,44–5,57 мкм имеют покрытия, полученные по режимам 6, 8 и 9, что может быть следствием кавитации на поверхности оксидного слоя, который может наблюдаться на стадии затухания.

Проведенные исследования на поперечных шлифах показали отличие покрытий, полученных по разным режимам, в распределении дефектов по глубине и площади поверхности (рис. 4).

Таблица 3

Толщина и шероховатость полученных покрытий

Параметр	Значения параметров для режимов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Толщина покрытия, мкм	11,0	15,8	21,5	16,1	25,5	51,1	18,3	49,0	54,0
Шероховатость R_a, мкм	1,48	1,82	2,15	1,59	2,53	5,44	1,87	5,52	5,57

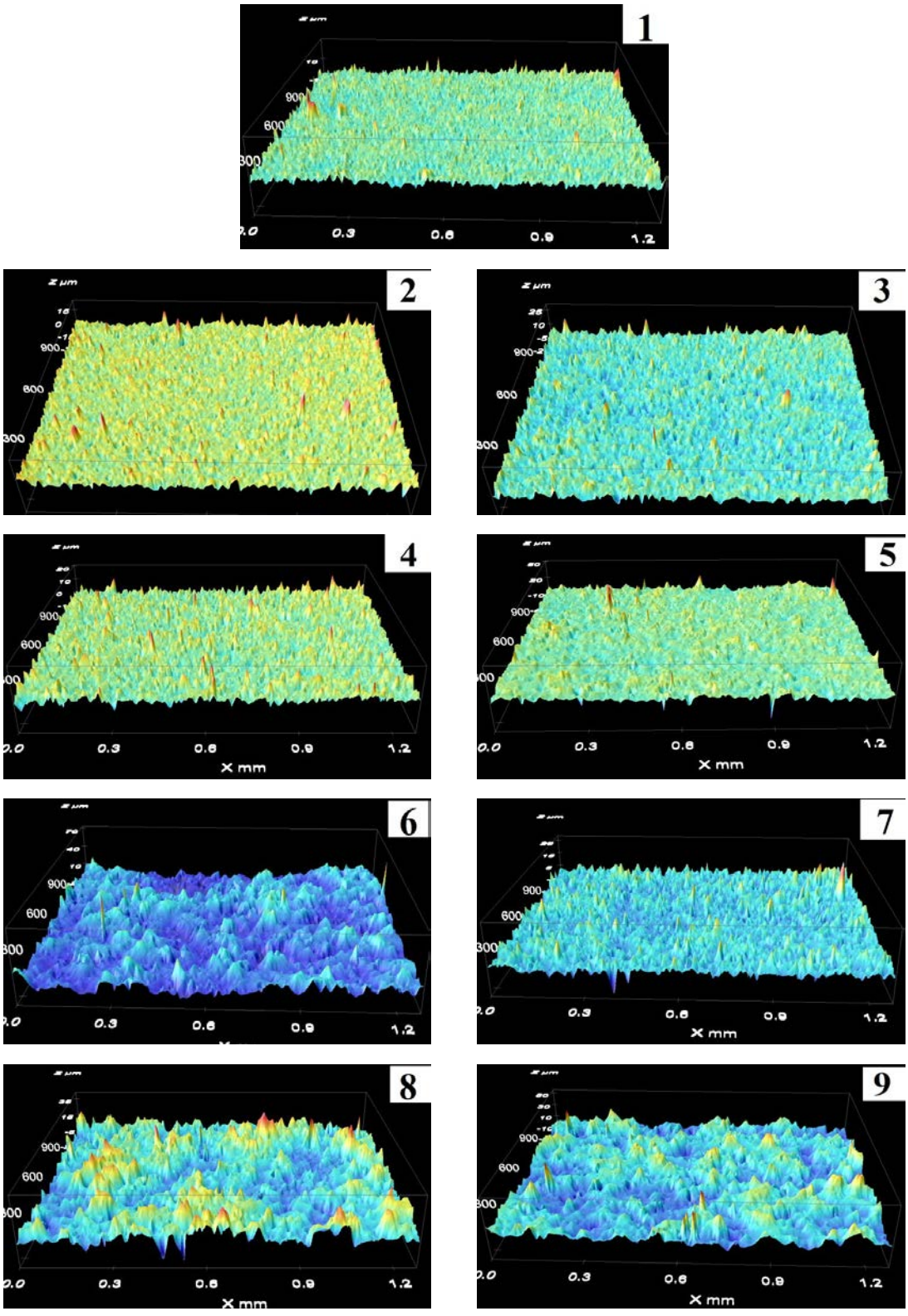


Рис. 3. 3D-модели поверхности образцов с МДО-покрытием, полученным по режимам 1–9

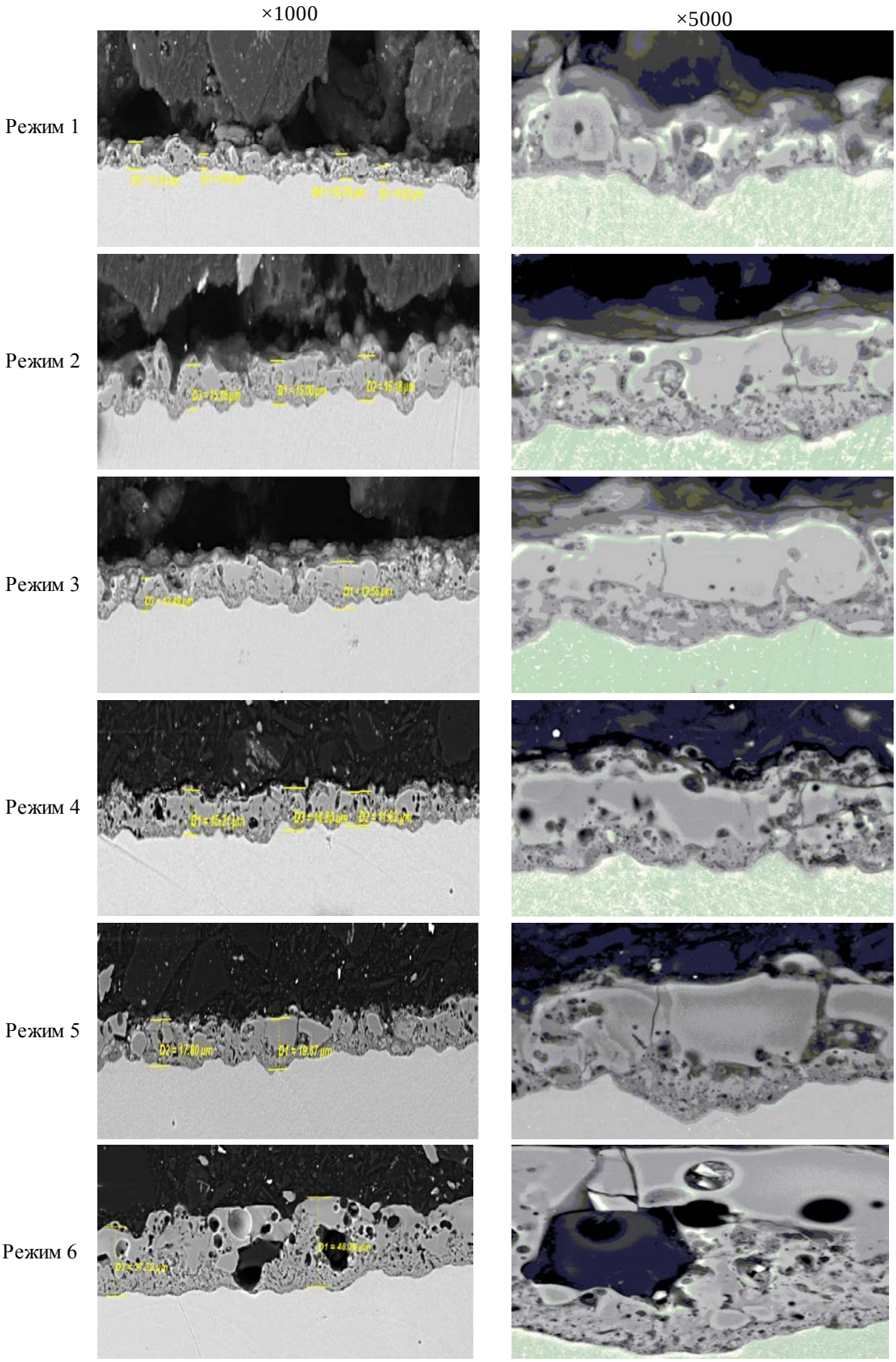


Рис. 4. Структуры покрытий, полученных по режимам 1–9, на поперечных шлифах

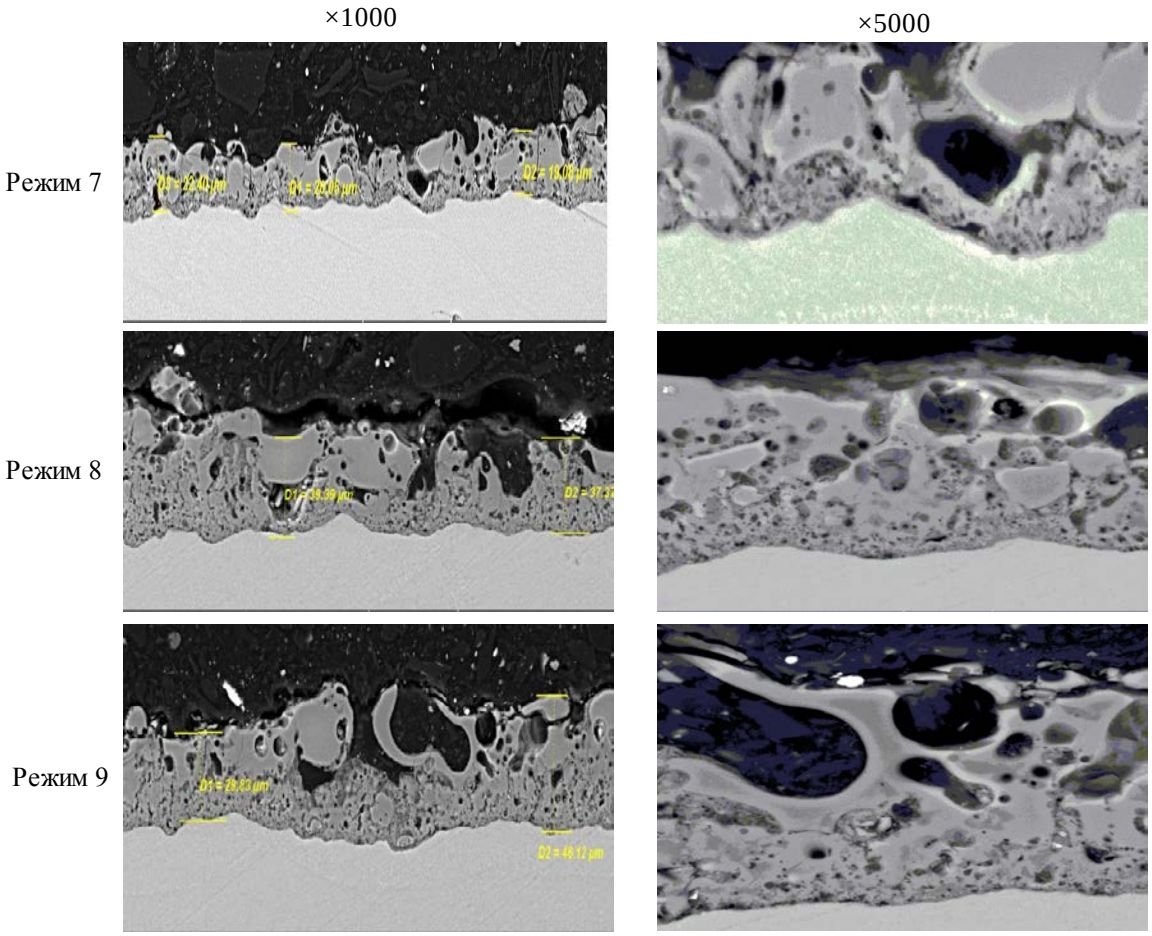


Рис. 4 (продолжение). Структуры покрытий, полученных по режимам 1–9, на поперечных шлифах

При менее длительной продолжительности процесса оксидирования (режимы 1, 2 и 3) покрытие имеет меньшее общее количество дефектов, находящиеся в объеме дефекты локализованы и не имеют выхода на поверхность, сквозные поры отсутствуют. Размер внутренних пор не превышает 7–8 мкм. На образце, полученном по режиму 3, наблюдается небольшая неравномерность толщины покрытия. При увеличении продолжительности оксидирования до 1,5–2 ч, но при минимальной плотности тока (режимы 4 и 7) формируемые покрытия содержат

небольшое количество внутренних пор диаметром не более 10 мкм, которые не имеют выхода на поверхность.

В случае образца с покрытием, полученным по режиму 5, наблюдаются участки с кратерами диаметром до 15–20 мкм, а также большое количество мелких закрытых пор. Наибольшее число дефектов установлено на покрытиях, полученных по режимам 6, 7 и 9, – отдельные дефекты достигают линейного размера в сечении до 20–30 мкм. Многие поры имеют существенную глубину и доходят практически до основы.

Защитную способность покрытий исследовали путем выставления образцов на экспозицию в камеру соляного тумана продолжительностью 720 ч с фиксацией времени до появления первых очагов коррозии, результаты испытаний приведены в табл. 4. Первые коррозионные поражения в виде отдельных питтингов обнаружены на образцах с покрытиями, полученными по режимам 4, 6 и 8, через 144 ч после начала испытаний. Наилучшие результаты получены на покрытии, сформированном по режиму 3 – первое появление очагов коррозии обнаружено после 360 ч.

Таблица 4

Результаты коррозионных испытаний

Режим нанесения	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Время до появления первых очагов коррозии, ч	168	192	360	144	240	144	168	144	168

Результаты проведенного исследования подтверждают возможность технически реализовать процесс формирования МДО-покрытий на поверхности деталей из сплава ВАС1, полученного методом СЛС. Хотя достигнутые показатели микротвердости и защитной способности

уступают значениям, получаемым на серийных сплавах, имеющиеся данные не позволяют считать вышеуказанный метод бесперспективным. Дальнейшие исследования целесообразно вести в двух направлениях: во-первых, расширение диапазона технологических режимов и составов электролитов с использованием имеющегося опыта; во-вторых, разработка принципиально новых электролитических составов, способных обеспечить формирование покрытий с характеристиками, сопоставимыми с теми, что достигаются на традиционных алюминиевых сплавах.

Заключения

Технология микродугового оксидирования перспективна применительно к алюминиевым сплавам, полученным методом СЛС.

Несмотря на возможность исключения для серийных сплавов предварительной подготовки поверхности перед формированием МДО-покрытий, для сплавов, получаемых методом СЛС, данная технологическая операция является важным фактором, определяющим качество защитного покрытия.

Нанесение качественных МДО-покрытий на детали, изготовленные методом СЛС, возможно при реализации дальнейших дополнительных исследований. Задача разработки защитных покрытий данного типа является актуальной, но требуется оптимизация технологических режимов формирования покрытий с опорой на имеющийся научно-технический задел и практический производственный опыт.

Литература

1. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. «Алюминий-21. Сварка и пайка». СПб, 2012. Ст. 8.

2. Щетинина Н.Д., Кузнецова П.Е., Дынин Н.В., Селиванов А.А. Сплавы на основе алюминия с добавками скандия и циркония в аддитивном производстве (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). С. 19–34. URL: http://www.journal.viam.ru (дата обращения: 15.08.2026). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34.
3. Сбитнева С.В., Зайцев Д.В., Бенариеб И. Особенности структуры термически упрочняемого алюминиевого сплава AlSi10MgCu, полученного методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2024. № 9 (139). С. 15–24. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 21.08.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-9-15-24.
4. Бенариеб И., Дынин Н.В., Кузнецова П.Е., Сбитнева С.В. Изменение структуры и механических свойств при термической обработке алюминиевого сплава AlSi10MgCu, полученного методом селективного лазерного сплавления // Технология легких сплавов. 2023. № 4. С. 5–18.
5. Дынин Н.В., Заводов А.В., Оглодков М.С., Хасиков Д.В. Влияние параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // Труды ВИАМ. 2017. № 10 (58). С. 3–14. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 16.08.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-3-14.
6. Бенариеб И., Савичев И.Д., Хасиков Д.В., Денисов А.М. Применение высокотехнологичного алюминиевого сплава ВАС1 для изготовления деталей вертолетной техники аддитивным методом // Труды ВИАМ. 2025. № 10 (152). С. 52–67. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 21.08.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-10-52-67.
7. Фомина М.А., Дынин Н.В., Шуртаков С.В., Морозова С.Е. Коррозионное поведение алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg, синтезированного методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). С. 91–100. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 20.08.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.

8. Тихоненко В.В., Шкилько А.М. Метод микродугового оксидирования // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2012. № 13. С. 13–18.
9. Ракоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов // Металлург. 2010. № 6. С. 58–61.
10. Козлов И.А., Волков И.А., Фомина М.А., Захаров К.Е. Особенности химического оксидирования полуфабрикатов, полученных методом селективного лазерного сплавления из металлопорошковой композиции сплава ВАС1 // Труды ВИАМ. 2023. № 11 (129). С. 90–98. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 11.06.2026). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-11-90-98.
11. Козлов И.А., Дуюнова В.А., Заварзин С.В., Наприенко С.А., Лавров Н.С. Влияние продолжительности поляризующих импульсов на структуру и электрохимические свойства ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5 // Материаловедение. 2022. № 8. С. 19–27.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

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

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru