

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации  
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»  
Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

**II Всероссийская научно-техническая  
конференция «Климат-2017. Проблемы оценки  
климатической стойкости материалов и сложных  
технических систем»**

(посвящается 120-летию со дня рождения великого  
советского ученого, авиаконструктора Роберта  
Людвиговича Бартини)

материалы конференции

3-4 августа 2017 г., Геленджик

Электронное издание

**Геленджик 2017**

УДК 620.19

ББК 34.47

Климат-2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем (посвящается 120-летию со дня рождения великого советского ученого, авиаконструктора Роберта Людвиговича Бартини): сб. материалов II всероссийской научно-технической конференции 3 августа – 4 августа 2017 г., г. Геленджик [Электронный ресурс] / ФГУП ВИАМ. – Москва : Изд-во ФГУП ВИАМ, 2017. – 132 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 5,9 Мб. – Загл. с титула экрана.

В сборнике представлены доклады по следующим направлениям: - фундаментальные и прикладные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в природных средах; - методы и результаты исследований коррозионной агрессивности атмосферы в различных климатических регионах; - методы, оборудование и приборы для испытаний материалов и сложных технических систем на старение, коррозию, биологическую стойкость; системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия; - взаимосвязь между результатами натурных и ускоренных испытаний материалов и элементов конструкций на старение, коррозию и биоповреждения; - прогнозирование климатической стойкости материалов; - коррозия, старение и биостойкость объектов инфраструктуры; - стандарты и нормативные документы для испытаний материалов и техники в природных средах; - подготовка и переподготовка кадров по направлению «Защита от коррозии, старения и биоповреждений материалов».

© ФГУП ВИАМ, 2017

© Коллектив авторов, 2017

## **Организационный и программный комитет семинара**

Председатель – **Е.Н. Каблов**, академик РАН, профессор, д.т.н., Генеральный директор ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Сопредседатель – **О.Г. Оспенникова**, к.т.н., и.о. начальника Испытательного центра ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Сопредседатель – **О.В. Старцев**, профессор, д.т.н., заместитель начальника ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова по научной работе

А.М. Смирнов, начальник отдела, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

И.В. Тарасов, инженер, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

РОБЕРТ ЛЮДВИГОВИЧ БАРТИНИ  
(настоящее имя Роберто Орожди, 14.05.1897 – 6.12.1974)

Выдающийся советский ученый в области аэродинамики, авиаконструктор и организатор авиапромышленности, начальник опытно-конструкторских бюро и главный конструктор ряда крупных предприятий авиационной промышленности СССР.

Родился в г. Фиуме (Австро-Венгрия), окончил офицерскую школу (1916), участвовал в Первой мировой войне. В 1923 г., после окончания авиационного отделения Миланского политехнического института, по рекомендации Итальянской коммунистической партии переехал в СССР.

С 1923 по 1930 г. занимал различные должности (прошел путь от лаборанта до главного инженера ВВС Черного моря). В это же время первым в СССР провел опыты по коррозии авиационных материалов, исследовал системы защиты от коррозии.

С 1930 по 1938 г. – Главный конструктор СНИИ ГВФ, занимался разработкой высокоскоростных самолетов, принимал участие в создании новых методов сварки высокопрочных сталей.

В 1938 г. осужден по ст. 58 Уголовного кодекса РСФСР на 10 лет лишения свободы с последующим поражением в правах на 5 лет. Один из немногих осужденных авиаконструкторов, полностью отбывший срок наказания. Заключение отбывал в ЦКБ-29, затем в ОКБ-86, г. Таганрог.



Впервые предложил схему широкофюзеляжного транспортного самолета (проекты Т-117/Т-200). Был изготовлен макет, принятый Государственной комиссией, однако в производство самолет не пошел.

С 1952 по 1957 г. работал начальником отдела перспективных схем Сибирского научно-исследовательского института авиации им. С.А. Чаплыгина (СибНИА) в Новосибирске. Здесь он впервые предложил и детально проработал схему высокоскоростного «летающего крыла», создал проекты сверхзвуковых бомбардировщиков А-55 и А-57.

Впервые в СССР при разработке высокоскоростного самолета предложил решение проблем аэродинамического нагрева (в том числе использование сотовых конструкций и многослойных панелей обшивки), управления пограничным слоем, базирования бомбардировочной авиации.

С 1968 по 1974 г. занимал должность главного конструктора на заводе им. Г. Димитрова в КБ им. Г.М. Бериева (Таганрог). За 7 лет под его руководством были разработаны проекты противолодочных и транспортных самолетов-амфибий, в том числе сверхтяжелых (А-2000), построены два противолодочных самолета ВВА-14.

Вместе с Р.Е. Алексеевым стал одним из пионеров создания экранопланного флота в СССР.

Награжден орденом Ленина (1967).

## СОДЕРЖАНИЕ

Андреева Н.П., Валевин Е.О., Павлов М.Р.

**Комплексный подход к исследованию процессов старения полимерных композиционных материалов при воздействии климатических факторов ..... 8**

Бухарев Г.М., Лаптев А.Б., Яковенко Т.В., Бобырева Т.В.

**Роль оценки биологического фактора в обеспечении безопасной эксплуатации сложных технических систем в течение жизненного цикла 21**

Голушко С.К., Идимешев С.В., Семисалов Б.В.

**Расчет изгиба разносопротивляющихся балок в физически нелинейной постановке с использованием математического аппарата символьных вычислений..... 31**

Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю.

**Направления исследований в области защиты от коррозии, старения и биоповреждения материалов ..... 46**

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

**Влияние экстремально холодного и умеренно теплого климата на структуру и свойства базальтопластиковой арматуры ..... 55**

Левашов А.С.; Бурый Д.С.; Коваль Т.В.; Дробот Т.Б.; Буков Н.Н.

**Изучение кинетики взаимодействия модифицированных силикагелей с эпоксидными смолами ..... 61**

Молоков М.В.

**Оценка пластифицирующего воздействия влаги при климатическом старении..... 72**

Голушко С.К., Идимешев С.В., Семисалов Б.В.

**Разработка математического аппарата для обработки и анализа экспериментальных данных по деформированию образцов из углепластиков ..... 77**

Тихомиров А.А., Петров Д.В., Матросов И.И.

**Анализатор на основе метода комбинационного рассеяния для оперативного определения концентрационного состава многокомпонентных газовых сред..... 93**

Журавлев А.В., Пустовгар А.П., Беллендир Л.Э., Дурчева В.Н., Майорова М.А., Царовцева И.М., Власов Д.Ю.

<b>Актуализация свода правил 28.13330.2012 «СНИП 2.03.11-85 защита строительных конструкций от коррозии» .....</b>	<b>102</b>
Дегтярь В.Г.; Хлыбов В.И.; Новиков А.И.; Шабанов О.Н.	
<b>Использование нормативной документации при определении эквивалентной относительной влажности.....</b>	<b>110</b>
Соколовский М.И., Шатров В.Б., Шайдурова Г.И., Васильев И.Л.	
<b>Исследование, разработка и перспективы использования инновационных подходов в материаловедении и технологиях производства изделий РКТ</b>	<b>113</b>
Рудзей Г.Ф., Калюта А.А., Ужакина О.М., Фролова В.А.	
<b>Оценка климатической стойкости углепластика, применяемого в самолетах «малой авиации».....</b>	<b>121</b>

## **КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ**

*Андреева Н.П.<sup>1</sup> к.х.н., Валевин Е.О.<sup>1</sup>, Павлов М.Р.<sup>1</sup> к.х.н.*

*Andreeva N.P., Valevin E.O., Pavlov M.R.*

<sup>1</sup> *ФГУП «ВИАМ» Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации*

*FSUE «VIAM» Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material,» State research center of the Russian Federation)  
Email:admin@viam.ru*

### **Аннотация:**

*Исследование процессов старения армированных углеволокном полимерных композиционных материалов (ПКМ) в большей степени связывают со стойкостью материалов к процессам влагопоглощения и исследованию вопросов поведения материалов при воздействии климатических факторов. В работе показано влияние влагопоглощения на структурные изменения объектов исследования с помощью современных методов исследования и их прочностные свойства. Показано влияние компонентов композиционных материалов на конечные свойства.*

### **Ключевые слова:**

*климатические испытания, тепловлажностное старение, относительная влажность, термостойкие углепластики*

### **Abstract:**

*Study of ageing of CFRP is often associated to the research of the processes of moisture absorption and behaviour of material to the influence of climatic*

*factors. The hydrothermal ageing, influence humidity absorption to structure of experimental objects and resisting power has been proved. Influence of components of composit material to propeties of composites has been shown.*

**Keywords:**

*enviromental tests, hydrothermal ageing, relative humidity, heat-resistant carbonic plastic*

**Введение**

Проведение климатических испытаний материалов для обеспечения безопасности эксплуатации изделий и конструкций, в том числе, воздушных судов, и защиты изделий и конструкций из полимерных материалов от старения относится к приоритетным стратегическим направлениям развития материалов и технологий [1, 2]. Натурные климатические испытания изделий и образцов материалов на открытых площадках, жалюзийных будках и специальных хранилищах климатических станций, находящихся в различных климатических районах, позволяют оценить старение материалов в реальных климатических условиях. Ускоренные (лабораторные) климатические испытания дают возможность определить стойкость материалов при воздействии искусственно созданных факторов окружающей среды за относительно короткий промежуток времени.

Установление механизмов старения неметаллических материалов при комплексном воздействии различных климатических факторов возможно только при проведении длительных испытаний при натурной экспозиции, не менее 10-15 лет [3-5]. Известны методы получения результатов идентичных по скорости и механизму разрушения материалов при климатическом воздействии в условиях ускоренных испытаний в течение 0,5 – 1 года [6-10]. Однако, часто при этом занижается прогнозируемый срок безопасной эксплуатации материала и наблюдается изменение механизма его разрушения. В современных условиях большинство производителей материалов ограничиваются проведением лишь ускоренных испытаний из-за

необходимости своевременного внедрения новых, более эффективных материалов и в целях внедрения высоких темпов развития технологий.

Широкое применение ПКМ в авиакосмической промышленности связано с высокими значениями механических характеристик при низкой массе узлов и конструкций, а недостатком данных материалов является зависимость свойств от сорбированной влаги [8-12], особенно при повышенных температурах. Необходимость эксплуатации ПКМ в условиях высоких рабочих температур стимулировала разработку новых связующих, с температурами стеклования выше 230 °С, и композиционных материалов на их основе, а также привело к увеличению доли работ по исследованию механизмов старения и развитию методик по определению соответствия новых ПКМ требованиям к климатической и эксплуатационной стойкости. Для подтверждения климатической стойкости ПКМ в натуральных условиях проводится экспозиция в условиях представительных пунктов климатических районов с критическими уровнями влажности [4, 9-13], что способствует выявлению слабых и сильных сторон конкретного типа материалов и оценки влияния внешних факторов на свойства материала.

Зарегистрированные в процессе натуральных испытаний уровни влажности используют в расчетах искусственных условий старения, которые моделируют типичный уровень влажности в природных условиях. В работе [12] было показано, что воспроизведение максимального уровня влагопоглощения (1,6%), полученного в результате экспозиции образцов ПКМ на эпоксидной основе в условиях экваториальных и тропических климатов, в лабораторных условиях, было воспроизведено путем экспозиции материала при относительной влажности 84 %. Такой уровень влажности является оптимальным при оценке влагопоглощения ПКМ, что неоднократно подтверждено лабораторными исследованиями [15, 17-19]. Продолжительность периода до достижения равновесного уровня влагопоглощения зависит от толщины материала и температуры, а

температура испытаний определяется типом и характеристиками связующего.

ФГУП «ВИАМ» совместно с другими исследовательскими организациями проводит большую работу по изучению климатической стойкости типовых и новых материалов и их сравнения. Необходимо отметить, что исследования климатической стойкости проводятся в данном случае не только на территории РФ, что в свою очередь очень важный аспект в получении данных по климатической стойкости материалов и дает большие возможности для прогнозирования и моделирования сроков хранения и службы, но и за рубежом на климатических станциях с наиболее агрессивными к ПКМ климатами: тропический влажный, тропический сухой и т.п. (Аризона и Флорида (США), Куба, Вьетнам). На основании получаемых данных по климатической стойкости возможно делать прогноз сроков хранения и сроков службы материалов и возможности их применения в тех или иных условиях в зависимости от климатического исполнения изделия.

Контроль метеорологических параметров и оценка изменений материалов в процессе натуральных испытаний позволяет имитировать процессы старения в искусственных условиях.

Для моделирования старения исследуемых термостойких армированных углепластиков на основании результатов натуральных испытаний в настоящее время нет достаточного объема данных. Поэтому—для изучения поведения углепластиков в условиях повышенной влажности и температуры проводили тепловлажностное старение в лабораторных условиях при различных режимах испытаний с последующим анализом изменения свойств материалов.

### **Методика исследования**

Исследование тепловлажностного старения ПКМ происходит в основном в двух направлениях. С одной стороны определяются

количественные физико-химические изменения, происходящие в матрице. С другой стороны, механический подход стремится моделировать изменение механических свойств во время старения [9,11].

На примере термостойких углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе фталонитрильного связующего ВСН-31 и проведения оценки их стойкости к воздействию повышенной влажности и температуры, рассмотрен комплексный подход к предварительной оценке сохранения свойств после ускоренных испытаний на продолжительное воздействие повышенной температуры и влажности [15-17].

В результате оценки процесса влагопоглощения гравиметрическим методом, построены кинетические сорбционные кривые влаги и определены значения равновесного влагопоглощения на различных режимах увлажнения образцов углепластиков. Для оценки изменений свойств объектов исследования в процессе тепловлажностных испытаний, стабильности структуры, а также определения влияния армирующего наполнителя, проводили оценку с помощью термомеханического анализа (ТМА), растровой электронной микроскопии и др., с последующей оценкой изменения прочностных свойств в процессе испытаний при различных температурах, в том числе при заданной рабочей температуре. Сорбционные, теплофизические, структурные исследования материалов совместно с прочностными испытаниями позволяют выявлять причины изменения основных эксплуатационных свойств объектов исследования после воздействия основных климатических факторов (повышенная влажность и температура).

### **Экспериментальная часть**

Построены экспериментальные кинетические кривые сорбции влаги исследуемых образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на ее основе в условиях с различной относительной влажностью и при различных температурах (рисунок 1). Проведена оценка

продолжительности и величины достижения равновесного влагопоглощения для исследуемых объектов испытаний (таблица 1).

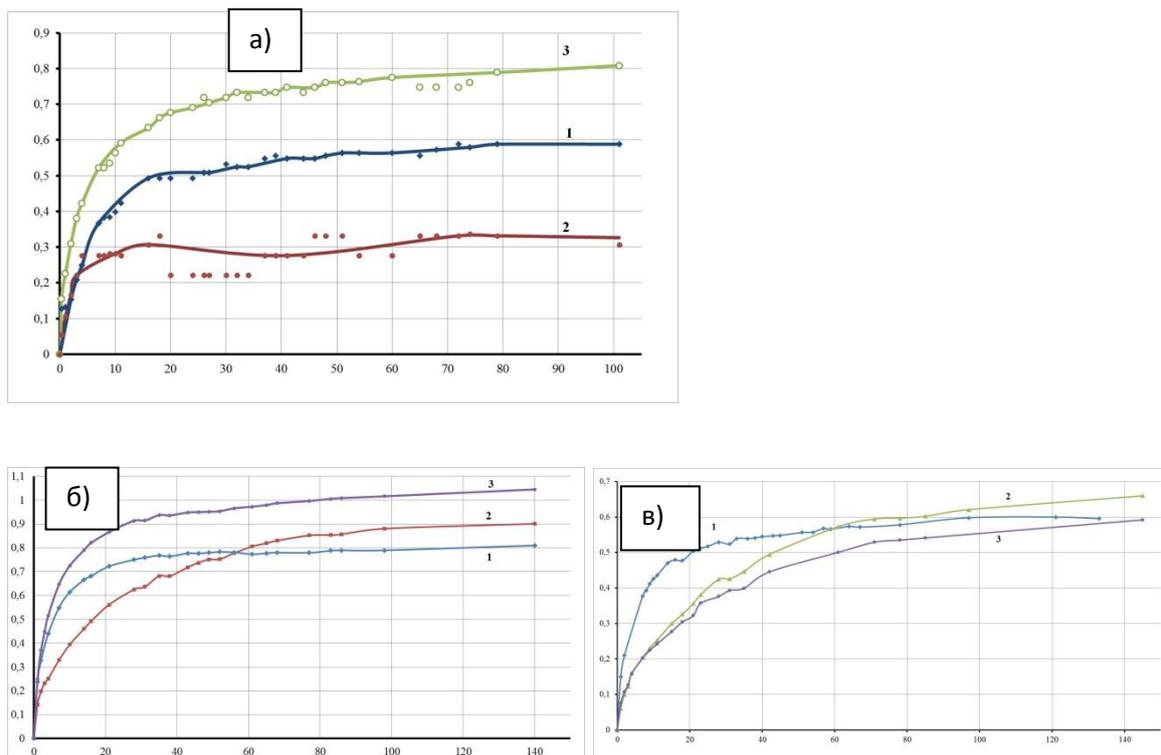


Рис 1. - Кинетика процесса влагопоглощения отвержденного фталонитрильного связующего ВСН-31(а) в условиях: 1 – 20 °С, 98% отн. вл., 2 – Т = 60 °С, φ = 85%, 3 – Т = 60 °С, φ=98%; ВКУ-38ТР (б) в условиях: 1 – Т = 60 °С, φ=85%, 2 – Т = 20 °С, φ=98%, 3 – Т =60 °С, φ=98%; ВКУ-38ЖН (в) в условиях: 1 – Т = 60 °С, φ=85%, Т =20 °С, φ= 98%, 2 –3 – Т = 20 °С, водная среда [17, 19].

Таблица 1

Значения равновесного влагопоглощения при различных условиях испытаний

Условия испытаний	Связующее ВСН-31	Углепластик ВКУ-38ТР	Углепластик ВКУ-38ЖН
Т =20 °С, φ= 98%,	0,32	0,92	0,65
Т = 60 °С, φ=85%,	0,58	0,83	0,6
Т = 60 °С, φ=98%	0,8	1,08	-

На кинетических кривых влагопоглощения видно, что процесс сорбции влаги происходит с высокой скоростью на начальном этапе с дальнейшим снижением скорости диффузионного процесса, что скорее всего связано с установлением равновесия скоростей процессов адсорбции и десорбции или

достижением равенства скоростей процессов диффузии и релаксации материалов. Полученные значения равновесного влагопоглощения являются низкими, по сравнению с данными для термостойких углепластиков на основе полимерных матриц другой химической природы (от 1,5 масс.% и выше).

Проведенный ТМА-анализ (рисунок 2 - 4) показал, что для исследуемых объектов в диапазоне температур от 270 до 300 °С наблюдается изменения в релаксационном характере поведения исследуемых объектов, как для отвержденного связующего, так и для углепластиков на его основе, что свидетельствует о протекании в углепластиках тех же процессов, что и ненаполненном отвержденном связующем, а именно релаксации напряжений (термических и диффузионных). Таким образом прослеживается идентичность термического поведения между отвержденным ненаполненным связующим и углепластиками на его основе.

При этом для испытываемых образцов углепластиков в состоянии равновесного влагопоглощения независимо от условий тепловлажностных испытаний четко проявляется влияние армирования. Различия структуры армирования и свойств углеродных волокон влияют на релаксацию напряжений при сорбции влаги, что проявляется на кривых относительного удлинения при нагреве. А именно, при тканной структуре наполнителя (ВКУ-38ТР) изменения на кривой ярко выражены в диапазоне температур от 270 до 300 °С, при однонаправленной схеме армирования (ВКУ-38ЖН) данные изменения в этом диапазоне не так ярко выражены, но незначительные перегибы также заметны.

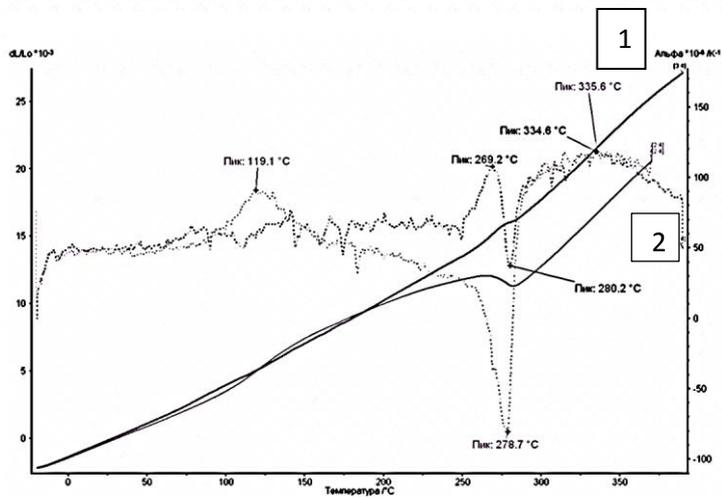
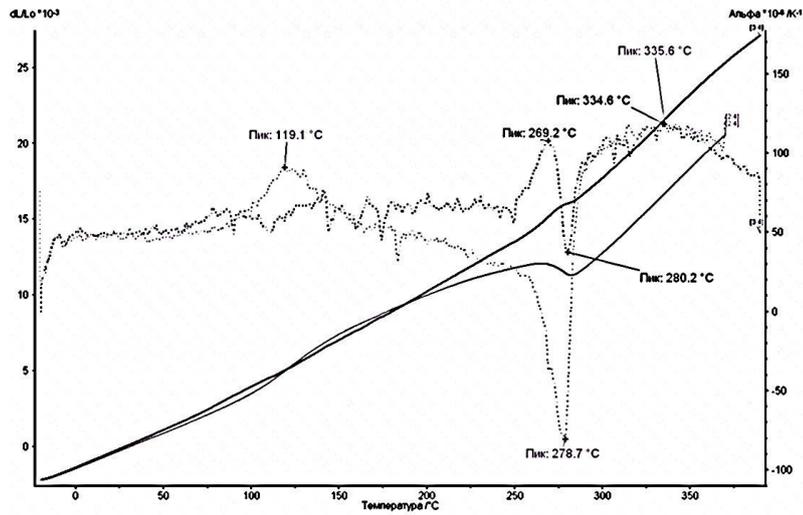


Рис. 2 - Кривые ТМА образцов отвержденного связующего ВСН-31 в исходном состоянии (1) и после воздействия повышенной температуры и влажности (2)

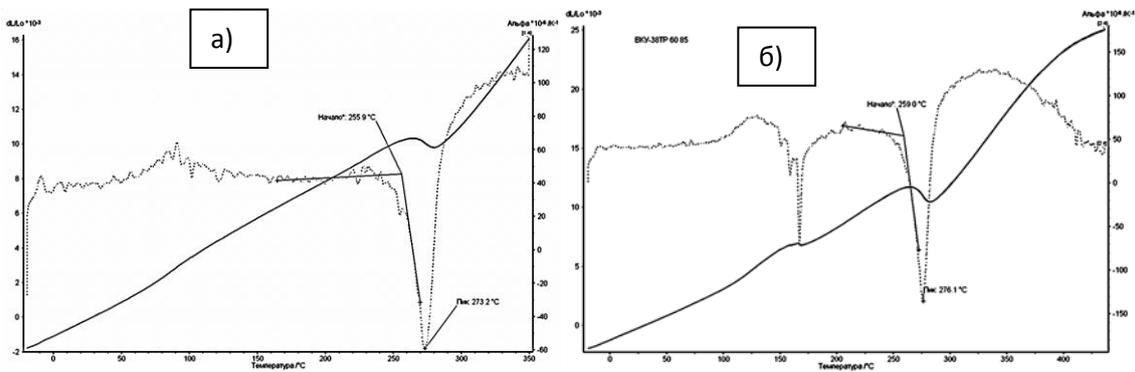


Рис 3 - Кривые ТМА образцов углепластика ВКУ-38ТР после воздействия повышенной температуры и влажности при режимах: а)  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi = 98\text{ \%}$ ; б)  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi = 85\text{ \%}$

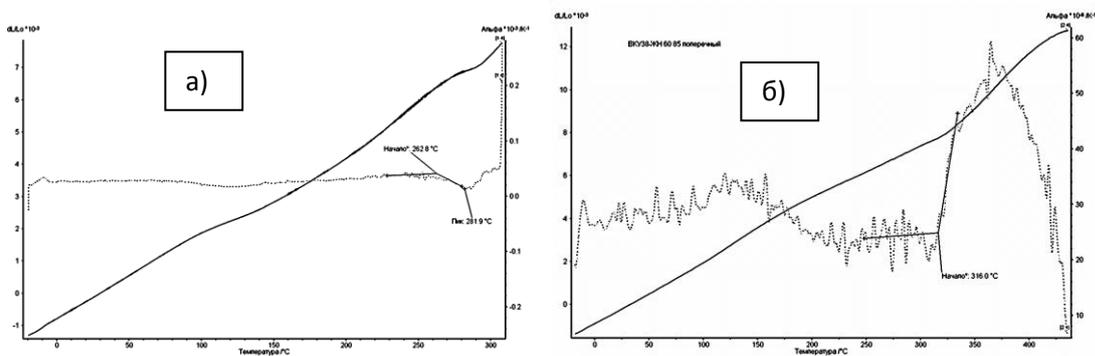


Рис 4 - Кривые ТМА образцов углепластика ВКУ-38ЖН после воздействия повышенной температуры и влажности при режимах: а)  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi = 98\%$ ; б)  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi = 85\%$

Исследование структурных изменений углепластиков в процессе тепловлажностного воздействия произведен с помощью растровой электронной микроскопий при увеличении  $20000^{\times}$  показало отсутствие значительных изменений структуры матрицы и границы раздела волокно-матрица, а также не наблюдается появление микродефектов.

После изучения сорбционных свойств и влияния поглощенной влаги на структуру и поведение материала при нагреве следующим (завершающим) шагом изучения влияния воздействующих факторов является определение изменения механических или функциональных свойств ПКМ. В данном случае углепластики ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН являются конструкционными материалами, поэтому была проведена оценка изменения основных механических свойств.

Таблица 2

Оценка изменений прочности углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН после экспозиции в стационарном режиме  $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi = 85\%$

Наименование характеристики	$T_{\text{исп}}$ $^{\circ}\text{C}$	ВКУ-38ТР			ВКУ-38ЖН		
		Исходное значение	После испытаний ( $W=0,8\%$ ), 60 сут	Изменение свойств, %	Исходное значение	После испытаний ( $W=0,57\%$ ), 60 сут	Изменение свойств, %
Предел прочности при межслоевом сдвиге, $\tau$ 13, МПа	20	39	40	103	40	38	95
	300	31	30	97	32	29	90
	330	27	26	96	31	23	74
Предел прочности при статическом изгибе, $\sigma_{\text{ви}}$ , МПа	20	670	680	100	-	-	-
	300	580	510	88	-	-	-
	330	580	450	78	-	-	-

В таблице 2 представлены некоторые свойства исследуемых углепластиков и их изменения после тепловлажностного воздействия. Как видно, более существенное изменение прочностных свойств наблюдается при температуре испытаний более  $300^{\circ}\text{C}$ .

### Выводы

Рассмотрен комплексный подход к исследованию стабильности поведения углепластиков в условиях повышенных влажностей и температур. Отсутствие структурных изменений в процессе тепловлажностного старения на основе данных, полученных методом растровой электронной микроскопии, исследование релаксационного поведения и оценка сохранения механических свойств после тепловлажностного воздействия, говорит о стабильности свойств исследованных материалов в области рабочих температур вплоть до  $300^{\circ}\text{C}$ . Комплексное исследование объектов исследования, включающее изучение кинетики сорбции влаги, анализа

изменения температурных и релаксационных переходов в полимерной матрице, оценки изменения структуры материала и определение изменения основных механических свойств позволяет оценить влияние климатического воздействия на поведение материалов и сделать заключение о возможности применения материалов в заданных условиях.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33.
- 2 Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
- 3 Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники //Авиационные материалы и технологии. Вып. Методы испытаний и контроля качества металлических и неметаллических материалов. 2001. С. 3–8.
- 4 Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов. 270 с.
- 5 Меламедов И.М. Физические основы надёжности. Л.: Энергия. 1970. 152 с.
- 6 Паншин Б.И., Коровина И.А., Котова Л.П., Меркулова В.М. Методы прогнозирования сроков службы полимерных материалов в изделиях. Инструкция ВИАМ № 1014-78, ОНТИ ВИАМ, 1974. 157 с.
- 7 ГОСТ 27.002-2015. Надёжность в технике. Термины и определения.
- 8 Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.

- 9 Филатов И.С. Прогнозирование климатической устойчивости полимерных и композиционных материалов на их основе. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Якутск. 1984. 489 с.
- 10 Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 547-561.
- 11 Паншин Б.И. Методология определения механических свойств пластмасс и клеев в авиационной промышленности. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва. 1976. 453с.
- 12 Collings T.A. The effect of observed climatic conditions on the moisture equilibrium level of fibre-reinforced plastics // Composites. V. 17. №1. January 1986. P.33-41.
- 13 Андреева Н.П., Павлов М.Р., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Климатические испытания по оценке стойкости материалов к условиям морского и субарктического климатов // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 6 С.3-12.
- 14 Игонин Н.Г. Исследование особенностей (нефиковских аномалий) диффузии воды в полимерных композиционных материалах. – М.: Компания Спутник+, 2008. – 182 с.
- 15 Валевин Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // Материаловедение №9, 2015. С. 15-20.
- 16 Валевин Е.О., Зеленина И.В., Шведкова А.К., Гуляев И.Н. Тепловое старение термостойких углепластиков // Вопросы материаловедения, 2015, № 4(84). С. 91-99.
- 17 Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валевин Е.О., Шведкова А.К. Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков // Конструкции из композиционных материалов №3(139), 2015. С. 55-61.

18 Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №12. Ст.

19 Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2. Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2016. №1. Ст. 10 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2016).

## **РОЛЬ ОЦЕНКИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКТОРА В ОБЕСПЕЧЕНИИ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ТЕЧЕНИЕ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА**

Бухарев Г.М.<sup>1</sup>, Лаптев А.Б.<sup>1</sup>, Яковенко Т.В.<sup>1</sup>, Бобырева Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>1</sup> *Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

### ***Аннотация:***

Все материалы в той или иной степени подвержены негативному влиянию биологического повреждения. Суммарно ущерб от него оценивается в 2–3% объема всей промышленной продукции. Процесс биодegradации материалов усугубляется тем, что микроорганизмы обладают высоким потенциалом адаптации к изменяющимся условиям, так они способны колонизировать новые материалы, могут начать утилизировать их как источник питания, так же организмы-деструкторы способны эффективно противостоять различным средствам защиты, особенно это касается микроскопических грибов и бактерий и этому активно способствует хозяйственная деятельность человека, с бездумным применением ПАВов, биоцидов вызывая селекцию устойчивых штаммов. Испытания техническим систем должны быть 1. комплексными 2. позволяющими выделить влияние биологического фактора. Для обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем необходимы регулярный мониторинг наличия

различных организмов, проверка функционального состояния, проведение лабораторных имитирующих испытаний в стерильных условиях.

***Ключевые слова:***

Микроорганизмы, сложные технические системы, материалы, биодеструкция.

Экономические расчеты показывают, что предупреждение разрушений, аварий и катастроф обходится значительно дешевле, чем их ликвидация. Во всем мире уделяется особое внимание процессам квалификации материалов и мониторингу состояния конструкций и оборудования технологических процессов [1 2]. Надежность техники во многом определяется их стойкостью к воздействию внешних факторов, частью которых являются различные организмы, такие как микроскопические грибы и водоросли, бактерии. В водной среде активно воздействуют на материалы и крупные водоросли, т.н. макрофиты, и различные беспозвоночные животные. Организмы-деструкторы, воздействуя на объекты техники, вызывают их повреждения: изменения рабочих характеристик, нарушение структуры.

Организмы-деструкторы обладают высоким потенциалом адаптации к изменяющимся условиям, так они способны колонизировать новые материалы, могут начать утилизировать их как источник питания, так же организмы-деструкторы способны эффективно противостоять различным средствам защиты, особенно это касается микроскопических грибов и бактерий. Поэтому, все материалы, так или иначе подвержены негативному влиянию биологического повреждения [5, 6].

Суммарно ущерб от него оценивается в 2–3% объема всей промышленной продукции. При этом в процессах коррозии металлов, по разным оценкам, до 50% случаев связано именно с микробиологической коррозией. В абсолютных значениях это 2–3 млрд евро/год. [7, 8]

Потери от биологического повреждения в морских условиях – всем известного обрастания до 50 млрд евро/год, и лишь 20% от этой суммы приходится на обрастание судов

Для защиты материалов разрабатываются различные дезинфицирующие средства (биоциды, фунгициды. При разработке стараются максимальной увеличить продолжительность их эффективного воздействия на микроорганизмы.

Ужесточение экологических норм по сбросам вредных веществ в водоемы и атмосферу в последние годы [10] привело к двум взаимодополняющим процессам: с одной стороны, снижение экологического давления на развитие микроорганизмов, водорослей, растений и микрофлоры (бентос), с другой, растущее потребление большого количества химических удобрений, моющих и минеральных веществ при более высоких темпах испарения воды при повышении летних температур приводит к изменению видового состава бентоса, происходит замена микроорганизмов, водорослей и растений на новые, более адаптированные виды.

Толчком к появлению описанных методов утилизации ила послужили периодически обнаруживаемые в нем «свежие» яды и токсичные вещества. Зачастую они трудно распознаваемы, плохо поддаются анализу и устранению. Попадая в водную среду после проведения очистных операций, не являющихся для них препятствием, они становятся опасным замаскированным источником загрязнения. Но больше всего в коммунальных стоках содержится патогенной микрофлоры и продуктов гниения. Борьба с ними непросто, а эффективно обезвредить путем применения недорогостоящих методов и вовсе нереально, поэтому параллельно с совершенствованием собственной жизнедеятельности мы обязаны адекватно развивать утилизационную индустрию, поглощающую канализационные отходы. Иначе канализация достаточно быстро поглотит нас самих [11].

Переработка сточных вод жилых массивов и животноводческих комплексов нежелательна с точки зрения распространения патогенной микрофлоры. Наибольшее количество сточных вод очищается с использованием биологических методов на предприятиях химической и нефтехимической промышленности. На этих предприятиях на БОС подается зачастую очень агрессивная по отношению к бактериям химически загрязненная вода, содержащая, например, диоксины, фенол, аммонийные соли и основания и т.п. Микрофлора постепенно адаптируется и начинает переваривать эти ядовитые для обычных организмов вещества. В процессе роста объема илового осадка и его утилизации данные активные штаммы микрофлоры попадают в окружающую среду и представляют собой наибольшую опасность для технических изделий с точки зрения биодegradации лакокрасочных покрытий, пластиков и биокоррозии металлических материалов [12, 13].

При использовании экологически чистого способа биологической очистки сточных вод подвергается селекции большое количество штаммов, использующих в качестве источника углеводов сополимеры этилена и пропилена на очистных сооружениях этиленовых производств и тяжелые углеводороды (основы герметиков, смазочных масел и пр.) на предприятиях нефтепереработки. В сточных водах фармакологических и химических предприятий образуются бактерии, которые индифферентны к антибиотикам и ядам.

В последние десятилетия создано большое количество новых материалов. Особенно большой шаг сделан в сторону создания полимерных и композитных материалов, их преимущество очевидно: они не подвергаются гниению (биодegradации) в течение 100 и более лет, не корродируют под действием атмосферы и имеют высокие потребительские свойства и механические характеристики [14]. Однако использование полимерных изделий с биоразлагаемыми добавками и БОС приводит к селекции бактерий [15], специализирующихся на биодegradации полимеров. В результате сроки жизни полимерных и композитных материалов без дополнительных средств защиты с каждым годом снижаются [16].

Аналогичная картина наблюдается и в случае металлов. Так, скорость коррозии углеродистой стали в слабоминерализованной воде должна составлять 0,05–0,10 мм/год, но в присутствии большого количества бактерий она достигает 0,90–1,10 мм/год [17].

На рисунке 9 приведены результаты исследования коррозии в системе оборотного водоохлаждения промышленных установок.

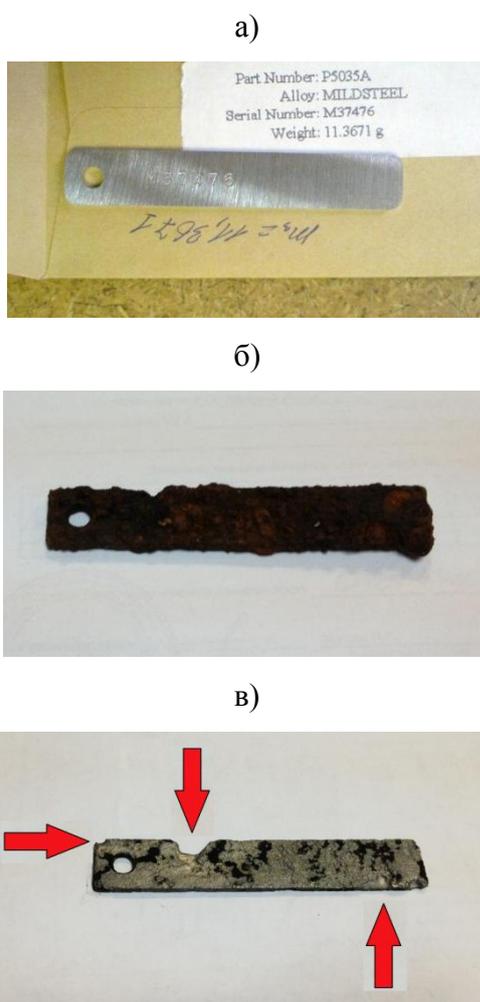


Рис. 9 – Внешний вид образцов

а) до экспонирования в охлаждающей воде;

б) после экспонирования в течение 30 сут;

в) после экспонирования и очистки отложений с поверхности

Видно, что наличие бактерий приводит к проявлению наиболее опасного вида коррозионного разрушения металла – язвенной коррозии.

Обеспечение безопасной эксплуатации сложных технических систем достигается за счет:

1. Разностороннего испытания материалов на этапе разработки

2. Контроля за материалами, входящими в состав отдельных изделий в процессе их эксплуатации

3. Контроль функционирования технических систем в целом

Оценка биологического фактора

1. Основной контроль биологического воздействия проводится на этапе разработки материалов. В РФ оценка микробиологической стойкости проводится в основном по ГОСТ 9.049, существуют еще ГОСТ 9.050 для ЛКП. Для оценки воздействия грызунов ГОСТ 9.057 и термитами ГОСТ 9.058. Для оценки в натуральных условиях ГОСТ 9.053. Всего 13 ГОСТов регламентирующих испытания материалов, в т. ч. ГСМ. В США 20 стандартов собственно на материалы, 10 на ГСМ и технические жидкости, 9 на биоциды, в т. ч. добавляемые в полимерные материалы.

2. Контроль за материалами в процессе эксплуатации – в РФ 0 стандартов, в США прямым и косвенным образом это регламентируют 9 стандартов

3. Для контроля технических систем в целом/поблочно в РФ есть ГОСТ 9.048, ГОСТ Р МЭК 60068-2-10-2009 и ГОСТ 28206-89, МЭК 68-2-10-88 (по сути об одно и тоже, соответствующие IEC 60068-2-10:2005), так же в авиации есть КТ-160G (соответствующий DO-160G). Так же есть международные стандарты ISO 7137:1995, ISO 9022-11:2015В присутствии бентоса речь идет о сохранности крупных производственных объектов и сложных технических систем уже в масштабах страны, на них требуется обеспечение норм промышленной безопасности, учитывающих микробиологическое заражение.

Постепенное улучшение экологической обстановки и увеличение средней температуры воздуха дают шанс большинству организмов увеличить свою популяцию. От того, какие организмы выигрывают в конкурентной борьбе и размножатся в большем и даже подавляющем количестве, зависит, в какой степени биологический фактор приведет к деградации и деструкции сложных технических систем, созданных человеком. Без учета микробиологических

факторов в настоящее время нельзя с уверенностью прогнозировать сроки безопасной эксплуатации зданий и сооружений, городской и промышленной инфраструктуры, а также отдельных технических изделий.

Анализ нормативной документации показал, что основная часть российских национальных стандартов была создана в 50–80-х гг. XX века. Основные ГОСТы «Единой системы защиты от коррозии, старения и биоповреждения» не пересматривались уже более 20 лет. [18].

Другая часть стандартов не учитывает изменения климатических факторов и экологической ситуации в стране, как, например, ГОСТ 9.039-81. Он регламентирует определение коррозионной активности атмосферы методами индикации хлоридов и диоксида серы в воздухе. Однако на современном этапе развития промышленности и общества, действия жестких экологических норм и серьёзного снижения выбросов топочных и кислых газов в атмосферу, снижения концентрации вредных веществ в сточных водах, ужесточения норм по распространению загрязнений от захоронений отходов в земле на первый план выходит как основной фактор деградации материалов биокоррозия. Параллельно этому процессу идет процесс биodeградации неметаллических материалов. Данные процессы в упомянутом ГОСТе не регламентируются.

Другая проблема, стоящая перед человечеством, – демография, которая напрямую влияет на количество биологического материала в окружающей среде. Чем больше население, тем больше требуется сельхозпредприятий [19] и образуется больше отходов.

В заключение следует отметить, что на современном этапе развития техники и промышленного производства необходимо учитывать эколого-биологические аспекты их воздействия на сложные технические системы. Для устойчивого развития экономики страны необходим мониторинг изменения форм и разнообразия микрофлоры в зависимости от трансформации структуры промышленных комплексов регионов и особенностей изменения климата с точки зрения биоповреждения

материалов, таким образом, возрастает роль оценки биологического фактора в обеспечении безопасной эксплуатации сложных технических систем в течение жизненного цикла

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 7–17.
2. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1. //Вопросы материаловедения. № 1(85), 2016. С. 116–126.
3. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи //Нефтегазовое дело. 2011. №5. С. 232-242. <http://ogbus.ru/article/resursosberegayushhie-texnologii-predotvrashheniya-biozarazheniya-plastovykh-vod-predpriyatij-neftedobychi/> (Дата обращения 05.04.2016).
4. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М.. Опыт исследований биокоррозии металлов. Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2(80), С. 36–57.
5. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости материалов под воздействием климатических эксплуатационных факторов. Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547–561.
6. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 51–57.

7. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромышленное дело. 2008. № 9. С. 61–65.
8. 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.
9. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеструкторы конструкционных материалов в водных средах. В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Сборник докладов III Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». 2016. С. 19.
10. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Стандартизация климатической квалификации изделий // Стандарты и качество. 2016. № 11. С. 82–85.
11. Проблема утилизации осадка очистных сооружений и необходимость её решения. <http://greenologia.ru/othody/bytovye/utilizacii-osadka-ochistnyx.html> (дата обращения: 08.01.2017).
12. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // Пластические массы. 2016. № 3–4. С. 58–64.
13. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натурных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор // Вопросы материаловедения. 2016. № 3. С. 126–137.
14. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 60–70.
15. Теримова М.И., Воробьева С.В., Романченко А.С. Углевородокисляющие бактерии как потенциальные деструкторы

полиэтилена высокого давления // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2011. Вып. 11. С. 133–138.

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

17. Воробьева Г.А. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М.: Химия, 1975. 816 с.

18. Ерасов В.С., Гриневич А.В., Сеник В.Я., Коновалов В.В., Трунин Ю.П., Нестеренко Г.И. Расчётные значения характеристик прочности авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 14–16.

19. Гринспун Д. Мы меняем наш мир и нас самих. Что дальше? // В мире науки. 2016. № 11. С. 16–18.

**РАСЧЕТ ИЗГИБА РАЗНОСОПРОТИВЛЯЮЩИХСЯ БАЛОК В  
ФИЗИЧЕСКИ НЕЛИНЕЙНОЙ ПОСТАНОВКЕ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО АППАРАТА  
СИМВОЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ**

Голушко С.К. <sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н.; Идимешев С.В. <sup>2</sup>, к.ф.-м.н.;

Семисалов Б.В. <sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н.

Golushko Sergey Kuzmich, Idimeshev Semyon Vasilevich,

Semisalov Boris Vladimirovich,

s.k.golushko@gmail.com; idimeshev@gmail.com; vibis@ngs.ru

<sup>1</sup> *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, Россия*

***Аннотация:***

*Для расчета изгиба разносопротивляющихся композитных балок в физически нелинейной постановке предложен новый подход для численного решения нелинейных уравнений, использующий математический аппарат символьных вычислений.*

***Ключевые слова:***

композитные балки, изгиб, численное решение нелинейных уравнений, символьное вычисление.

***Abstract:***

For numerical solution of nonlinear equations that arise in bending problem of heteroresistant composite beams in a physically nonlinear setting, a new numerical approach has been developed. Nonlinear approximation of constitutive

equations leads to systems of non-linear equations that can not be solved analytically. A technique that uses symbolic computations to optimize computational costs is proposed. It makes use of the the near-best approximations theory for the replacement of bulky symbolic form functions with simple polynomial ones.

**Keywords:**

composite beams, bending, numerical solution of nonlinear equations, symbolic computation.

**Введение**

Многие современные конструкционные материалы имеют разные механические характеристики при растяжении и сжатии. У связующих материалов таких как эпоксидные смолы модуль упругости при растяжении может отличаться от модуля упругости при сжатии на десятки процентов (рисунок 1). Неучет эффекта разнсопротивляемости может привести к серьезным отклонениям рассчитанных величин от результатов эксперимента. Характерной особенностью полимерных материалов является выраженная нелинейность диаграмм деформирования, которая также отражается на нелинейном поведении КМ на их основе.

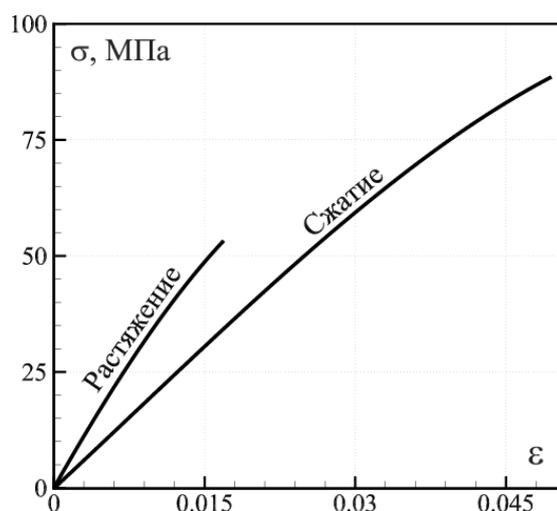


Рис. 1– Отличия диаграмм деформирования при растяжении и сжатии полимерной матрицы ВСЭ-1212

Вопросы расчета деформирования для нелинейно-упругих разносопротивляющихся материалов мало исследованы вследствие значительных вычислительных трудностей. Задачи моделирования линейно-упругих разномодульных материалов рассматривались, в частности, С.П. Тимошенко [1] и С.А. Амбарцумяном [2]. В работе [3] изложен теоретический подход к расчету разносопротивляющихся растяжению — сжатию нелинейно-упругих балок при изгибе.

Для моделирования разносопротивляющихся материалов требуются специальные программы испытаний материала. В рамках совместного проекта с ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ была разработана программа испытаний и реализован комплекс экспериментов на растяжение, сжатие, трех- и четырехточечный изгиб образцов полимерной матрицы ВСЭ-1212 и углепластика ВКУ-28. На основании полученного массива экспериментальных данных была построена математическая модель изгиба балки из нелинейно-упругого разносопротивляющегося материала [4].

Указанные нелинейные свойства КМ и его компонентов приводят к физически нелинейным моделям. Это, в свою очередь, порождает серьезные математические и вычислительные проблемы, возникает необходимость разработки и использования специальных расчетных схем при анализе поведения конструкций из углепластиков. В этой работе для решения возникающих систем нелинейных уравнений предложена методика, использующая аппарат символьных вычислений и позволяющая в рамках одного программного подхода применять различные виды функций, аппроксимирующих физические соотношения.

Разработанные алгоритмы в дальнейшем будут использованы для расчета конструкций из композиционных материалов, подверженных различным термосиловым воздействиям с учетом климатических факторов.

## Математическая модель разносопротивляющейся композитной балки

Испытание образцов на трехточечный изгиб — один из стандартных методов определения физико-механических характеристик материалов (см, например, ГОСТ 4648).

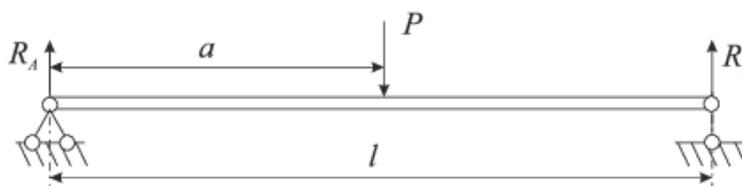


Рис. 2 – Схема модели трехточечного изгиба балки прямоугольного сечения

На рисунке 2 представлена схема физической модели трехточечного изгиба балки прямоугольного сечения  $b \times 2h$  с пролетом  $l$  между опорами. Левый край балки шарнирно закреплен, а правый свободно оперт, при этом на расстоянии  $a$  от левого края балки прикладывается сосредоточенная нагрузка. В рамках модели пренебрегаем формой опор, и возникающие реакции опор  $R_A$ ,  $R_B$  и нагрузку  $P$  и полагаем сосредоточенными. Кроме того, будем пренебрегать и возможной неоднородностью деформаций в третьем направлении (перпендикулярном продольному направлению). В этом случае в верхней части балки возникают деформации сжатия в продольном направлении, а в нижней части — деформации растяжения.

Для описания равновесного состояния воспользуемся уравнениями классической теорией изгиба балки. В качестве отсчетной поверхности примем срединную поверхность балки  $z = 0$ , где ось  $z$  направлена вниз. В этом случае на отсчетной поверхности балки определяются следующие величины:  $Q(x)$  — перерезывающая сила,  $M(x)$  — изгибающий момент,  $N(x)$  — продольное усилие. Для рассматриваемой постановки соответствующие уравнения равновесия имеют вид:

$$\frac{dN}{dx} = 0, \quad \frac{dQ}{dx} = 0, \quad \frac{dM}{dx} = Q. \quad (1)$$

Если нагрузка прикладывается в центр балки, то реакции опор  $R_A$  и  $R_B$  определяются соотношением  $R_A = R_B = P/2$ . Изгибающие моменты в точках опоры равны нулю  $M_A = M_B = 0$ . Решение системы уравнений (1) можно записать в виде

$$N(x) = 0, \quad \text{при } x \in [0, l],$$

$$M(x) = \begin{cases} P(1 - a/l) & \text{при } x \in [0, a), \\ Pa/l & \text{при } x \in [a, l]. \end{cases} \quad (2)$$

Распределение деформаций по толщине балки получим в рамках кинематических гипотез Кирхгофа — Лява, в соответствии с которыми

$$\varepsilon(x, z) = e(x) + z\kappa(x), \quad e(x) = \frac{du}{dx}, \quad \kappa(x) = -\frac{d^2w}{dx^2}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon(x, z)$  — деформации в балке;  $e(x)$ ,  $\kappa(x)$  — деформации и изменение кривизны срединной поверхности;  $u(x)$ ,  $w(x)$  — продольное перемещение и прогиб срединной поверхности.

Расчет разнсопротивляющихся конструкций требует решения задачи с неизвестной границей. В ходе решения задачи требуется определять зоны, где конструкция испытывает сжимающие или растягивающие напряжения и использовать для расчета поведения в этих зонах соответствующие физические соотношения. Опишем модель расчета трехточечного изгиба полимерных и композитных балок с учетом их разнсопротивляемости и физической нелинейности [4].

Как было отмечено, в балке возникают деформации сжатия и растяжения, границу раздела которых обозначим  $z_1$ . В области  $-h \leq z \leq z_1$  значения деформаций  $\varepsilon$  будут отрицательными, а в области  $z_1 \leq z \leq h$  — положительными. На границе этих областей деформации  $\varepsilon$  равны нулю, поэтому согласно (3) сама граница определяется уравнением

$$z_1 = -\frac{e}{\kappa}, \quad -h \leq z_1 \leq h, \quad (4)$$

а деформации через новую функцию выражаются в виде

$$\varepsilon = (z - z_1)\kappa, \quad (5)$$

Физические соотношения запишем в виде

$$\begin{aligned} \sigma^+ &= f^+(\varepsilon), & \varepsilon > 0, \\ \sigma^- &= f^-(\varepsilon), & \varepsilon \leq 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где верхний индекс “+” отвечает соотношениям для области с положительными деформациями, “-” — с отрицательными;  $f(\varepsilon)$  — выбранная для расчетов форма аппроксимации диаграммы деформирования. В работе мы рассматривали четыре различных формы: линейную, квадратичную, кубическую и линейно-степенную.

Продольное усилие  $N$  и изгибающий момент  $M$  в сечении стержня с учетом разносопротивляемости растяжению и сжатию определяются равенствами

$$N = b \left( \int_{-h}^{z_1} \sigma^- dz + \int_{z_1}^h \sigma^+ dz \right), \quad M = b \left( \int_{-h}^{z_1} \sigma^- z dz + \int_{z_1}^h \sigma^+ z dz \right). \quad (7)$$

Подставляя в (7) соотношения (3), (4), (6) и интегрируя по толщине, получим две независимые системы уравнений для определения  $\kappa$  и  $e$ , отличающиеся правой частью:

$$\begin{aligned} \text{при } 0 \leq x < a & \quad \begin{cases} N(\kappa, e, x) = 0, \\ M(\kappa, e, x) = Px(1 - a/l), \end{cases} \\ \text{при } a \leq x < l & \quad \begin{cases} N(\kappa, e, x) = 0, \\ M(\kappa, e, x) = -Pa(x/l - 1). \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

Решение системы (8) является основной трудностью при численном расчете и способам ее решения посвящен следующий раздел.

Если нам удалось определить искомые функции

$$\kappa(x) = \begin{cases} \kappa_1(x) & \text{при } x \in [0, a), \\ \kappa_2(x) & \text{при } x \in [a, l]. \end{cases} \quad e(x) = \begin{cases} e_1(x) & \text{при } x \in [0, a), \\ e_2(x) & \text{при } x \in [a, l]. \end{cases}$$

то можно выписать дифференциальные уравнение для определения прогиба и продольного перемещения балки. Для этого представим их в виде

$$w(x) = \begin{cases} w_1(x) & \text{при } x \in [0, a), \\ w_2(x) & \text{при } x \in [a, l]. \end{cases} \quad u(x) = \begin{cases} u_1(x) & \text{при } x \in [0, a), \\ u_2(x) & \text{при } x \in [a, l]. \end{cases} \quad (9)$$

Используя уравнения (3) и условия закрепления балки, запишем систему уравнений для определения прогиба балки

$$\frac{d^2 w_1}{dx^2} = -\kappa_1, \quad \frac{d^2 w_2}{dx^2} = -\kappa_2,$$

$$w_1(0) = w_2(l) = 0, \quad w_1(a) = w_2(a), \quad \frac{dw_1(a)}{dx} = \frac{dw_2(a)}{dx},$$

и продольного перемещения

$$\frac{du_1}{dx} = e_1, \quad \frac{du_2}{dx} = e_2,$$

$$u_1(0) = 0, \quad u_1(a) = u_2(a),$$

для численного решения которых применяется hp-вариант метода коллокаций и наименьших квадратов [5] для двух ячеек ( $\Omega = [0, a] \cup [a, l]$ ).

### Применение символьных вычислений

Система уравнений (8) в общем случае является нелинейной и сложность ее решения сильно зависит от выбранного вида аппроксимации физических соотношений. Например, для линейных физических соотношений, учитывающих разносопротивляемость в виде

$$\sigma^+ = E^+ \varepsilon, \quad \sigma^- = E^- \varepsilon, \quad (10)$$

система (8) может быть решена аналитически ( $E^+$ ,  $E^-$  — модули упругости при растяжении и сжатии соответственно). Но если экспериментальные кривые деформирования имеют выраженную нелинейность, условия (10) недостаточны. Рассмотрим более сложный случай квадратичной аппроксимации

$$\sigma^+ = E_1^+ \varepsilon + E_2^+ \varepsilon^2, \quad \sigma^- = E_1^- \varepsilon - E_2^- \varepsilon^2. \quad (11)$$

Подставляя (5), (11) в (7) получим

$$\begin{aligned} N &= b \int_{-h}^{z_1} (E_1^- \varepsilon - E_2^- \varepsilon^2) dz + b \int_{z_1}^h (E_1^+ \varepsilon + E_2^+ \varepsilon^2) dz = \\ &= b \kappa \left[ E_1^- \int_{-h}^{z_1} (z - z_1) dz - E_2^- \int_{-h}^{z_1} (z - z_1)^2 dz + \right. \\ &\quad \left. + E_1^+ \int_{z_1}^h (z - z_1) dz + E_2^+ \int_{z_1}^h (z - z_1)^2 dz \right] = 0, \quad (12) \\ M &= b \int_{-h}^{z_1} (E_1^- \varepsilon - E_2^- \varepsilon^2) z dz + b \int_{z_1}^h (E_1^+ \varepsilon + E_2^+ \varepsilon^2) z dz = \\ &= b \kappa \left[ E_1^- \int_{-h}^{z_1} z(z - z_1) dz - E_2^- \int_{-h}^{z_1} z(z - z_1)^2 dz + \right. \\ &\quad \left. + E_1^+ \int_{z_1}^h z(z - z_1) dz + E_2^+ \int_{z_1}^h z(z - z_1)^2 dz \right] = M_0(x), \end{aligned}$$

где  $M_0(x)$  правая часть уравнений (8). Формально уравнения можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \kappa P_3(z_1) &= 0, \\ \kappa P_4(z_1) &= M_0(x), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $P_3(z_1)$  и  $P_4(z_1)$  — полиномы 3-й и 4-й степени относительно неизвестной  $z_1$ .

Обратим внимание, что правая часть уравнений (12) не является константой, а зависит от  $x$ , т.е. в общем случае решая систему мы должны получить значения искомых величин  $\kappa$  и  $z_1$  как функций  $\kappa(x)$  и  $z_1(x)$ . В случай квадратичной аппроксимации путем дополнительных замен система (13) может быть сведена к решению полиномиального уравнения 8-го порядка. Формально такое уравнение необходимо решать аналитически, т.к. неизвестные величины есть функции от переменной  $x$ . Очевидно, что эта задача неоправданно трудна и, тем более, вряд ли может быть решена для

более сложных аппроксимаций физических соотношений.

Один из возможных подходов решения (12) является решение системы для фиксированного  $x = x_0$

$$\begin{aligned} \kappa P_3(z_1) &= 0, \\ \kappa P_4(z_1) &= M_0(x_0). \end{aligned} \quad (14)$$

В этом случае в правой части возникает константа, а решение системы (14) суть значения функций  $\kappa$  и  $z_1$  в точке  $x_0$ . Для определения искомым функций  $\kappa$  и  $z_1$  как функций от  $x$  можно выбрать множество точек  $x_i$ , равномерно или специальным образом расположенных на области определения  $x$ , и провести расчет для каждой выбранной точки  $x_i$ . На основании «поточечных» результатов расчетов формулируется задача интерполяции и приближенно определяются значения искомым величин как функций  $\kappa(x)$  и  $z_1(x)$ . При этом для решения уравнения (14) существуют по меньшей мере 2 способа. Первый способ — аналитическое решение уравнения, например методом Лаггера. Недостатком способа является необходимость анализа всех корней уравнения, учитывающий их физическую достоверность. Более того, для кубической или линейно-степенной аппроксимации физических соотношений аналитическое решение можно получать лишь в редких случаях.

Второй способ — численное решения нелинейных уравнений методом Ньютона. Этот способ является более практичным. Линеаризация уравнений (14) методом Ньютона, приводит к системе

$$\begin{aligned} N(z_1^0, \kappa^0) + \frac{\partial N(z_1^0, \kappa^0)}{\partial z_1} (z_1 - z_1^0) + \frac{\partial N(z_1^0, \kappa^0)}{\partial \kappa} (\kappa - \kappa^0) &= 0, \\ M(z_1^0, \kappa^0) + \frac{\partial M(z_1^0, \kappa^0)}{\partial z_1} (z_1 - z_1^0) + \frac{\partial M(z_1^0, \kappa^0)}{\partial \kappa} (\kappa - \kappa^0) &= M(x_i) \end{aligned} \quad (15)$$

разрешаемой относительно неизвестных величин

$$\kappa = F(z_1^0, \kappa^0, M(x_i)), \quad z_1 = G(z_1^0, \kappa^0, M(x_i)),$$

где  $z_1^0$  и  $\kappa^0$  — начальные приближения. Запишем соответствующий итерационный процесс

$$\kappa^{n+1} = F(z_1^n, \kappa^n, M(x_i)), \quad z_1^{n+1} = G(z_1^n, \kappa^n, M(x_i)). \quad (16)$$

В качестве начального приближения при малых значениях нагрузки  $P$  выбираются решения, полученные для линейных физических соотношений (10). Такой выбор начального приближения основывается на предположении о линейности физических соотношений (6) при малых деформациях. Далее расчет производится с постепенным увеличением нагрузки  $P$  с небольшим шагом, поэтому в случае больших значений  $P$  в качестве начального приближения можно принять результат расчета с предыдущего шага, т.е. меньшей нагрузки.

Очевидно, что точность приближения двух описанных способов, основанных на «поточечном» приближении, будет зависеть от количества точек  $x_i$  и способа их выбора. При этом увеличение числа точек  $x_i$  отражается на вычислительных затратах, т.к. для каждой из них требуется решать отдельную задачу.

Более эффективным является подход с использованием символьных вычислений. Математический аппарат символьных вычислений позволяет проводить на автоматизированном уровне довольно сложные и громоздкие выкладки с большими аналитическими выражениями.

Опишем методику, которая позволяет вычислять неизвестные функции  $z_1$  и  $\kappa$  не «поточечно», а непосредственно как функции от  $x$ . Для этого в уравнения (16) заменим  $M(x_i)$  на  $M(x)$  и найдем аналитическое (символьное) выражение для величин  $z_1^1(x)$  и  $\kappa^1(x)$ .

$$\kappa^{n+1} = F(z_1^n, \kappa^n, M(x)), \quad z_1^{n+1} = G(z_1^n, \kappa^n, M(x)). \quad (17)$$

Аппарат символьной алгебры позволяет достаточно просто провести эту процедуру, т.к. функции  $z_1^0(x)$ , а  $\kappa^0(x)$  известны нам в символьном виде из решения задачи (8) для линейных физических соотношений (10). Здесь мы

не приводим явный вид  $z_1^0(x)$  и  $\kappa^0(x)$ , т.к. его не сложно получить самостоятельно.

В зависимости от вида аппроксимации физических соотношений  $f^+(\varepsilon)$  и  $f^-(\varepsilon)$  символьная форма записи для  $\kappa^1(x)$  и  $z_1^1(x)$  может иметь достаточно громоздкий вид, который мешает выписать символьную форму для следующих значений итерационного процесса (17). Поэтому в этой работе мы предлагаем упрощение символьной формы записи функций более простой символьной формой. Как известно задача приближения сложно вычисляемой функции функцией более просто вида является одной из классических задач теории приближения функций. Поэтому здесь для приближения функции  $\kappa^n(x)$  мы применяем классический результат теории приближения функций, позволяющий получать высокую точностью аппроксимации. Для приближения функции мы используем ряд по многочленам Чебышева, коэффициенты которого определяются из решения задачи интерполяции в узлах корней многочлена Чебышева [6]

$$\kappa^n(x) \approx \sum_{k=0}^K c_k T_k(x). \quad (18)$$

Аналогичная процедура применяется для функции  $z_1^n(x)$ .

Благодаря этому на каждой итерации функции  $\kappa^n(x)$  и  $z_1^n(x)$  имеют удобное полиномиальное символьное представление. В проведенных расчетах требовалось 3–4 итерации метода Ньютона для выполнения условия остановки итерационного процесса

$$\max_{x \in [0,1]} |\kappa^{n+1}(x) - \kappa^n(x)| < 10^{-7}, \quad \max_{x \in [0,1]} |z_1^{n+1}(x) - z_1^n(x)| < 10^{-7}.$$

Здесь на каждой итерации мы получаем решение в виде функций от  $x$ , что позволяет экономить вычислительные затраты по сравнению с «поточечным» подходом.

Другим преимуществом символьного подхода является универсальность в следующем смысле. Описанная процедура символьного

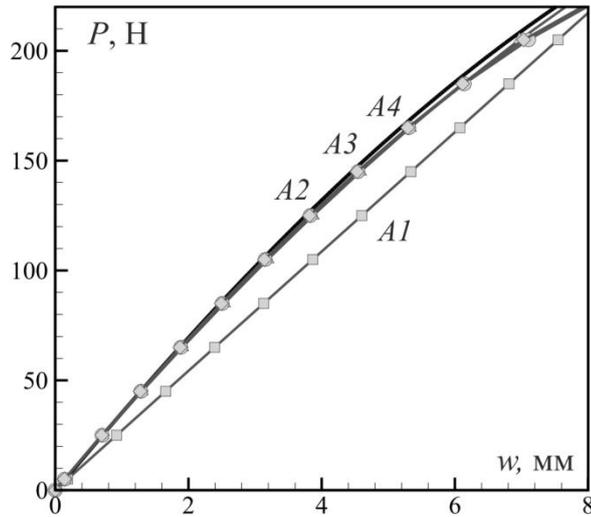
вычисления не завязана на конкретном виде физических соотношений  $f^+(\varepsilon)$  и  $f^-(\varepsilon)$ . В общем случае, нам важно получить уравнения (17), а для этого функции  $f^+(\varepsilon)$  и  $f^-(\varepsilon)$  должны иметь простой вид при символьном дифференцировании (15), т.к. многие современные пакеты поддерживают автоматическое символьное дифференцирование. Очевидно, что рассматриваемые здесь квадратичная, кубическая и линейно-степенная функции могут быть легко продифференцированы.

### **Расчеты и сравнение с экспериментом**

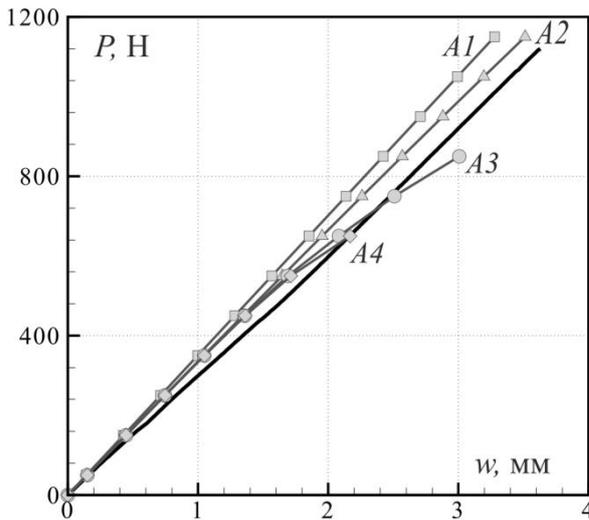
Рассмотрим три образца, выполненных из полимерной матрицы ВСЭ-1212 и углепластика ВКУ-28 (вырез вдоль и поперек направления укладки армирующего наполнителя). Для образцов в испытательном центре ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ были проведены испытания на трехточечный изгиб. Во время эксперимента для каждого значения нагрузки, приложенной в центр образца ( $a = l/2$ ), измерялся прогиб образца в центре. Для определения прогиба балки использована описанная модель изгиба балки с учетом разносопротивляемости и физически нелинейного поведения материала.

На рисунке 3 представлена зависимость максимального значения прогиба балки от нагрузки, полученные при использовании различных подходов к аппроксимации физических соотношений, в сравнении с экспериментальными данными.

### ВСЭ-1212



### ВКУ-28 0°



### ВКУ-28 90°

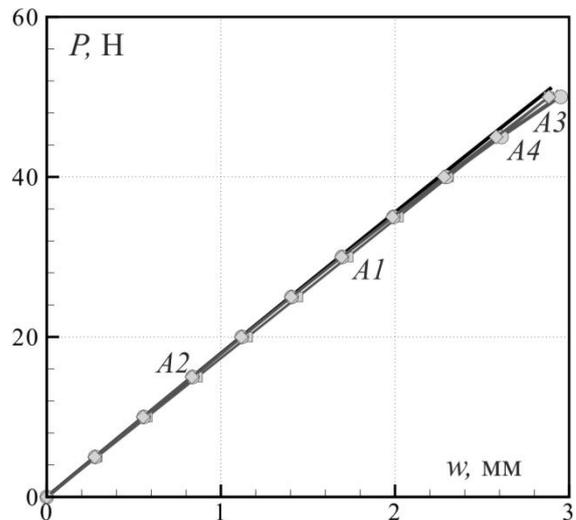


Рис. 3 – Экспериментальные (сплошные кривые) и расчетные зависимости прогиба в центре балки от нагрузки: линейная аппроксимация — кривые  $A1 (f = a_1 \varepsilon)$ , квадратичная —  $A2 (f = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2)$ , кубическая —  $A3 (f = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + a_3 \varepsilon^3)$ , линейно-степенная —  $A4 (f = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^{a_3})$

Использование линейных законов для растяжения и сжатия не дает адекватного приближения даже на 30% диаграммы. Использование более сложных, чем квадратичный, законов аппроксимации для диаграмм растяжения и сжатия приводит к тому, что сначала возникает существенное

отклонение от экспериментальной диаграммы, а в дальнейшем начинает расходиться итерационный процесс метода Ньютона. Этот факт объясняется тем, что при испытаниях на растяжение образцов полимерной матрицы вследствие ее хрупкости диапазон деформаций ограничен 2%, в то время как при расчете изгиба деформации в зоне растяжения достигают 4–5%. Таким образом, при решении задачи изгиба используется экстраполированная в область больших деформаций аппроксимация диаграмм растяжения. Экстраполяции, полученные на основе полинома третьей степени и линейно-степенной функции имеют нефизические свойства.

Расчеты показали, что разнсопротивляемость материала растяжению и сжатию является важной особенностью материала, которую необходимо учитывать. Но не менее важно учитывать физическую нелинейность материалов, которая в случае КМ может отвечать как за упрочение материала так и за ослабление его жесткостных характеристик.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка вычислительных технологий расчёта и оптимального проектирования гибридных композитных тонкостенных конструкций» (0316-2015-0201) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ № НШ-7214.2016.9.*

#### Литература

1. Тимошенко, С.П. Курс сопротивления материалов / С.П. Тимошенко. Гостехиздат. — 1931. — 571 с.
2. Амбарцумян, С.А. Сопротивление материалов, разнсопротивляющихся растяжению и сжатию / С.А. Амбарцумян. РАУ. — 2004. — 187 с.
3. Амбарцумян, С.А. Об изгибе нелинейно-упругой балки с учетом разнсопротивляемости и разнпрочности материала к растяжению и сжатию

/ С.А. Амбарцумян, В.Ц. Гнуни // Докл. НАН РА. Механика. — 2005. — 1. — С. 43–50.

4. Амелина, Е. В. О нелинейном деформировании углепластиков: эксперимент, модель, расчёт / Е. В. Амелина, С. К. Голушко, В. С. Ерасов, С.В. Идимешев [и др.] // Вычислительные технологии. — 2015. — Т. 20, № 5. — С. 27–52.

5. Голушко, С.К. Разработка и применение метода коллокаций и наименьших невязок к задачам механики анизотропных слоистых пластин / С. К. Голушко, С. В. Идимешев, В. П. Шапеев // Вычислительные технологии. — 2014. — Т. 19, 5. — С. 24–36.

6. Trefethen, Lloyd N. Approximation Theory and Approximation Practice / Lloyd N. Trefethen. Society for Industrial and Applied Mathematics. — 2012.

## **НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

Лаптев А.Б.<sup>1</sup>, д.т.н., Николаев Е.В.<sup>1</sup>, к.т.н., Луценко А.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.,  
Скрипачев С.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>1</sup> *Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

### ***Аннотация:***

*Глобальное изменение климата, увеличение эмиссии парниковых газов, таяние вечной мерзлоты и повышение температуры приземных слоев атмосферы определяют необходимость изменения подходов к проведению климатических испытаний материалов и изделий. Это, в частности, изменение нормативной документации, в которой определены минимальные и максимальные значения климатических факторов, необходимость построения моделей изменения значений свойств материалов для прогнозирования работоспособности изделий в изменяющихся климатических условиях.*

### ***Ключевые слова:***

*Изменение климата, механические характеристики материала, климатические испытания, прогнозирование свойств материалов.*

Развитие техники на современном этапе переходит на новый этап развития: от века железного мы переходим в век полимерный, начинается переход от пятого технологического уклада к шестому, на первый план

выходит экологическая безопасность и безопасность жизни граждан. Эти вызовы современности существенно изменяют подходы к обеспечению безопасности эксплуатации сложных технических систем (СТС), подверженных воздействию коррозии, старения и биоповреждения [1,].

Нормативная база проведения исследований по защите СТС сформирована в конце прошлого века и не отражает современного состояния, когда налицо глобальное изменение климата, увеличение населения земли, широкое распространение и увеличение количества технических устройств, потребляющих значительное и все увеличивающееся количество энергоресурсов

В этих условиях обеспечение надежности СТС при разработке и проектировании является главным приоритетом, и, наиболее важным этапом при создании той или иной техники является определение назначения её климатического исполнения, что определяет, в каком климате и при каком воздействии внешних факторов может работать соответствующие материал или изделие в течение назначенного периода эксплуатации. Обоснованное назначение климатического исполнения изделий позволяет не только обеспечить их безопасную эксплуатацию в заданный период времени, но и значительно снизить затраты на ремонт и восстановление после поломок и разрушений элементов сложных технических систем при воздействии различных климатических факторов [4, 5].

### **Объективные аспекты**

Существенное снижение к 1990 г. загрязненности атмосферы городов и промышленных регионов Российской Федерации привело к уменьшению территорий с более интенсивной коррозией и изменению распределения территорий по интервалам коррозионных потерь: коррозия в течение одного года приводит к потере поверхностных слоев стали 20 в пределах 10-50 г/м<sup>2</sup> на 59 % территории РФ и в пределах 250-400 г/м<sup>2</sup> – всего на 1 % [8].

В связи со снижением загрязненности атмосферы и введением температурной поправки на глобальное потепление стало заметным

уменьшение территорий с коррозией, превышающей  $100 \text{ г/м}^2$ , при этом интервал скорости коррозии  $250-400 \text{ г/м}^2$  отсутствует. Площади с коррозионными потерями в пределах  $10-30 \text{ г/м}^2$  уменьшились, что повлекло за собой рост территорий с коррозией в интервалах  $30-50$  и  $50-100 \text{ г/м}^2$ . В 2007 г. всю территорию РФ по коррозионной стойкости стали относить к категории С 2 в соответствии с международным стандартом ISO 9223, тем не менее, глобальная трансформация климата может привести к изменению  $pH$  поверхностных вод и увеличению коррозионной активности воды и атмосферы в целом [9].

Изменение климата на территории РФ касается, в основном, Арктических областей [10].

### **Таяние вечной мерзлоты**

Толщина сезонно-талого слоя (СТС) является параметром, который наиболее достоверно характеризует состояние многолетнемерзлых грунтов, влияние на них климата, экологических изменений [11] и эмиссии углекислого газа. СТС определяет режим замерзания и оттаивания надмерзлотных вод криолитозоны, условия подземного питания рек, формирования и исчезновения карстовых озер. СТС влияет на экологию, поскольку этот слой почвы представляет собой среду корнеобитания растений и является одним из факторов, определяющих распространение биологических организмов в Арктической зоне. Продуктом газообмена на переувлажненных участках криолитозоны является преимущественно метан, парниковый эффект у которого более чем в 20 раз выше, чем у углекислого газа. Толщина СТС является также важным показателем, характеризующим устойчивость инженерных сооружений на многолетнемерзлых грунтах.

### **Скорость ветра**

Число дней с сильным ветром в 2015 г. было близко к норме или меньше нее на всей территории РФ: наибольшие отрицательные аномалии получены на арктическом побережье Западной Сибири и в прибрежных районах Чукотки и Камчатки.

Для свободной атмосферы 2015 г. в целом по территории России характеризовался положительными аномалиями скорости ветра: 0,33 м/с в тропосфере.

### **Тенденции изменения температуры воздуха в свободной атмосфере**

В определенной степени это объясняется аномально холодными зимами сезонов 2010-2012 гг. Но по сравнению с 2014 г. положительные зимние тренды на всех широтах увеличились. Также не наблюдается статистически значимой тенденции потепления в диапазоне широт от 0 до 30° с. ш. для остальных, кроме зимнего, сезонов года. Но положительный тренд за год в целом для этой широты вследствие добавления данных за 2015 г. стал статистически значимым для всех сезонов, кроме весеннего. На остальных широтах сохраняются статистически значимые положительные тренды, которые и определяют положительный тренд для Северного полушария в целом (от 0,13 °С/10 лет для весны до 0,18 °С/10 лет для осени).

Авторами [12] разработана модель изменения предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м на основании результатов пятилетней его экспозиции в климатических условиях различных площадок на территории Российской Федерации.

Анализ данных за трехгодичную экспозицию образцов в различных климатических зонах был проведен с помощью модели регрессионного анализа [13] на основании наиболее информативных признаков. Предсказываемая (зависимая) величина  $y$  определялась на основании экспериментальных данных:

$$y = \frac{N \overline{\sigma_N}}{\sigma} \quad (1)$$

Где  $\sigma$  - предел прочности при изгибе, МПа

$\sigma_N$  – предел прочности при изгибе после климатических испытаний в течение  $N$  лет

Отбор признаков был осуществлен вручную на основании корреляционного анализа данных: отобран признак  $X_1$  – температура

воздуха, признаки характеризующие влажность и солнечная радиация были отброшены из рассмотрения из-за высокой корреляции с признаком  $X_2$  – количество осадков, признак скорости ветра был отброшен из-за низкой корреляции с изменением предела прочности  $y$ . Параметры регрессионной модели были автоматически рассчитаны с помощью метода наименьших квадратов [14].

В результате расчетов было получено уравнение модели сохраняемости предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4Т-2м.

$$y = 0,963 + 0,011 \cdot X_1 + 0,029 \cdot X_2 \quad (2)$$

С использованием этой регрессионной модели было выведено прогнозируемое значение предела прочности в зависимости от времени и климатических условий. После  $N$  лет эксплуатации в условиях, описанных признаками  $X_1$  и  $X_2$ , изменение предела прочности получим, преобразовав формулу (1) в вид

$$\sigma_N = y^N \sigma \quad (3)$$

Значение температуры воздуха за период экспозиции (2009-2014 годы) выше, чем среднестатистических значений по ГОСТ 16350-80 для пунктов испытаний: Москва на 3,6 °С, Геленджик – на 1,5 °С, Сочи – на 0,6 °С и Якутск – на 4,8 °С. Значение относительной влажности воздуха выше по прямым измерениям по сравнению среднестатистическими значениями для Москвы – на 1,4 %, Геленджика – на 1,9 %, Сочи – на 4,3 % и Якутска – ниже на 3,5 %. Количество суммарной солнечной радиации, полученное по прямым измерениям, выше среднестатистических значений по всем местам экспозиции: для Москвы на 43 %, Геленджика – на 7 %, Сочи – на 4 %, Якутска – на 15 %. Количество осадков в Якутске больше на 115 мм по сравнению со среднестатистическими значениями, для Москвы – на 92 мм., Геленджика – на 38 мм, для Сочи наоборот – ниже на 959 мм [15].

Вычисление (2) с подстановкой реальных данных температуры и количества осадков на климатическом площадкам по выражению

$$y = F(X_1, X_2) = 0,963 + 0,011 \frac{\partial f}{\partial X_1} (X_1^0) + 0,029 \frac{\partial f_2}{\partial X_2} (X_2^0) \quad (4)$$

позволяет построить зависимость изменения предела прочности во времени.

Если учесть изменение температуры в соответствии с графиками на рис. 6 и (4) зависимость (3) приобретает вид

$$\sigma_N = \int_0^N F(X_1, X_2) \partial X_1 \partial X_2 \quad (5)$$

Результаты прогнозных расчетов с использованием средних климатических показателей по ГОСТ 16350, реальных климатических характеристик и характеристик (по формуле (2)) с учетом постоянного изменения климата (по формуле (5)) приведены на рисунках 1 и 2.

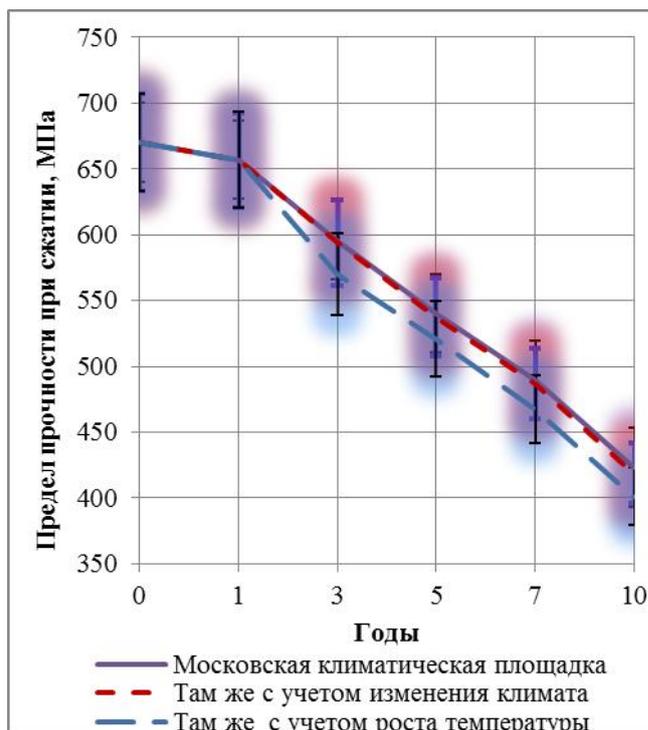


Рис. 1 – Изменение предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м при старении в умеренно-холодном климате

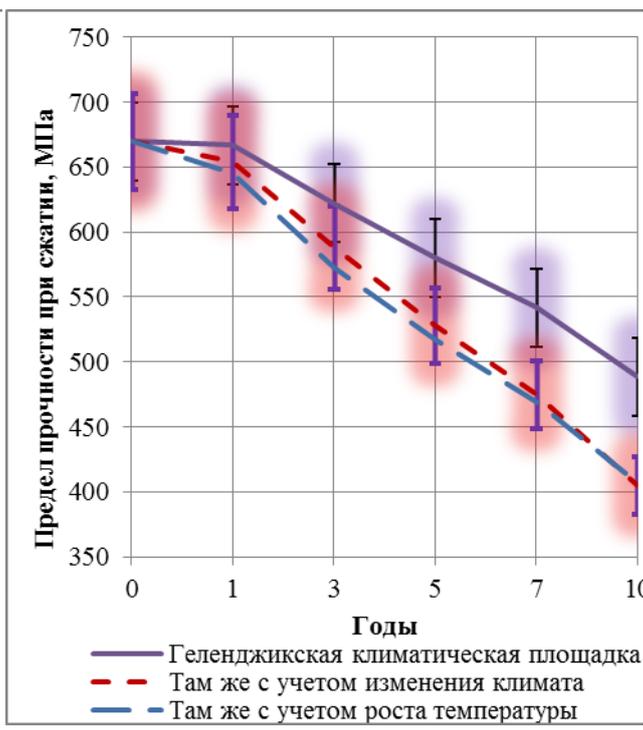


Рис. 2 - Изменение предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м при старении в умеренно-теплом морском климате

Из рисунков 1 и 2 видно, что изменение климатических факторов (температуры и количества осадков) оказывает значительное воздействие на прочностные характеристики материала в процессе длительной эксплуатации. Без учета влияния климата и его изменения прочностные расчеты конструкций и сложных технических систем могут привести к непоправимым ошибкам.

#### Список использованных источников

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 7–17.

2. 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.

3. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеградаторы конструкционных материалов в водных средах. В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Сборник докладов III Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». 2016. С. 19.

4. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61-65.

5. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов. Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2 (80). С. 36-57.

6. FWHA-RD-01-156, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration (2002). NACE Corrosion 2010 Wrap-Up report, 19 p. <http://www.nace.org>. (Дата обращения 05.04.2016).

7. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов // Нефтепромышленное дело. 2006. № 1. С. 48-52.

8. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Сулоева М.Н., Ковтанюк В.В., Маркина Л.В. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории Российской Федерации // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 11. С. 1-10.

9. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // Нефтегазовое дело. 2011. Т. 5. С. 232-242. <http://ogbus.ru/article/resursosberegayushhie-texnologii-predotvrashheniya-biozarazheniya-plastovyx-vod-predpriyatij-neftedobychi> (дата обращения: 05.04.2016).

10. Белан М., Торп А. Погода: какие перспективы? // Бюллетень ВМО. Журнал Всемирной метеорологической организации. 2015. Т. 64 (1). С. 11-13.

11. Буйволов Ю.А., Лазарева Г.А., Быкова И.В., Потютко О.М., Герасимова Т.А., Уваров А.Г. Ежегодник состояния экосистем поверхностных вод России (по гидробиологическим показателям). М.: ФГБУ «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук», 2015. 174 с.

12. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения // Авиакосмическое приборостроение. 2016. № 11. С. 20–29.

13. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1. // Вопросы материаловедения. 2016. № 1. С. 116-126.

14. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения. Авиакосмическое приборостроение. 2016. № 11. С. 20-29.

15. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов. Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547-561.

## **ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНО ХОЛОДНОГО И УМЕРЕННО ТЕПЛОГО КЛИМАТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ**

Лебедев М.П.<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН, Кычкин А.К.<sup>1</sup>, к.т.н., в.н.с., Старцев В.О.<sup>2</sup>, к.ф.-м.н.

[m.p.lebedev@prez.ysn.ru](mailto:m.p.lebedev@prez.ysn.ru)

<sup>1</sup> *Институт физико-технических проблем севера СО РАН им. В.П. Ларионова, г. Якутск.*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Приведены результаты испытаний климатической стойкости базальтокомпозитных арматур путем исследования прочностных характеристик.*

*Объектом исследования является полимерный композиционный материал строительного назначения базальтокомпозитная арматура, представляющая собой однонаправленные базальтопластиковые стержни периодического профиля диаметром от 6 до 20мм. изготовленная на базе цеха ООО «ТБМ» на технической линии «Струна» согласно ТУ 2296-001-86166796-2013 «Арматура неметаллическая композитная из базальтопластика». Исследования показали повышение прочности базальтокомпозитной арматуры после 30-месячного экспонирования на открытом воздухе в условиях Якутска и Геленджика.*

**Ключевые слова:**

*базальтокомпозитная арматура, волокно-матрица, прочность, адгезия, изгиб*

**Abstract:**

*The results of testing climatic resistance of basalt composite reinforcement by examining strength characteristics at columnar and static extension are presented. The object of study is a polymer composite material for building purpose, which is a basalt-composite armature as unidirectional basalt plastic rods with periodic profile and diameter from 6 to 20mm. The rods were made by Limited liability company «ТВМ» on technical line «Struna» under technical specifications 2296-001-86166796-2013 " Reinforcement of non-metallic composite basalt ."*

*The study have shown a slight increase in strength of basalt-composite reinforcement after 30 months open-air exposure in Yakutsk and Gelendzhik.*

**Keywords:**

*basalt-composite armature, fiber-matrix, strength, adhesion, bending, stretching.*

Выполнены экспериментальные исследования климатической стойкости базальтопластиковых стержней периодического профиля. Эти стержни представляют собой арматуру для бетонных конструкций широкого назначения. Базальтопластиковая арматура (БПА) особенно эффективна в строительстве зданий и сооружениях в Арктике и районах Крайнего Севера с экстремально холодным климатом. Задачами исследований являлись обоснование возможности длительной эксплуатации БПА в климатических условиях с большими перепадами температур и колебаниями влажности.

Стержни БПА периодического профиля диаметром 6,8,10,16 и 20 мм на основе эпоксидного связующего экспонировались 30 месяцев на открытых стендах в умеренно теплом морском климате Геленджика и 28 месяцев на аналогичных стендах в экстремально холодном климате Якутска. Для исходных и экспонированных образцов БПА определены изменения

механических показателей. С помощью универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z100 измерены пределы прочности при сжатии, растяжении и продольном изгибе. Из сравнения значений предела прочности при сжатии для исходных образцов и образцов, экспонированных в холодном климате, выявлено незначительное увеличение этого показателя на 4-12%, зависящее от диаметра стержней. При продольном изгибе и растяжении также выявлено незначительное увеличение предела прочности, модуль упругости для диаметра 6 мм увеличился на 7%. После экспонирования в умеренно теплом климате предел прочности при сжатии уменьшается на 10-17%.

Методами термомеханического анализа и динамического механического анализа измерены коэффициенты линейного термического расширения и температура стеклования эпоксидной матрицы. Для измерений использовались анализаторы DMA 242D Netzsch и Linseis TMA PTLT 600.

Переход эпоксидной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит в интервале температур 90-190 °С. Это обнаруживается по области резкого снижения динамического модуля упругости и экстремумам на температурных зависимостях производной динамического модуля упругости и динамического модуля потерь. Анализ динамических механических показателей БПА в широком интервале температур в частотном диапазоне 0,5-50 Гц выявляет несимметричность перехода эпоксидной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние ( $\alpha$ -перехода) [1].

В исходном состоянии обнаруживается двойной минимум температурной производной динамического модуля упругости:  $\alpha_1$ -минимум при 118 и  $\alpha_2$ -минимум при 149 °С. Такой двойной  $\alpha$ -переход характерен для эпоксидных полимеров. Обнаруженные переходы имеют хорошо выраженный релаксационный характер: при увеличении частоты от 0,5 до 50 Гц их температуры смещаются, соответственно, к 129 и 154 °С.

После экспонирования БПА в открытых климатических условиях мультиплетность  $\alpha$ -перехода проявилась более отчетливо. Обнаружилась тенденция к смещению  $\alpha_1$ -перехода к низким температурам, а  $\alpha_2$ -перехода к более высоким температурам. Количественные эффекты этих смещений представлены в таблице.

Вероятной причиной выявленных эффектов является ослабление межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое полимерной матрицы композита [1-4]. Проверка влияния пластифицирующего воздействия влаги показала, что в исходных и экспонированных образцах содержится практически одинаковое несущественное количество влаги на уровне 0,1-0,2%. Поэтому уменьшение температуры стеклования не связано с воздействием этого фактора [2].

Таблица 1

Влияние экспонирования в умеренно теплом и экстремально холодном климате на температуры релаксационных  $\alpha$ -переходов эпоксидной матрицы БПА по результатам динамического механического анализа

Условия испытаний БПА	Номер пика	Температура релаксационных $\alpha$ -переходов, °С					
		0,5 Гц		5 Гц		50 Гц	
		dE'/dT	E''	dE'/dT	E''	dE'/dT	E''
Исходное состояние	$\alpha_1$	118	119	122	124	124	129
	$\alpha_2$	145	145	154	154	160	154
После 30 месяцев экспозиции в Геленджике	$\alpha_1$	117	117	119	121	124	128
	$\alpha_2$	148	150	152	155	162	160
После 28 месяцев экспозиции в Якутске	$\alpha_1$	115	116	119	121	125	126
	$\alpha_2$	155	160	159	163	165	164

В результате климатического воздействия температура  $\alpha_2$ -перехода возросла на 3-5 °С после 30 месяцев экспонирования в Геленджике и на 10-15

°С после экспонирования в Якутске. Причиной такого повышения температуры  $\alpha_2$ -перехода является доотверждение полимерной матрицы, которое происходит более активно в климатических условиях Якутска. В летние месяцы при более высокой температуре воздуха и высокой активности солнечной радиации перегрев образцов БПА происходит более существенно, чем при экспонировании в Геленджике.

Процесс доотверждения повышает адгезионную прочность соединений «волокно-матрица» в процессе экспозиции, тем самым способствует повышению прочностных свойств БПА. Матрица придает материалу монолитность, способствуя эффективному использованию механических свойств волокон и равномерному распределению усилий между ними. Связующее защищает волокна от химических, атмосферных и других внешних воздействий, а также само воспринимает часть усилий, развивающихся в материале при работе под нагрузкой. Об этом также свидетельствует характер разрушения образцов. При испытании исходных образцов БПА разрушение происходило по типу «метелка», а после экспонирования – по типу «срез», что косвенно подтверждает повышение адгезионной прочности соединения «волокно-матрица».

Полученные выводы подтверждены прямыми микроскопическими исследованиями. Фрактографическим анализом поперечных сечений выявлены редкие поры в объеме БПА размером до 10-20 мкм. После натурной экспозиции монолитность БПА сохраняется, но после воздействия агрессивных факторов экстремально холодного климата количество пор в поперечном сечении возрастает в 1,5 раза, а после воздействия умеренно теплого климата в 2 раза. Эти структурные изменения является причиной неодинаковых изменений прочностных показателей БПА после экспонирования в двух различных климатических зонах.

В результате проведенных исследований доказано, что БПА, как конструктивный строительный элемент может успешно эксплуатироваться в

любых климатических условиях, так как жесткость арматуры остается высокой, а полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии.

#### Литература

1. Startsev O.V. Peculiarities of ageing of aircraft materials in a warm damp climate. POLYMER YEARBOOK-11. Chur. 1994. P. 91-110.

2. Startsev O., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: water effect. International Journal of Polymeric Materials. 1997. V. 37. № 3-4. P. 161-171.

3. Vapirov Yu.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic kmu-1u during aging in different climatic regions. Mechanics of Composite Materials. 1994. V. 30. № 2. P. 190-194.

4. 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. V. 48. № 6. P. 306-308.

УДК 667.6

## **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ЭПОКСИДНЫМИ СМОЛАМИ**

**The kinetic study of the reaction of modified silica with epoxy resins**

Левашов А.С.<sup>1</sup>; Бурый Д.С.<sup>1</sup>; Коваль Т.В.<sup>1</sup>;

Дробот Т.Б.<sup>1</sup>; Буков Н.Н.<sup>1</sup>, д.х.н.

Levashov Andrey Sergeevich; Buryi Dmitrii Sergeevich;

Koval Tatiana Vasilievna; Drobot Tatiana Borisovna;

Bukov Nikolay Nikolayevich

aslevashov@mail.ru; buryy.ds@gmail.com; tatiana-koval85@mail.ru;

tatiana\_kasat@mail.ru; nbukov@mail.ru

<sup>1</sup>*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»*

<sup>1</sup>*Kuban State University*

### ***Аннотация:***

В настоящее время большое внимание уделяется способам продления срока эксплуатации наполненных органо-неорганических композиционных материалов. Одним из таких способов является создание химической связи между полимерной матрицей и наполнителем. Этим обусловлен интерес к модифицированным минеральным наполнителям.

В данной статье представлены результаты исследования кинетики сшивки химически модифицированных силикагелей с эпоксидной матрицей, а также приведены данные по влагопоглощению композиционных материалов, наполненных химически модифицированным силикагелем.

***Ключевые слова:***

композитные материалы, наполнители, химическая модификация, полимерная сшивка

***Abstract:***

At the time being, great attention is paid towards the methods for extending the lifetime of filled composites. One of such methods is chemical bond formation between the polymer matrix and the filler. This is the reason why the modified fillers are of great interest.

In this paper there are presented the results of the kinetic study of cross-linking between the chemically modified fillers and the epoxy matrix and the data on moisture absorption by the composites filled with modified silica.

***Keywords:***

composites, fillers, chemical modification, polymer cross-linking.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию и исследованию свойств новых функциональных материалов. Эпоксидные системы находят широкое применение благодаря сочетанию механических свойств, химической стабильности, коррозионной и износостойкости, а также адгезии к большинству металлов и сплавов [1, 2].

При разработке материалов ставится задача обеспечения не только высоких значений исходных характеристик материалов, но и сохранения их свойств в течение длительной эксплуатации изделий в различных условиях.

Увеличение физико-химических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) проводят, применяя различные химические модификации, как наполнителей, так и эпоксидных связующих [3].

Огромный вклад в свойства композиционных материалов вносит образование дополнительных связей между полимерной матрицей и

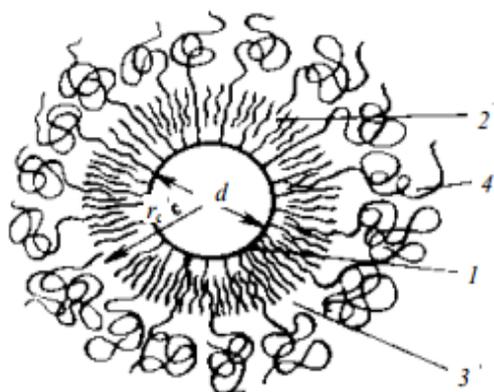
неорганическим наполнителем [4]. Известно, что поверхность минеральных наполнителей покрыта реакционноспособными группами [5].

Диоксид кремния используется как в качестве тиксотропной добавки в полимерных композиционных материалах, так и в качестве наполнителей. Кристаллические формы диоксида кремния в основном состоят из одинаковых структурных элементов –  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , которые расположены в трехмерной структуре упорядоченным образом [6]. Аморфный кремнезем может иметь безводные формы с микропористым анизотропным строением, или с микропористым изотропным, которые могут содержать воду. Аморфный кремнезем, в состоянии, когда физически сорбированная вода удалена, имеет плотность  $1,9 \text{ г/см}^3$ ,  $4,6\text{--}4,8$  ммоль ОН-групп на  $1 \text{ нм}^2$ . Наиболее распространенным типом аморфного пористого кремнезема является силикагель. Структуру силикагеля составляют беспорядочно расположенные тетраэдры, ОН-группы, соединенные с атомами кремния, находящиеся на разных расстояниях друг от друга, что весьма затрудняет изучение структуры аморфного  $\text{SiO}_2$ . Тем не менее, установлено, что на поверхности кремнезема имеются силанольные и силоксановые группы. По данным [7] на поверхности кремнезема может находиться пять видов групп: силанольная (связанная) вода – свободные отдельно стоящие ОН-группы; физически связанная вода (молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами); дегидротированные оксиды (силоксановые группы); близнецовые (гименальные) группы ОН, связанные с одним атомом кремния; реакционно способные вициальные группы ОН (соседние близкорасположенные группы ОН связанные между собой водородной связью). Известно, что при повышении температуры прогрева кремнезема силанольные группы способны конденсироваться, образуя при этом силоксановые группы, а вода при этом удаляется в виде пара.

При модифицировании силикагеля следует учитывать, что поверхность его геометрически и энергетически неоднородна, т.е. равномерного распределения на поверхности носителя привитых молекул

добиться нельзя [8]. Изменение химической природы поверхности в результате термической дегидратации, дегидратации или вследствие замещения гидроксильных групп на различные атомы или органические радикалы вызывает резкое изменение технологических свойств материалов.

Эффект упрочнения композитов в присутствии наполнителя во многом определяется структурой граничного слоя и прочностью адгезионного взаимодействия частиц наполнителя с полимером. Слой полимера около поверхности раздела фаз отличается по своим свойствам и структуре от основной массы полимера. Адсорбционное взаимодействие проявляется в радиально-сферической ориентации структурных единиц полимерной матрицы у поверхности наполнителя (рисунок 1). Сущность химической модификации заключается в обработке поверхностей наполнителей веществами, способными к химическому взаимодействию с реакционноспособными группами, расположенными на поверхности, т.е. использование аппретирующих композиций, основное предназначение которых заключается в обеспечении прочной связи в системе наполнитель – матрица [9].



1 – адсорбционный слой полимера (1-10 нм); 2 – ориентированный слой полимера (0,7 мкм); 3 – переходный (дефектный) слой полимера); 4 – полимер в объемной фазе;  $d$  – размер частиц наполнителя;  $r_c$  – радиус ближней корреляции

Рис. 1 – Граничный слой полимера у поверхности частиц наполнителя [22]

Наиболее широкое распространение получили кремнийорганические вещества (органосилаксановые аппреты) содержащие функциональные группы и способные к химическому взаимодействию со связующим.

Свойства модифицированных силикагелей с функциональными группами определяется как размерами радикалов, так и его химическими свойствами [10]. Из литературных данных известны модификации поверхности силикагеля  $\gamma$  – аминопропилдиэтоксиметилсиланом [11],  $\gamma$ -изоцианатопропилтриэтоксисилан-амином [12]. Также к в работе Okusa H. [13] представлены результаты модификации поверхности микрослюды трифторметилсилильной, меркаптосилильной, аминосилильной, диметиламиносилильной, изоцианатной, карбамидной, 4,5-дигидроимидазолильной группами.

Анализ литературных данных показал, что на свойства полимерных материалов также влияет структура полимерной матрицы. Вэй-Ган Джи и другими [14] была описана методика модификации эпоксидной смолы E-44 3 – глицидоксипропилтриметоксисиланом, тетраэтоксисиланом, винилтриэтоксисиланом, и додецил-триметоксисиланом. проводились испытания по изучению коррозионных свойств эпоксидных покрытий, модифицированных силаном. Они оценивались с помощью метода Machu-test. Сильное отслоение наблюдается после тестирования на системе чистое эпоксидное покрытие / металл. Полимерное покрытие почти полностью отделилось от металлического покрытия, это свидетельствует о том, что сцепление между покрытием и металлической подложкой значительно снижается. Отслоение наблюдается и для покрытия, модифицированного додецилтриметоксисиланом (DTM), и винилтриэтоксисиланом (VETS), но область расслаивания в данном случае меньше, чем у покрытия на основе чистой эпоксидной смолы. Для покрытий, модифицированных 3 - глицидоксипропилтриметоксисиланом (GPTMS) и тетраэтоксисиланом (TEOS), расслаивание не обнаружено. Эти результаты показывают, что адгезия и коррозионная стойкость эпоксидных покрытий улучшились после

химической модификации силаном, в частности для случаев GPTMS и TEOS. Повышенная адгезия, как полагают, связана с образованием межфазного слоя Si-O-Me.

При изучении механизма действия химически пришитых к поверхности минеральных наполнителей молекул аппретов на прочностные свойства композитов и их возможное химическое взаимодействие со связующим, важную роль играет концентрация пришитых к поверхности наполнителя молекул модификатора.

Наличие пришитых молекул возможно определить, записав ИК-спектры поверхности на спектрометре с помощью насадки полного внутреннего отражения. В работе [15] приведены ИК-спектры стандартного и модифицированного силиката. Показано, что данный метод позволяет легко идентифицировать группы, расположенные на поверхности твердых тел. Видно, что в спектры обычного и силанированного материала заметно различаются. Появление полосы поглощения в области  $1590\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии химически связанной  $\text{NH}_2$  группы, а отсутствие полос поглощения в области  $1620\text{ см}^{-1}$  говорит об отсутствии свободного амина в исследуемом образце [16].

В тоже время следует отметить, что данный метод дает только качественную оценку и не позволяет определить концентрацию и плотность пришивки молекул модификатора.

Из результатов работы [17] видно, что количество аминопропильных фрагментов на поверхности частиц, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, определено после проведения элементного CHN-анализа, а также сканирования образцов при помощи электронного микроскопа, со встроенным элемент-анализатором. Также количественную оценку позволяет получить термогравиметрический анализ. В работе [18] представлены результаты исследования модифицированных глин. Потеря массы в интервале температур  $(250\text{--}350)^\circ\text{C}$  отвечает за отрыв аминопропильного фрагмента.

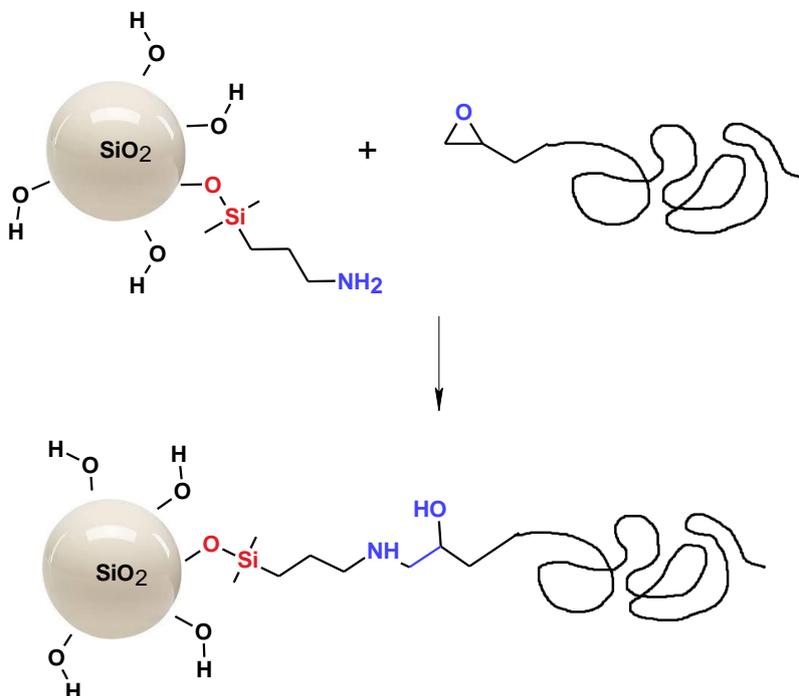
В работах ряда авторов показано положительное влияние химической модификации на свойства полимерных материалов. В частности в работе [19] показано, что введение силанированного наполнителя позволило снизить влагопоглощение системы в 6 до 2,5%. Следует отметить результаты работы [20], которые показали, что использование аминпропилированного силикагеля значительно увеличивает прочность адгезионного связывания системы наполнитель-полимер, что видно по характеристике модуля сдвига модифицированного композита по сравнению со стандартным образцом. Использование в качестве наполнителя волокон, предварительно обработанных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, позволяет увеличить срок службы эпоксидных композитов до 15 лет без видимых признаков деградации полимерного материала [21].

В то же время, при всей обширности исследований, посвященных модификации наполнителей и созданию композиционных материалов на их основе, очень мало внимания уделяется количественному описанию процессов, происходящих на границе полимер-наполнитель.

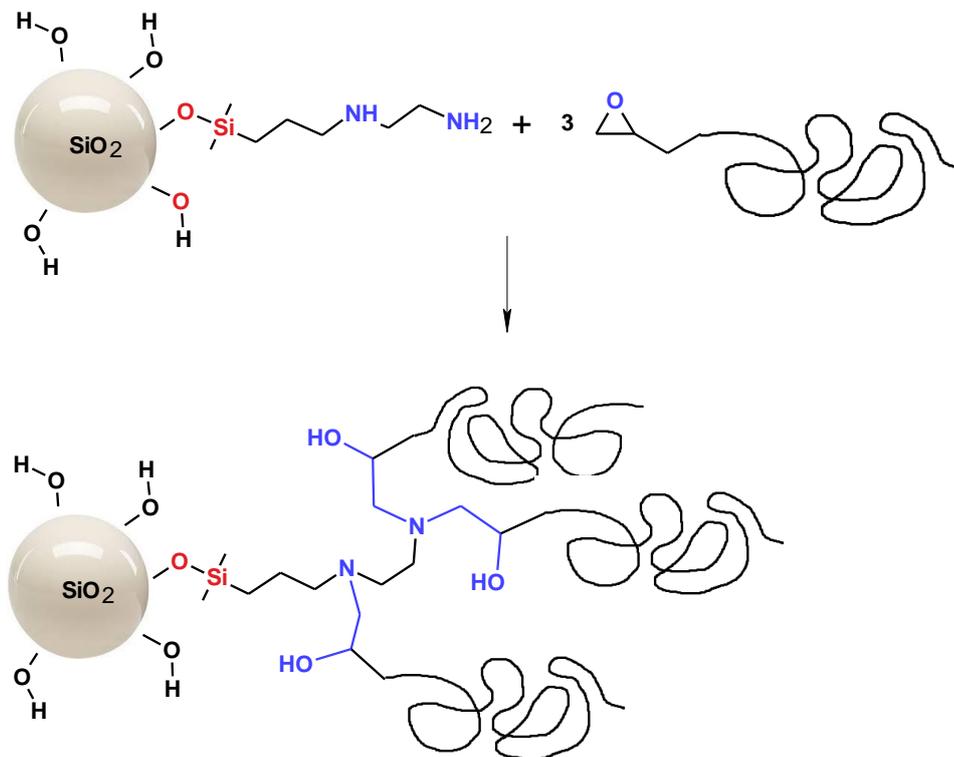
Нами было проведено исследование по определению кинетики взаимодействия модифицированных силикагелей, содержащих химически пришитые аминогруппы, с эпоксидными смолами. Для исследования были синтезированы образцы силикагелей, модифицированных  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисиланом (I), бис(триметоксисилилпропил)амином (II), N-( $\beta$ -аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропилметилдиметоксисиланом (III).

Взаимодействие между модифицированными силикагелями и эпоксидной смолой проводили при температуре 60°C, после чего образцы промывали в аппарате Сокслета и просушивали на воздухе.

В общем виде взаимодействие между модифицированным силикагелем и эпоксидной смолой можно представить схемой:



При этом максимально возможная сшивка должна достигаться при взаимодействии смолы с силикагелем, модифицированным аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом:



Данные по кинетике представлены на рис. 2, 3. I – аминопропилтриэтоксисилан, II - бис(триметоксисилилпропил)амин, III – аминоэтиламинопропилтриметоксисилан.

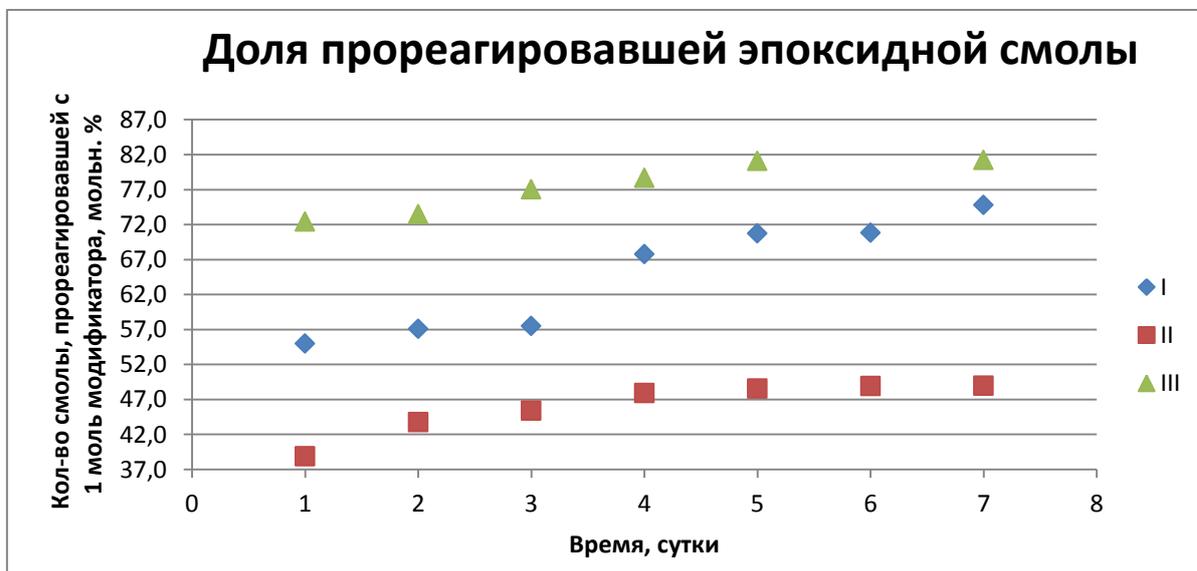


Рис. 2 – Зависимость доли прореагировавшей эпоксидной смолы от времени

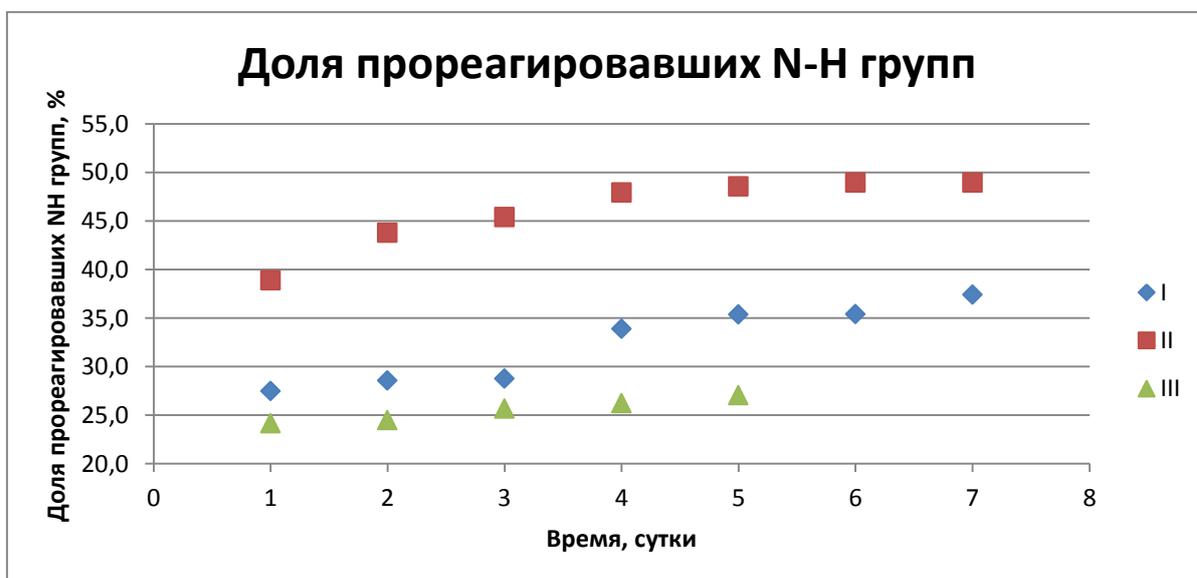


Рис. 3 – Зависимость доли прореагировавших N-H групп от времени

Наши исследования показали, что, несмотря на возможность сшивки привитого фрагмента с несколькими молекулами эпоксидной смолы, на практике не достигается даже сшивки одной молекулы смолы с молекулой модификатора.

При этом, в случае использования модификаторов, содержащих несколько N-H фрагментов, несмотря на общее увеличение количества сшивок, остается значительное количество не прореагировавших аминогрупп, что может приводить к ухудшению свойств. Оставшиеся аминогруппы могут служить активными центрами для диффузии влаги.

Таким образом, необходимо тщательно подбирать условия использования модификаторов для получения оптимальных физико-химических характеристик.

### Литература

- 1.Huttunen-Saarivirta E., Vaganov G.V., Yudin V.E. Progress in Organic Coatings. 2013. № 76. P. 757.
- 2.Malysheva G.V., Akhmetova E.S., Marycheva A.N. Glass Physics and Chemistry. 2014. V.40. № 5. P. 243-248.
- 3.Jianglong H., Chianwei Z. and et. Applied surface science, 2008, P. 2316-2321
- 4.Yanjun X., Callum A.S. Hill and et. Composites: Part A. 2010. P.806–819
- 5.Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. Сердан А.А., Нестеренко П.Н. Химия привитых поверхностных соединений — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 592 с.
- 6.Вялых Д.В., Федосеев С.И. Исследование микрофотографии поверхностей SiO<sub>2</sub> и Si межфазной границы SiO<sub>2</sub>/Si в структурах SIMOX методом сканирующей туннельной микроскопии // Физика и техника полупроводников. – 1999.- Т.33. – №6. – С. 708-711
- 7.Snyder L.R., Ward J.W. The study of structure amorphous silica // Chromatography. – 1966. – Vol. 70. - №4. – P. 361–369
- 8.Lygin V.I., Chertihina O.I. The structure and properties of the dehydroxylated silica surface: quantum-chemical studies // Colloids and Surfaces. – 1992. – № 63. – P. 93-95
- 9.Иващенко Е.А. Химическая технология. – 2008. – Т.9. - №1. – С. 16–21

10. Киселев, А. В., Яшин Я. И. Газовая хроматография – М. Дзержинский филиал ОКБА, 1966 – 131 с.
11. Vrancken, K.C., Possemiers K., Voort P. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 1995. – Vol. 98. – № 3. – P. 235–241.
12. Vogel, B.M. Langmuir. – 2008. – Vol. 254. – P. 1789–1796.
13. Okusa, H., Kurihara K., Kunitake T. Langmuir. – 1994. – Vol. 10. – № 6. – P. 3577–3581
14. Ji, W.-G. Surf. Coatings Technol. – 2007. Vol. 201. – № 8. – P. 4789–4795
15. Siwińska-Stefańska K. Applied Surface Science. - 2008. - Vol. 254. - № 11. - P. 3591–3600
16. Kanan S.M. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. - 2002. - №12. - P. 6623–6627
17. Han H.-K. ACS applied materials & interfaces. - 2011. - Vol. 3. - № 7. - P. 2564–2572
18. Yuan P. Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - Vol. 112. - № 40.- P. 15742–15751
19. Ji W.-G. Corrosion Science. - 2006. - Vol. 48. - № 11. - P. 3731–3739
20. Ahmada Z. International Journal of Adhesion & Adhesives – Vol. 30. – 2010. – P. 448–455
21. Xie Y. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. - 2010. - Vol. 41. - № 7. - P. 806–819.
22. Тугов И.И. Химия и физика полимеров - М.: Химия, 1989. - 432 с

## ОЦЕНКА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЛАГИ ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ

Молоков М.В.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ») (Геленджикский центр климатических испытаний филиал)*

*<sup>1</sup>Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

maksim.molokov.591@mail.ru

В настоящее время для исследования вязкоупругих свойств полимерных композиционных материалов часто используется метод динамического механического анализа, который позволяет количественно определить механические характеристики и температуру стеклования при осциллирующей нагрузке в зависимости от температуры. Температура стеклования является важнейшей характеристикой аморфных полимерных материалов. В работе представлены результаты измерения полимерных композиционных материалов после воздействия внешних факторов методом ДМА. Данный метод используется для исследования воздействия климата на полимерные композиционные материалы (ПКМ), режимов обработки на структурные изменения древесины, водно-щелочных растворов на системы гелькоут-стеклопластик, а также для исследования влияния наполнителя на свойства эпоксидного полимера. Для точной оценки термомеханических свойств полимерного материала необходимо учитывать влияние влаги. Для этого необходимо проводить термомеханические испытания полимерных образцов в 3 состояниях:

- увлажненное – образцы выдерживаются в воздухе при температуре 60°C с относительной влажностью  $98 \pm 2\%$  до стабилизации массы;
- сухое – образцы высушены при 60°C до стабилизации массы;
- мгновенное – образцы без контроля содержания влаги.

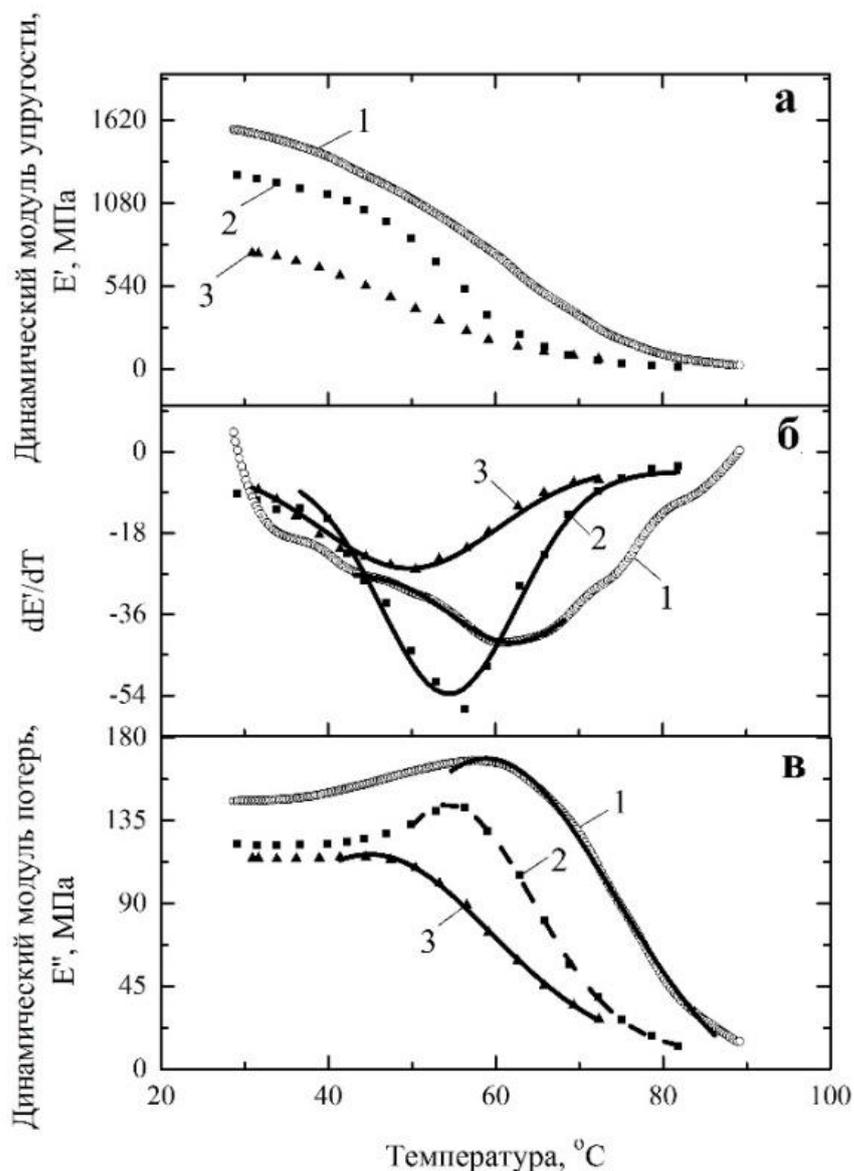


Рис. 1 – Температурные зависимости динамического модуля упругости (а), температурной производной динамического модуля упругости (б), модуля потерь (в) образцов эпоксидов в 3 состояниях: 1 – образец без контроля содержания влаги, 2 – увлажненный образец при температуре 60°C до стабилизации массы, 3 – высушенный образец при 60°C до стабилизации массы

Для образцов эпоксидов, находящихся в 3 состояниях – увлажненном, мгновенном и сухом, определены температуры стеклования по минимуму

производной динамического модуля упругости  $dE'/dT$  и максимуму динамического модуля потерь  $E''$  (рисунок 1).

В табл. 1 в качестве примера приведены полученные значения температуры для образцов, состоящих на 75% из эпоксидной смолы ЭД-20 и 25% разбавителя Этал-1. Изменение температуры стеклования в образцах обусловлено пластифицирующим действием влаги.

Таблица 1

Температура стеклования образцов эпоксидов в 3 состояниях.

Материал	Состояние	$T_g(dE'/dT), ^\circ\text{C}$	$T_g(E''), ^\circ\text{C}$
ЭД-20+Этал-1 25%	сухое	61	58,8
	мгновенное	54,4	54,3
	увлажненное	49,7	44,9

В таблице 2 приведены показатели, полученные методом динамического механического анализа при исследовании образцов эпоксидных полимеров после 12 месяцев натурной экспозиции в условиях умеренно теплого климата. Для каждого состава приведены значения температуры стеклования  $T_g$ , полученные из минимума температурной производной динамического модуля упругости  $E'$  и максимума динамического модуля потерь  $E''$ .

Таблица 2

Значения температуры стеклования для образцов 4 составов после натурной экспозиции, где состояние I – мгновенное [образцы без контроля содержания влаги], II – увлажненное [образцы выдерживаются в воздухе при температуре 60 °С с относительной влажностью 98±2% до стабилизации массы], III – сухое [образцы высушены при 60 °С до стабилизации массы]

Этал-1 25%	Tg (dE/dT), °С			Tg (E''), °С		
	Состояние			Состояние		
	I	II	III	I	II	III
исходный	54,4	49,7	61	54,3	44,9	58,8
3 месяца	57,8	51,9	68,8	57,6	50,2	67
6 месяцев	52,7	53,5	58,6	54,2	56,8	68,2
9 месяцев	57,9	51,3	70,6	59	53,4	68,4
12 месяцев	56,2	52,5	59	56	53,6	63,2
Этал-1 10%	Tg(dG'/dT), °С			Tg(G''), °С		
	Состояние			Состояние		
	I	II	III	I	II	III
исходный	57,8	63,9	68,7	58,9	61,5	63,8
3 месяца	65,5	61,5	80,6	66,7	59,5	78,2
6 месяцев	68,2	58,9	85,3	67,2	61,2	81,5
9 месяцев	67,8	56,3	83,2	68,5	60,2	76,8
12 месяцев	64,5	58,9	81,5	65	61,5	80,6
ЭД-20	Tg(dG'/dT), °С			Tg(G''), °С		
	Состояние			Состояние		
	I	II	III	I	II	III
исходный	73,1	73	89,9	73,2	71	89,2
3 месяца	69,3	69,3	91	70,3	68	90,8
6 месяцев	65	64,6	91,6	66,1	67,8	90,5
9 месяцев	76,7	57,7	80,3	76,2	65,7	77,5
12 месяцев	71,5	70,7	86,8	70,8	70,3	88,1
Этал-247	Tg(dG'/dT), °С			Tg(G''), °С		
	Состояние			Состояние		
	I	II	III	I	II	III
исходный	55	58,1	64,2	53,1	64,5	65,8
3 месяца	57,3	61,9	67,8	57,7	63,2	66,7
6 месяцев	51,3	54,2	55,3	53	58	64,8
9 месяцев	54,3	51,2	58,6	55,3	54,3	59
12 месяцев	53,2	52,2	57,3	51,7	54,8	58,7

Для проведения измерений полимерных композиционных материалов методами динамического механического анализа использован обратный крутильный маятник и многофункциональная установка Netzsch DMA 242D.

- Методы ДМА чувствительны к изменению свойств полимеров при климатическом старении, при введении наполнителей, при температурной обработке и термовлажностном воздействии.

- Температурные зависимости  $dE'/dT$  и  $E''$  аппроксимируются гауссовой функцией распределения и позволяют определять температуру стеклования с высокой точностью.

- Метод позволяет получить информацию об изменении механических характеристик (модуля упругости, модуля потерь) для исследования вязкоупругих свойств материалов в зависимости от времени, температуры и частоты при различных осциллирующих нагрузках.

## **РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО АППАРАТА ДЛЯ ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ДЕФОРМИРОВАНИЮ ОБРАЗЦОВ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКОВ**

Голушко С.К. <sup>1,2</sup>, д. ф.-м. н.; Идимешев С.В. <sup>2</sup>, к. ф.-м. н.;

Семисалов Б.В. <sup>1,2</sup>, к. ф.-м. н.

Golushko Sergey Kuzmich, Idimeshev Semyon Vasilevich,

Semisalov Boris Vladimirovich

s.k.golushko@gmail.com; idimeshev@gmail.com; vibis@ngs.ru

<sup>1</sup> *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск, Россия*

### ***Аннотация:***

Предложен математический аппарат для обработки и анализа больших массивов данных измерений и устранения наиболее значимых артефактов испытаний. С помощью трёх различных подходов получены аналитические выражения для аппроксимации кривых деформирования образцов из углепластика ВКУ-28 и из его полимерного связующего ВСЭ-1212.

### ***Ключевые слова:***

углепластик, механические испытания, артефакты измерений, аппроксимация кривых деформирования.

### ***Abstract:***

The initial data of this work is the results obtained under tension, compression and bend of samples of CFRP VKU-28 and of its polymeric matrix. In this data we have detected and eliminated several artifacts distorting

significantly the stress-strain curves. Further these curves were approximated analytically using least square methods, methods without saturation and methods of non-linear optimization. The analysis of approximation errors was made and the conclusion on suitability of the obtained formulas for modeling of deformation of CFRPs beams was done.

***Keywords:***

carbon fiber reinforced plastic, mechanical tests, artifacts of measures, approximation of stress-strain curves.

**Введение**

Углепластики являются наиболее перспективными современными композиционными материалами. В авиационной и ракетно-космической отраслях промышленности их применение сопряжено с постоянным поиском возможностей по улучшению их характеристик [1]. Использование методов математического и компьютерного моделирования позволяет существенно сократить время и стоимость исследований по поиску наилучших параметров конструкций из углепластиков [2].

Исходными данными для построения математических моделей композиционных материалов являются результаты измерений, полученные в ходе механических испытаний. Прогресс и широкое применение цифровых испытательных машин перевели процессы подготовки и проведения экспериментов по определению характеристик материалов на качественно новый уровень. Фиксируя с высокой частотой дискретизации большое количество параметров, современные испытательные машины позволяют в ходе одного эксперимента получить обширную информацию о характере деформирования и разрушения материала. Адекватная обработка и аппроксимация таких экспериментальных данных является одним из важнейших этапов построения математических моделей деформирования композиционных материалов и конструкций ответственного назначения из них.

Для изучения особенностей деформирования разработанных в ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ эпоксидной матрицы ВСЭ-1212 и углепластика ВКУ-28 (углеродный жгут Т-800, матрица ВСЭ-1212) создана программа испытаний их образцов, реализованная в Испытательном центре ФГУП "ВИАМ". Ниже рассмотрим поведение указанных материалов в нормальных условиях, но отметим, что предложенные методы обработки и анализа данных работают для испытаний при разных температурах, при влагонасыщении образцов и при наличии других климатических факторов.

### **1. Проведение испытаний и получение экспериментальных данных.**

Программа испытаний включает эксперименты по сжатию, растяжению и изгибу образцов углепластика ВКУ-28 для продольного и поперечного направления выреза по ГОСТ 25.601, ASTM D 3039/D 3039M, ГОСТ 25.602, ГОСТ 25.604 и образцов полимерной матрицы ВСЭ-1212 по ГОСТ 4651, ГОСТ 11262, ГОСТ 9550, ГОСТ 4648. Записывается массив данных: время испытания (сек), деформация (%) или перемещение по траверсе и/или датчику деформации (мм), нагрузка (Н).

Частота опроса датчиков в испытаниях составляет не менее 10 Гц так, что в результате каждого испытания получается массив, содержащий до 10 000 строк, соответствующих различным моментам времени. Также в каждом испытании фиксируются основные параметры образца (рис. 1).

На основе записанных данных могут быть построены различные диаграммы, связывающие полученные в испытаниях характеристики. Типичной является диаграмма деформирования, в которой фиксируется связь между прикладываемой нагрузкой и кинематической характеристикой (перемещением по траверсе, деформацией, локальным прогибом). Примеры таких диаграмм представлены на рис. 2.

ширина $b_0$	20	mm		
Толщина $a_0$	2.05	mm		
Время испытания	Стандартный датчик силы	Стандартный ДД	Датчик перемещения траверсы	
$c$	H	%	мм	
0.00996094	149.491	-1.42E-06	0.065813	
0.0299609	149.475	-1.42E-06	0.00206823	
0.259961	149.151	0.00144088	0.00233695	
..	..	..	..	

Рис. 1 – Вид пакета экспериментальных данных

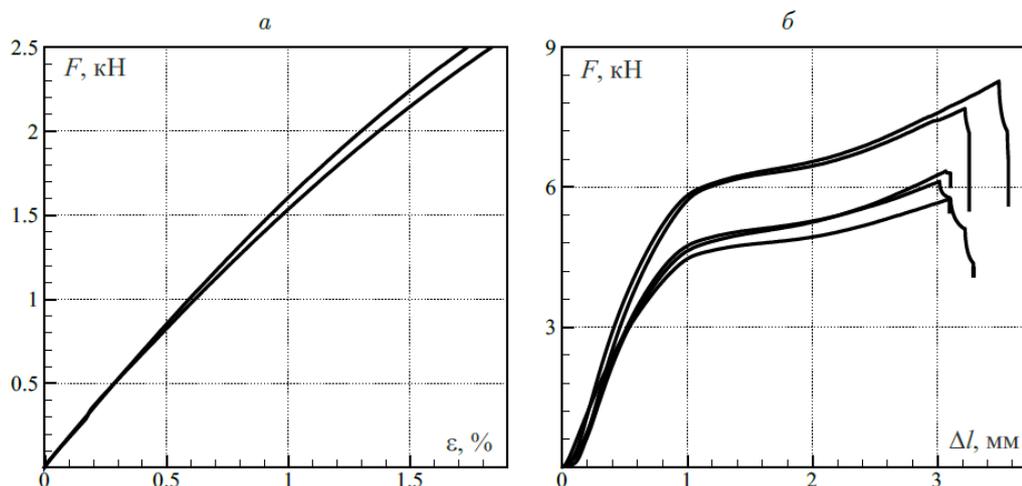


Рис. 2 – Диаграммы растяжения (а) и сжатия (б) образцов ВСЭ-1212 до обработки: нагрузка — деформация (а) и нагрузка — перемещение по траверсе испытательной машины (б)

## 2. Предварительная обработка экспериментальных данных.

Полученные результаты испытаний материалов требуют применения специальных подходов к их обработке и преобразованию для последующего использования в математических моделях. Во-первых, получаемые на испытательных машинах данные содержат артефакты, возникающие из-за особенностей проведения испытаний или сбоях во время отдельных экспериментов. Во-вторых, эти данные часто являются косвенными по отношению к теоретическим величинам, которые необходимо определить. Это касается, например, восстановления деформаций по значениям перемещений по траверсе при испытаниях на сжатие. В-третьих, экспериментальные данные содержат неизбежные ошибки измерений, которые необходимо оценить и минимизировать.

Таким образом, для корректного описания закономерностей

деформирования материала необходимо выполнить несколько этапов предобработки экспериментальных данных. На основе анализа полученных диаграмм деформирования, стандартов испытаний, особенностей их проведения и способов измерений был выдвинут ряд гипотез, позволяющих устранить артефакты в данных.

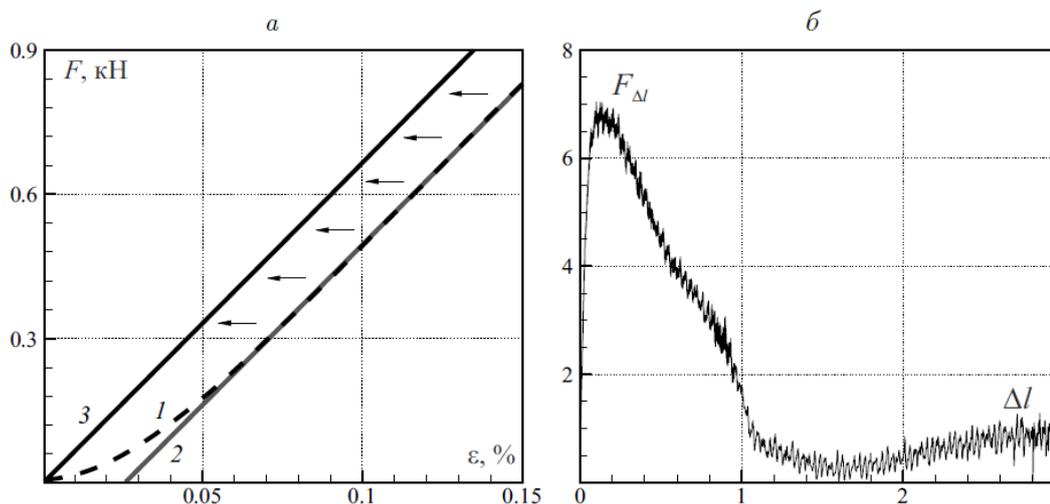


Рис. 3 – Артефакты испытаний: *a* — устранение эффекта поджатия силовой цепочки испытательной машины; *б* — разностная производная напряжений в испытаниях на сжатие образца ВСЭ-1212

При испытаниях на сжатие образцов полимерной матрицы на начальном участке диаграммы наблюдается нетипично быстрый рост деформаций, замедляющийся впоследствии, что более характерно для пористых или сотовых материалов (рис. 3, *a*) [3]. Наиболее вероятной причиной возникновения этого эффекта является поджатие силовой цепочки испытательной машины, которое отражается в диаграмме при измерении перемещений по траверсе испытательной машины.

Поджатие силовой цепочки может быть проверено экспериментально с помощью датчика деформаций (экстензометра, тензорезисторного датчика, лазерного датчика и др.), установленного на рабочей базе образца. При испытании на сжатие с использованием таких датчиков начальная нелинейность диаграммы отсутствует.

Для устранения влияния этого эффекта использовались следующие

гипотезы: (а) в начальный момент деформирования жесткость материала максимальна, таким образом, диаграмма должна иметь наибольший угол наклона; (б) на начальной стадии деформирования происходит практически линейно по тому же закону, что и на основном участке диаграммы до начала интенсивного разупрочнения материала.

Определяя точку максимума разностной производной от сжимающей нагрузки, фиксируемой в эксперименте, и восстанавливая параболу от этой точки к диаграмме, был получен начальный участок параболической формы, гладко сопряженный с диаграммой. Осуществив перенос диаграммы вдоль оси деформаций так, чтобы точка  $(0, 0)$  стала ее частью, получена диаграмма деформирования без артефакта, связанного с поджатием силовой цепочки. Пример реализации этого процесса представлен на рис. 3, а, где пунктирной кривой 1 соответствуют исходные данные, кривой 2 отвечает результат восстановления закона деформирования для начального участка диаграммы, кривой 3 — преобразование по переносу в начало координат.

Другой артефакт измерения в испытаниях проявляется в виде пилообразных скачков: резких изменений измеряемых значений силы и деформаций. Важно отметить, что такие скачки являются артефактами только в том случае, если они не соответствуют началу разрушения, например микрорастрескиванию углепластика. Для восстановления диаграммы деформирования в таких случаях будем исходить из предположения о ее непрерывности и гладкости вплоть до момента возникновения в образце очагов начального разрушения.

Еще одной особенностью испытаний является наличие "шума в данных", связанное с погрешностями измерений, вибрациями испытательных систем. Лучше всего это видно, если построить разностные производные от наблюдаемых величин, дисперсия которых становится сопоставимой с их значениями (рис. 3, б). Данный артефакт устранён в разделе 3 с помощью построения аналитических аппроксимаций.

Базой для определения напряжений является значение приложенной к

образцу нагрузки. Считая напряжения равномерно распределенными в сечении и вдоль образца, для их вычисления применяем формулу  $\sigma = F/S$ , где  $F$  — сила,  $S$  — площадь образца в поперечном сечении. В случае испытаний на растяжение, где величина деформаций не превышает 2 %, допустимо применение этой формулы с пренебрежением изменения площади поперечного сечения образца. В случае сжатия образцов полимерной матрицы деформации достаточно велики (10 % и более) и изменение площади сечения уже существенно.

Рассмотрим два варианта вычисления напряжений, когда считается что  $S = \text{const}$  и  $S = S(\varepsilon) = V_0 / h(\varepsilon)$ , где  $V_0$  — начальный объем,  $h(\varepsilon)$  — высота образца в зависимости от величины деформаций. Первый вариант соответствует гипотезе о сохранении площади сечения (принятой в большинстве стандартов), второй — гипотезе о сохранении объема образца.

Полученные с использованием указанных формул  $\sigma - \varepsilon$ -диаграммы деформирования ВСЭ-1212 приведены на рис. 4. Во всех построенных диаграммах, учитывающих изменение площади сечения, выделяется характерный максимум напряжений и не наблюдается упрочнение материала, что соответствует эмпирическим наблюдениям и теоретическим представлениям о характере деформирования таких материалов. При этом разницу в значениях напряжений между результатами применения формул с постоянной и переменной площадью сечений можно заметить уже при деформациях порядка 5%, что может повлиять на результаты расчетов, и пренебрегать этим не корректно.

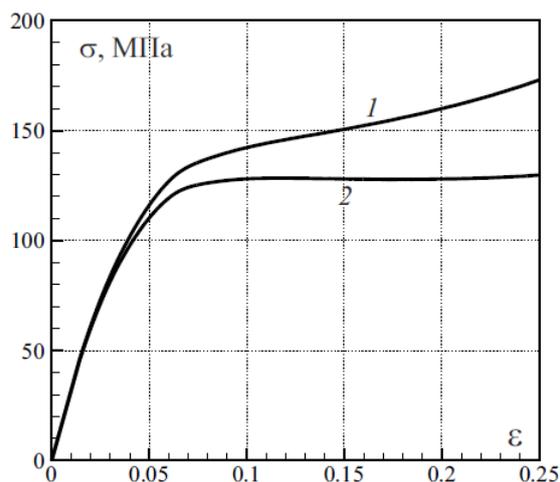


Рис. 4 – Диаграммы сжатия образца полимерной матрицы ВСЭ-1212 с учетом изменения площади сечения (кривая 2) и без него (кривая 1)

### 3. Аппроксимация диаграмм деформирования.

В настоящей работе используются три подхода к приближению экспериментальных данных аналитическими зависимостями. Первый подход заключается в поиске функции заданного вида, наименее отклоняющейся от экспериментальных данных в смысле наименьших квадратов [4]. Второй подход основан на применении математического аппарата методов без насыщения [5,6]. Третий основан на методах нелинейной оптимизации с применением пакета программ OPTCON-A [7]. Проиллюстрируем применение этих подходов на примере диаграмм, полученных при сжатии полимерных матриц.

#### 3.1 Приближения с помощью метода наименьших квадратов

В рамках первого подхода минимизируется функционал среднеквадратичного отклонения искомой функции от имеющегося набора данных испытаний:

$$\sum_{i=1}^N (f(x_i) - \phi(x_i))^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где  $f(x)$  – аппроксимирующая функция;  $x_i$  – значения деформации при  $i$ -

том измерении;  $\{x_i, \phi(x_i)\}$  – результаты испытаний,  $N$  – число измерений.

Метод поиска минимума указанного функционала зависит от представления  $f(x)$ . В случае, когда  $f(x)$  – полиномиальная или кусочно-полиномиальная функция, задача минимизации функционала сводится к решению переопределенной системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Поскольку при проведении испытаний на деформирование твердых тел для одного эксперимента может быть получено более 5000 измерений, соответствующая система становится плохо обусловленной. Для решения такой сильно переопределенной и плохо обусловленной СЛАУ применяется ортогональный метод  $QR$ -разложения ее матрицы — метод отражений Хаусхолдера.

В дополнение к качественному анализу результатов аппроксимации используем числовую характеристику ее точности — величину относительного среднеквадратичного отклонения функции  $f(x)$  от исходных данных  $\phi(x_i)$ :

$$SME = \|f - \phi\|_2 = \frac{1}{\max_{i=1, \dots, N} \phi(x_i)} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |f(x_i) - \phi(x_i)|^2}.$$

При полиномиальной аппроксимации приближающая функция имеет вид

$$f_K^*(x) = \sum_{k=1}^K b_k x^k, \quad K = 1, \dots, 5,$$

где  $b_k$  — искомые параметры. Такое представление позволяет строить аппроксимации высокой точности, с которыми удобно работать в аналитическом виде. Так как диаграмма деформирования проходит через начало координат, в полиномиальном представлении отсутствует свободный член. Здесь для сравнения рассмотрим и полиномиальные аппроксимации со свободным членом.

На рис. 5 представлены результаты аппроксимации экспериментальных диаграмм деформирования полимерной матрицы (штриховая кривая) с помощью полиномов до пятой степени включительно со свободными

членами  $f_K(x)$  (а) и без них  $f_K^*(x)$  (б). В табл. 1 приведены значения коэффициентов аппроксимаций полиномами без свободного члена и величина их относительного среднеквадратичного отклонения от набора экспериментальных данных. Также в работе рассмотрены приближения диаграмм кусочно-полиномиальными функциями  $F_i(x)$ , состоящими из двух полиномиальных частей степеней  $i=1,2,3$  (в). Их степень и положение точки склейки выбирались из условия максимальной точности приближения.

Таблица 1

Коэффициенты полиномиальной аппроксимации, полученные методом наименьших квадратов и среднеквадратичное отклонение функции  $f_K^*(x)$  от исходных данных

$f(x)$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$SME$
$f_1^*$	8.62e+2	—	—	—	—	2.35e-1
$f_2^*$	1.82e+3	-0.59e+4	—	—	—	6.6e-2
$f_3^*$	2.48e+3	-1.6e+4	3.5e+4	—	—	1.15e-2
$f_4^*$	2.51e+3	-1.7e+4	4.3e+4	-1.99e+4	—	1.14e-2
$f_5^*$	2.2e+3	-3.52e+4	-1.44e+5	1.02e+6	-2e+6	5.5e-3

### 3.2 Приближения с помощью методов без насыщения.

Если предположить, что механические свойства рассматриваемого материала таковы, что диаграммы деформирования обладают высокой степенью гладкости, можно минимизировать объем экспериментальных данных, необходимых для построения достаточно точных аппроксимаций. Воспользуемся для этого приближениями без насыщения интерполяционными полиномами с узлами Чебышева [5, 6]

$$p_M(t) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (-1)^{m-1} \frac{\phi(t_m) \sqrt{1-t_m^2}}{t-t_m} \cos(M \arccost), \quad M = 1, \dots, 5. \quad (2)$$

Здесь  $t_m = \cos((2m-1)\pi / 2M)$  — узлы интерполяции, которые являются корнями полинома Чебышева степени  $M$ ;  $\phi(t)$  —

аппроксимируемая функция, отображенная с отрезка  $[x_0, x_N]$  на отрезок  $[-1, 1]$  линейным преобразованием

$$t = \frac{2}{x_N - x_0} \left( x - \frac{x_0 + x_N}{2} \right), \quad t \in [-1, 1], \quad x \in [x_0, x_N].$$

Полиномы (2) позволяют на гладких функциях достичь оценки точности с асимптотикой наилучших приближений, т. е. минимизировать число узлов интерполяции для достижения необходимой точности. Полученные приближения представлены на рис. 5, з.

### 3.3 Приближения с помощью методов оптимизации.

На практике конкретный вид аппроксимации выбирается исходя из ряда физических соображений и неизвестные параметры могут входить в это представление нелинейно. Актуальной для приложений например является линейно-степенная зависимость  $f(x) = a_1x + a_2x^{a_3}$ ,  $a_{1,2,3}$  — искомые постоянные. Тогда задача **Ошибка! Источник ссылки не найден.** может быть решена с применением численных методов глобальной нелинейной оптимизации (curve fitting). В настоящей работе для этого использованы возможности пакета прикладных программ OPTCON-A [7].

## 4. Итоги аппроксимации экспериментальных данных

### 4.1 Аппроксимация наборов данных

Рассмотрим вопрос о построении осредненной диаграммы деформирования на основе нескольких наборов экспериментальных данных. Можно выделить несколько подходов к получению таких диаграмм.

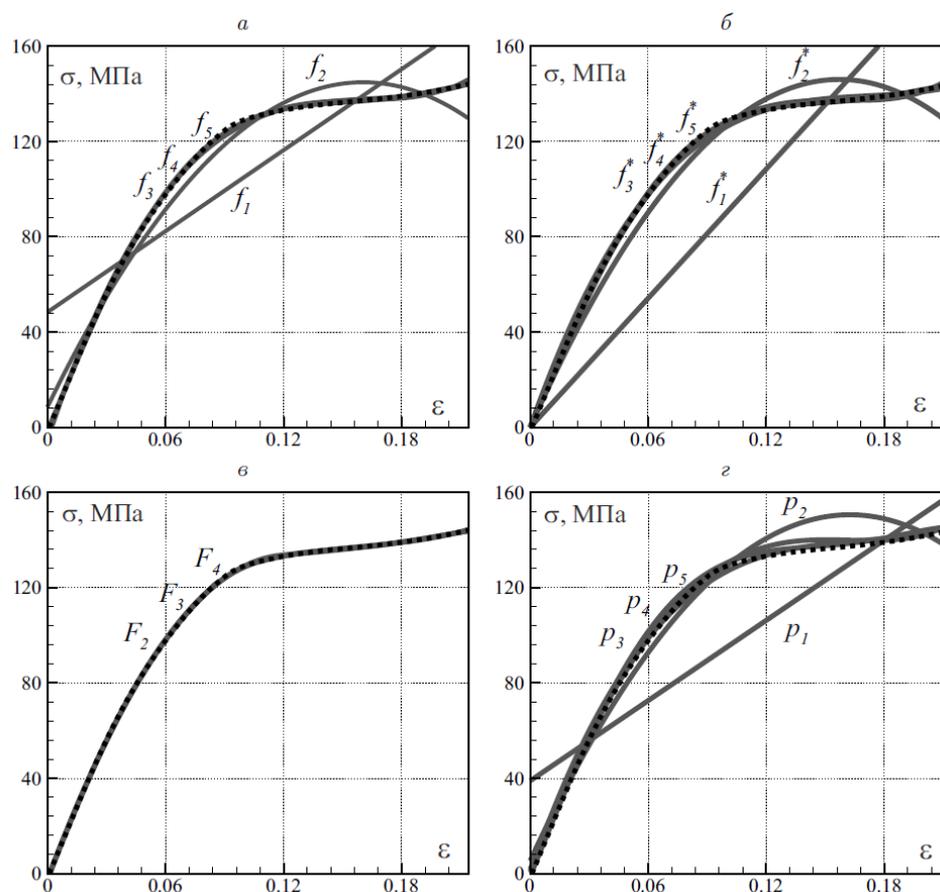


Рис. 5 – Аппроксимация диаграмм деформирования: *а* — полиномами  $f_i(x)$ , *б* — полиномами  $f_i^*(x)$ , *в* — кусочными функциями  $F_i(x)$ , *г* — полиномами  $p_i(x)$  на основе метода без насыщения

Первый подход заключается в аппроксимации каждой кривой и усреднении полученных характеристик. Такой подход регламентируется, в частности, ГОСТ 4651 и ГОСТ 9550 для определения модуля упругости и других традиционных механических характеристик пластмасс. В нашем случае этот подход может быть эффективен, когда коэффициенты в представлении аппроксимирующей функции входят линейно.

Второй подход заключается в поиске такой функции, чтобы погрешность аппроксимации для всего набора экспериментальных данных в целом была минимальной. Это достаточно трудоемкая процедура, поскольку приходится обрабатывать весь набор экспериментальных данных одновременно.

В рамках третьего подхода предлагается получить осредненную

кривую деформирования, построенную на основании данных всего пучка кривых, и использовать описанные выше подходы для аппроксимации этой осредненной кривой.

В последнем случае целесообразно предварительно привести данные к единому набору узлов интервала деформаций, распределенному по этому интервалу равномерно или неравномерно по заданному закону. Каждый график перестраивается на общей сетке, шаг которой выбирается исходя из характерных значений приращения деформаций. Значение напряжений рассчитывается как линейное приближение, построенное в окрестности каждой точки общей сетки. На следующем шаге строится новый набор данных — в каждой точке сетки ищется среднее значение от всех напряжений, полученных на предыдущем шаге. Построенный набор данных затем используется для аппроксимации.

## 4.2. Результаты

На рис. 6 приведены диаграммы деформирования матрицы ВСЭ-1212 и углепластика ВКУ-28, армированного в продольном направлении, построенные на основе предварительной обработки. Пунктирные кривые соответствуют экспериментальным данным, сплошные — осреднению пучка.

В табл. 2 приведены результаты аппроксимации представленных кривых деформирования полимерных материалов различными функциями на различных интервалах диаграмм ( $a_{1,2,3}$  — постоянные):

1. линейная аппроксимация  $\sigma = a_1 \varepsilon$  (A1);
2. аппроксимация полиномом 2-ой степени  $\sigma = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2$  (A2);
3. аппроксимация полиномом 3-ей степени  $\sigma = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + a_3 \varepsilon^3$  (A3);
4. комбинация линейной и степенной функций  $\sigma = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^{a_3}$  (A4).

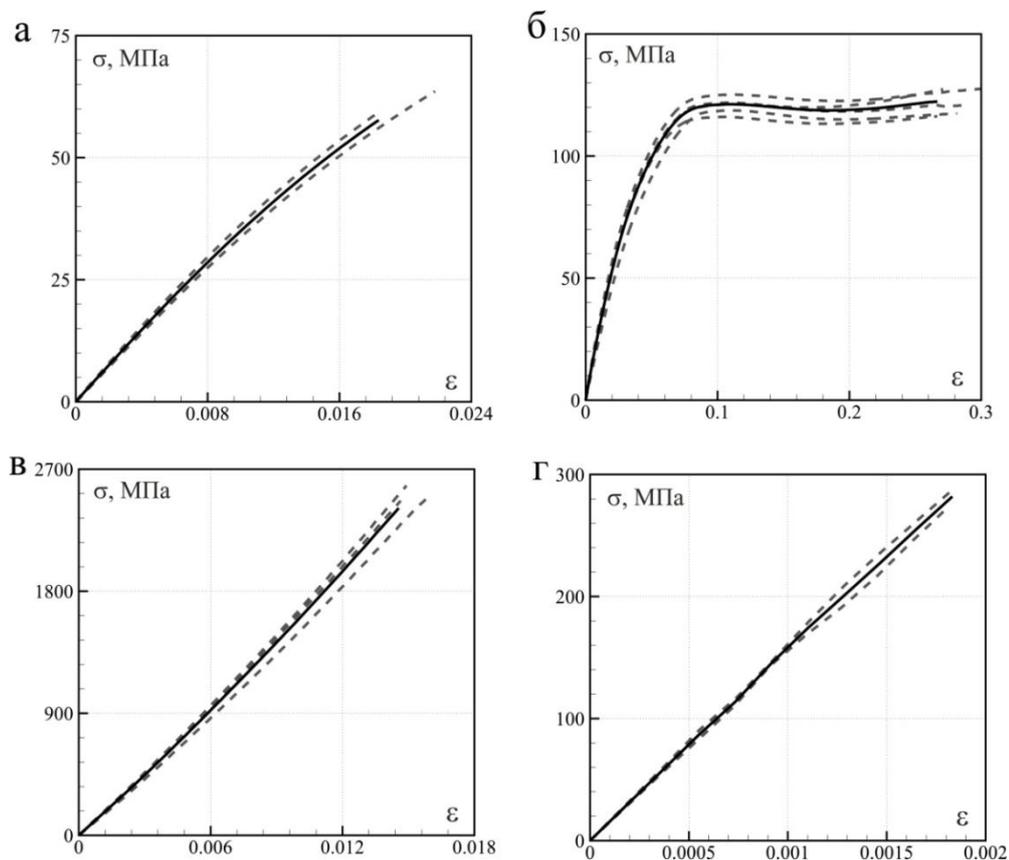


Рис. 6 – Диаграммы растяжения (слева), сжатия (справа) полимерной матрицы ВСЭ-1212 (а, б) и углеродистика ВКУ-28 (в, г)

Таблица 2

Коэффициенты аппроксимации диаграмм деформирования ВСЭ-1212 и ВКУ-28 с продольным армированием и отклонение  $SME$

Вид аппроксимации	$a_1 \cdot 10^{-9}$	$a_2 \cdot 10^{-9}$	$a_3$	$SME$
Сжатие ВСЭ-1212 на отрезке $\epsilon \in [0, 0.28]$				
A1	3.33	—	—	2.7e-2
A2	3.89	-4.02e+1	—	1.8e-3
A3	3.8	-2.48e+1	-6.3e+2	4e-4
A4	3.77	-1.4e+2	2.35	2.7e-4
Растяжение ВКУ-28 на отрезке $\epsilon \in [0, 0.015]$				
A1	160.8	—	—	1.4e-2
A2	144.9	1.44e+3	—	5.7e-4
A3	144	1.66e+3	-1.44e+13	4.3e-4
A4	143	8.87e+2	1.87	4.1e-4
Сжатие ВКУ-28 на отрезке $\epsilon \in [0, 0.0018]$				
A1	155.4	—	—	5.8e-3
A2	160.2	-1.33e+3	—	3.4e-3
A3	155.9	4.31e+3	-3e+15	2.9e-3
A4	157.7	-5.81e+8	3.98	3e-3

В заключении отметим, что при построении на основе полученных аппроксимаций моделей деформирования конструкций из углепластиков необходимо учитывать совокупность факторов: приближение должно быть достаточно точным, но при этом иметь простой вид, иначе уравнения модели будут слишком громоздкими и неразрешимыми аналитически.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка вычислительных технологий расчёта и оптимального проектирования гибридных композитных тонкостенных конструкций» (0316-2015-0201) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ № НШ-7214.2016.9.*

#### Литература

- [1] Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 440–448.
- [2] Голушко С.К., Идимешев С.В., Семисалов Б.В. Методы решения краевых задач механики композитных пластин и оболочек: Учеб. пособие. Новосибирск: КТИ ВТ СО РАН, 2014. 131 с.
- [3] Абрамов А.В., Березовская М.Е., Войкина О.В., Черенева А.С. Обработка экспериментальных данных по определению механических свойств конструкционных материалов // Научный электронный журнал "Новости материаловедения. Наука и техника". 2014. № 1. Адрес доступа: <http://www.materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/62.pdf>
- [4] Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука, 1986. 232 с.
- [5] Бабенко К.И. Основы численного анализа. М.; Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002. 847 с.
- [6] Голушко С.К., Семисалов Б.В. Численное моделирование

деформирования анизогридных конструкций с применением высокоточных схем без насыщения // Мат. моделир. и числ. Методы. 2015. № 6. С. 23–45

[7] Горнов А.Ю. Вычислительные технологии решения задач оптимального управления. Новосибирск: Наука, 2009. 279 с.

**АНАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МЕТОДА КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
ГАЗОВЫХ СРЕД**

Тихомиров А.А.<sup>1</sup>, д.т.н.; Петров Д.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Матросов И.И.<sup>1</sup>, к.т.н.

Tikhomirov Alexander Alexeevich; Petrov Dmitry Vitalievich;

Matrosov Ivan Ivanovich

tikhomirov@imces.ru, dpetrov@imces.ru, mii@imces.ru,

<sup>1</sup>ИМКЭС СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический 10/3

***Аннотация:***

Описаны возможности созданного экспериментального образца газоанализатора на основе метода комбинационного рассеяния лазерного излучения для оперативного определения концентрационного состава многокомпонентных молекулярных газовых смесей. Представлены примеры измерения состава природного газа и других сложных газовых сред.

***Ключевые слова:***

газоанализатор, комбинационное рассеяние, молекулярный состав

***Abstract:***

Capabilities are described of the developed prototype of a gas analyzer based on Raman scattering of laser radiation which is intended for on-line composition analysis of multicomponent molecular gas mixtures. Examples of analysis of natural gas and other composite gaseous media are presented.

***Keywords:***

gas analyzer, Raman scattering, molecular composition

В настоящее время для определения состава сложных газовых смесей в большинстве случаев применяются газовые хроматографы [1]. Однако данный подход является недостаточно оперативным, кроме того, его применение требует использования расходных материалов. В последнее время активно развиваются газоанализаторы, основанные на использовании комбинационного рассеяния (КР) лазерного излучения [2-5]. Это направление связано с появлением мощных малогабаритных непрерывных DPSS лазеров, высокочувствительных многоканальных фотоприемников на основе ПЗС-матриц и голографической оптики.

Метод КР (рамановского рассеяния) позволяет одновременно регистрировать все молекулярные компоненты газовой среды с помощью одного лазера с фиксированной длиной волны, при этом сигнал КР любого молекулярного компонента газовой среды строго индивидуален (определяется колебательными движениями молекулы газа), пропорционален его концентрации и практически не зависит от состава газовой среды. В связи с этим метод является перспективным для создания на его основе КР-газоанализатора, предназначенного для оперативного мониторинга многокомпонентных молекулярных газовых сред природного и техногенного происхождения. КР-газоанализаторы, работающие в мониторинговом режиме, в настоящее время в России и за рубежом серийно не выпускаются.

Основной сложностью при создании такого газоанализатора является крайне малая интенсивность сигнала КР. Ее увеличение достигается путем применения различных оптических систем с многократным прохождением лазерного луча через исследуемую газовую среду [6], а также с помощью увеличения давления исследуемой газовой среды [7].

В ИМКЭС СО РАН создан экспериментальный образец КР-газоанализатора, в котором удалось совместить оба способа повышения чувствительности прибора. На рис. 1 приведена его функциональная схема. Анализируемый воздух с помощью устройства для пробоподготовки (1), поступает в газовую кювету (2), где сжимается до давления  $\leq 100$  атм.

Возбуждение спектра КР, поступившего в кювету газа, осуществляется малогабаритным твердотельным лазером с диодной накачкой (3), генерирующим непрерывное линейно поляризованное излучение с мощностью до 10 Вт на длине волны  $\lambda = 532$  нм. Лазерное излучение с помощью поворотной призмы ( $P$ ) и фокусирующей линзы ( $L$ ) направляется внутрь кюветы. Около торцов кюветы, имеющих стеклянные окна для входа и выхода лазерного излучения, установлена оптическая многопроходная система, которая представляет собой два идентичных сферических зеркала (4) и (5), расположенные таким образом, что их центры кривизны совпадают в одной точке.

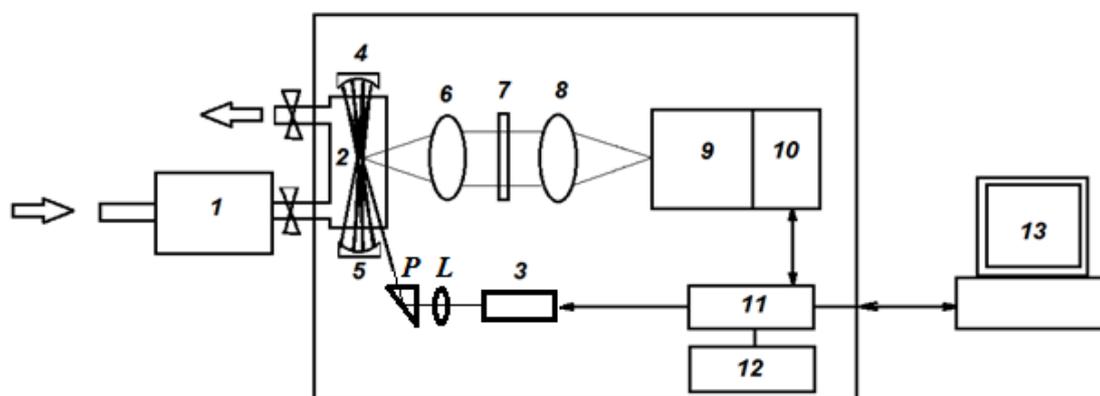


Рис. 1 – Функциональная схема КР-газоанализатора: 1 – устройство пробоподготовки; 2 – газовая кювета; 3 – лазер; 4, 5 – сферические зеркала; 6, 8 – объективы; 7 – notch-фильтр; 9 – монохроматор; 10 – ПЗС-матрица; 11 – блок управления; 12 – блок питания; 13 – компьютер

Конструкция кюветы обеспечивает более 10 проходов лазерного излучения через исследуемую газовую среду, что в значительной степени повышает чувствительность прибора. Рассеянное молекулами газовой смеси излучение (КР, сдвинутое на частоты колебательных движений, и рэлеевское, на частоте лазерного излучения) из центральной части кюветы через ее третье окно собирается светосильным объективом (6), установленным от точки общего центра кривизны зеркал (4) и (5) на расстоянии, равном фокусному. В результате формируется параллельный пучок света, который сначала проходит через голографический notch-фильтр (7), ослабляющий

рэлеевское излучение на 6 порядков, а затем попадает на объектив (8), который фокусирует КР излучение на входную щель монохроматора (9). Используемый монохроматор является специальным спектральным прибором [8, 9] и раскладывает КР излучение в спектр, который регистрируется охлаждаемыми элементами Пельтье до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ПЗС-матрицей (10), которая, в свою очередь, работает, за счет применения вертикального биннинга, в режиме ПЗС-линейки. При этом спектральный прибор обеспечивает согласование вертикального размера своей входной щели с высотой матрицы. Сигналы с ПЗС-матрицы поступают в блок управления (11), который построен на основе микроконтроллера Atmega128. Блок управления также осуществляет генерацию управляющих сигналов для ПЗС-матрицы, проводит включение и выключение лазера, а также обеспечивает связь с внешним компьютером – ноутбуком (13). Питание блока управления осуществляется через блок питания (12). В ноутбук заносятся значения эталонных спектров контролируемых газов, а на его мониторе изображается развертка спектра исследуемой газовой смеси. С учетом времени накопления регистрируемых сигналов КР процесс измерения концентрации всех газовых компонентов занимает около 15 минут.

Газовая кювета выполнена из нержавеющей стали в виде полого металлического цилиндра объемом  $\sim 10\text{ см}^3$  с окнами для проходов лазерного луча, а также окном для вывода рассеянного излучения. Кювета устойчива к агрессивным газам и рассчитана на давление анализируемого газа до 100 атм.

Отличительной особенностью разработанного экспериментального образца газоанализатора от предыдущих макетов [3, 5, 7] является то, что в нем удалось совместить два способа повышения чувствительности КР-газоанализатора – обеспечить в кювете высокого давления многократное прохождение возбуждающего лазерного излучения.

На рис. 2 показан внешний вид прибора.

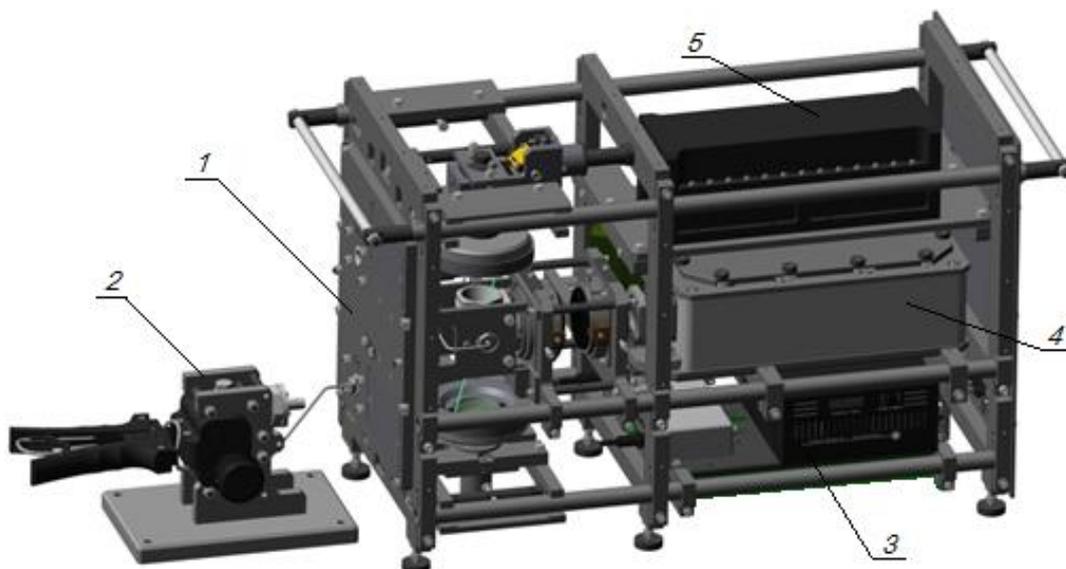


Рис. 2 – Внешний вид прибора (без внешних стенок): 1 – газоанализатор СКР-04; 2 – один из элементов устройства пробоподготовки (помпа высокого давления); 3, 4, 5 – субблоки нижнего, среднего и верхнего уровней (соответственно)

Разработанный экспериментальный образец КР-газоанализатора обеспечивает чувствительность на уровне 1 ПДК по многим загрязняющим газам (на уровне 50 – 100 ppb). Габариты прибора не превышают 1300×500×400 мм, а масса – не более 100 кг. Потребляемая мощность 800 Вт.

Одна из ранних модификаций этого прибора использовалась для определения концентрационного состава природного газа [5]. При этом природный газ поступал по газопроводу под давлением ~30 атм, поэтому не требовалось дополнительно повышать его давление. Результаты анализа состава природного газа представлены на рис. 3. Сравнение результатов измерений концентраций компонентов природного газа КР-газоанализатором с газовым хроматографом Кристалл-2000М показало хорошее совпадение. Дополнительно наш прибор позволил измерить концентрацию паров  $H_2O$  в составе транспортируемого природного газа, что недоступно газовому хроматографу [10]. В целом макет КР-газоанализатора обеспечил измерение концентраций молекулярных составляющих природного газа, содержание которых превышало 0,01 %.

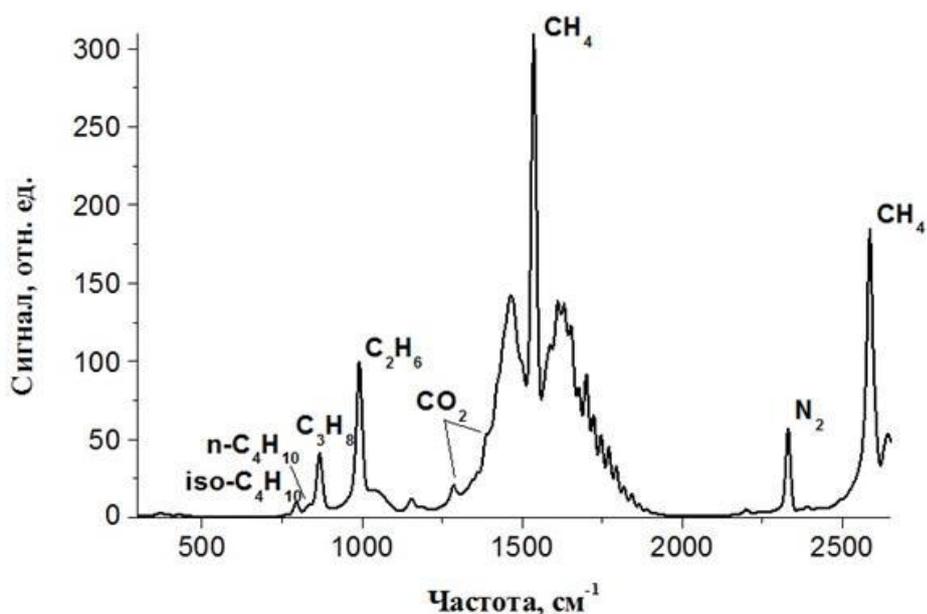


Рис. 3 – Спектр КР природного газа [3]

Достоинства КР-газоанализатора по измерению концентрационного состава атмосферного воздуха и воздуха, выдыхаемого человеком при курении, демонстрирует рис. 4 [7]. На рис. 4,а в трех различных масштабах (1:1, 1:5 и 1:100) приведен зарегистрированный спектр КР атмосферного воздуха. В нем отчетливо видны колебательные полосы основных компонентов атмосферного воздуха: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, и H<sub>2</sub>O с частотными сдвигами, соответственно, 1285 и 1388 см<sup>-1</sup>, 1555, 2331, 3652 см<sup>-1</sup>. Необходимо отметить, что при данной величине экспозиции сигнал КР *Q*-ветви азота немного выходит за пределы динамического диапазона используемого фотоприемника и поэтому его интенсивность "обрезана". Вместе с тем, на *O*-ветви азота наблюдается слабая *Q*-ветвь его изотопной разновидности – молекулы <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N с частотным сдвигом 2291 см<sup>-1</sup>. Помимо этого на увеличенном в 100 раз варианте спектра видны *Q*-ветвь колебательной полосы обертона молекулы кислорода (3080 см<sup>-1</sup>), интенсивность которой в ~3000 раз меньше, чем интенсивность ее *Q*-ветви основной полосы, а также проявляющаяся *Q*-ветвь основной колебательной полосы метана (2917 см<sup>-1</sup>). Поскольку содержание последнего в атмосферном

воздухе  $\sim(1-2)$  ppm, можно сделать вывод, что предельная чувствительность разработанной модификации лабораторного макета составляла менее 1 ppm для метана [7].

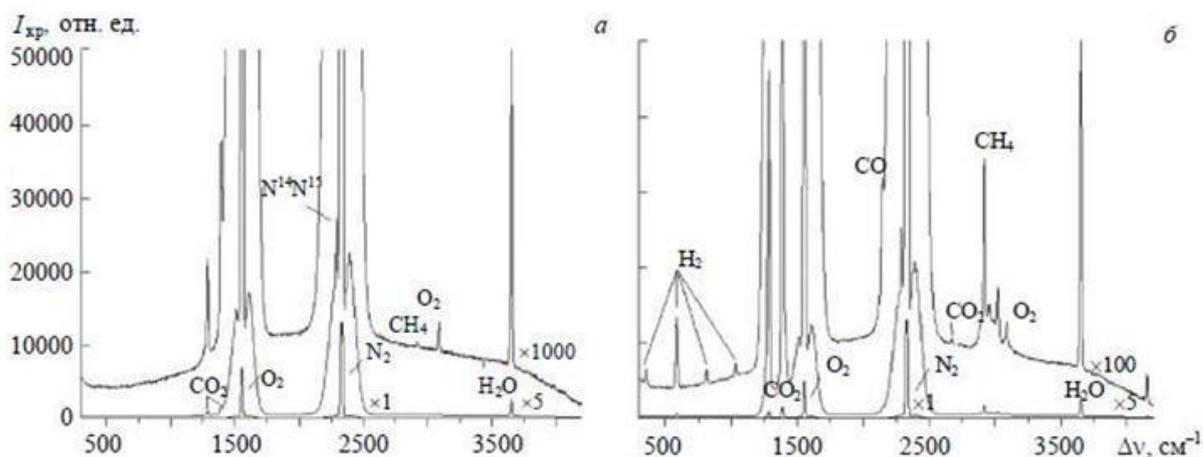


Рис. 4 – Спектр КР атмосферного воздуха (а) и воздуха, выдыхаемого человеком при курении (б), в трех различных масштабах

Спектр воздуха, выдыхаемый человеком при курении (рис. 4, б) является более сложным. Помимо компонентов атмосферного воздуха ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $CH_4$ ) в данном спектре, ввиду процессов горения, наблюдается  $Q$ -ветвь колебательной полосы оксида углерода  $CO$  ( $2143\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы  $H_2$ , состоящие из четырех практически равноотстоящих линий  $S$ -ветви чисто вращательного спектра ( $354, 587, 814, 1033\text{ см}^{-1}$ ) и  $Q$ -ветви его колебательно-вращательного спектра ( $4156\text{ см}^{-1}$ ). Помимо этого, ввиду повышенного содержания в анализируемой смеси  $CO_2$ , на увеличенном изображении спектра наблюдается  $Q$ -ветвь колебательной полосы его обертона ( $2671\text{ см}^{-1}$ ). Вместе с тем, в спектре присутствуют характерные полосы газовых компонентов на частотах  $2740, 2955, 2990, 3020\text{ см}^{-1}$  требующие более детальной идентификации. Если рассматривать количественное соотношение компонентов из интенсивностей зарегистрированных линий двух полученных спектров, то в данной среде можно отметить значительное увеличение содержания молекул углекислого газа, метана и паров воды при

уменьшении кислорода, что легко объясняется процессами газообмена внутри организма человека.

Разработанный экспериментальный образец КР-газоанализатора является новым высокочувствительным прибором, обеспечивающим оперативное измерение состава многокомпонентных молекулярных газовых сред. Достигнутая предельная чувствительность прибора составляет 50 – 100 ppb при времени анализа не более 15 минут всех компонентов газовой смеси, занесенных в банк данных прибора.

Одна из модификаций КР-газоанализатора прошла испытания во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» с целью получения рекомендации на внедрение метода КР на предприятиях ПАО «Газпром» в качестве штатного средства контроля компонентного состава природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам.

Представляет интерес использовать этот прибор для исследования газового состава коррозирующих сред.

#### Литература

1. Высокоэффективная газовая хроматография: Пер. с англ. / под ред. К. Хайвера. - М.: Мир, 1993. - 288 с.
2. Eichmann S.C., Weschta M., Kiefer J., Seeger T., Leipertz A. Characterization of a fast gas analyzer based on Raman scattering for the analysis of synthesis gas // Rev. Sci. Instrum. 2010. V. 81. N. 12. 125104. 7 p.
3. Булдаков М.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А. СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 2. С. 152-157.
4. Булдаков М.А., Матросов И.И., Корольков В.А., Петров Д.В., Тихомиров А.А. Газоанализатор на основе спонтанного комбинационного рассеяния: возможности и перспективы // Датчики и системы. 2012. № 4. С. 10-13.

5. Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А. СКР-газоанализатор состава природного газа // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. № 1. С. 128-132.

6. Петров Д.В., Матросов И.И., Сединкин Д.О. Многопроходная оптическая система для увеличения интенсивности сигналов комбинационного рассеяния света // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 8/3. С. 168-170.

7. Петров Д.В., Матросов И.И., Тихомиров А.А. Высокочувствительный СКР-спектрометр газовых сред // Журнал прикладной спектроскопии. 2015. Т. 82. № 1. С. 124-128.

8. Петров Д.В., Булдаков М.А., Матросов И.И. Малогабаритный спектральный прибор для СКР-газоанализатора // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 58. № 8/3. С. 230-232.

9. Петров Д.В., Матросов И.И., Сединкин Д.О., Тихомиров А.А. Эффективный спектральный прибор для спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 8. С. 756-760.

10. Булдаков М.А., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А. Анализ природного газа методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 7. С. 27-32.

## **АКТУАЛИЗАЦИЯ СВОДА ПРАВИЛ 28.13330.2012 «СНИП 2.03.11-85 ЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ»**

Журавлев А.В. <sup>1</sup>, к.т.н.; Пустовгар А.П. <sup>1</sup>, к.т.н.; Беллендир Л.Э. <sup>2</sup>;  
Дурчева В.Н. <sup>2</sup>, к.т.н.; Майорова М.А. <sup>2</sup>; Царовцева И.М. <sup>2</sup>, к.б.н.;  
Власов Д.Ю. <sup>3</sup>, д.б.н.

<sup>1</sup>*НИИ СМиТ ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет  
Московский государственный строительный университет»*

<sup>2</sup>*АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева»*

<sup>3</sup>*СПбГУ*

### ***Аннотация:***

В статье изложены основные изменения, которые были внесены в Свода Правил 28.13330.2012 «СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии».

### ***Ключевые слова:***

защита строительных конструкций от коррозии

В СП 28.13330.2012 были внесены дополнения в следующие разделы:

- Раздел 2. Нормативные ссылки.
- Раздел 3. Термины и определения.
- Раздел 4. Общие положения.

СП 28.13330.2012 было дополнено новым приложением:

«Приложение Щ (справочное) Особенности защиты гидротехнических сооружений от биологической коррозии».

Вышеперечисленные изменения к СП 28.13330.2012 «СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии» были утверждены приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства РФ 7 ноября 2016 года №778/пр и введены в действие с 8 мая 2017 года.

Настоящий свод правил распространяется на проектирование защиты от коррозии строительных конструкций (бетонных, железобетонных, стальных, алюминиевых, деревянных, каменных и хризотилцементных).

В Раздел 2 «Нормативные ссылки» были добавлены:

- ГОСТ 9.048-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов;
- СП 58.13330.2012 Гидротехнические сооружения. Основные положения.

Раздел 3 «Термины и определения» был дополнен следующими понятиями: биодеструктуры; биоценоз; литотрофные бактерии; микромицеты; органотрофные бактерии; синергизм.

Раздел 4 «Общие положения» был дополнен абзацем:

«4.8. Для гидротехнических сооружений (ГТС) дополнительные требования по первичной и вторичной защите от биокоррозии приведены в приложение Щ.»

Необходимо отметить, что «ключевые слова» были дополнены словами «биологическая коррозия». Данное сочетание впервые применяется в нормативных строительных документах.

Приложение Щ (справочное) «Особенности защиты гидротехнических сооружений от биологической коррозии» охватывает различные аспекты защиты от биологической коррозии.

Так в пункте Щ.2. отмечается, что «для ГТС характерен синергизм биоповреждений, связанный с взаимным стимулированием процессов разрушения (коррозии, старения, биоповреждений), а также развитием биоценоза». Также отмечается, что высокая приспособляемость микроорганизмов к условиям обитания практически не позволяет во вторичной защите получить биостойкие материалы, и использовать унифицированные средства защиты.

В пункте Щ.3 приведены виды биоповреждений строительных материалов (табл.1), а также видовой состав наиболее часто встречающихся на ГТС биодеструкторов (табл. 2)

Таблица 1

Виды биоповреждения строительных материалов микроорганизмами

Виды повреждения строительного материала микроорганизмами	Описание повреждения	Пример
Прямое разрушение	Использование микроорганизмами ингредиентов материала в качестве питательного субстрата	Повреждение древесины, полимерных и органосодержащих материалов
Химическое разрушение	Воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на диэлектрические материалы и металлы в токонепроводящих средах	Повреждение стекла, керамики, цемента.
Электрохимическое разрушение	Воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на металлы в токопроводящих средах	Коррозия арматуры, металлических труб и балок.
Механическое разрушение	Образование биопленок на поверхности материала, проникновение микроорганизмов в трещины и микротрещины, накопление (увеличение) биомассы.	Разрушение кирпичной кладки, бетона, камня, древесины.
Комбинированное разрушение	Комплексное воздействие микроорганизмов, их сообществ и продуктов их жизнедеятельности на строительные материалы	Разрушение натуральных камней, штукатурных и отделочных слоев, железобетона, деревянных конструкций.

Таблица 2

## Видовой состав основных микробиодеструкторов на ГТС

Микробиодеструкторы	Агрессивность	Частота встречаемости
<i>Alternaria alternata</i>	•	++
<i>Aspergillus flavus</i>	•	+
<i>Aspergillus niger</i>	•	+
<i>Aspergillus ochraceus</i>	•	++
<i>Aspergillus ustus</i>	•	++
<i>Aspergillus versicolor</i>	•	+
<i>Aureobasidium pullulans</i>	••	+
<i>Chaetomium globosum</i>	•	+
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	•	++
<i>Cladosporium sphaerospermum</i>	•	++
<i>Epicoccum purpurascens</i>	••	+
<i>Fusarium oxysporum</i>	••	+
<i>Mucor racemosus</i>	••	++
<i>Paecilomyces variotii</i>	••	+
<i>Penicillium chrysogenum</i>	•	+
<i>Penicillium oxalicum</i>	•	+
<i>Penicillium verrucosum var. cyclopium</i>	•	++
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	••	+
<i>Stachybotrys chartarum</i>	•	+
<i>Trichoderma viride</i>	•	++
<i>Ulocladium chartarum</i>	••	+
Тионовые бактерии	•	++
Нитрифицирующие бактерии	•	++
Железобактерии	•	++
Актиномицеты	•	++
Сульфатредуцирующие бактерии	•	++
<i>Примечания:</i> 1•• - агрессивен; 2• - очень агрессивен; 3+ - частая; 4++ - очень частая		

В документе даны рекомендации по выбору методов защиты ГТС (Щ.4), а также биоцидных материалов для защиты конструкций (Щ.6). Для защиты конструкций ГТС предлагается использовать биоцидные лакокрасочные покрытия и пропитки, которые показали свою эффективность в натуральных и лабораторных испытаниях, а также применение биоцидных бетонов с использованием биоцидов типа ластанокса или катионного ПАВ алкилбензилдиметиламмонийхлорид для морских ГТС.

Пункт Щ.9 указывает на необходимость определения биостойкости материалов, которые используются в конструкциях ГТС и для защитных мероприятий, с учетом видового состава биодеструкторов, где будет возводиться сооружение или оно уже эксплуатируется.

Биостойкость материалов к грибам определяется согласно ГОСТ 9.048, а для определения биостойкости материалов к микроорганизмам авторами актуализации СП 28.13330.2012 была предложена методика, которая отражена в пункте Щ.16.

#### «Методика определения биостойкости строительных материалов»

Методика разработана специалистами: АО «ВНИИГ им Б. Е. Веденеева», Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербургского Технологического университета. Методика обеспечивает проверку на стойкость строительных материалов к воздействию микроорганизмов-биодеструкторов.

В основу методики положены: ГОСТ 9.048; результаты исследований вышеперечисленных организаций.

В настоящей методике в перечень биодеструкторов строительных материалов включены грибы, предусмотренные, ГОСТ 9.048 и часто встречаемые агрессивные биодеструкторы, специфичные для ГТС.

Методика включает следующие этапы:

Этап 1. Подготовка образцов: металл; сухие строительные смеси; лакокрасочные материалы; сыпучие материалы.

Этап 2. Проведение испытаний

Испытание на чувствительность проводят к следующим микроорганизмам-биодеструкторам:

**Грибы:**

1. *Aspergillus niger*\*
2. *Aspergillus terreus*\*
3. *Aspergillus versicolor*
4. *Alternaria alternata*
5. *Aurebasidium pullulans*\*
6. *Cladosporium cladosporioides*
7. *Cladosporium sphaerospermum*
8. *Mucor racemosus*
9. *Penicillium ochro-chloron*\*
10. *Penicillium funiculosum* \*
11. *Paecilomyces variotii*\*
12. *Scopulariopsis brevicaulis*\*
13. *Trichoderma viride*\*

**Бактерии:**

14. *Actinomyces sp.*
15. *Nitrosomonas sp.*
16. *Thiobacillus ferrooxidans*
17. *Gallionella ferruginea*
18. *Bacillus subtilis*
19. *Desulfovibrio desulfuricans*
20. *Desulfotomaculum sp.*

Испытания проводят на образцах, не подвергавшихся климатическим испытаниям.

Тестирование проводится путем инокуляции (искусственным заражением) испытуемых образцов микроорганизмом-деструктором (тест-объектом) или инкубацией (выдерживанием) образцов в культуре тест-объекта. Одновременно осуществляется посев тех же видов микроорганизмов

на контрольные питательные среды (тест-контроль). Кроме того, дополнительным (положительным) контролем являются образцы материала, не зараженные микроорганизмами-биодеструкторами, но экспонирующиеся в тех же условиях, что и зараженные образцы.

### Этап 3. Обработка результатов

Результаты испытания заносят в протокол, в котором указывают:

- наименование строительного материала;
- наименование предприятия изготовителя;
- номер технических условий (ТУ) на материал;
- наименование предприятия, проводившего испытания;
- дату начала и окончания испытания;
- перечень тест-объектов, использованных при испытании. При включении в перечень дополнительных тест-объектов необходимо дать обоснование;
- результаты испытания в виде таблицы А.1;
- заключение о биостойкости материала.

В приложение отмечается, что при проектировании защиты конструкций ГТС от биологической коррозии необходимо разрабатывать программу мониторинга конструкций для выявления очагов биологической коррозии (Щ.12), а также предлагаются методы ликвидации последствий биоповреждений конструкций ГТС в зависимости от степени повреждения (Щ.14).

### **Заключение**

Благодаря актуализации свода Правил 28.13330.2012 «СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии» в строительную нормативную документацию впервые введены такие термины как: биодеструктуры; биоценоз; литотрофные бактерии; микромицеты; органотрофные бактерии; синергизм.

Определены виды биоповреждений строительных материалов микроорганизмами.

Определен видовой состав основных биодеструкторов (грибы и бактерии).

Предложена методика определения биостойкости строительных материалов.

Даны рекомендации по защитным мероприятиям от биокоррозии ГТС.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ**

Дегтярь В.Г.<sup>1</sup>; Хлыбов В.И.<sup>1</sup>; Новиков А.И.<sup>1</sup>; Шабанов О.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Акционерное общество «Государственный ракетный центр имени академика В.П. Макеева», г. Миасс*

Изделия из полимерных материалов (ПМ) при хранении и эксплуатации могут находиться под воздействием различных факторов: температуры, влаги, кислорода, озона, света, радиации, агрессивных сред, биологических факторов, силовых нагрузок. Эти факторы в зависимости от времени и интенсивности воздействия приводят к различным обратимым и необратимым физико-химическим процессам, к которым относятся термическое, радиационное и световое старение, а также массоперенос.

Процессы климатического старения являются длительными, и для подтверждения сохранения характеристик материалов и конструкции проводят испытания, как в естественных условиях, так и ускоренные климатические испытания (УКИ).

Для проведения УКИ должны быть назначены согласно нормативным документам соответствующие условиям эксплуатации эквивалентные значения температуры и относительной влажности воздуха.

В ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» приведены выражения для определения значений эквивалентной температуры и относительной влажности:

$$T_3 = \frac{-B}{2,303 \cdot (\lg K_H \exp \frac{-B}{T_H} - \lg K_H)} \quad (1)$$

$$\eta_3 = 10^{\frac{1}{n} \lg K_H \exp \frac{-B}{T_H} \cdot \eta_H^n + \frac{B}{T_3} - \lg K_H} \quad (2)$$

Применение формулы (2) для определения эквивалентной относительной влажности при различных сочетаниях температуры и влажности в том виде, как она записана в ГОСТ, дает результаты, которые не соответствуют физическому смыслу.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим конкретный пример. В таблице 1 приведено распределение температурно-влажностных режимов для изделий, хранящихся в отапливаемых сооружениях.

Таблица 1

Распределение температурно-влажностных режимов

Диапазон температур, °С	5...7	7...9	9...11	11...13	13...15	15...17	17...19	19...21	21...23
Диапазон относительной влажности, %	30...40	70...75	60...63	80...82	30...40	45...50	70...75	60...65	80...82
Количество наблюдений (длительность воздействия) в течение года	6	11	79	7	61	93	80	15	13

Значение эффективной температуры, получаемой по формуле (1) составляет 15,17°С.

Значение эффективной относительной влажности, рассчитанной по формуле (2) равно  $8,47 \cdot 10^{13}$  (при  $n=1$ ), что, очевидно, противоречит физическому смыслу величины, которая не может превышать единицы (в долях).

Согласно правилам логарифмирования по другому основанию в формуле должен присутствовать коэффициент  $\lg e$ , поэтому формула (2) должна быть записана в виде (2а):

$$\eta_3 = 10^{\frac{1}{n} \lg K_H \exp \frac{-B}{T_H} \cdot \eta_H^n + \frac{B}{2,303 T_3} - \lg K_H} \quad (2a)$$

Рассчитанное по формуле (2а) значение эффективной влажности составляет 0,583 или в процентах 58,3%.

Кстати, там же в ГОСТ 15150-69 в формуле для расчета эквивалентной концентрации (3) аналогичный коэффициент присутствует:

$$C_э = 10^{\frac{1}{m} \lg K_H \exp \left( -\frac{B}{T_H} \cdot \eta_H^n \cdot C_H^{m-n} - n \log \eta_э + \frac{B}{2,303 T_э} \right) - \lg K_H} \quad (3)$$

Таким образом, формула (2) в ГОСТ 15150-69 должна быть откорректирована в соответствии с формулой (2а).

Если задание эффективной влажности является важным фактором при назначении режимов УКИ, предлагаем от имени конференции направить письмо-обращение в службу стандартизации и сертификации РФ с предложением корректировки ГОСТ 15150-69.

# **ИССЛЕДОВАНИЕ, РАЗРАБОТКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПОДХОДОВ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ И ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ РКТ**

Соколовский М.И.<sup>1</sup>, член-корр. РАН; Шатров В.Б.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Шайдурова Г.И.<sup>1</sup>, д.т.н.; Васильев И.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.

<sup>1</sup>ПАО «Научно-производственное объединение «Искра»», г. Пермь

Макрогетерогенные системы из композиционных материалов эффективно используются как в ракетно-космической технике, так и в других отраслях промышленности. Эксплуатационные характеристики этого класса материалов в значительной степени определяются работоспособностью границ раздела между структурными составляющими полимерной матрицы и волокнистого наполнителя. Номенклатура изделий из волокнистых композиционных материалов (КМ) становится всё больше, что связано с их низкой плотностью, высокими прочностными показателями, устойчивостью к коррозии и другими превосходящими свойствами. Прочностные свойства КМ определяются адгезией между волокном и полимерной матрицей, поэтому важным является образование межмолекулярного взаимодействия между молекулами поверхности волокна и функциональными группами связующих. Изменение поверхностной энергии субстратов может в значительной степени повлиять на межфазное взаимодействие на границах наполнителей с полимерными матрицами, как в исходном состоянии, так и в процессе хранения изделий до этапа эксплуатации.

Анализ информационных источников показывает, что учёными Франции, Японии, Израиля и др. уделяется большое внимание методам воздействия на физическое состояние поверхности с целью достижения супергидрофобности или гидрофильности, исходя из поставленных

технических задач по условиям эксплуатации. Результаты исследований структуры арамидных наполнителей марок «Армос» и «Русар», а также – углеродных волокон марки «Урал» привели к необходимости углублённого изучения возможности поверхностной модификации волокнистых наполнителей с целью изменения энергии Гиббса при смачивании поверхности полимерными матрицами. Модификация поверхности субстратов – это реальное достижение монолитности структуры создаваемых композитов, используя методы активирования, избирательные для конкретного класса наполнителя.

Углеродные ткани, подвергнутые, например, электроосаждению меди, при отрицательно-заряженных эпоксигруппах, способных взаимодействовать с частицами меди, позволяют получить повышение физико-механических характеристик в углекомпозиатах на 35–40%. Предпочтительной технологией пропитки при этом является метод вакуумной инфузии. В связи с тем, что наличие меди в углекомPOSITE приводит к повышению теплопроводности, параллельно производился поиск химического модификатора, позволяющего достигнуть аналогичный эффект более простым для технологии способом. Из множества теоретически изученных и экспериментально опробованных поверхностно-активных веществ было обращено внимание на механизм взаимодействия роданида железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Экспериментально установлено, что тиоцианат железа, представляющий собой комплексное соединение, взаимодействует адсорбционно-химически с атомами углерода на поверхности материала при этом мицеллы организуются таким образом, что их гидрофобные концы направлены внутрь, а гидрофильные – наружу. При этом ингредиенты связующего переносятся вглубь, обволакивая и насыщая структуру волокна с увеличением контакта с полимерным связующим. Анализ структуры модифицированных углекомпозиатов (метод электронной микроскопии) представлен на рис. 1.

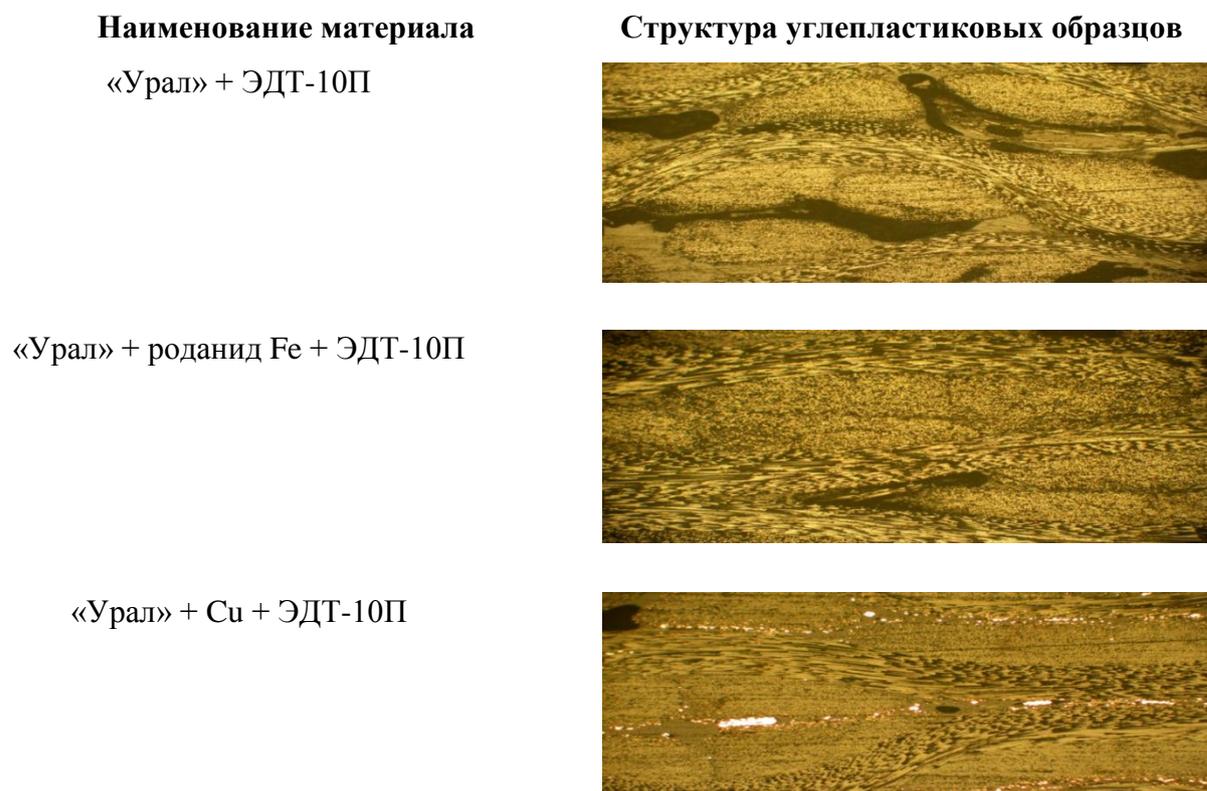


Рис. 1 – Структура углепластиковых образцов

Физико-механические характеристики, достигнутые при изготовлении углепластиков методом вакуумного формования, представлены в таблице 1.

Таблица 1

№	Наименование показателя	Исходная ткань Урал Т-22Р ЭХО-А	Модифицированная ткань	
			Роданид Fe	Cu
1.	Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$ , МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), размер 10×10×15 мм основа уток	127,1 (1300) 121,0 (1240)	<b>156,7 (2200)</b> 148,6 (1510)	<b>207,9 (2120)</b> 139,2 (1420)
2.	Предел прочности при растяжении, $\sigma_p$ , МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), размер 235×25×(3-4) мм основа уток	166 (1700) 53 (550)	<b>259,9 (2651)</b> 101,9 (1040)	219 (2240) 87,2 (890)
3.	Модуль упругости при растяжении, $E_p$ , ГПа (кгс/см <sup>2</sup> ), размер 235×25×(3-4) мм основа уток	11,7(120000) 6,8 (70000)	<b>16,9 (173100)</b> 14,9 (152900)	15,0 (153000) 10,0 (102000)

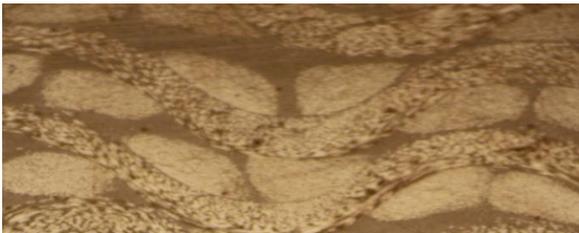
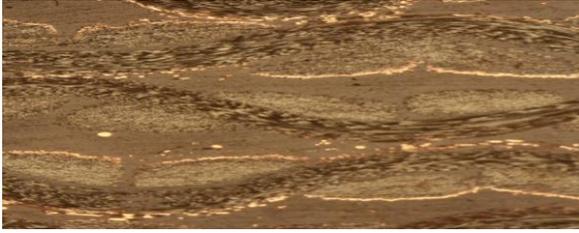
Наименование материала	Структура углепластиковых образцов
Ткань «Урал» + роданид Fe + ЭДТ-10П	
Ткань «Урал» + Cu + ЭДТ-10П	

Рис. 2 – Структура углепластиковых образцов, изготовленных методом инфузионной пропитки с последующим формованием

Следует отметить, что углеродные ткани типа «Урал» позволяют рассматривать и вариант непосредственного осаждения нанотрубок с последующей пропиткой смолами (феноло-формальдегидными или эпоксидными), используя благоприятное влияние нанотехнологии на повышение уровня физико-механических характеристик. Формирование нанообразований (рис. 3) непосредственно на субстрате приводит к максимальной прочности благодаря более совершенной структуре на границе контакта (рис. 4 и 5).

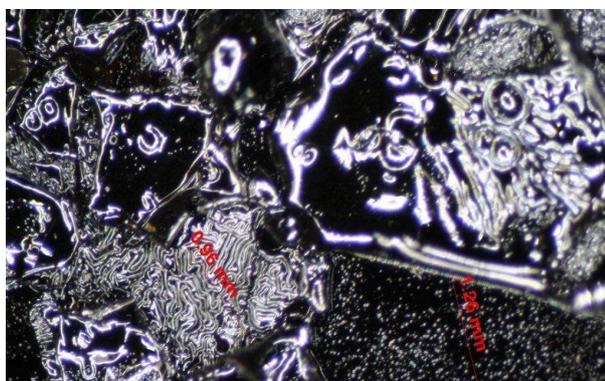


Рис. 3 – Ткань «Урал» после обработки ПАВ и 2-х ступенчатого термостатирования

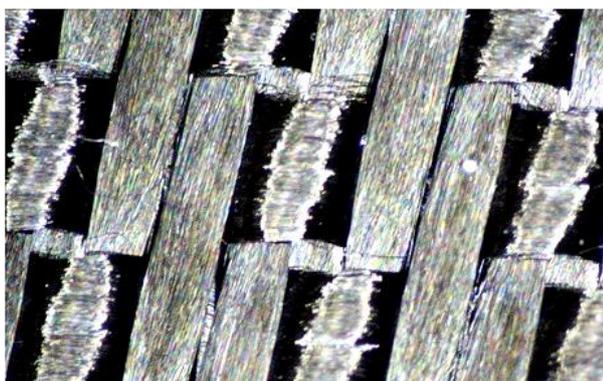


Рис. 4 – Внешний вид ткани «Урал» по основе и утку после термообработки в присутствии ПАВ



Рис. 5 – Углеродный композит на срезе после прессования по штатной технологии

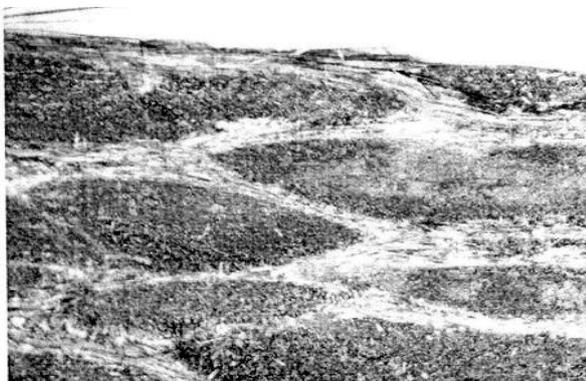


Рис. 6 – Углеродный композит на срезе после прессования с предварительной модификацией волокнистого наполнителя

Сравнительные результаты физико-механических характеристик представлены в таблице 2.

Таблица 2

Исследуемые показатели	Метод определения	№ образца		
		№1	№2	№3
		Штатные	Конц. (оптимум)	Конц.25%
Плотность, кгс/м <sup>3</sup>	метод гидростатического взвешивания	1050	1277	840
Содержание связующего %, Прочность при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>	метод растворения в азотной кислоте. ОСТ 92-1460-77	30,6 1305	31,7 2750	33,8 1290
Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	ОСТ 92-1459-77	1355	2725	1238
Прочность при изгибе, кгс/ см <sup>2</sup>	ОСТ 92-1462-78	1300	2627	-
Прочность при сдвиге, кгс/ см <sup>2</sup>	ОСТ 92-1462-78	70,00	96,7	-
	ОСТ92-1459-77	15,25	21,1	18,85
	ОСТ 92-1472-78	70	96.7	68.8

Результаты проведённых исследований продемонстрировали, что направленная модификация различных субстратов на органической и неорганической основе позволяет значительно повысить уровень физико-механических характеристик композиционных материалов и обеспечить их конкурентоспособность в области прикладной химии и для применения в перспективных проектах новых изделий. При этом, для каждого материала и с учётом особенностей технологического формования необходимы оптимальные подходы к выбору способа активирования поверхности, исходя из расчётов технической и экономической целесообразности. Следует отметить, что в отечественной практике конкуренция между органопластиком и углепластиком не состоялась. Повышение прочности отечественного угле-волокна, к сожалению, остаётся проблематичным по сравнению с зарубежными материалами, поэтому концентрация внимания на органо-волокне с точки зрения взаимодействия на границе с полимерными связующими различного класса также является актуальной.

## **Выводы**

1. Комплекс представленных результатов исследований в области получения композитов на примере углепластиков показывает важность значения изменения поверхностной энергии субстратов перед пропиткой.

2. Углепластики с углеродными тканями типа «Урал» позволяют реально рассматривать вариант непосредственного осаждения нано-трубок с последующей пропиткой смолами (феноло-формальдегидными или эпоксидными), используя благоприятное влияние нано-структурирования на повышение уровня физико-механических характеристик.

3. Целесообразно расширение направления работ с нано-осаждением и на других субстратах, индивидуально подходя к выбору способных к сублимации полимеров при относительно невысоких температурах и без выделения вредных химических веществ в окружающую среду.

4. Развитие нанотехнологий – принципиально новое направление для перспективного материаловедения композитов.

5. Существующие методики определения энергии активации применительно к композитам требуют новых подходов, включая её изменения, как в процессе циклов ускоренных климатических испытаний, так и длительного хранения в составе сложных технических объектов.

## **Литература**

1. Берлин А.А. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники /И.А.Ассовский // Космический вызов XXI века. – М. 2007, с.17-26.

2. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы.// Пермь, Пермский государственный университет. – 2009, 342 с.

3. Шайдурова Г.И. Влияние структурных особенностей арамидных волокон на ФМХ органопластиков / А.Ю. Лузенин, Ю.Г.Лузенин //Материалы XI Всероссийской научно-технической конференции Пермь, - 2008 г, С.43–44

4. Милёхин Ю.М. Пути совершенствования корпусов ракетных двигателей твёрдого топлива в России и за рубежом / С.А. Гусев, А.К. Яницкий, В.В. Соколов // Журнал «Вопросы оборонной техники». Серия 15, 2015.
5. Димитриенко И.П. К вопросу о подтверждении длительного срока эксплуатации изделий из ПКМ / С.Н. Сычугов // Журнал «Вопросы оборонной техники», серия 15, 1998, -с. 19–23
6. Шайдурова Г.И. Аналитические исследования в области разработки и применения нанокompозитов / С.А. Лобковский, Е.В. Зубова // журнал «Вопросы оборонной техники», серия 15, - 2014, - с.63–66
7. Каблов.Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи./ Е.Н. Каблов // Энциклопедический справочник, 2007 г., №1
8. Шайдурова Г.И. Перспективы реализации наноструктур при создании композитов с прогнозируемыми свойствами. / Г.И. Шайдурова, В.Б. Шатров, И.Л. Васильев //Сборник тезисов докладов -Международной конференции Техническая химия. От теории к практике, Пермь, 2016г. с.52
9. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис, //Техносфера, / 2003 г., 336 с.
10. Патент РФ МПК 02К 9 34 // Способ защиты от влаги корпусов из композиционных материалов./ Шайдурова Г.И., Васильев И.Л., Черенцев П. Патент №2525820 от 20.08.2014 г.
11. Шатров В.Б. Экспериментальные исследования влияния малых добавок на ФМХ органопластиков / Шайдурова Г.И., Ощепкова М.Ю. // Журнал «Вопросы оборонной техники, серия 15, №4 2006 г. С. 26–29.

УДК 629.73-03-419

ОЦЕНКА КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА,  
ПРИМЕНЯЕМОГО В САМОЛЁТАХ «МАЛОЙ АВИАЦИИ»

*Галина Фёдоровна Рудзей, докт. техн. наук; Александр Андреевич  
Калюта; Ольга Максимовна Ужакина; Вера Александровна Фролова*  
(ФГУП «СибНИА им. С.А. Чаплыгина»)

E-mail: [rudzeig@sibnia.ru](mailto:rudzeig@sibnia.ru)

Осуществлена оценка статической прочности, усталостной долговечности образцов из углепластика с учётом эксплуатационно-климатических воздействий. Результаты работы могут быть использованы при оценке ресурса, при выборе вариантов технологических решений на стадии разработки авиационной техники.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, углепластики, механические характеристики, эксплуатационно-климатические факторы.

*G.F. Rudzey, Dr. Tech. Sc, A.A. Kalyuta, O.M. Uzhakina, V.A. Frolova*  
(FSUE "SibNIA named S.A. Chaplygin")

The estimation of static strength, fatigue life of carbon plastics samples taking into account operational and climatic influences is carried out. The results of the work can be used in assessing the resource, in selecting the options of technological solutions at the stage of design of aviation equipment.

**Keywords:** polymeric composite materials, carbon plastics, mechanical characteristics, operational and climatic factors.

В силовых элементах конструкций летательных аппаратов всё более широкое применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ). Получение экспериментальных данных об их статической прочности, усталостной долговечности является актуальной задачей, обеспечивающей создание научно-технического задела для расчёта ресурса новых

изделий, доработку технологий изготовления с учётом вышеназванных критериев. В ряде работ, например [1, 2], показано значительное влияние технологий изготовления элементов конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на их механические характеристики.

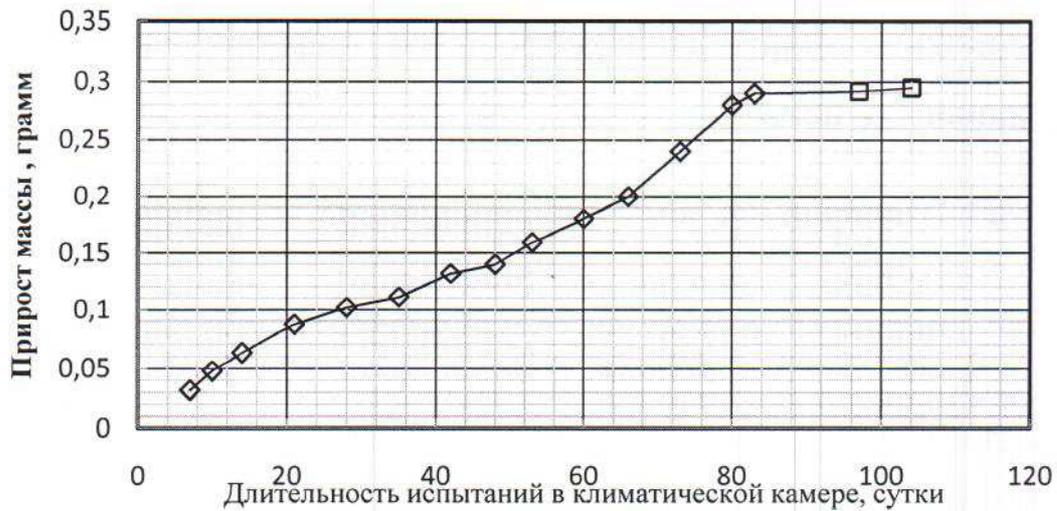
Целью данного исследования является оценка механических характеристик углепластика, применяемого при производстве самолётов «малой авиации» для местных воздушных линий и региональных перевозок. В соответствии с целью была поставлена задача: исследовать влияние эксплуатационно-климатических воздействий на характеристики прочности и ресурса образцов из углепластика, определить возможные пути совершенствования используемой технологии.

Произведена оценка влияния повышенных ( $82^{\circ}\text{C}$ ) и пониженных ( $-55^{\circ}\text{C}$ ) температур, влагонасыщения, естественных климатических условий, выдержки композиционных образцов в различных агрессивных средах (керосине и имитаторе морской среды — 3% NaCl) на механические характеристики образцов, изготовленных из препрега Toray T700.

Испытания по определению статической прочности выполнены на механической универсальной машине INSTRON, усталостной долговечности — на машине MTS-10. Принята база испытаний  $10^6$  циклов, частота нагружения 5 Гц, минимальная нагрузка цикла составляла 2,0 кН. Габариты гладких образцов  $305 \times 36 \times 4$  мм, образцов с центральным отверстием (диаметром 6 мм) при растяжении —  $210 \times 36 \times 4$  мм. При сжатии использовано приспособление по *ASTM D6484*, устанавливаемое на испытательную машину.

Влагонасыщение образцов с отверстием осуществлено в климатической камере тепла-холода-влажности по методике ВИАМ при температуре  $82 \pm 1^{\circ}\text{C}$  и при относительной влажности  $85 \pm 5\%$ . Часть образцов после влагонасыщения перед прочностными испытаниями при комнатной температуре выдержана в климатической камере при  $-55^{\circ}\text{C}$  (4 часа), другая — была

вынесена на внешнюю площадку. Климатические испытания произведены в течение 576 часов при следующих средних параметрах: температура  $-15...-17^{\circ}\text{C}$  (её размах от  $-1^{\circ}\text{C}$  до  $-31^{\circ}\text{C}$ ), давление  $755...758$  мм.рт.ст., ветер  $6...7$  м/с, относительная влажность  $86...88\%$ . Графики прироста массы и относительного влагонасыщения образцов с отверстием от длительности выдержки в климатической камере и на открытом воздухе показаны на рис. 1.



a)



b)

Рис. 1. Зависимость прироста массы (a) и относительного влагонасыщения (b) образцов с отверстием из ПКМ ( $K_t = 2,6$ ) от длительности выдержки в климатической камере ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ , относительная влажность  $85\%$ ) в течение 83 суток и далее на открытом воздухе при среднесуточной температуре  $-16^{\circ}\text{C}$  в течение 21 суток

При экспозиции образцов в климатической камере в течение 672 часов прирост их массы составил  $\approx 0,1$  грамма, а в течение 1152 и 1992 часов — соответственно 0,12 и 0,28 грамма, при выдержке на открытом воздухе практически прироста массы не произошло. Следовательно, в течение указанного периода экспозиции прирост массы в углепластике незначителен.

На усталость образцы после воздействия минусовой температуры испытывали уже при комнатной температуре, полагая, что если произошёл разрыв волокон при замораживании, то должно произойти снижение усталостной долговечности. При прочностных испытаниях при повышенной температуре использованы хромель-алюмелевые термопары для измерения температуры на образце в температурной камере.

Для оценки устойчивости ПКМ к воздействию внешних факторов осуществлена предварительная выдержка композиционных образцов в различных агрессивных средах и выполнены макрофрактографические исследования их поверхностей в исходном состоянии и после выдержки в течение 9 недель в керосине (поскольку при эксплуатации ЛА возможно попадание керосина на элементы конструкции, например, при течи бензобака) и в 3%-ом растворе NaCl (имитация морской среды). Предварительная выдержка образцов при полном их погружении в авиационный керосин марки ТС-1 проведена в условиях лабораторного помещения (в вытяжном шкафу). Анализ состояния образцов после испытаний в керосине произведён визуально с помощью стереоскопического микроскопа МСП-2 при 3-х кратном усилении и металлографического инвертированного микроскопа МЕТАМ ЛВ при усилении 10 крат. Изменений внешнего вида образцов, расслоения волокон, наличия локальных повреждений на поверхности не обнаружено. Экспозиция в керосине не привела к значимому изменению их массы. Аналогичные результаты получены после выдержки образцов такой же длительности в растворе 3% NaCl.

Результаты статических испытаний образцов приведены в таблице. Объем выборок составлял 3-5 образцов. Статистическая обработка результатов выполнена в предположении нормального закона распределения разрушающей нагрузки [3]. Для образцов с отверстием рассчитаны коэффициенты влияния  $k_{вл}$ . В таблице приняты следующие обозначения:

$\sigma$  — разрушающее напряжение по нетто или брутто сечению,

$S$  — среднее квадратическое отклонение напряжений,

$B_{90\%}$  — полудлина 90%-го доверительного интервала на среднее значение

$k_{вл}$  — отношение разрушающего напряжения по исследованному варианту к разрушающему напряжению образцов с отверстием в исходном состоянии.

Таблица

№	Условия испытаний	$\sigma_{брутто}$ , МПа	$\sigma_{нетто}$ , МПа	$S$	$B_{90\%}$	$k_{вл}$
1	Образцы гладкие, растяжение	1288	—	8,48	11,76	—
2	Образцы гладкие, растяжение после выдержки в 3% NaCl 168 часов	1276	—	19,52	27,05	—
3	Образцы гладкие, сжатие	-711	—	12,67	14,34	—
4	Образцы гладкие, сжатие, после выдержки в 3% NaCl 168 часов	-685,8	—	62,7	70,96	—
5	Образцы с отверстием при сжатии	-283	-337	21,21	29,4	0,36
Образцы с отверстием при растяжении						
6	При комнатной температуре	785,8	942	30,35	34,35	1
7	При температуре +82°C	976	1170,3	94,3	106,7	1,24
8	При температуре - 55°C	727,7	872,5	55,6	62,93	0,93
9	После влагонасыщения 720 часов	875,8	1050	160,0	221,7	1,11
10	После влагонасыщения 720 часов и выдержки $\tau = 4$ часа при $T = - 55^\circ\text{C}$	887,0	1064	55,61	62,93	1,13
11	После влагонасыщения 1440 часов	1008	1206	80,65	91,26	1,28
12	После влагонасыщения 1440 часов и климатики 576 часов	993	1192	38,89	53,9	1,27
13	После выдержки в керосине 168 часов при комнатной температуре	712	854	39,65	44,87	0,91

Влияние различных конструктивных и эксплуатационно-климатических факторов на статическую прочность образцов с учётом рассеяния свойств отражено на рис. 2, на котором по оси абсцисс указан номер варианта в таблице. Нанесены 90%-ные доверительные интервалы

на среднее значение разрушающего напряжения, взятого по модулю. Из анализа данных следует, что при растяжении разрушающее напряжение гладких образцов выше напряжения образцов с отверстием  $\approx$  в 1,4 раза. Напряжение при сжатии гладких образцов выше напряжения сжатия образцов с отверстием  $\approx$  в 2,1 раза. Разрушение при сжатии гладких образцов происходит при напряжениях в 1,8 раза меньших, чем при растяжении, а образцов с отверстием — в  $\approx$  2,8 раза. Видно, что после выдержки образцов в растворе 3% NaCl 168 часов (7 суток) произошло незначительное изменение статической прочности при растяжении, при сжатии отмечено снижение прочности  $\approx$  на 8 %, но, возможно, это результат большего рассеяния свойств углепластика после экспозиции. Экспозиция в керосине длительностью 168 часов уменьшила разрушающее напряжение  $\approx$  на 9,4 %.

Воздействие повышенной температуры в течение разного периода выдержек (даже при наличии влагонасыщения) способствовало повышению статической прочности более чем в 1,2 раза, возможно, из-за дальнейшей полимеризации углепластика.

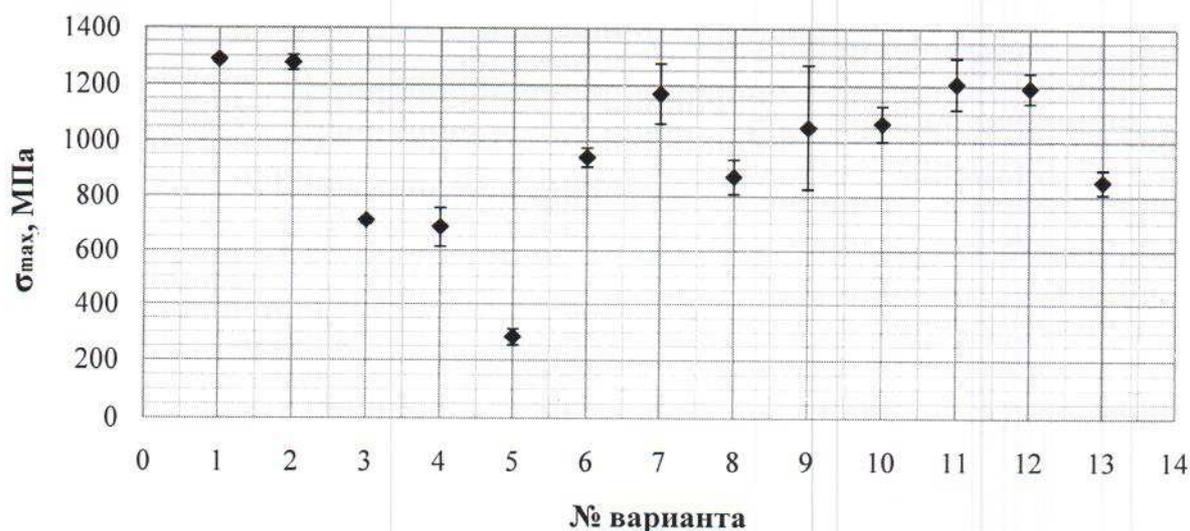


Рис. 2. Статическая прочность образцов из ПКМ по вышеуказанным вариантам исследований: 1, 2 — гладкие образцы при растяжении, 3, 4 — гладкие образцы при сжатии, 5 — образцы с отверстием при сжатии, 6-13 — образцы с отверстием при растяжении (напряжения по модулю)

Зависимость изменения разрушающего напряжения от температуры испытаний представлена на рисунке 3. Записано уравнение регрессии [3], позволяющее вычислять  $\sigma_{\text{разр}}^{\text{нетто}}$  образцов с отверстием при растяжении при промежуточных значениях температуры.

Результаты усталостных испытаний отражены на рисунках 4, 5. При обработке результатов принята гипотеза о логарифмически нормальном законе распределения долговечности, поэтому на графиках  $N$  — среднелогарифмические значения числа циклов до разрушения образцов в выборке.

При циклических испытаниях разрушение гладких образцов при сжатии происходит при напряжениях, примерно в 1,5 меньших (по модулю), чем при растяжении.

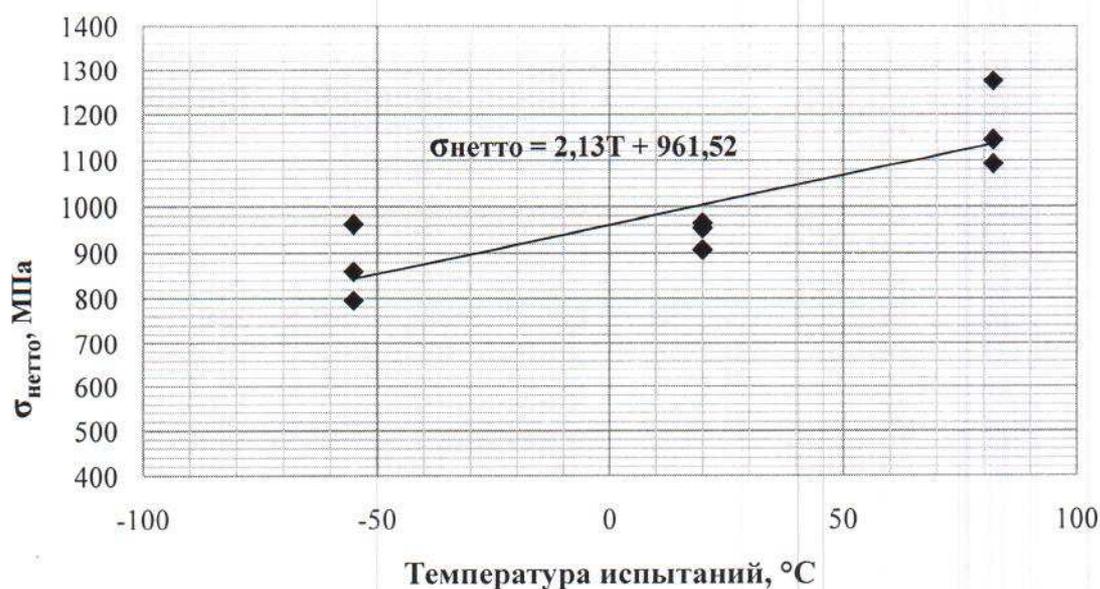


Рис. 3— Влияние температуры испытаний на статическую прочность образцов с отверстием при растяжении

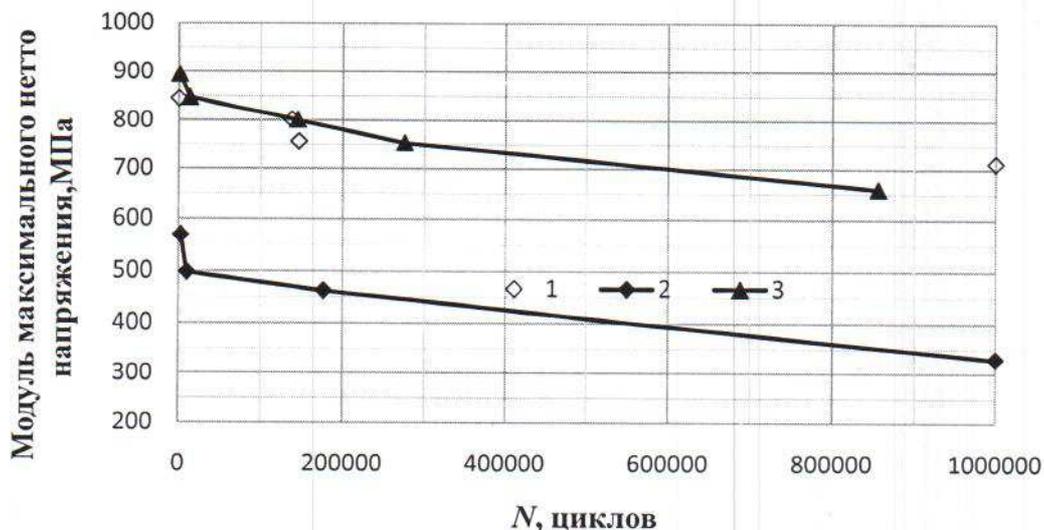


Рис. 4 — Кривые усталости по модулю гладких образцов при циклическом растяжении (1) и сжатии (2), образцов с отверстием при растяжении (3)

Экспериментально изучено влияние эксплуатационно-климатических факторов на усталостную долговечность образцов с отверстием. Воздействие повышенной температуры ( $82^{\circ}\text{C}$ ) отрицательно не повлияло на сопротивление усталости композита. Из-за небольшого наличия влаги в КМ ухудшения свойств после влагонасыщения в течение 2 месяцев не выявлено. Воздействие температуры  $-55^{\circ}\text{C}$  и климатических выдержек с наличием отрицательных температур тоже не снизило сопротивления усталости образцов. На высоких режимах нагружения отмечено небольшое уменьшение долговечности после экспозиции в керосине, но долговечность на базе испытаний  $N \approx 300000$  циклов и далее достигается примерно при одинаковых максимальных циклических напряжениях. Следовательно, при циклическом растяжении используемый углепластик обеспечивает стабильные механические характеристики при воздействии агрессивных сред, повышенных и пониженных температур, при влагонасыщении.

Однако в ходе испытаний на высоких уровнях напряжений выявлен следующий недостаток. При циклическом растяжении, например при  $\sigma_{max}^{нетто} = 660$  МПа ( $K = 0,7$ , где  $K$  – отношение  $\sigma_{max}/\sigma_{разр}$ ) наблюдалось расслоение

композита, но образцы продолжали выдерживать положительную циклическую нагрузку.

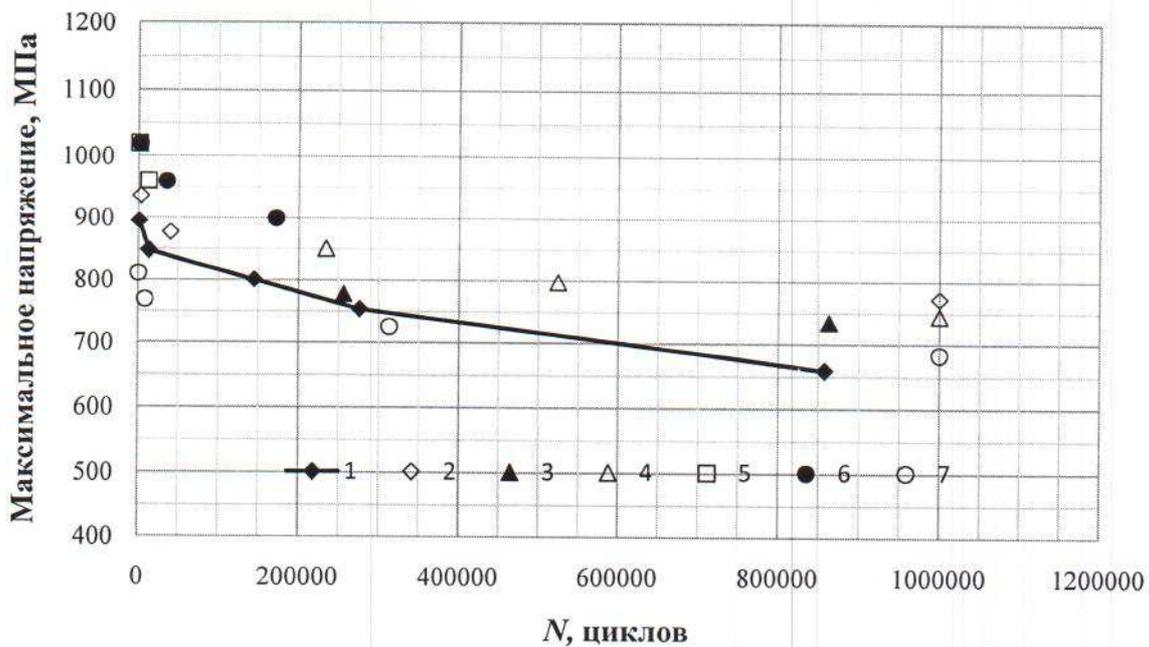


Рис. 5 — Влияние эксплуатационно-климатических факторов на усталостную долговечность образцов с отверстием в исходном состоянии (1), после воздействия  $T = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2), влагонасыщения 720 час (3), влагонасыщения и выдержки при  $T = -55\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4), влагонасыщения 1440 час. (5), влагонасыщения и климатики (6), керосина (7)

В диапазоне  $K = 0,7 \dots 0,8$  произошло отслоение крайних слоёв (предположительно, с укладкой  $90^{\circ}$ ) при  $1 \dots 9\%$  наработки, отслоение промежуточных слоёв — при  $9 \dots 42\%$  наработки. При практически полном разрушении матрицы армирующие элементы продолжали выдерживать заданную циклическую нагрузку при циклическом растяжении. Однако приложение даже небольшой сжимающей нагрузки должно привести к ускоренному разрушению элемента. Поэтому ряд образцов после предварительной наработки циклическим растяжением при появлении расслоения испытаны на остаточную статическую прочность при растяжении и сжатии. После предварительной наработки  $N = 185808$  циклов ( $K = 0,7$ ) остаточная статическая прочность при растяжении не только не уменьшилась, а даже возросла  $\approx$  в 1,2 раза. Остаточная прочность при сжатии после наработки при  $K = 0,7$  объёмом  $N = 141154$  циклов уменьшилась в 1,6 раза, а при  $N = 10^6$  циклов —

в 4 раза. При  $K = 0,85$  и  $N = 362444$  циклов снижение остаточной прочности произошло  $\approx$  в 6 раз. Но для применяемой конструкции рассматриваемые уровни напряжений являются очень высокими. Была произведена запись разрушения образца при максимальном напряжении проектного спектра нагружения ЛА  $\sigma_{max}^{нетто} = 400$  МПа. Расслоения композита на базе  $10^6$  циклов не выявлено. Тем не менее, на основании изложенных выше результатов статических и усталостных испытаний можно высказать предположение, что, поскольку механические характеристики углепластика возрастают после предварительного воздействия повышенной температуры, вероятно, можно попытаться ликвидировать отмеченный недостаток (расслоение) посредством изменения режимов температурных воздействий при производстве ПКМ.

С целью оценки стойкости элементов конструкций летательных аппаратов к внешним воздействиям в 2016 году в институте (в промышленной зоне г. Новосибирска на берегу Оби) создана климатическая лаборатория, состоящая из открытой и закрытой навесом площадок, на которых размещены фрагмент фюзеляжа, лонжерона, панели с подкрепляющим набором, образцы КМ. Заключен договор с ГНЦ РФ «ВИАМ» на проведение совместных исследований. Планируется расширение работ по исследованию климатических воздействий в двух регионах на свойства полимерных композиционных материалов, используемых в конструкции опытного многоцелевого самолёта.

#### Выводы

1. Осуществлена оценка климатической стойкости углепластика на основе препрега Toray T700, применяемого при создании самолётов «малой авиации» для местных воздушных линий и региональных перевозок.

2. Установлено, что при статическом нагружении и циклическом растяжении используемый углепластик обеспечивает стабильные механические характеристики при растяжении при воздействии агрессивных сред

(керосина, раствора 3% NaCl), повышенных и пониженных температур в диапазоне  $-60 \dots +82^{\circ}\text{C}$ , при влагонасыщении (температура  $82^{\circ}\text{C}$ , относительная влажность 85%), климатической выдержке.

3. При усталостных испытаниях на высоких уровнях нагружения  $\sigma_{\text{max}}^{\text{нетто}} = 660 \text{ МПа}$  наблюдалось расслоение композита, что способствовало снижению остаточной прочности при сжатии в зависимости от уровня нагружения и предварительной наработки от 1,6 до 6 раз. При максимальном напряжении проектного спектра нагружения ЛА  $\sigma_{\text{max}}^{\text{нетто}} = 400 \text{ МПа}$  расслоение не выявлено. Однако высказано предположение о возможности ликвидации расслоения посредством изменения режимов температурных воздействий при производстве ПКМ, поскольку после предварительного воздействия повышенной температуры механические характеристики углепластика возрасли.

4. Показано, что прочностное проектирование и отработка технологий изготовления элементов из ПКМ должны производиться с учётом влияния эксплуатационно-климатических воздействий на характеристики прочности и ресурса натуральных конструкций, которое можно выявить в целевом эксперименте на образцах материала и конструктивных элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Рудзей Г.Ф., Калюта А.А., Чаплыгин В.Н., Иванов А.И., Лапшина Т.В.* Оценка влияния конструктивных и технологических факторов на механические характеристики образцов из ПКМ //Авиационная промышленность. 2015. № 4, С.32-35.
- 2 *Рудзей Г.Ф., Калюта А.А., Иванов А.И., Яшков М.В.* Исследование механических характеристик образцов из углепластиков с учётом процессов старения //Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 1.
- 3 *Степнов М.Н., Шаврин А.В.* Статистические методы обработки результатов механических испытаний // Справочник. М.: Машиностроение. 2005. 344с.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 5,9 Мб; Загл. с титула экрана.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статьи, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 5,8 Мб.

Тираж 50 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

**№ 51302**

Электронное издание на 1 CD-R  
«Климат - 2017. Проблемы оценки климатической  
стойкости материалов и сложных технических систем:  
II Всероссийская научно-техническая конференция  
(посвящается 120-летию со дня рождения великого  
советского ученого, авиаконструктора Роберта  
Людвиговича Бартини), ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ,  
г. Геленджик, 3-4 августа 2017 г.: материалы  
конференции: научное электронное издание локального  
распространения. Москва, 2017» (© 2017 ФГУП ВИАМ).

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра  
электронного издания – 0321703509.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".



Врио директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

И.Н. Базарова

31 августа 2017 г.