

По проекту VIII.73.1.6. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности акватории моря Лаптевых и прилегающих районов континентального сектора Сибирской платформы (научный руководитель чл.-к. РАН А.Ф. Сафронов) **программы VIII.73.1.** Проблемы региональной геологии, седиментологии, органической геохимии и нефтегазоносности осадочных бассейнов Сибири и акватории Северного Ледовитого океана (координаторы чл.-к. РАН В.А. Конторович, чл.-к. РАН А.Ф. Сафронов).

Получены следующие результаты:

Исследования, проведенные в 2015 г. в рамках установленного ранее геологического задания на 2014-2017 гг. и направленные на построение ретроспективной модели геологического развития шельфа моря Лаптевых на основе принятой стратификации опорных сейсмических отражающих горизонтов и палеогеографических построений, позволили сделать ряд нетрадиционных выводов и получить в целом следующие важнейшие геологические результаты.

1. При полном отсутствии в акватории моря Лаптевых глубоких скважин стратиграфическая привязка отражающих горизонтов, прослеженных здесь в последние годы при проведении морской сейсморазведки, характеризуется высокой степенью альтернативности и в каждом конкретном случае является сугубо условной. Преобладают априорные умозрительные подходы, основанные на теоретических представлениях авторов опубликованных работ (статей, монографий) и отчетных материалов о возможных вариантах геологического развития рассматриваемой территории.

2. Отмечено преимущественное развитие вариантов, предполагающих почти повсеместное распространение на шельфе моря Лаптевых кайнозойских отложений многокилометровой мощности. На наш взгляд, такая интерпретация геологической истории не вполне правомерна, так как имеющиеся геофизические материалы (аэромагнитная и гравиметрическая съемки м-ба 1:1 000 000) однозначно свидетельствуют о палеогеологическом развитии крупнейшей северной территории, включающей современное арктическое побережье континентальной суши и прилегающее море Лаптевых в едином субплатформенном тектоническом режиме.

В геологической истории рассматриваемой территории и прилегающих районов не отмечено наличие каких-либо крупных палеоподнятий, полная денудация которых могла бы привести к формированию такого огромного объема терригенного материала, чтобы обеспечить повсеместное накопление мощных толщ кайнозоя.

3. Результаты выполненных геолого-геофизических и палеогеографических построений свидетельствуют о наличии на территории северо-восточного сектора Сибирской платформы и ее палеогеологического продолжения в сторону современного моря Лаптевского шельфа крупнейшего рифейского депоцентра

со значительными мощностями терригенно-карбонатных толщ, сформированных в морских условиях и содержащих повышенные концентрации рассеянного органического вещества.

4. Установлено сложное многоярусное строение осадочного чехла, седиментация которого осуществлялась при преобладании как рифтогенного (рифей, средний палеозой, кайнозой), так и преимущественно платформенного (венд - ранний палеозой, верхний палеозой – мезозой, кайнозой) режимов тектонического развития. Отмечено несовпадение структурных планов осадочных комплексов, сформированных в условиях различных тектонических режимов.

5. Подтверждено, что Лено-Анабарский региональный прогиб, традиционно выделяемый в составе Сибирской платформы на северном окончании современной континентальной суши, является частью более крупной тектонической структуры, которая расположена преимущественно на шельфе моря Лаптевых и впервые оконтурена якутскими учеными в качестве Оленекской синеклизы. По многим показателям, характеризующим особенности строения и геологического развития крупнейших тектонических структур, отмечается ее значительное сходство с более изученной Вилуйской гемисинеклизой, расположенной в восточной краевой части Сибирской платформы на западном продолжении Верхоянского входящего угла.

6. Указанное сходство двух крупнейших депрессий, характеризующихся древним заложением и длительным унаследованным развитием, позволяет на следующем этапе исследований перейти к раздельному прогнозу нефтегазоносности территорий лаптевского шельфа и прилегающей континентальной суши. Более того, эти данные указывают на возможность существенного уточнения количественной оценки прогнозируемых здесь геологических ресурсов УУВ в сторону ее значительного увеличения.

7. Краевые структуры, выделенные ранее вдоль северного окончания континента, многие годы интерпретировались как продолжение Западно-Верхоянской ветви мезозоид Верхояно-Колымской горно-складчатой области, к северу покрытое водами моря Лаптевых. Нами установлено, что фактически это обособленная узкая линейно вытянутая зона развития валообразных поднятий, генетически связанная с заложением и развитием глубинного разлома типа сдвига. Крупные антиклинальные структуры, осложняющие указанную линейную субширотную зону, в соответствии с прежними представлениями при работах на нефть и газ рассматривались как сквозные унаследованные структуры. Анализ сейсморазведочных данных, полученных в транзитной зоне сочленения «море-континент», в комплексе с результатами бурения Усть-Оленекской параметрической скважины свидетельствуют о бескорневой природе этих структур, сформированных в условиях регионального горизонтального сжатия в кайнозойский

этап развития. Этот вывод согласуется с указанными выше новыми представлениями о многих фактах несовпадения структурных планов в разрезе осадочного чехла севера Сибирской платформы.

Приведенные данные о важнейших результатах исследований лаборатории №1 в 2015 г., несмотря на отсутствие скважин глубокого бурения в морской части рассматриваемой территории, на наш взгляд, более близки к реальной геологической ситуации, чем представления, изложенные ранее в опубликованной литературе.

По проекту VIII.73.2.4. «История формирования и эволюции нефтегазоносных систем в Вилуйском рифтогенном осадочном бассейне» (научный руководитель: к.г.-м.н. Чалая О.Н.) **Программы VIII.73.2. Основы теории нефтидогенеза, история формирования и эволюции нефтегазовых систем в докембрии и фанерозое** (координаторы: ак. А.Э. Конторович, д.г.-м.н. Л.М. Бурштейн).

Собрана, проанализирована и систематизирована геохимическая информация по рассеянному органическому веществу (РОВ) пермских отложений и его битуминозной части Вилуйского рифтогенного осадочного бассейна.

Установлен генетический тип исходного ОВ пермских отложений как смешанное сапропелево-гумусовое РОВ (или кероген II - кероген III по терминологии Б.Тиссо и Д. Вельте). Определены особенности состава битуминозной части (хлороформенных битумоидов) РОВ пород на разных стадиях катагенеза.

Показано, что с погружением пород катагенетические изменения РОВ отчетливо проявляются на грациях катагенеза МК₁-МК₂ до МК₃ и характеризуют проявление ГФН, что позволяет пермские отложения рассматривать как нефтегазогенерировавшие. На рассматриваемой территории проявление ГФН соответствует погружению пермских отложений на глубины от 2800 до 3500 м.

Оценка масштабов нефтегазообразования в материнских (аргиллитовых) породах пермских отложений проведена с позиций историко-генетического анализа процессов нефтегазообразования в Вилуйском осадочном бассейне и была выполнена для отдельных геологических периодов на разных этапах катагенеза с различным соотношением керогенов II и III. В основу расчетов положена количественная модель процессов генерации нефти и газа для основных генетических типов ОВ с использованием геохимических данных по РОВ пермских отложений.

В зонах генерации объем нефтематеринских пород пермского возраста составил **208,9** тыс. км³. Показано, что масса керогена, вовлекаемого в процессы нефтегазообразования на начало МК₁, могла составлять от **8227,6** до **8548,8** млрд. тонн в зависимости от состава исходного ОВ (рисунок).



В течение временного периода от завершения пермской седиментации до окончания мелового периода пермские отложения последовательно прошли стадии от МК₁ до МК₃. За этот период сапропелево-гумусовое ОВ пермских отложений могло генерировать от 709 до 1229 млрд. тонн нефти, что составляет от 8 до 15% от начальной массы керогена. Общее количество генерированных УВ с учётом газообразных могло составлять от 931,0 до 1408,6 млрд тонн.

Полученные результаты могут быть полезны при оценке перспектив нефтегазоносности пермских отложений Вилуйского рифтогенного осадочного бассейна.

По проекту VIII.73.4.4. Геологические и термодинамические условия формирования и сохранения скоплений гидратов природных газов в земной коре, физико-химические основы методов их разработки (**научные руководители: д.т.н., проф. Бондарев Э.А., к.т.н. Шиц Е.Ю.**) программы VIII.73.4. Научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья в Сибири в XXI веке (**координаторы ак. А.Э. Конторович, чл.-к. РАН В.А. Каширцев**)

Этап: Построить математическую модель формирования скоплений газовых гидратов, позволяющую выбрать наиболее рациональные технологии их разработки.

Методами математического моделирования дана оценка влияния характеристик газовых месторождений и параметров скважин на опасность возникновения аварийных ситуаций в системах добычи газа (в призабойной зоне и в самих скважинах), расположенных в зоне многолетней мерзлоты. 1) Для неглубоко залегающих месторождений при интенсивном отборе температура газа в призабойной зоне будет выше равновесной температуры гидратообразования, так как

здесь снижение равновесной температуры гидратообразования за счет понижения давления более существенно, чем охлаждение газа за счет дросселирования из-за сравнительно небольшого перепада давления. Для глубоких скважин опасность гидратообразования определяется пластовой температурой и соленостью пластовых вод, то есть, геологическими характеристиками региона. Полученные результаты полностью соответствуют многолетней истории разработки Средне-Вилуйского и Отрадинского месторождений Сибирской платформы. 2) Наибольшее влияние на опасность и динамику образования гидратных пробок в скважинах оказывают режим отбора, пластовая температура и геокриологическая характеристика мерзлых пород. Для адекватной оценки этих факторов следует использовать предложенную математическую модель, в которой учитывается сопряженный теплообмен газа с окружающими породами и тепловое и динамическое взаимодействие газа с гидратным слоем в скважине. Приведены примеры работы реальных объектов, когда использование упрощенных математических моделей кратно сокращает время полной закупорки скважины (рис. 1). Этот рисунок иллюстрирует изменения площади проходного сечения скважины для двух значений массового расхода, когда в начальный момент скважина свободна от гидратов. Видно, что с увеличением массового расхода возрастает длительность процесса полной закупорки скважины гидратами: для оптимального расхода она составляет примерно 423 часа при сопряженной и 251 час при несопряженной постановке, а для меньшего расхода – 13 часов и 9 часов, соответственно. При этом наиболее интенсивное протаивание происходит вблизи подошвы мерзлоты, что объясняется сравнительно высокой температурой газа, а радиус протаивания примерно пропорционален массовому расходу – 1.3 м при 9 кг/с, 0.25 м при 2 кг/с.

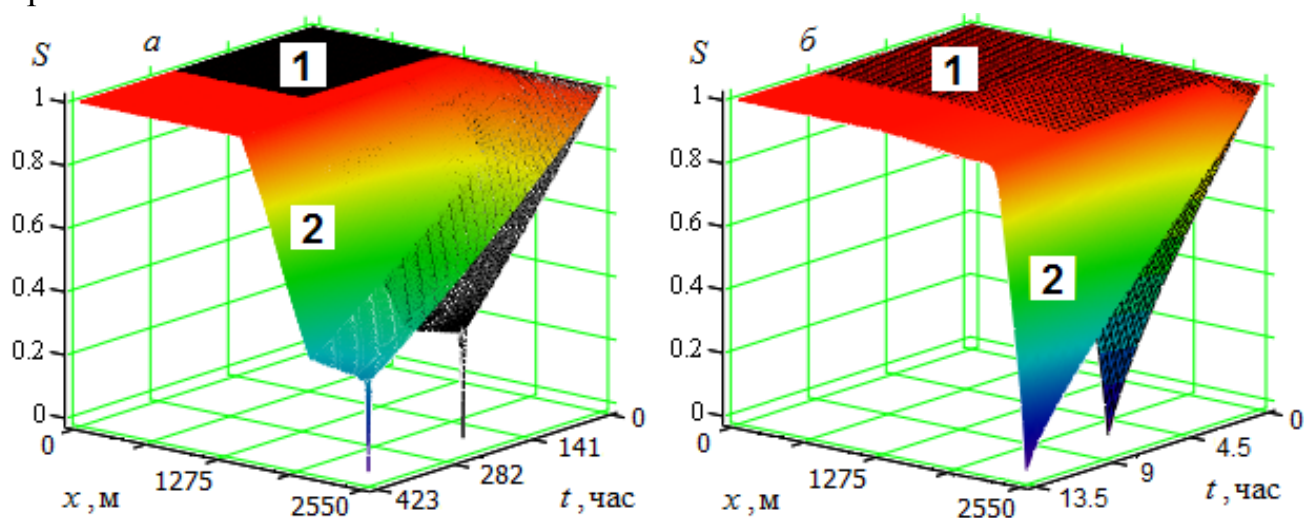


Рис. 1. Изменение безразмерной площади проходного сечения скважины Средне-Вилуйского месторождения по глубине и во времени при $S(0) = 1$:

а) $M = 9$ кг/с; б) $M = 2$ кг/с; 1 – несопряженная постановка, 2 – сопряженная постановка

Для Отраднинского месторождения образование гидратов может происходить по всему стволу скважины (рис. 2), но наиболее интенсивно этот процесс идет в верхней части ствола, примерно соответствующей мощности многолетней мерзлоты (680 м). Полная закупорка устьевой части скважины может произойти приблизительно за 4.5 часа при рабочем дебите 2.86 кг/с и за 9.8 часа при малом расходе 1 кг/с. При этом на забое будет перекрыто 25% проходного сечения. Физически такое различие в динамике объясняется тем, что при меньшем расходе газ не успевает существенно охладиться, а вклад эффекта дросселирования при сравнительно небольшом перепаде давления также невелик.

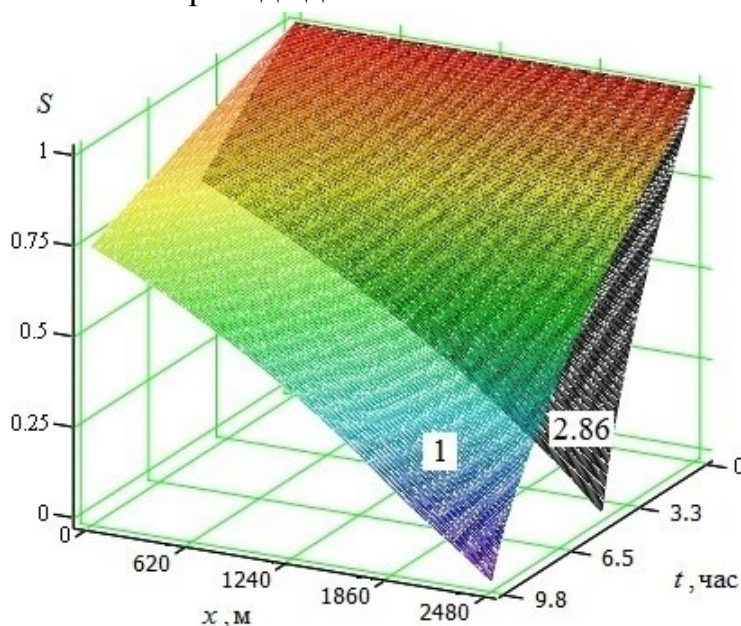


Рис. 2. Динамика безразмерной площади проходного сечения скважины Отраднинского месторождения по глубине.
Цифры на поверхностях соответствуют величине массового расхода в кг/с

Экспериментально исследован процесс роста и накопления газогидратов на гидрофильных и гидрофобных поверхностях в реакторах изохорного замкнутого типа в системах, состоящих из различного состава жидких и твердых фаз. Установлено, что для получения гидратов природного газа из жидких фаз (дистиллированной воды, низкодозовых растворов ПАВ, «вторичной воды»). термобарическими условиями синтеза газогидратов является температура от +6 до 0 °С и начальное давление 50 атм, скорость охлаждения 1 °С/сутки. Для получения гидратов из твердой фазы – молотого (фракции, размером до 2 см) и крупнокускового (фракции размером до 4 см) льда разработан циклический термический режим, заключающийся в периодическом нагревании с постоянной скоростью 1,8 °С/час до +5 °С и охлаждении системы до -5 °С (рис. 3, режим №3).

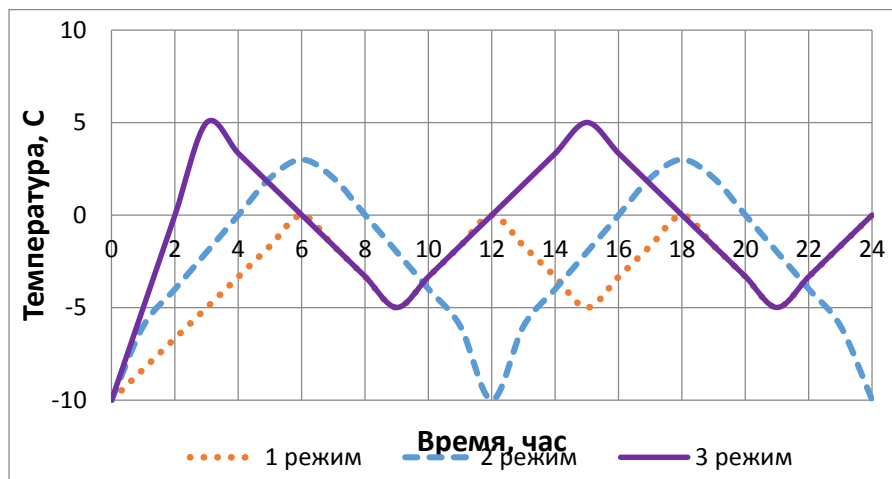


Рис. 3. Температурный режим синтеза гидратов природного газа из твердой фазы (льда)

Показано, что полученные из твердой фазы газогидраты сохраняют первоначальную форму заготовок и представляют собой массивные кристаллы видоизмененного льда с рыхлой снегоподобной структурой (рис. 4).



Рис. 4. Синтетические гидраты природного газа, полученные из полусферических заготовок льда размером до 4 см

Таким образом, разработана технология получения гидратов природного газа, заключающаяся в использовании температурного фактора в качестве движущей силы процесса взаимодействия гетерогенных фаз в реакторах замкнутого типа.

По Проекту V.45.2.1. Исследование физико-химических особенностей формирования морозостойких композиционных материалов и прогнозирование их долговечности в условиях холодного климата (научный руководитель, д.т.н. С.Н. Попов) **Программы СО РАН V.45.2.** Химические проблемы создания новых функциональных материалов, наноструктурированных покрытий и композитов для различных областей применения (координатор акад. Н.З. Ляхов)

Этап 1. Исследование физико-химических процессов, происходящих в поверхностном слое полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена в условиях фрикционного взаимодействия

Установлено, что концентрация частиц наполнителя в процессе фрикционного взаимодействия на поверхности трения увеличивается. При этом степень кристалличности для ПТФЭ не меняется, а у наполненных композитов на его основе - повышается, что связано с активным участием наполнителей в ориентации поверхностных слоев по направлению скольжения с образованием новой фазы композита. Для СВМПЭ и его композитов степень кристалличности в процессе трения несколько снижается, что обусловлено быстропротекающими процессами подплавления и кристаллизации.

Для изучения физико-химических процессов, развивающихся в поверхностном слое полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПТФЭ и СВМПЭ в условиях фрикционного взаимодействия, и их влияния на износостойкость проведены исследования поверхностного слоя до и после трения методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа.

Наиболее высокое содержание элементов наполнителя в ПКМ независимо от их концентрации в объеме композита зарегистрировано на поверхности композита после трения. Это связано с тем, что в зоне контакта ПКМ с контртелом в результате сдвиговых напряжений и деформаций с композита удаляется слой полимера виде пленки переноса или продукта износа, а часть твердых частиц наполнителя остается закрепленным в матрице, при этом в процесс трения также вовлекаются глубинные частицы наполнителя. Методом электронной микроскопии с рентгеноспектральной приставкой зарегистрировано образование в процессе трения новой фазы композита, отличной по элементному составу (рис.1).

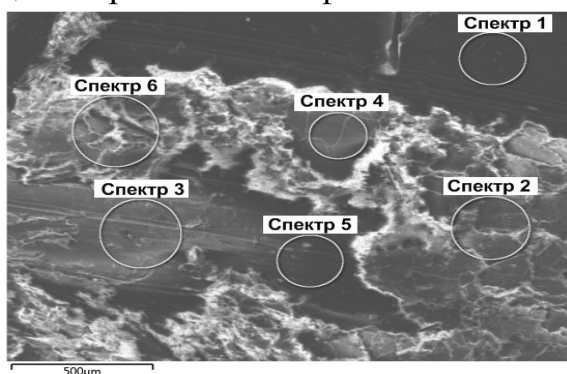


Рис. 1. Электронное изображение поверхности трения масломодифицированного ПТФЭ: спектры 1, 3, 5- соответствует слою композита; спектры 2,4,6- слой новой фазы композита по данным рентгеноспектрального анализа

На основании ИК-спектроскопических исследований рассчитаны изменения значений степени кристалличности ПТФЭ и ПКМ [1-5] в зависимости от скорости охлаждения, а также до и после трения (рис.2).

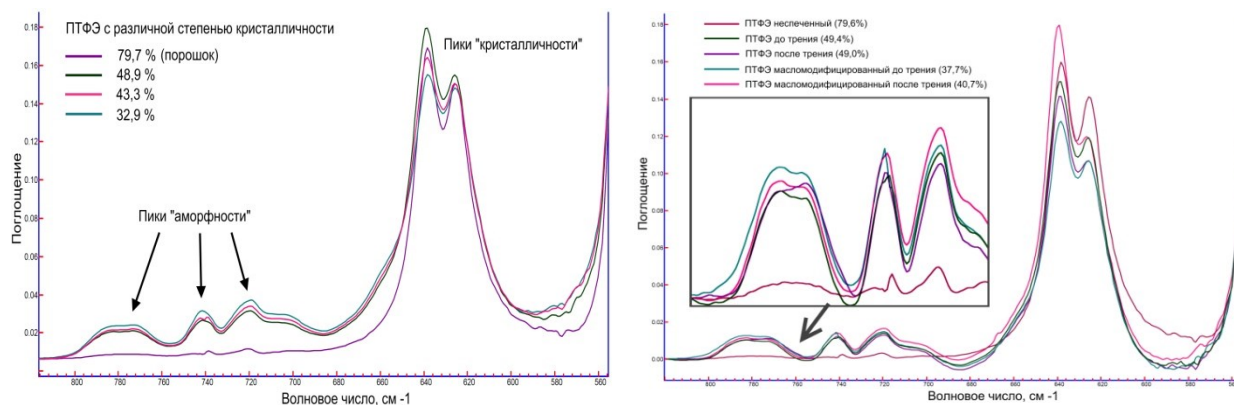


Рис. 2. Поглощение в ИК-спектрах ПТФЭ и композитов на его основе с различной степенью кристалличности (диапазон 550-900 см⁻¹)

Установлено, что для исходного ПТФЭ степень кристалличности в процессе трения не меняется, а у наполненных ПКМ повышается. Это связано с участием наполнителей под действием температуры и силы трения в ориентации поверхностных слоев по направлению скольжения с формированием упрочненного поверхностного слоя с высокой степенью кристалличности [3,4,6].

Установлено, что при модификации СВМПЭ нанодисперсными частицами терморасширенного графита (размер частиц 6-6,4 нм) происходит повышение степени кристалличности ПКМ, связанное с активным участием нанонаполнителей в процессах кристаллизации [7]. Исследования степени кристалличности ПКМ после трения показали, что для исходного СВМПЭ и его композитов она несколько снижается. Это, очевидно, связано с процессами быстропотекающего подплавления полимерной матрицы ($T_{пл}$ СВМПЭ- 125-127⁰ С) и кристаллизации приповерхностного слоя в процессе трения за счет локального повышения температуры в точках фактического контакта с контртелом, приводящее к изменению характера укладки углеводородных цепей полимера в поверхностных слоях ПКМ [8-12].

ИК-спектроскопические исследования поверхностей композита на основе СВМПЭ и ПТФЭ до и после трения показали, что ИК-спектры ненаполненных полимеров до и после трения практически не отличаются. На ИК-спектрах композитов, модифицированных терморасширенным графитом, цеолитами, дискретными базальтовыми волокнами, жидкими смазками, после фрикционного взаимодействия зарегистрированы новые пики, относящиеся к наполнителям, в том числе к -ОН, -СН=О, -СООН-группам [5,8]. Это связано с протеканием трибоокислительных процессов с участием кислородсодержащих групп наполнителей, что приводит к образованию прочной пленки переноса на поверхности контртела. Интенсивность новых пиков тем выше, чем больше содержание наполнителя. Это свидетельствует об активном участии наполнителей в процессах трения с образованием новых структур на поверхности трения со значительным содержанием частиц наполнителя, экранирующих поверхностных слой от разрушения.

Таким образом, установлено протекание следующих физико-химических процессов в процессе трения ПКМ на основе ПТФЭ и СВМПЭ, определяющие основные закономерности процессов их изнашивания:

- обогащение поверхностей трения частицами наполнителей, приводящее к снижению износа ПКМ за счет повышения сопротивляемости поверхностного слоя с содержанием наполнителей контактным деформациям вследствие локализации и более равномерного распределения деформаций в тонком поверхностном слое;

- деформирование поверхностного слоя композита и повышение температуры в зоне трения, инициирующих изменения структуры поверхностного слоя с формированием при участии активных наполнителей трибоустойчивых структур, отличающейся значениями степени кристалличности до трибовоздействия;

- образование новой фазы композита, отличающегося по элементному составу от основного композита;

- фрикционное взаимодействие активизирует процессы окисления контактных поверхностей, при этом частицы наполнителя, имеющие на поверхности группы с подвижным атомом водорода (-ОН, -СН=О, -СООН группы- жидкие смазки, цеолиты, базальтовые волокна, вермикулит) способствуют снижению интенсивности этих процессов, тем самым повышают трибоустойчивость полимерных композитов.

Научная новизна. Установлено активное участие частиц наполнителей в процессах трения с образованием новых структур на поверхности трения с увеличенным содержанием частиц наполнителя, экранирующих поверхностных слоев от разрушения.

Практическая значимость. Разработаны полимерные композиты триботехнического назначения.

Этап 2. Исследовать влияние механоактивированных наполнителей на структуру и физико-механические свойства полимерэластомерных материалов

Рентгеноструктурным анализом механоактивированных наполнителей установлено, что наибольшие изменения в структуре наблюдаются при механоактивации в планетарной мельнице российского производства «Activator 2S» по сравнению с планетарной мельницей «Пульверизетте 5» (ф. «FRITSCH», Германия). При увеличении времени механоактивации степень кристалличности цеолита уменьшается при обработке в обеих мельницах. Такое же уменьшение степени кристалличности наблюдается при обработке шпинели магния в «Пульверизетте 5», при обработке в «Activator 2S» на первых двух минутах практически

не изменяется, а далее увеличивается из-за процессов перекристаллизации с образованием более крупных кристаллитов, что обусловлено более высокой температурой в рабочей зоне.

Исследования основных эксплуатационных характеристик полимерэластомерных композитов на основе БНКС-18 и СВМПЭ, модифицированных природным цеолитом и шпинелью магния, показали более высокий уровень морозо-, изнoso- маслостойкости при использовании механоактивированных наполнителей по сравнению композитами с неактивированными наполнителями.

Для модификации полимерэластомерных композитов на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) использовали природный цеолит Кемпядяйского месторождения РС(Я) и наношпинель магния, синтезированный в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск). Механоактивацию проводили в двух планетарных мельницах «Активатор 2S» (ЗАО «Активатор») и «Пulьверизетте 5» (фирмы «FRITSCH»). Исходя из анализа технических характеристик (частота вращения вала и центростремительное ускорение барабанов в переносном движении), более интенсивное измельчение и активация возможна в планетарной мельнице Activator 2S [13].

Результаты рентгеноструктурных исследований (дифрактометр ARL X 'TRA, Thermo Fisher Scientific) показали (табл. 1), что наибольшая дефектность кристаллической структуры и уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) обеих фаз цеолита (клиноптилолит, кварц) наблюдается при механической обработке на планетарной мельнице «Активатор -2S» по сравнению с обработкой на «Пulьверизетте-5». В случае обработки на «Активаторе-2S» размер частиц ОКР клиноптилолитовой фазы уменьшается до 79%, размер ОКР кварца до 53%, и до 37% и 25% в случае обработки на «Пulьверизетте-5», соответственно. Степень кристалличности уменьшается с увеличением времени активации.

Таблица 1. Расчетные данные степени кристалличности и размеров ОКР цеолитов

Продолжительность активации, мин	Размер ОКР, нм				Степень кристалличности, %	
	Активатор-2S		Пulьверизетте-5		Активатор-2S	Пulьверизетте-5
	кварц	клиноптилолит	кварц	клиноптилолит		

Исх.состоя- ние	69,8	68,0	69,8	68,0	53,9	
1	57,5	44,6	99,0	46,1	42,5	54
2	45,0	41,8	53,6	45,5	33,9	46
3	41,9	30,1	61,1	45,1	20,9	41
4	43,9	31,4	61,1	45,0	20,3	39
5	45,9	17,0	51,7	42,9	12,9	38
6	32,7	14,2	53,8	42,3	11,1	39

Аналогичное повышение дефектности структуры и уменьшение размеров ОКР и степени кристалличности наблюдается и для шпинели магния, механоактивированной на планетарной мельнице «Пульверизетте-5». Следует отметить, что размер ОКР частиц шпинели магния соответствует размеру частиц шпинели магния (<100 нм) и составляет 69,8 нм.

На дифракционных картинах (рис. 3) видно, что с увеличением времени активации на планетарной мельнице «Активатор 2S», обладающей более высокими техническими характеристиками, пики сужаются, что может объясняться увеличением размеров ОКР. Такое увеличение размеров ОКР может объясняться перекристаллизацией шпинели под воздействием кинетической энергии, передаваемой мелющими шарами планетарных мельниц [3,4,13-15]. В момент столкновения мелющих тел планетарной мельницы возникает значительное локальное повышение температуры. Кристаллиты, попавшие в зону столкновения, могут взаимодействовать друг с другом, образуя более крупные кристаллиты. Кроме того, в зону соударения мелющих тел могут попасть не только кристаллиты, но рентгеноаморфные частицы, которые могут кристаллизоваться под действием кинетической энергии и высокой температуры. Это подтверждается результатами расчета рентгеновской относительной степени кристалличности, которые показали, что с увеличением времени активации происходит увеличение степени кристалличности шпинели.

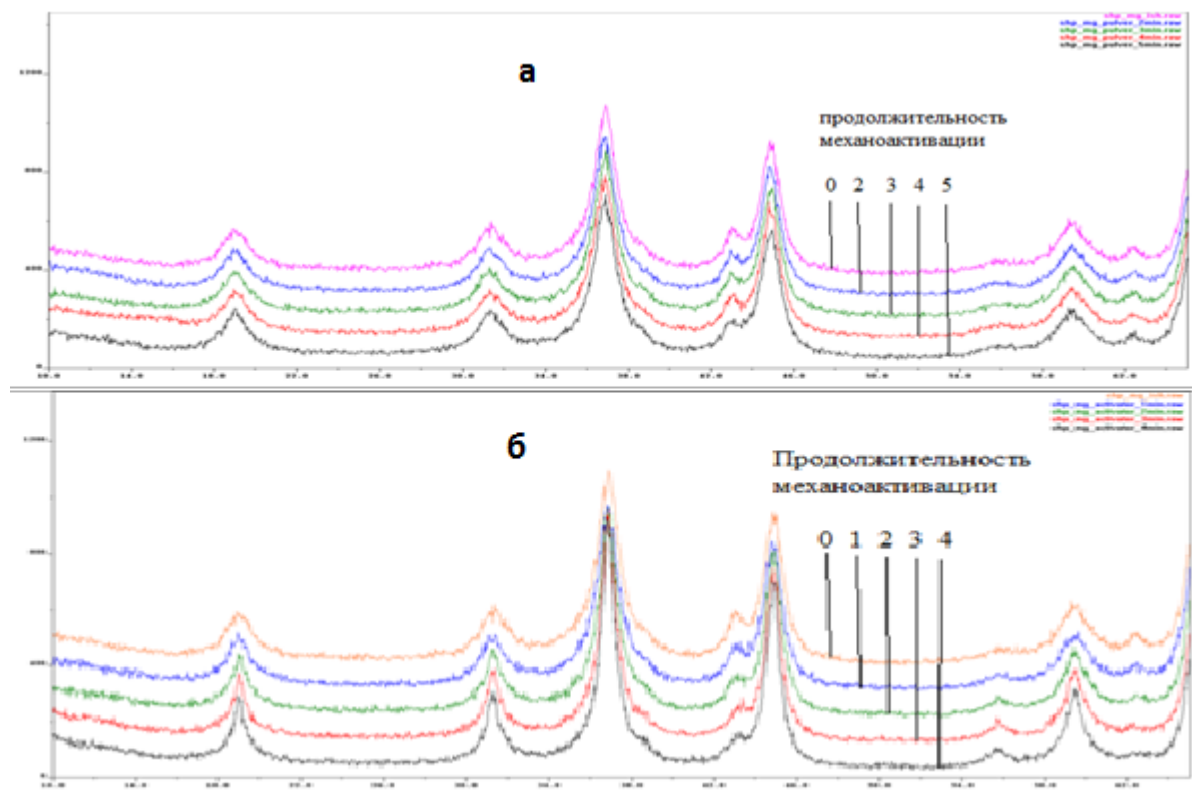


Рис.3. Дифрактограммы шпинели магния, механоактивированной на планетарной мельнице: а) «Пульверизетте-5», б) «Активатор 2S».

При сравнении структуры механоактивированных наполнителей, установлено, что при механоактивации цеолит претерпевает более значительные изменения в структуре по сравнению со шпинелью магния, что связано с более плотной упаковкой атомов в кристаллической решетке шпинели магния.

Таким образом, при механохимической активации дисперсных наполнителей происходят значительные изменения, связанные с интенсивным диспергированием, переводом материала в неравновесное состояние, накоплением повреждений кристаллической решетки, что приводит к увеличению удельной поверхности. Такие изменения в структуре механоактивированных дисперсных порошков дают возможность использовать их в качестве эффективных компатибилизаторов полимерэластомерных композитов [16-18].

Исследования основных эксплуатационных характеристик резин на основе БНКС-18 и СВМПЭ, модифицированных природным цеолитом и шпинелью магния, показали правомерность использования их предварительной механоактивации, т.к. физико-механические характеристики, морозо-, износо- маслостойкие свойства композитов с механоактивированными наполнителями имеют более высокие значения, чем у композитов с неактивированными наполнителями (табл. 2-3). В таблице приведены данные свойств модифицированных наполнителей, механоактивированных при оптимальных режимах активации, определенных с помощью структурных исследований наполнителей.

Таблица 2. **Физико-механические свойства резин, модифицированных цеолитами**

Материал	f_{100} , МПа	f_p , МПа	ε_p , %	Q, %	ΔV , см ³	K_m -45° С
В-14	4,7	11,6	215	5,27	0,218	0,57
В-14+ 10%(СВМПЭ+2% неакт.цеолит)	7,2	9,8	223	2,57	0,183	0,61
В-14+ 10%(СВМПЭ+2% акт.цеолит) Activator 2S, 2 мин	7,3	10,5	250	2,08	0,151	0,69
В-14+ 10%(СВМПЭ+2% акт.цеолит) «Пульверизетте-5», 4 мин	7,1	11,6	240	1,98	0,149	0,66

f_p , МПа –условная прочность при растяжении; f_{100} , МПа – условное напряжение при 100% удлинении; ε_p , %- относительное удлинение при разрыве; ΔQ -степень набухания,%; ΔV - объемный износ, см³, K_m -45° С – коэффициент морозостойкости при растяжении при минус 45° С.

Таблица 3. Физико-механические свойства резин, модифицированных шпинелью магния

Материал	f_{100} , МПа	f_p , МПа	ε_p , %	Q, %	ΔV , см ³	K_m -45° С
В-14	4,7	11,6	215	5,27	0,218	0,57
В-14+10% (СВМПЭ+2%неакт. шпинель магния.)	6,7	10,8	231	2,45	0,163	0,64
В-14+ 10%(СВМПЭ+2%акт.шпинель магния) Activator 2S, 2 мин	6,8	12,7	248	1,84	0,139	0,67
В-14+ 10%(СВМПЭ+2%акт.шпинель магния) «Пульверизетте-5», 4 мин	7,1	12,6	256	1,79	0,134	0,71

Научная новизна. Установлено, что при механоактивации цеолит претерпевает более значительные изменения в структуре по сравнению со шпинелью магния, что связано с более плотной упаковкой атомов в кристаллической решетке шпинели магния.

Уровень физико-механических свойств полимерэластомерных композитов с механоактивированными наполнителями значительно выше, чем при использовании неактивированных наполнителей. Полимерэластомерные композиты, обработанные в мельнице «Пульверизетте-5» имеют более высокие показатели относительного удлинения и морозостойкости, что свидетельствует об их большей эластичности.

Практическая значимость. Разработаны рецептуры полимерэластомерных композитов уплотнительного назначения, содержащие механоактивированные нанонаполнители. Получен 1 акт внедрения.

Этап 3. Проведение натурных испытаний разработанных материалов и исследование изменяемости физико-механических свойств в процессе атмосферного старения

Установлено преимущество использования модифицированных асфальтобетонов перед традиционными за счет более продолжительного сохранения основных технических характеристик в период эксплуатации покрытий, что особенно важно при строительстве дорог в жестких условиях холодного климата Якутии, годовыми и суточными перепадами температуры с переходом через 0 °С и высокими нагрузками на дорожное полотно.

В соответствии с договоренностью с ОАО «Сахаавтодор» были построены опытные участки на автомобильной дороге федерального значения «Виллюй» с применением в качестве модификаторов природного цеолита и бурого угля. С момента постройки данных участков проводятся мониторинговые исследования методами неразрушающего контроля качества: измерение модуля упругости дорожной одежды (E), измерение плотности асфальтобетона (ρ), измерение показателя коэффициента сцепления ($K_{сц}$).

Таблица 4 - Модуль упругости дорожной одежды

Дата испытаний	E , МПа		
	2013 г.	2014 г.	2015 г.
Традиционный асфальтобетон	1119,3	1125,27	1589,7
Асфальтобетон, модифицированный цеолитом	1684,8	1770,27	1535,8
Асфальтобетон, модифицированный бурым углем	1495,7	1537,1	1510,2

Установлено, что модуль упругости дорожной одежды с традиционным асфальтобетонным покрытием после двух лет эксплуатации увеличился до 40 %, что вызвано старением вяжущего в асфальтобетоне под действием климатических факторов (табл.4). Так, в процессе старения в битуме происходят необратимые процессы изменения группового состава: масла окисляются и частично переходят в смолы, смолы, в свою очередь, частично переходят в асфальтены и

увеличение концентрации асфальтенов в асфальтовом вяжущем веществе неизбежно ведет к увеличению твердости вяжущего и асфальтобетона в целом [19]. Процессы старения асфальтобетонов, модифицированных цеолитом и бурым углем, замедляются: модуль упругости сохраняется на исходном уровне или снижается незначительно. Масла и смолы, поглощенные вглубь частиц порошков цеолитов и бурого угля, подвергаются процессу обратной диффузии, т.е. «выпотевают» на поверхность частиц [20]. Обогащение поверхности частиц минерального материала маслами и смолами с течением времени позволяет битуму дольше сохранять упруго - пластические свойства, что замедляет старение вяжущего, а, следовательно, положительно сказывается на долговечности асфальтобетонного покрытия.

Измерение плотности асфальтобетонных покрытий показало, что в первый год после укладки покрытий происходит увеличение плотности асфальтобетона. В первую очередь это связано с доуплотнением асфальтобетонов под действием прилагаемой динамической нагрузки. После первого года эксплуатации этот процесс стабилизируется и плотность асфальтобетона практически неизменна как на участках с традиционным асфальтобетоном, так и на участках с применением в качестве минерального порошка порошков из местного минерального сырья.

Показатель коэффициента сцепления с дорожным покрытием после двух лет эксплуатации на участке с традиционным асфальтобетоном увеличился на 18%, на участке с применением природного цеолита – на 24% и на участке с применением бурого угля - на 20%.

Научная новизна: установлено преимущество использования модифицированных асфальтобетонных смесей для строительства автомобильных дорог за счет более продолжительного сохранения упруго-пластичных свойств вяжущего и асфальтобетонов.

Практическая значимость: мониторинговые наблюдения за техническим состоянием сооруженных опытных участков и результаты исследований позволят оценить долговечность модифицированных асфальтобетонов и подготовить проекты нормативно-технических документов.

Этап 4. Разработать технологию стыковой сварки полиэтиленовых труб для газопроводов при температурах воздуха ниже нормативных.

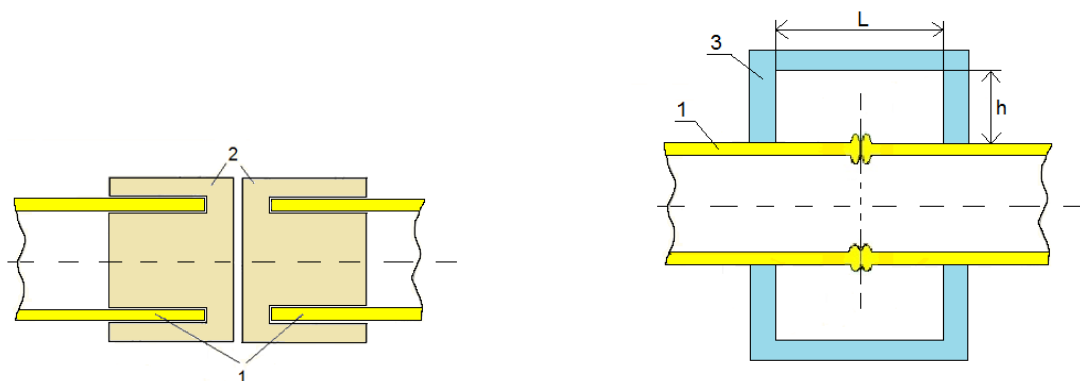
Разработана технология сварки полиэтиленовых труб для газопроводов нагретым инструментом встык при низких температурах окружающего воздуха в интервале $(-50, -15)^{\circ}\text{C}$ с предварительным подогревом без использования отапливаемых сооружений. Испытаниями сварных соединений на длительное растяжение установлено, что длительная несущая способность сварных соединений, выполненных по предлагаемой технологии, не ниже нормативной, а кратковременная прочность по стыку сварного шва выше.

Согласно нормативным документам сварку газопроводов из полимерных труб, рекомендуется производить при температуре окружающего воздуха от минус 15 °С до +45 °С. В ИПНГ СО РАН ранее была предложена технология сварки полиэтиленовых труб встык при температурах воздуха ниже нормативных без предварительного подогрева [21]. На основе математического моделирования теплового процесса определялась продолжительность нагрева, обеспечивающая такой же объем расплава на свариваемых торцах труб, что при сварке при допустимых температурах окружающего воздуха. Расчетным путем также определялись размеры теплоизоляционной камеры, обеспечивающие при низких температурах окружающего воздуха в окрестности сварного шва изменение температурного поля по закономерностям близким динамике температурного поля сварки при допустимой температуре [22].

Испытания полученных стыковых сварных соединений на осевое растяжение показали, что прочность соединений полиэтиленовых труб не уступает прочности соединений, полученных при допустимых температурах воздуха [23]. В то же время, испытания сварных соединений на длительное растяжение по методике, рекомендуемой нормативным документом, показали, что соединения, полученные при низких температурах без предварительного подогрева труб, разрушаются преждевременно вследствие высоких остаточных температурных напряжений, возникающих из-за неоднородности распределения температуры на стадии кристаллизации материала сварного шва.

В связи с этим, предложена модифицированная технология сварки полиэтиленовых труб при низких температурах с предварительным подогревом и последующим выравниванием температуры в зоне термического влияния, обеспечивающим однородное распределение температуры в принятом для сварки интервале и, соответственно, снижение температурных напряжений.

Сварка при низких температурах дополнительно включает предварительный подогрев нагревательным инструментом, выравнивание температуры в зоне термического влияния и охлаждение сварного соединения в теплоизоляционной камере (рис. 4). Продолжительность подогрева, время выравнивания температурного поля и размеры теплоизоляционной камеры определяются расчетным путем.



а)

б)

Рис. 4. Схемы предварительного подогрева нагревательным инструментом (а) и охлаждения в теплоизоляционной камере (б): 1 – трубы; 2 – нагревательный инструмент; 3 – теплоизоляционная камера

При практической реализации сварки при низких температурах технология сводится к выполнению следующих операций (рис. 5):

- для известной низкой температуры окружающей среды по таблицам определяется продолжительность подогрева (продолжительность охлаждения для выравнивания температур одинаковая для интервала естественно низких температур) и размеры теплоизоляционной камеры (два-три размера в интервале низких температур);
- производится подогрев и охлаждение для выравнивания температур;
- производится стандартная сварка как при допустимой температуре окружающего воздуха;
- охлаждение производится в теплоизоляционной камере.

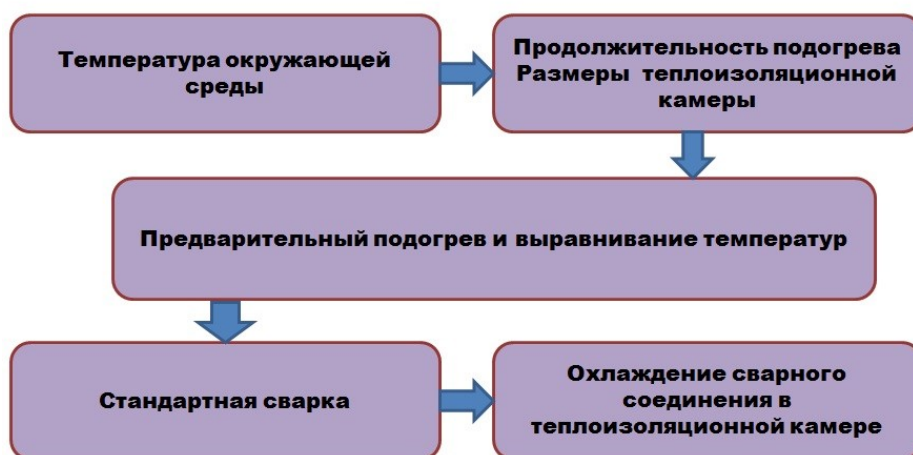


Рис. 5. Схема технологии сварки полиэтиленовых труб при низких температурах

На рис. 6 представлены результаты кратковременных испытаний на растяжение сварных соединений, полученных при различных температурах окружающего воздуха.

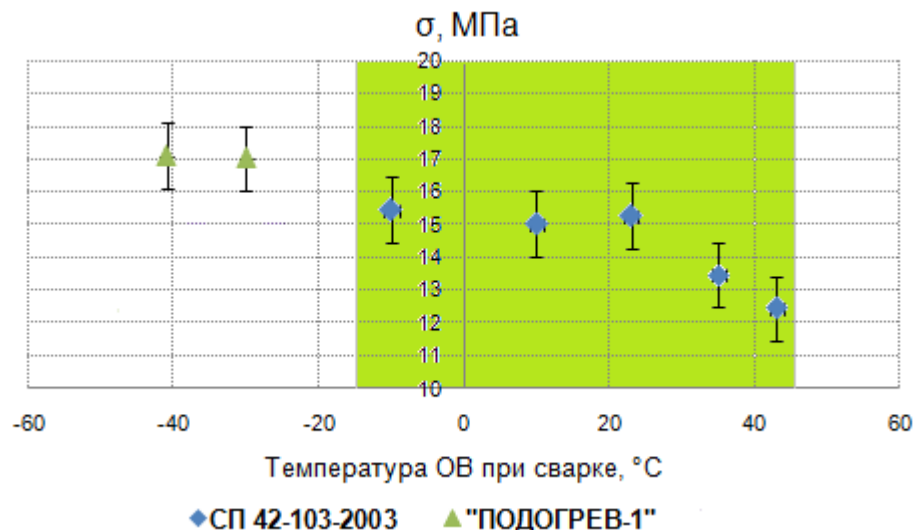
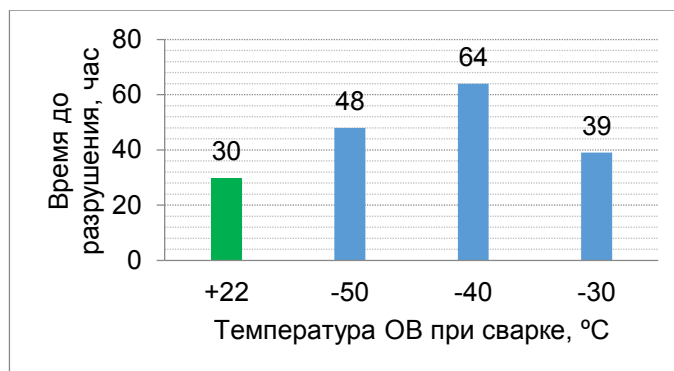
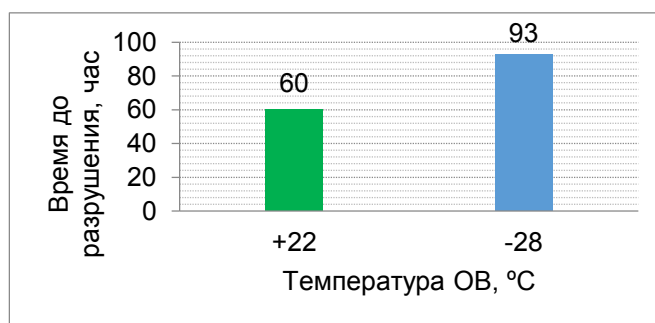


Рис. 6. Результаты испытаний на растяжение образцов-лопаток трубы ПЭ80 Ø 63 с заданной площадью сварки

На рис. 7 представлены результаты испытаний на длительное растяжение сварных соединений в среде 2-х процентного поверхностно-активного вещества с температурой 95° С при действующем напряжении 4,3 МПа для образцов трубы диаметром 63 мм и 4 МПа – для образцов трубы диаметром 110 мм [24].



а)



б)

Рис. 7. Время до разрушения образцов при испытаниях сварных соединений на длительное растяжение: а – труб ПЭ 80 Ø63; б – труб ПЭ 100 Ø110, температура окружающего воздуха 22° С, контрольная;

Научная новизна. Впервые разработана технология сварки нагретым инструментом встык полиэтиленовых труб для газопроводов при низких температурах окружающего воздуха без использования отапливаемых сооружений, обеспечивающая показатели качества сварного соединения, соответствующие сварке при допустимых температурах.

Практическая значимость. Разработанная технология может быть использована при монтаже, ремонте и реконструкции полиэтиленовых газопроводов в зимних условиях регионов холодного климата и позволит круглогодичное строительство межселенных газопроводов из полиэтиленовых труб.

Этап 5. Провести эксперименты по выявлению связи показателей кратковременной и длительной прочности трубных марок полиэтиленов. Разработать модель прогнозирования изменения показателей прочности полимерных композитов, применяемых в условиях арктического и холодного климата.

В кратковременных испытаниях на растяжение образцов полиэтиленовых труб из материала ПЭ63 с односторонним краевым надрезом установлено влияние длительного нагружения на показатели кратковременной прочности, при температуре эксплуатации подземного газопровода. Испытания показали, что истощение 60% ресурса привело к уменьшению скорости неустойчивого разрушения на 50 мм/мин.

Проведена модификация и усовершенствование существующих подходов к решению многопараметрических задач поиска экстремума, основанных на существенно различающихся принципах, с учетом специфики исследуемых классов задач прогнозирования долговечности полимерных композитов при воздействии эксплуатационных нагрузок и экстремальных климатических факторов внешней среды. Разработан комбинированный подход глобальной оптимизации, позволяющий существенно расширить возможности существующих подходов к построению эффективных моделей прогнозирования и находить существенно более эффективные решения в усложненных задачах прогнозирования долговечности полимерных композитов.

В соответствии с требованиями правил безопасности в газовом хозяйстве, определение технического состояния газопроводов, с рабочим давлением газа $\leq 1,2$ МПа и участков этих газопроводов, проложенных в многолетнемерзлых грунтах на участках их оттаивания, должно осуществляться до достижения нормативного срока службы.

В связи с этим, очевидна актуальность проблемы разработки и обоснования оценки остаточного ресурса полиэтиленовых газопроводов проложенных в грунтах II типа.

В отчетный период задача сводилась к установлению связи остаточного ресурса с результатами кратковременных испытаний на прочность трубных марок полиэтиленов.

Эксперименты проводились на образцах из материала стенки трубы SDR17,6 Ø110 мм ПЭ63. Ускоренное моделирование длительной эксплуатационного воздействия проводилось на основе принципа температурно-временной аналогии (ТВА), длительным нагружением при повышенной температуре.

Из проведенных экспериментов установлено, что время до разрушения при испытаниях на длительную прочность ПЭ63 на растяжение при температуре +80°C и нагрузке 3,7 МПа равно 1000 ч.

Образцы в форме полосок толщиной равной номинальной толщине трубы 6,3 мм шириной 12 мм и длиной 148 мм, подвергались длительному растяжению 3,7 МПа при температуре +80°C. Образцы экспонировались 600 ч, что соответствует 60% от времени до разрушения. Контрольные и экспонированные образцы с нанесенным односторонним надрезом испытывались на растяжение при температуре -15°C и при скоростях нагружения 50÷300 мм/мин.

На рис.8 приведены фотографии поверхностей изломов и диаграммы нагружения образцов труб ПЭ63, испытанных при скоростях 50÷200 мм/мин, и температуре T= -15°C, из которых следует, что переход к неустойчивому разрушению для экспонированных образцов находится в диапазоне скоростей испытаний 100÷150 мм/мин, тогда как для контрольных образцов он лежит в диапазоне 150÷200 мм/мин. Таким образом, истощение 60% ресурса привело к уменьшению скорости неустойчивого разрушения на 50 мм/мин.

Параметры оптимальной модели прогнозирования $u^* = (u_1^*, u_2^*, \dots, u_m^*)$ доставляют экстремальное значение специальному критерию эффективности J, являющемуся сложной функцией параметров задачи прогнозирования:

$$J(u) = J\left(\left\{\Delta R(u, t)\right\}_{t=1}^m; \left\{\Delta R_t^{\text{э}}\right\}_{t=1}^m\right). \quad (1)$$

В соответствии с этим задача построения оптимальной модели прогнозирования сводится к построению абсолютного минимума в следующей экстремальной задаче:

$$J(u^*) = \min_u J(u). \quad (2)$$

Вектор параметров $u^* = (u_1^*, u_2^*, \dots, u_n^*)$, доставляющих абсолютный минимум критерию эффективности (1), соответствует модели, которая определяет зависимость изменения определяющих характеристик полимерных композитов от воздействия экстремальных климатических факторов, наиболее близкую к реальной.

На рис. 9 зависимости $\Delta R(u,t)=R(u,t) - R_0$ (R — остаточная прочность композита, R_0 — прочность композита в исходном состоянии) для результирующих решений u_j^* и $\tilde{u}_j$, построенных по разработанному подходу, связанному с комбинированным применением методов поиска экстремума, основанных на существенно различающихся принципах, и методикой, приведенной в работе [25], приведены на одном графике.

Таким образом, полученные результаты показывают, что применение приближенных, недостаточно обоснованных методов восстановления параметров моделей прогнозирования может приводить к существенно различающимся результатам по сравнению с применением научно обоснованных уточненных методов восстановления параметров моделей прогнозирования. При этом как видно из графика на рис. 9 ошибки расхождения резко возрастают с увеличением периода прогнозирования. При небольшом периоде прогнозирования в интервале от 5 до 7 лет, ошибки расхождения являются относительно небольшими, но при дальнейшем увеличении периода прогнозирования наблюдается резкое увеличение расхождения.

Таким образом, для повышения качества моделей прогнозирования актуальной является проблема разработки эффективных нелокальных уточненных методов восстановления параметров моделей прогнозирования.

Научная новизна: Установлено влияние длительного нагружения материала полиэтиленовых труб на смещение скорости неустойчивого разрушения в испытаниях на трещиностойкость.

На основе модификации и усовершенствования существующих подходов к решению многопараметрических задач поиска экстремума, основанных на существенно различающихся принципах, разработан комбинированный подход глобальной оптимизации, позволяющий существенно расширить возможности существующих подходов к построению эффективных моделей прогнозирования долговечности полимерных композитов при воздействии эксплуатационных нагрузок и экстремальных факторов внешней среды.

Разработанный комбинированный подход позволяет находить существенно более эффективные решения в усложненных задачах прогнозирования долговечности композиционных конструкций композитов при воздействии эксплуатационных нагрузок и экстремальных факторов внешней среды по сравнению с существующими подходами.

Практическая значимость: Результаты испытаний будут использоваться для разработки методики оценки остаточного ресурса полиэтиленового газопровода.

Разработанный комбинированный подход может быть применен для эффективного восстановления параметров моделей в усложненных задачах прогнози-

рования долговечности конструкций из композиционных материалов при воздействии эксплуатационных нагрузок и экстремальных факторов внешней среды, поскольку позволяет находить существенно более эффективные решения по сравнению с существующим подходами.

ПЭ63 контр.

ПЭ63 УКИ 600 ч.

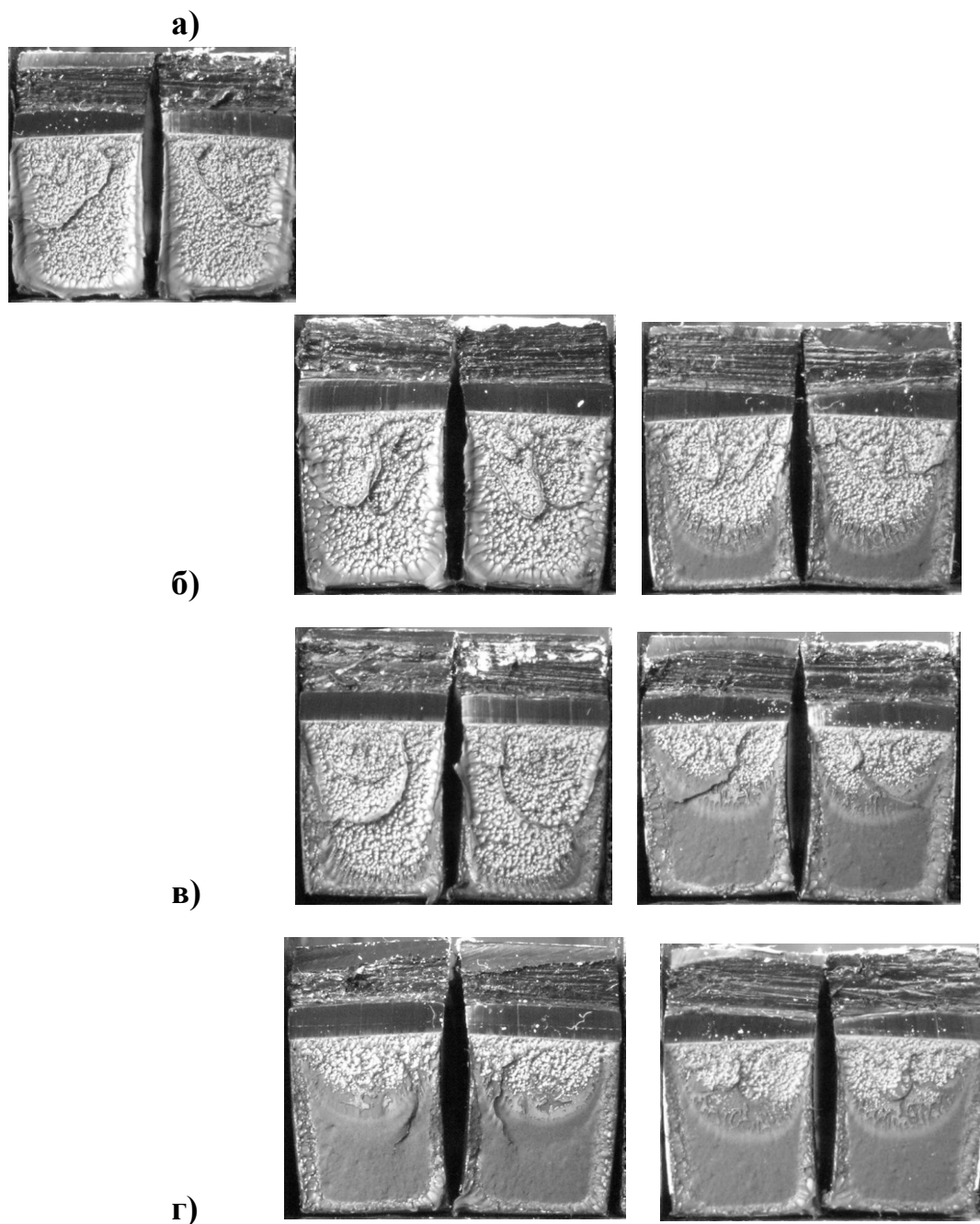


Рис. 8. Фотографии поверхностей изломов и диаграммы нагружения образцов труб ПЭ63, испытанных при скоростях а) 50 мм/мин, б) 100 мм/мин, в) 150 мм/мин, г) 200 мм/мин, и температуре $T = -15^{\circ}\text{C}$.

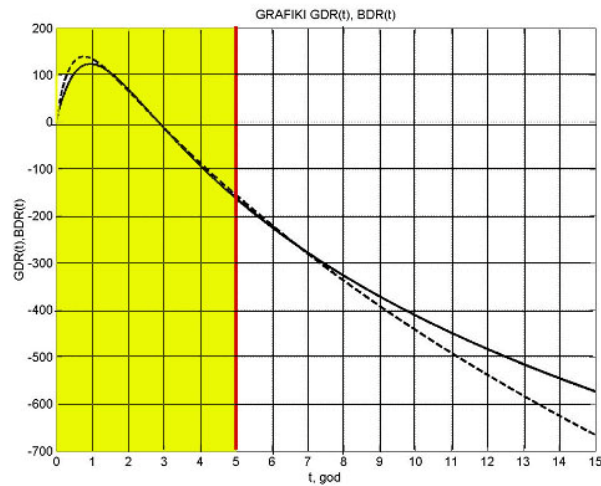


Рис. 9. Зависимости $\Delta R(u,t)$ для результирующих решений u_j^* и $\tilde{u}_j$, построенных по разработанному комбинированному подходу, и методикой, приведенной в работе [1].

- сплошной линией отмечена зависимость $\Delta R(u,t)$ для результирующего решения u_j^* построенного по разработанному комбинированному подходу;
- пунктирной линией отмечена зависимость $\Delta R(u,t)$ для результирующего решения, построенного по методике, приведенной в работе [25].