

УДК 665.733.3:620.193.4

Н.Г. Кравченко¹, В.А. Петрова¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ АВИАЦИОННЫХ БЕНЗИНОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-10-10

Приведены различные существующие методы испытаний авиационных бензинов на коррозионную агрессивность. Анализируются условия, влияющие на коррозионную агрессивность бензинов. Рассмотрены комплексные методы испытаний, проведенные во ФГУП «ВИАМ», на металлических материалах для авиационного двигателя, включающие различные факторы воздействия, в том числе повышенную температуру и влажность.

Приведены результаты по комплексным испытаниям на определение коррозионной агрессивности и кислотности бензина марки Avgas 100LL.

На базе разработанной методики выпущен стандарт организации ФГУП «ВИАМ» СТО 1-595-7-503–2015 «Метод определения коррозионной агрессивности бензина».

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: авиационные бензины, коррозионная агрессивность, топливные системы, медная пластинка.

Different existing test methods on corrosion aggression of aviation gasolines are given in the work. The conditions influencing corrosion aggression of gasolines are analyzed. Complex test methods executed at FSUE «VIAM» on metal materials of the aircraft engine, including different influencing factors, such as elevated temperature and humidity are considered. Results on comprehensive tests are given in this work on determination of corrosion aggression and acidity of Avgas 100LL gasoline. On the basis of the developed technique the internal FSUE «VIAM» STO 1-595-7-503–2015 standard «Method of determination of corrosion aggression of gasoline» was published.

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 2.2. «Qualification and researches of materials» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: aviation gasolines, corrosion aggression, fuel systems, copper plate.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Коррозия топливной системы авиационного двигателя может привести к сокращению его срока службы [2]. В топливной системе коррозия может быть вызвана присутствием в топливе трех видов химических веществ и соединений: серы и сернистых соединений, водорастворимых кислот и щелочей, органических кислот [3–5]. Коррозионное воздействие этих соединений, в особенности органических кислот, усиливается в присутствии воды.

Одним из видов авиационного топлива является бензин, который используется для поршневых двигателей. По ГОСТ 1012–72 предусматривается использовать две

марки авиационного бензина: Б-91/115 и Б-95/130. В ТУ38.401-58-197–97 установлены нормы качества на бензин марок Б-100/130 и малоэтилированный Б-100/130, что соответствует требованиям международных стандартов ASTM D 910 и UK DEF STAN 91-90 на бензин марок 100 и 100 LL [5]. Используемые для поршневых двигателей марки бензина отличаются высокой испаряемостью, поэтому топливные системы с учетом этого выполняют герметичными и по условиям рабочих давлений не допускающими паровых пробок в трубопроводах и агрегатах [6].

Современные авиационные марки бензина должны удовлетворять ряду требований, обеспечивающих экономичную и надежную работу двигателя, в том числе не оказывать вредного влияния на детали топливной системы, резервуары, резинотехнические изделия и др. Поэтому необходимо проводить испытания на коррозионную агрессивность бензина по отношению к конструкционным материалам топливной системы.

В стандартах на авиационные топлива коррозионную агрессивность различных марок бензина предусмотрено оценивать по воздействию на медную пластинку (ASTM D130, ГОСТ 6321–92,), а зарубежных топлив – дополнительно по воздействию на серебряную пластинку (IP 227). Сущность указанных методов заключается в выдерживании медной и серебряной пластинок в испытуемом бензине при температуре $50 \pm 2^\circ\text{C}$ соответственно в течение 3 и 4 ч с последующим фиксированием изменения их внешнего вида. Степень коррозионного воздействия бензина на металлы оценивают по существующей шкале эталонов коррозии медной и серебряной пластинок (рис. 1). Упомянутые методы дают только качественную оценку эксплуатационных свойств бензина – выдерживает или не выдерживает – без указания на допустимые нормы.

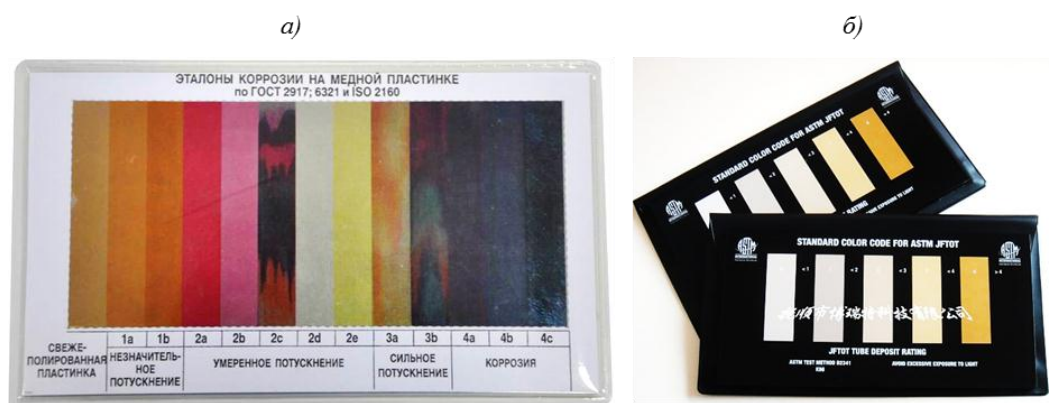


Рис. 1. Эталоны коррозии на медной (а) и серебряной пластинках (б)

Эксплуатация авиационной техники в тяжелых климатических условиях с повышенной влажностью вызывает образование конденсата на поверхности материалов топливной системы, что стимулирует разработку лабораторных методов оценки и прогнозирования свойств бензина в данных условиях. В связи с этим коррозионную агрессивность бензина можно дополнительно контролировать по ГОСТ 18597–73 «Определение коррозионной активности в условиях конденсации воды». Активность бензина определяют по изменению массы стальной пластины, находящейся в бензине в течение 4 ч, при насыщении бензина водой и конденсации ее на пластинке. По данному методу установлены допустимые нормы: потеря массы стальной пластины – не более $6 \text{ г}/(\text{м}^2/\text{ч})$. Этот метод имеет ограниченное применение в связи с отсутствием показателей коррозии по другим металлам и низкими температурами испытаний.

В связи с нововведениями как в двигателестроении, так и в производстве бензина модернизируются и совершенствуются методы оценки коррозионной агрессивности бензина. Например, в эксплуатационных условиях коррозионные свойства бензина

можно оценивать по изменению содержания в нем металлов, входящих в состав конструкционных материалов топливной системы.

В 25 ГОСНИИ МО РФ предложен метод оценки коррозионной агрессивности реактивных топлив, основанный на определении изменения толщины слоя контрольного металла, путем измерения электрического сопротивления этого слоя в процессе воздействия на него нагретого до заданной температуры топлива [7]. Разработанный экспресс-метод может быть применен для оценки коррозионной агрессивности бензина.

Для более полной оценки коррозионной агрессивности бензина во ФГУП «ВИАМ» предлагается применять целый комплекс методов.

Материалы и методы

Комплекс методов ускоренных испытаний предполагает изучение коррозионных свойств бензина и включает три метода испытаний, моделирующих условия эксплуатации. Испытания проводили на образце авиационного бензина марки Avgas 100LL. При комплексной оценке проводили испытания по трем методам:

Качественный метод 1

Испытания коррозионной агрессивности образца бензина проведены по ГОСТ 6321–92 на медной пластинке. Сущность метода заключается в выдерживании медной пластинки в испытуемом бензине при температуре $50\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч и фиксации изменения ее внешнего вида, характеризующего коррозионное воздействие бензина. Проводили три параллельных определения.

Количественный метод 2

Проведены испытания авиационного бензина в контакте с металлическими пластинами в течение 100 ч при температурном режиме, который соответствует рабочей температуре бензина: $50\pm 2^\circ\text{C}$ (смена навески бензина каждые 25 ч). Смена навески бензина необходима для моделирования более агрессивного воздействия испытываемого бензина на металлы. Испытания проводили на типовых металлах топливной системы: сталь углеродистая марок Ст. 10 или Ст. 20, сталь углеродистая оцинкованная хромированная, магниевые сплавы марок МЛ5 или МЛ10 хромированные, медь марок М1 или М3, латунь марки ЛС59-1, бронза марок БрОС10-10 и ВБ-23НЦ, алюминиевый сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр и Хим.Окс.

Коррозионную агрессивность бензина определяли гравиметрическим методом, заключающемся в определении изменения массы и состояния поверхности металлических пластинок после их испытания.

Дополнительным методом оценки коррозионной агрессивности бензина является спектральный количественный анализ бензина на содержание меди до и после испытания образцов медной пластинки в бензине (атомно-абсорбционный спектральный метод – ААС) [8–11]. Пробоподготовку бензина к анализу методом ААС проводили путем предварительного удаления органической фазы – перевод в водорастворимое состояние с получением минерализата пробы (процесс минерализации) [12]. Концентрацию меди в образце определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием пламени ацетилен-воздух по поглощению медью резонансной аналитической линии (длина волны 324,8 нм). Проводили также определение кислотности бензина по ГОСТ 5985–79 до и после испытаний.

Количественный метод 3

Испытание на коррозионную агрессивность авиационного бензина проводили в условиях продувки системы влажным воздухом со скоростью 6 л/ч в течение 72 ч при температуре $50\pm 2^\circ\text{C}$ и возврата в реакционный сосуд продуктов его окисления и воды в виде конденсата. Стенд для ускоренных испытаний с продувкой влажным воздухом представлен на рис. 2.

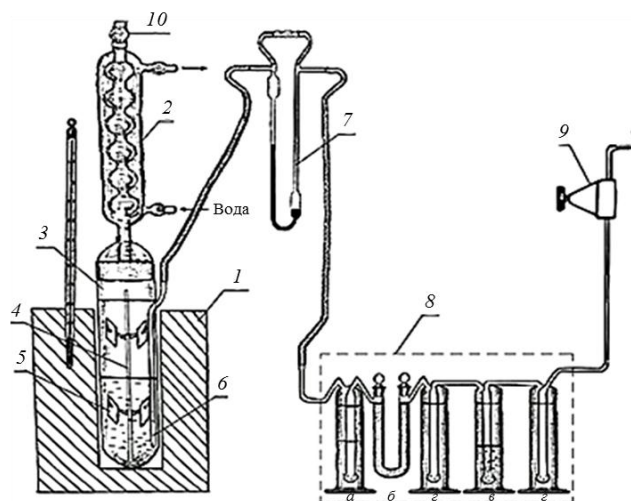


Рис. 2. Стенд для ускоренных испытаний авиационных топлив с продувкой влажным воздухом:

1 – термостат; 2 – холодильник шестишариковый; 3 – реактор; 4 – стержень стеклянный с крючками; 5 – образцы металлические; б – барботер воздуха; 7 – реометр; 8 – осушительная система воздуха; 9 – редуктор низкого давления; 10 – трубка с гигроскопической ватой; а – склянка с дистиллированной водой; б – U-образная трубка с хлористым кальцием и силикагелем-индикатором; в – склянка с серной кислотой; г – склянки промежуточные пустые

Этот вид испытаний проводится в условиях повышенной температуры и влажности, которые используются для интенсификации коррозионного процесса, тем самым моделируя коррозию конструктивных элементов топливных систем изделий авиационной техники, эксплуатирующихся в жестких условиях (особенно в условиях повышенной влажности).

Результаты

Испытания коррозионной агрессивности образца бензина марки Avgas 100LL проведены по ГОСТ 6321–92 на медной пластинке. Просушенные пластинки осматривали со всех сторон, сравнивали со свежешлифованной пластинкой (эталоном) и устанавливали изменение цвета, наличие налетов или пятен на их поверхности. Коррозионную активность образца оценивали в зависимости от внешнего вида исследуемой пластинки, совпадающего с одним из эталонов коррозии (рис. 1).

Внешний вид медных пластинок до и после испытаний в бензине марки Avgas 100LL представлен на рис. 3. Внешний вид медных пластинок после испытаний в авиационном бензине марки Avgas 100LL соответствовал эталону коррозии на медной пластинке (рис. 1, а) – незначительное потускнение.

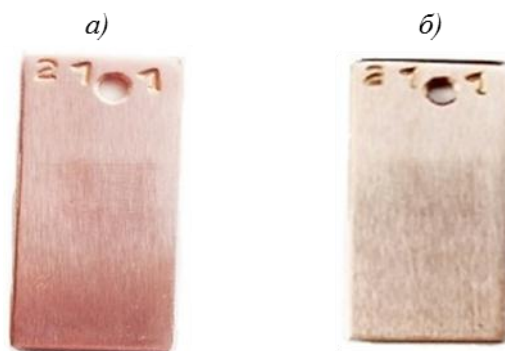


Рис. 3. Внешний вид медных пластинок до (а) и после (б) испытаний в бензине марки Avgas 100LL

Проведено также исследование коррозионной агрессивности образца бензина марки Avgas 100LL по отношению к металлам и гальваническим покрытиям по двум режимам:

- метод 1 – при температуре 50°C в течение 100 ч;
- метод 2 – при температуре 50°C в течение 100 ч со сменой бензина каждые 25 ч.

Проведено испытание на коррозионную агрессивность авиационного бензина в условиях продувки системы влажным воздухом при температуре 50±2°C в течение 72 ч и возврата в реакционный сосуд продуктов его окисления и воды в виде конденсата (метод 3).

Результаты испытаний, представленные в табл. 1, показывают, что потери массы металлических образцов при испытаниях в авиационном бензине по методам 1–3 незначительны.

Таблица 1

Коррозионные испытания авиационного бензина марки Avgas 100LL

Металл	Потеря массы, г/м ² , по методу		
	1	2	3
Сталь углеродистая (Ст. 20)	0	0	0
Сталь оцинкованная хромированная	0	0	0,1
Алюминиевый сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	0	0	0
Алюминиевый сплав Д16-АТ Хим.Окс	0	0	0
Медь М1	0	0	0,1
Бронза БрОС10-10	0	0	0
Латунь Л62	0	0	0

Кислотность бензина до и после испытаний по двум методам в присутствии меди представлена в табл. 2.

Таблица 2

Определение кислотности бензина марки Avgas 100LL

Металл	Кислотность, мг КОН/100 см ³			
	норма по ГОСТ/ТУ	до испытаний	после испытаний по методу	
			1	3
Медь М1	Не более 0,3	0,2	0,25	0,3

Проведен также атомно-абсорбционный анализ бензина марки Avgas 100LL на содержание меди до и после испытания образцов меди марки М1 в этом бензине. Концентрацию меди в образце определяли с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием пламени ацетилен-воздух по поглощению медью резонансной аналитической линии (длина волны 324,8 нм). Атомно-абсорбционный анализ показал, что потери массы меди марки М1 в ходе испытаний в бензине марки Avgas 100LL не происходило.

Таким образом, комплекс методов испытаний, проведенный во ФГУП «ВИАМ», позволяет сделать заключение, что авиационный бензин марки Avgas 100LL может быть использован для работы в контакте с конструкционными материалами.

Обсуждение и заключения

Анализ научно-технических литературных данных показывает, что для более точной оценки коррозионного воздействия бензина на металлы необходим комплексный подход, позволяющий учесть различные условия хранения и эксплуатации авиационных двигателей.

При длительном хранении бензина образуется конденсат, при попадании которого в бензин протекает реакция гидролиза (эферы превращаются в спирт и кислоту), повышается коррозионная агрессивность бензина и, соответственно, предложенный количественный комплекс методов испытаний в течение 100 ч является достоверным.

Несмотря на то что медная пластинка в большей степени подвержена коррозии, необходимо проверять также воздействие бензина и на другие металлы, в частности, комплекс методов испытаний во ФГУП «ВИАМ» включает испытания на различных металлических пластинках, наиболее подверженных коррозии в авиационном топливе. При испытании бензина марки Avgas 100LL наблюдалась наибольшая потеря массы образцов из стали оцинкованной хроматированной и меди при испытаниях по методу 3 (табл. 1).

Пробоподготовку бензина к анализу методом ААС в данной работе проводили путем предварительного удаления органической фазы – перевод в водорастворимое состояние с получением минерализата пробы [13, 14]. В научно-технической литературе предлагается использовать для пробоподготовки к спектральному анализу метилизобутилкетон, ксилол и ряд других чистых органических растворителей, а для приготовления калибровочных растворов – металлоорганические соединения [15]. Но при данном способе пробоподготовки отсутствует согласование проб и калибровочных растворов, а металлоорганические соединения являются весьма дефицитными и дорогими. Разработанный способ (способ минерализации) позволяет подготовить пробы топлива без согласования проб и калибровочных растворов для проведения количественного анализа атомно-абсорбционным методом на содержание меди после коррозионного воздействия авиационного бензина на конструкционные материалы.

Одним из основных показателей степени окисления бензина, характеризующей его коррозионную агрессивность, является кислотность бензина. Кислотность исходного бензина, предназначенного для испытаний, соответствовала нормам, указанным в научно-технической документации на исследуемый бензин (табл. 2). В результате испытаний по методам 1 и 3 в присутствии меди кислотность возросла незначительно и, соответственно, не превысила пределов нормы. Кислотность бензина изменилась в результате протекания реакций окислительной полимеризации и конденсации продуктов окисления, сопровождающихся образованием смолистых веществ. Медь в данном случае выступает в роли катализатора процесса. Окисление бензина может приводить к дальнейшему выпадению смолистых веществ в осадок и образованию отложений в топливной системе, поэтому необходимо следить за изменением кислотности бензина в ходе испытаний.

После испытаний по методу 3 кислотность бензина изменилась в большей степени по сравнению с испытаниями по методу 1. Таким образом, метод 3 является более агрессивным, чем метод 1, так как происходит более активное окисление бензина за счет продувки влажным воздухом.

Таким образом, представленный комплекс методов испытаний во ФГУП «ВИАМ» позволяет проводить исследования коррозионной активности новых и модернизиро-

ванных образцов авиационного бензина, а также прогнозировать вероятность отказов авиационной техники при применении нештатных топлив.

Таблица 3

Методы оценки коррозионной агрессивности бензина

Название, источник	Условия испытания	Оцениваемый показатель
ГОСТ 6321–92; ASTM D130	Выдерживание медной пластинки в испытуемом бензине при температуре $50\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч	Цвет медной пластинки
ГОСТ 18597–73	Выдерживание стальной пластины в бензине при $30\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 4 ч при насыщении бензина водой и ее конденсации на пластине	Удельная потеря массы стальной пластины на единицу площади ($\text{г}/\text{м}^2$)
Экспресс-метод 25 ГосНИИ МО РФ (возможность применения для бензина)	Изменение толщины металла путем измерения электрического сопротивления слоя контрольного металла в процессе воздействия на него нагретого до заданной температуры бензина	Скорость уменьшения толщины образца в процессе испытания ($\text{мкм}/\text{мин}$). Индукционный период, равный периоду времени от начала испытания до достижения максимальной скорости коррозии (мин). Убыль толщины пластины (мкм)
Комплекс методов испытаний во ФГУП «ВИАМ»: ГОСТ 6321–92 ГОСТ 5985–79 СТО 1-595-7-503–2015	Выдерживание медной пластинки в испытуемом бензине при температуре $50\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч Определение кислотности до и после испытаний Выдерживание металлов в авиационном бензине в течение 100 ч при температурном режиме: $50\pm 2^\circ\text{C}$ со сменой бензина каждые 25 ч; при $50\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 100 ч с последующим атомно-абсорбционным анализом на содержание металлов. Выдерживание металлических пластинок в авиационном бензине в условиях продувки системы влажным воздухом со скоростью 6 л/ч в течение 72 ч при $50\pm 2^\circ\text{C}$ и возврата в реакционный сосуд продуктов его окисления и воды в виде конденсата (установка на рис. 2)	Удельная потеря массы металлических пластинок ($\text{г}/\text{м}^2$). Состояние поверхности металлических пластинок. Содержание металлов до и после испытаний ($\text{мг}/\text{дм}^3$)

Рассмотренные в данной работе существующие методы оценки коррозионной агрессивности бензина систематизированы в табл. 3.

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 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
 3. 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.
 4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
 5. Чулков П.В. Моторные топлива: ресурсы, качество, заменители: справочник. М.: Политехника, 1998. С. 162–185.
 6. Школьников В.М. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Ассортимент и применение. М.: Техинформ, 1999. С. 62–75.
 7. Труды 25 ГосНИИ МО РФ / М-во обороны Рос. Федерации, 25 Гос. Науч.-исслед. Ин-т Минобороны России. М.: Гралия. 2008. Вып. 54. С. 267–269.
 8. Барсуков В.И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. М.: Машиностроение-1, 2004. 172 с.
 9. Бутина Н.П., Замятина Э.Р., Зорина Л.П. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии для определения меди, цинка, магния и кальция в маслах и присадках // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997. №6. С. 21–23.
 10. Приваленко А.Н., Балак Г.М., Баграмова Э.К. Определение содержания металлов в нефтяных топливах методом атомно-абсорбционной спектрометрии // Тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф. / М-во обороны Рос. Федерации, 25 Гос. Науч.-исслед. Ин-т Минобороны России. 2014. С. 298–306.
 11. Бутина Н.П., Зорина Л.П. Атомно-абсорбционное определение элементов в технологических отложениях с использованием воздушно-ацетиленового пламени // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. №1. С. 24–26.
 12. Миков Д.А., Кравченко Н.Г., Петрова В.А., Кутырев А.Е. Определение содержания меди в авиационных топливах методом атомно-абсорбционной спектрометрии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №10. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-12-12.
 13. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. Применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-10-10.
 14. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Исаченко Я.А., Загвоздкина Т.Н. Определение основных и легирующих элементов в термостабильных магнитных материалах системы РЗЭ–Fe–Co–В методом АЭС-ИСП // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-10-10.
 15. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 358 с.