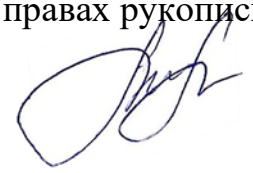
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи



Копырин Михаил Михайлович

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ МАРОК CYCOM 977-2/IMS И ACM 102-C200T НА ИХ ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
академик РАН
Лебедев Михаил Петрович

Комсомольск-на-Амуре– 2027

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 13
1.1 Сравнительный анализ климатической стойкости различных классов ПКМ .. 13
1.2 Физико-химические и структурные превращения в углепластиках в открытых климатических условиях. 21
1.3 Анализ экспериментальных методов для исследования климатической стойкости углепластиков 34
1.4 Обоснование задач диссертационного исследования 41
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 43
2.1 Материалы исследований 43
2.2 Методы исследований 46
2.3 Отработка методик прочностных испытаний 50
2.4 Статистическая обработка результатов испытаний 62
2.5. Выводы к главе 72
ГЛАВА 3. СТАРЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКА CYCOM 977-2/IMS В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОГО ВЛАЖНОГО КЛИМАТА 75
3.1 Показатели теплого влажного климата по результатам многолетних наблюдений 75
3.2 Исследования влияния суточных и сезонных перегревов поверхности на влагосодержание в углепластике 79
3.3 Влияние условий экспонирования на старение углепластика по данным ДМА 85
3.4 Испытания на межслойный сдвиг с монотонным нагружением и различными скоростями 90
3.5 Испытания на циклическое растяжение и сжатие 94
3.6 Анализ структуры углепластика Cycom 977-2/IMS по его неупругим характеристикам 98
3.7 Выводы к главе 104
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА АСМ 102-С200Т ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР 106
4.1 Показатели экстремально-холодного климата по результатам многолетних наблюдений 106

4.2 Оценка изменения массы и процессов деградации углепластиков в условиях циклического замораживания-оттаивания 110
4.3 Испытания на продольный изгиб с монотонным нагружением и различными скоростями 112
4.4 Испытания на продольный изгиб циклическим нагружением с нарастающим размахом 117
4.5 Оценка структурных характеристик по результатам термоактивационного анализа 120
4.6 Выводы к главе 126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 128
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 131
ПРИЛОЖЕНИЕ А 159
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 166
ПРИЛОЖЕНИЕ В 173

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность.

Вопрос обеспечения долговечности полимерных композиционных материалов (ПКМ) является актуальным. Несмотря на большое количество исследований и промышленных решений, проблема сохранения прочности и надежности ПКМ в условиях экстремального климатического воздействия остается нерешенной до конца. Обзор различных исследований и работ показал, что различные виды ПКМ реагируют по-разному на одни и те же условия и виды испытаний. Углепластики, композиционные материалы армированные углеволокном, характеризуются высокой стабильностью и сохранению свойств. После многолетнего экспонирования в различных условиях прочность этих материалов сохраняется на уровне 80–90 % от исходной. Это связано с прочным сцеплением волокон с матрицей и свойствами самих волокон. Другие виды пластиков – базальто-, стекло- и органопластики, демонстрируют высокую степень деградации. Показатели прочности могут снижаться на 20-50% и более от исходного значения, в зависимости от срока и условия климатического экспонирования. Показано, что стеклопластики могут разрушиться почти полностью к концу срока службы.

Поэтому, для повышения стойкости к воздействию внешних факторов могут применять различные технологические приемы. К примеру, улучшение самой рецептуры применяемого связующего, введение различных стабилизирующих добавок или наномодификаторов в полимерную матрицу, нанесение защитного покрытия на поверхность материала или изделия, а также обработка поверхности волокна. При этом результат может быть не однозначным. В одних климатических условиях могут наблюдать эффективность примененного способа, в других потребуется дополнительная оптимизация. Это показано на примере органопластиков: без дополнительных специальных мер такой вид материала теряет до половины свой прочности за пару лет, а применение – снижает скорость деструкции от воздействия окружающей среды.

Совместное воздействие климатических факторов и механических нагрузок во время эксплуатации обладает синергетическим эффектом, вызывающим раннее разрушение материала. По данным исследований, при натурном экспонировании наблюдаются эрозия поверхности и развитие сети микротрещин в объёме материала. Эти повреждения сопровождаются снижением модуля упругости и прочности. Тем не менее, механизмы образования микроповреждений при циклических изменениях температуры и влажности до конца не выяснены, а стандартные методики ускоренных испытаний не всегда адекватно воспроизводят нестационарный характер реальных климатических воздействий. В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на разработку более достоверных методов прогнозирования прочности ПКМ с учётом переменных климатических факторов, включая суточные и сезонные колебания температуры, влажности и интенсивности ультрафиолетового излучения. Современные подходы требуют моделирования нестационарных режимов эксплуатации и оценки совокупного влияния климатических и механических нагрузок. Таким образом, исследование свойств полимерных композитов при климатическом старении представляет собой не только научную, но и инженерно-прикладную задачу, имеющую важное значение для обеспечения надёжности конструкций, эксплуатируемых в различных климатических зонах.

Степень разработанности темы исследования.

Исследования климатической стойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ) активно ведутся в России и за рубежом. В нашей стране сформировались научные школы и центры, изучающие влияние климатических факторов на долговечность ПКМ: среди них можно отметить ВИАМ (г. Москва), где проводятся комплексные исследования старения авиационных композитов, а также научные коллективы в Сибири и на Дальнем Востоке (например, СВФУ им. М. К. Аммосова в г. Якутск), и отраслевые организации, такие как ОНПП «Технология» (г. Обнинск) и НПО «Стеклопластик», занимающиеся прикладными аспектами климатического старения материалов. За рубежом проблемой климатического старения композитов активно занимаются, в частности,

исследователи NASA (США), а среди ближнего зарубежья можно выделить Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого (Республика Беларусь). Актуальные задачи авиации, космонавтики, энергетики и строительства обусловливают необходимость исследования ПКМ, способных сохранять механические свойства в течение длительного срока эксплуатации под воздействием климатических факторов. Важным направлением является также создание методической базы для прогнозирования их долговечности.

Исследования климатической стойкости полимерных композиционных материалов охватывают широкий спектр воздействий: влагопоглощение, термо- и климатические циклы, ультрафиолетовое и солнечное излучение, а также механические нагрузки. Значительный вклад в изучение этих вопросов внесли фундаментальные исследования отечественных учёных. Так, в работе Каблова Е.Н. и Старцева О.В. представлен системный обзор, обобщающий результаты натурных испытаний 3258 образцов в семи климатических зонах за период 0,5–23 лет. На основании этих данных предложены критерии ранжирования агрессивности климата и чувствительности механических свойств. В свою очередь, Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К. и Николаев Е.В. исследовали кинетику влагопоглощения и её влияние на температуру стеклования и прочность, установив, что сорбированная влага снижает температуру стеклования связующего, а изгибающая нагрузка способствует структурной перестройке матрицы. Значительный вклад внесли и обзоры Александрова Д.С., Злобина И.В., Егорова А.С. и Анисимова А.В., посвящённые стойкости материалов в условиях низких температур и повышенной влажности, в которых рассмотрены механизмы термоциклирования и проведено сравнение характеристик термореактивных и термопластичных матриц.

Несмотря на значительный объём накопленных экспериментальных данных, до настоящего времени остаются открытыми вопросы, связанные с исследованием синергетического действия нескольких климатических факторов, а также корректного переноса результатов ускоренных испытаний на реальные условия эксплуатации. Решение данной задачи требует комплексного подхода, основанного

на кинетической концепции разрушения, которая позволяет связать термоактивируемые микропроцессы в матрице и на межфазных границах с макроскопическими прочностными характеристиками. Реализация такого подхода создаёт основу для уточнения методов прогнозирования ресурса композитных конструкций, что имеет как фундаментальное значение для развития материаловедения, так и прикладной интерес в контексте надёжности изделий из ПКМ.

Объект исследования. Климатическое старение ПКМ с эпоксидной матрицей, армированных углеродным волокном (углепластиков).

Предмет исследования. Закономерности изменения структуры и механических характеристик углепластиков при различных схемах натурного и моделируемого нестационарного климатического старения в теплом влажном и экстремально холодном условиях, а также методы прогнозирования их долговечности на основе кинетической концепции разрушения.

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей изменения свойств углепластиков (УП) под воздействием экстремальных климатических факторов и разработка научно обоснованного подхода к оценке их долговечности в различных климатических условиях.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести сравнительный анализ климатической стойкости полимерных композиционных материалов, выявить ведущие механизмы старения ПКМ, обосновать выбор углепластика как материала для исследований и сформировать программу натурных испытаний.

2. Выбрать и обосновать комплекс методов исследования для выявления закономерностей изменения свойств углепластиков в контрастных климатических условиях.

3. Определить физико-механические характеристики углепластиков (масса, влагопоглощение, геометрия, прочность, межслойный сдвиг, усталостная выносливость) до и после экспонирования.

4. Установить влияние климатического старения углепластиков в контрастных климатических условиях на их прочность и долговечность на основе кинетической концепции разрушения, выявить основные деградационные процессы и разработать модели накопления повреждений для прогнозирования ресурса.

Научная новизна работы.

1. Установлено влияние локального понижения относительной влажности воздуха у поверхности УП Cycom 977-2/IMS на процессы влагообмена и деградации, вызванное его перегревом под действием солнечной радиации, что позволило повысить точность аппроксимации стадий сорбции–десорбции и экспоненциальной убыли массы вследствие разрушения полимерной матрицы.

2. Впервые установлено, что при длительной экспозиции в условиях тёплого влажного климата без УФ-облучения в полимерной матрице УП Cycom 977-2/IMS происходит структурная релаксация с формированием более плотной сети сшивок (по результатам динамического механического анализа - ДМА), что сопровождается улучшением демпфирующих свойств и повышением прочностных характеристик композита (в том числе сопротивления сдвигу и усталостному нагружению). Этот эффект можно рассматривать как форму естественного постотверждения, повышающего несущую способность материала.

3. Установлено, что длительное выдерживание УП АСМ 102-С200Т при отрицательных температурах инициирует частичную релаксацию внутренних напряжений в полимерной матрице и может повысить прочность материала.

4. Выявлен доминирующий фактор деградации УП АСМ 102-С200Т в экстремально холодном климате – циклы влагонасыщения–замораживания, приводящие к разрушению полимерной матрицы и ослаблению адгезии на границе «волокно–матрица», что сопровождается снижением предела прочности и жесткости, а также ростом коэффициента демпфирования.

5. Показана возможность определения и пересчета характеристик долговечности при изменении климатических условий на основе кинетической

концепции разрушения материала, учитывающая термофлуктуационную природу накопления повреждений.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии подхода к оценке долговечности ПКМ в экстремальном климате. Разработанная методика учитывает совместное действие температуры, влажности, солнечного излучения, включая ультрафиолетовую составляющую, и температурных циклов. Предложен способ выделения и количественной оценки вклада влагонакопления в деградацию материала при натурном экспонировании. В рамках кинетической концепции разрушения усталостное поведение углепластиков описано как термоактивационный процесс. Определённы активационные параметры и кинетические характеристики углепластиков, которые уточняют механизмы старения и служат основой для прогноза долговечности без дополнительных длительных испытаний.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов прогнозирования долговечности и оценки надёжности углепластиков на основе натурных испытаний в различных климатических условиях. Подготовлены рекомендации по оценке климатической стойкости и прогнозированию прочности исследованных ПКМ, регламент испытаний на циклическое замораживание и оттаивание для Крайнего Севера и методика проверки влагостойкости для тёплого влажного климата. Результаты внедрены в научно-исследовательскую деятельность ФАУ «СибНИА им. С. А. Чаплыгина».

Методология и методы исследования.

В работе были проведены натурные климатические испытания и лабораторный анализ. Структурные изменения и процессы деградации полимерной матрицы и межфазных границ изучали методами оптической и электронной микроскопии, ДМА и ТГА. Прочностные характеристики определяли при продольном изгибе, межслойном сдвиге и циклическом растяжении-сжатии.

Для обработки полученных данных применяли методы вычислительной математики, регрессионного и статистического анализа. На основании результатов оценили долговечность углепластиков.

Положения, выносимые на защиту:

– Результаты экспериментальных испытаний углепластика Cycom 977-2/IMS при межслойном сдвиге и при циклическом растяжении-сжатии после 7-летнего экспонирования.

– Закономерность изменений прочностных и демпфирующих свойств углепластика АСМ 102-С200Т в зависимости от вида климатического воздействия.

– Взаимосвязь прочностных характеристик и энергий активация разрушения для исходного и климатически состаренного материалов при различных режимах климатического воздействия.

Степень достоверности результатов.

Достоверность представленных результатов обеспечивается применением аттестованных методик и сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов экспериментов, а также взаимной верификацией выводов комплексом взаимодополняющих методов (ДМА, ТГА, микроскопия). Полученные закономерности согласуются с фундаментальными положениями физики полимеров и известными данными по климатическому старению ПКМ.

Апробация результатов. Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на: X Евразийском симпозиуме по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур (Якутск, 2022); XV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2022); XI Евразийском симпозиуме по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященном 85-летию со дня рождения академика В.П. Ларионова (Якутск, 2023); Всероссийской конференции, приуроченной к 75-летию ЯНЦ СО РАН «Целостность и ресурс в экстремальных условиях» (Якутск, 2024); XXXVII Международной инновационной конференции

молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения (Москва, 2025).

Связь работы с научными программами и темами. Работа выполнена в рамках проектов:

– «Разработка и исследование полимерных композиционных углеродсодержащих волокнистых материалов на основе винил-эфирно-эпоксидного полимерного связующего для климатических зон холодного климата и Арктики» (рег. № 125031703862-4);

– «Разработка принципов и технологий создания перспективных для Севера и Арктики материалов с функционализированной структурой на основе изучения влияния компонентного состава и особенностей технологических переделов на структурно-фазовую организацию и механизмы формирования параметров качества с учетом условий эксплуатации» (проект FWRS-2024-0036, рег. № 124032600081-1)

Личный вклад автора.

Автором выполнен анализ литературных источников, подготовлены образцы углепластиков и проведены их натурные и лабораторные испытания. Самостоятельно осуществлялись статистическая обработка и интерпретация экспериментальных данных, подготовка публикаций и формирование выводов. Совместно с научным руководителем определены цели и задачи исследования, а также обсуждены результаты проведённых испытаний.

Публикации.

Основное содержание работы изложено в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, учитываемых ВАК Минобрнауки России при защите диссертаций: 1 статье в журнале из перечня ВАК и 5 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

По теме диссертационной работы опубликовано 6 научных работ, из них 1 публикация в издании, входящей в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 5 публикаций в изданиях, входящих в зарубежные базы цитирования (Web of Science, Scopus и др.)

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 207 источников. Работа изложена на 174 страницах, содержит 54 формулы, 66 рисунков, 16 таблиц и 3 приложения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Сравнительный анализ климатической стойкости различных классов ПКМ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в промышленности и строительстве благодаря их высоким механическим характеристикам и стойкости к внешним воздействиям. Однако, старение этих материалов в условиях окружающей среды остается важной проблемой, особенно в экстремальных климатических зонах, поскольку оно напрямую влияет на функциональность, срок службы и долговечность композитных материалов [1–6].

Факторы, влияющие на полимерные композитные материалы, имеют решающее значение для распознавания и анализа отказов материалов, тем самым снижая вероятность катастрофического вреда. Основными климатическими факторами, вызывающими или интенсифицирующими процессы старения в ПКМ, являются влажность, температура и экстремальные перепады значений температуры, УФ радиация, окисление поверхности композита за счет атомарного кислорода в атмосфере, биокоррозия и пр., и комбинация данных факторов, воздействующие комплексно на материал [7–18].

Углепластики (УП), стеклопластики (СП), базальтопластики (БП), органопластики (ОП) и другие ПКМ, основанные на эпоксидных, цианэфирных, фенольных, полиэфирных и др. матрицах, являются одними из наиболее часто используемых материалов в строительстве и промышленности [19]. Обеспечение эксплуатационной долговечности в полимерных композитных строительных и конструкционных материалах имеет жизненно важное значение, особенно в таких критически важных областях, как аэрокосмическая промышленность, оборона и ядерная безопасность, а также в различных секторах, таких как медицина, машиностроение и производство потребительских товаров.

Рассмотрим изменения различных механических свойств, происходящих в упомянутых группах материалов, во время и после натурного экспонирования в различных климатических условиях.

Углепластики (УП). В работе [20] углепластиковые композиты двух типов (кабель и арматура) показали высокий уровень сохранения механических показателей на растяжение (до 90%) после 3,5 и 17 лет экспозиции, в независимости от попадания либо отсутствия прямых солнечных лучей при экстремальных влажных условиях субтропического климата. Углепластик ВКУ-27л после 3 и 6 месяцев натурного экспонирования в условиях климата Геленджика показал повышение своих свойств на изгиб. Коэффициенты сохранения предела прочности составили 1,15 и 1,05, модуля упругости – 1,18 и 1,08 после 3 и 6 мес. соответственно [21]. Углепластик на основе эпоксидной смолы ЭДТ-69Н [22] после года экспонирования в умеренно-континентальном климате г. Москвы показал рост изгибных характеристик. В расширенной исследовательской работе Бульманис и др. [23], были исследованы различные группы ПКМ, в том числе и УП, в резко-континентальных климатических условиях. Углепластики имели различную укладку по слоям. Снижение показателей на растяжение –до 25%, изгиб – до 12%, сжатие – до 20% из 36 вида показателей (соотношение укладки/состава материала и типа испытаний) наблюдается у менее 31% образцов. Остальная часть образцов (69%) показала высокое сохранение своих свойств. Изменение прочности на растяжение УП, на основе винил-эфирной смолы и наполнителя марки CFK 150/2000, в 4-х схожих условиях одной климатической зоны (субтропический средиземный) в течение 2-х лет, было рассмотрено в работе [24]. Образцы L10 и L50 показали повышение как после 1-го года, так и после 2-х лет экспонирования показателей прочности и сохранение значений модуля упругости. Старцев и Славин [25] рассмотрели влияние климатов Москвы и Геленджика на прочность при сжатии и изгибе УП ВКУ-27л, ВКУ-39, ВКУ-46. Был показан высокий уровень сохраняемости прочности на изгиб у всех пластиков. Максимальное снижение прочности наблюдается у ВКУ-46 при сжатии после 3-х лет экспонирования, до 23%. В продолжение этой работы, авторы рассмотрели влияние тропического климата на прочность при сжатии, изгибе и сдвиге УП ВКУ-39 в течение 3-х лет экспозиции [26], где был показан высокий уровень сохраняемости материала – от 86 до 97% от исходных значений прочности. Образцы углепластика КМКУ-

1.80E0.1, КМКУ-2м.120.E0.1, КМКУ-2м.120.R4510, ВКУ-17КЕ0.1 были экспонированы в течение 3 и 5 лет в резко-континентальных условиях Арктического региона [27]. КМКУ-1.80E0.1, КМКУ-2м.120.E0.1 из этой серии показали уровень сохранения изгибных свойств (от 0,85 до 0,91) и рост прочности на сжимающих нагрузках (от 1,01 до 1,13). Снижение механических свойств показал УП марки КМКУ-2м.120.R4510, выбивающийся из общей картины. УП марки ВКУ-17КЕ0.1 показал уровень сохранения прочностных свойств в диапазоне 84-86%. Бейкер [28] в своем отчете представил данные по образцам УП, выставленных в течение года в тропических и субтропических условиях, где был показан рост показателя прочности на сжатие и межслойный сдвиг 1,01 и 1,02 соответственно. При этом, данный материал показал высокий уровень сохранения своих свойств в Арктических условиях Аляски после 1 года экспозиции. Образцы УП ВКУ-25 и ВКУ-29 [29] были экспонированы в условиях тропиков, субтропиков и Арктики, где был показан высокий уровень сохраняемости прочности в первых двух зонах, и снижение показателей прочности в Арктике только у образца марки ВКУ-25. Композит на основе связующего НМ-Е8 и армированный тканью УТ70-30 показал снижение прочности на 11% после 1 года экспонирования во влажных условиях субтропиков [30]. Полиэфиримидные УП были в течение 20 лет экспонированы в субтропических условиях Испании [31]. Авторы пришли к выводу, что данный материал обладает высоким уровнем сохранения прочности на растяжение и сдвиг.

Стеклопластики (СП). Авторами Sasaki и Nishizaki [20] было показано снижение прочности на растяжение стеклопластика после 3,5 лет экспонирования на ~20% и критическое снижение (до 0%) после 17 лет выставления во влажном субтропическом климате. В работе [23] были рассмотрены две группы СП – на основе эпоксидных (2 года) и полиэфирных смол (3 года). Экспонирование проводилось в условиях климата г. Якутск. Прочность на межслойный сдвиг снизилась на 18% у эпоксидных композитов и на 16% у полиэфирных. Стеклопластики на основе расплавных связующих ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781 были исследованы авторами [25] в двух различных климатических условиях –

субтропический и умеренно-континентальный. Представленное сравнение влияния этих зон на прочностные свойства показало общую тенденцию по снижению вне зависимости от места выставления. Максимальная сохраняемость свойств составила 75%, минимальная – 63% от исходных значений. СП ВПС-48/7781 также был экспонирован в тропических условиях г. Ваньинь, Китай [26], где среднее значение коэффициента сохраняемости для трех типов испытаний составило 0,75. Авторами в работе [27] было рассмотрено 5 видов СП – ВПС-37К10, ВПС-37К60, КМКС-1.80.Т10, КМКС-2.120.Т10 и КМКС-2.120.Т60, среди которых первая и четвертая марки показали высокий уровень сохраняемости свойств на изгиб и сжатие после экспонирования (3 и 5 лет соответственно) в Якутске. Остальные марки показали средний уровень сохраняемости механических характеристик. 20-тилетнее экспонирование полиэферимидных стеклопластиков в субтропических условиях Испании было показано в работе [31]. Наблюдается существенное снижение (до 50%) прочности на растяжение и до 34% на сдвиг. Авторы в работе [32] исследовали СП на основе винил-эфирного связующего, который был экспонирован в течение 1992-2009 гг. Среднее снижение прочности от исходного составило 82% (при широком разбросе полученных данных). Резкое снижение прочности на межслоевой сдвиг (до 56%), наблюдается у образцов эпоксидного СП, армированного стекловолокном типа Е [33], который был экспонирован в тропических условиях Индии в течение месяца. Стеклотекстолиты после 2-х лет экспонирования в арктических условиях показали повышение прочностных свойств на изгиб и растяжение [34]. При этом, авторами был показан высокий уровень деструкции поверхностного слоя и повышения показателя открытой пористости. Образцы СП марки ВСТ-1208 на основе цианэфирного связующего были выставлены в 5-ти различных климатических зонах – тропический, субтропический, субэкваториальный, умеренный и резко-континентальный [35]. В работе было показано, что прочности на изгиб и межслойный сдвиг показывают снижение прочности до ~47% в тропических условиях, в других зонах – снижение показателей прочности достигает от 5 до 22%. Критическое влияние тропических условий на стеклотекстолиты после 15 лет экспонирования также было показано в

работе [36] – снижение модуля упругости на растяжение достигало до 25%. Показатель сохранения прочностных свойств при продольном изгибе варьируется от 0,59 до 1,02. Изменение прочности на межслоевой сдвиг для образцов различной степени наполнения в климатических условиях Индии до 94% от исходного значения было показано в работе [37]. Однонаправленный стеклопластик был экспонирован в течение 76 недель в тропических условиях Дананга. Методом трехточечного изгиба было показано снижение модуля изгиба на 2% от исходного значения [38]. Стеклопластик, экспонированный в течение 2-х лет в Панаме, показал снижение прочности на растяжение в 28%, изгиба на 10% [39]. Отражение аравийского климата на физические свойства винил-эфирного стеклопластика было показано в работе [40]. Было показано, что со временем стеклопластик упрочняется до 280 МПа (в течение 1-го года), но затем резко падает до 250 МПа. Стеклопластиковый материал, используемый в качестве конструкционного изделия мостовых сооружений, после 17 лет экспонирования в Швейцарии показал снижение прочности на 32%, модуля упругости – на 2% [41]. Образец марки T-R26 был экспонирован в Цукубе, Япония, в течении 6 лет [42]. Авторы получили следующие показатели: снижение прочности на растяжение - 28%, изгиба - 18%, сдвига - 25% от исходных значений. Также наблюдается критическое ухудшение по деформационным показателям: модуль изгиба упал до 70% от исходного значения.

Органопластик (ОП). Арамидные пластики, экспонированные во влажном климате Японии, показали хороший показатель сохранения механических свойств на растяжение (до 70%) [20]. Бульманис и др. [23] в своей работе показали высокую чувствительность к воздействию холодного резко-континентального климата на ОП. Образцы на основе эпоксидной и эпокси-фенольной смол показали снижение прочности до 46% (на растяжение) после 2-х лет экспонирования. Композитные пластики армированные кевларом 49/F-185 и 49/LRF-277, представленные в работы [28], были экспонированы в течение года в тропических, субтропических и арктических условиях. Коэффициент сохранения прочностных свойств на сжатие и сдвиг варьируется от 0,84 до 1,05. Органопластики конструкционного назначения

с модификацией связующего Органит 12Т(М)-Рус, Органит 12Т и Органит 16Т-Рус были подвергнуты климатическому старению в течение 5 лет в двух климатических зонах – умеренный и субтропический [43]. Авторами было получено снижение прочности изгибных характеристик до 56% от исходного значения. Также, у данных пластиков на лицевой стороне наблюдается растрескивание и эрозия внешней пленки матрицы, что приводит к оголению армирующих наполнителей. В натурных условиях тропической части Северной Америки в течение 1 года экспонировались образцы ОП марки Органопластик ВКО-19л [44]. Прочность на растяжение у этого образца упала на ~50-60 МПа. Пультрузионная арматура, армированная арамидным волокном марки Arapree была экспонирована в течение 12-15 лет во влажном умеренном климате. Авторами было показано критическое снижение (более чем в 2 раза) прочности на сдвиг методом короткой балки [45]. Несколько марок органопластиков было представлено авторами в исследовании [46] – в Органит 10Т, Органит 7Т, Органит 18Т, Органит 18Т-Рус. В работе рассматриваются различные зоны и их влияние на эти марки пластиков. Обобщая их исследование, можно сказать следующее: для повышения прочности и сохранения свойств при воздействие климатических факторов необходимо применять широкий спектр способов модифицирования как связующего, так и наполнителя. Коэффициент сохраняемости прочностных свойств этих образцов варьируется от 0,68 до 0,90. Известен ОП, который используется в качестве обшивки тонкого слоя различных сооружений – Органит 11ТЛ [47]. Было установлено снижение на 27-29% прочностей на изгиб и растяжение после 1 года экспонирования в климатических условиях г. Геленджик. Органопластики в настоящее время применяют и для обшивки авиатехники. Например, ОП марки ВКО-25 на основе расплавного эпоксида [48]. Данный композитный пластик поместили в течение 1 года в двух различных климатических зонах – Москвы и Геленджика. Прочность при растяжении после съема составила 95% в умеренном климате, и 84% в субтропиках., при изгибе – 1,04 и 0,96 соответственно. Широкий ряд ОП – 14 видов, было рассмотрено авторами в исследовании [49]. Образцы были выставлены в течение 3-х лет во влажных условиях субтропического климата

Батуми. В качестве связующего в этих композитах выступили различные марки эпоксидной смолы. Только у трех марок ОП наблюдается незначительный рост прочностных характеристик после экспозиции. В другом исследовании было представлено сравнение ОП, армированных зарубежными и отечественными арамидными волокнами [50]. Наибольший уровень сохранения свойств – в 91% от исходного значения, показал композит армированный волокнами СВМ на основе эпоксидно-изоцианатной смолы. Остальные образцы показали уровень сохранения свойств в диапазоне 0,61-0,82.

Базальтопластики (БП). Базальтотекстолиты на основе эпоксидной смолы ЭД-22 и тканей БТ-11П-кв-12 и ТБК-100П-кв-12 были экспонированы в течение 2-х лет в Арктических условиях. Авторами было выявлено снижение прочности на растяжение на 14% и повышение поверхностной деструкции и пористости [34]. Однонаправленные базальтопластиковые стержни были экспонированы в резко-континентальных условиях г. Якутска под навесом [51]. Был показан уровень сохранения прочностных свойств в 0,98. В той же климатической зоне, исследователями были изучены БП арматуры диаметром 6 и 8 мм. Был показан высокий уровень сохранения свойств [52]. В работе [53] был представлен текстолит, армированный базальтовыми волокнами, экспонированный в течение 1 года в субтропический условиях. Был показан резкий спад упруго-прочностных характеристик (около 40%) материал. Неравномерное влияние различных климатических зон – субтропический и арктический, на базальтопластиковую арматуру было показано в статье [54]. Например, образцы с диаметром 6 мм показали снижение показателя прочности на растяжение до 64% от исходного значения холодном климате, тогда как образцы с диаметром 8 мм показали упрочнение на 14% после экспонирования. БП листы на основе различных связующих были исследованы в климатической зоне Южного Кавказа в течение 1 года [55]. В самой работе не приведены корреляции климатического воздействия в зависимости от состава матрицы, но наблюдается общее снижение показателей прочности на растяжение до 17%. Изменение поверхностной деструкции после 2-х с лишним лет в субарктических условиях наблюдается в БП композитах различной

формы [56]. В этом исследовании методом гидростатического взвешивания были сравнены показатели открытой пористости, значение которого увеличивались для цилиндрических образцов в 3,6 раза, в ламинатах – на 33%. Такие изменения указывают на высокую степень деструкции поверхности материала. БП арматура, после 42 месяцев экспонирования в погодно-климатических условиях Арктики, показала снижение от исходных значений прочности на растяжение и изгиб в исследовании [57].

Гибридные пластики (ГП). В исследовании [55], были исследованы гибридные текстолиты следующих марок: HFRC-1 – на основе эпоксидной смолы, армированный стекло и углетканями, HFRC-2 -состав такой же, как и первый материал, но 20% армирующей углеткани было заменено базальтовой тканью, HFRC-3 – тот же состав матрицы и наполнители, как и предыдущий образец, но с изменением угла укладки (в 45°) ткани, образец HFRC-4 – тот же образец, как и HFRC-3, но с заменой 20% угленаполнителя базальтовым ровингом. С уменьшением количества углеткани в составе гибридов, коэффициенты сохраняемости после 1 года экспозиции в умеренно-субтропическом климате ожидаемо снижаются. Гибридные стекло-углепластики были исследованы в работе [58] после выставления в условиях субарктического региона. Было показано повышение уровня сохранения прочности на растяжение с ростом количества слоев углеткани от 0,94 до 1,02. В продолжении этой работы, были исследованы гибридные композиты с наполнением базальто- и углетканей с разным уровнем соотношения слоев [59]. По представленным данным видно, что существует прямая корреляция высокого уровня сохранения свойств гибридных материалов БП1УП3 и БП2УП2, так как контрольный композит на основе из всех слоев данной углеткани показал повышение прочности на растяжение и изгиб после 1 года экспонирования. ГП марки БП3УП1, показал незначительное снижение прочностных характеристик. Авторы в своем исследовании исследовали гибридный стеклоуглепластик [60]. Данный гибрид на основе эпоксидного связующего, армирован стеклотканью EE 163P и углетканью GG 160P в соотношении 5:2. После 2376 летных часов (99 дней), что, согласно расчету

Академии Воздушных Сил, соответствует 10 годам экспозиции, композит показал высокий уровень сохранения прочностных свойств на изгиб и ударную вязкость.

Все данные, приведенные в данном обзоре, представлены в сводной таблице А.1 в приложении А. Анализируя указанные в таблице коэффициенты сохранения свойств, наибольший интерес вызывают углепластики. Данная группа материалов показывает наиболее стабильные показатели сохранения прочности, малый диапазон изменения свойств независимо от климатических зон экспонирования, марок ткани, типа связующего. По сравнению с ОП, в УП не требуются сложных технологических процессов модификации составных материалов, нанесение защитных покрытий и добавления различных добавок в состав для достижения оптимальных эксплуатационных свойств. По сравнению с композитами с армированием минеральными волокнами (БП и СП), в УП высокий уровень сохраняемости прочности, что связано с высокой межфазной сцепкой из-за природы происхождения самих волокон. Также стоит отметить, что добавление слоев углетканей в ГП-х помогает сохранять их механические характеристики, а в некоторых – и повышать.

На основании проведенного обзора предпочтение отдается группе материалов, представленной углепластиками, благодаря их высоким прочностным характеристикам, устойчивости к агрессивным внешним воздействиям и долговечности, что делает их оптимальными для использования в условиях повышенных эксплуатационных нагрузок и экстремальных климатических условий.

1.2 Физико-химические и структурные превращения в углепластиках в открытых климатических условиях.

В предыдущем разделе было рассмотрено влияние климатических факторов на прочностные свойства УП в процессе и/или после эксплуатации. Доминирующими факторами воздействия были выявлены: УФ-излучение, механические нагрузки, температурные перепады, атмосферная влажность. Эти

воздействия вызывают структурные изменения, что приводит к снижению прочностных характеристик, влияя на надежность и срок службы материала [20–31,59]. В ряде работ показано, что структурные изменения в основном выражены поверхностной деструкцией и развитием микротрещин по всему объему образцов [15,61–63]. Поэтому важно изучить причины образования микротрещин и их влияние на свойства ПКМ.

Механические нагрузки.

Во время эксплуатации изделий из ПКМ, на них происходит воздействие циклических механических нагрузок. Расчеты по экспериментальным данным, проведенные различными авторами в работах [62–64] показали, что это воздействие вызывает рост микротрещин. Это предположение было наиболее широко рассмотрено в работе [63], где было показано снижение жесткости материала из-за образования в слоях трещин микроуровня в направлении, перпендикулярном нагрузке по отношению к волокнам. На примере композита в работе [64], представлена схема распространения трещин (рисунок 1):

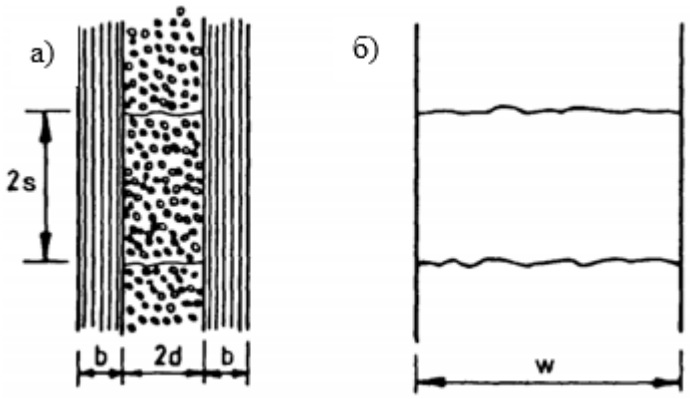


Рисунок 1 – Микротрещины в композите с укладкой слоев $[0/90]_n$: вид со стороны кромки (а) и с лицевой стороны (б)

Исходя из данной схемы распространения микротрещин в ПКМ, формула расчета модуля упругости может быть представлена следующим выражением [64]:

$$\frac{E}{E_0} = \left[1 + \frac{E_o}{E_1}\left(\frac{b+d}{d} - \frac{E_1}{E_0}\right)\frac{tanh\,\lambda s}{\lambda}\right]^{-1}, \quad (1)$$

$$\lambda^2 = \frac{3G(b+d)E_o}{d^2 b E_1 E_2}, \quad (2)$$

где E, E_0, E_1, E_2 – модули упругости ПКМ с трещинами, без трещин, в продольных слоях, в поперечных слоях, соответственно; G – модуль сдвига поперечного слоя в продольном направлении, b и d толщины индивидуальных продольных и поперечных слоев, $2s$ – расстояние между трещинами.

При редкой сетке трещин tanh λs ≈ 1, и уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{c}{2s}\ , \tag{3}$$

$$\mathrm{c} = \frac{2E_0}{\lambda E_1}\left(\frac{b+d}{b} - \frac{E_1}{E_0}\right). \tag{4}$$

Уравнение (4) показывает, что модуль упругости слоистого образца уменьшается линейно с ростом плотности трещин, где D=1/2s.

Если сетка трещин густая, то tanh λs ≈ λs и уравнение (1) превращается в

$$E = \frac{E_1 b}{b+d}, \tag{5}$$

и модуль упругости не зависит от характеристик поперечного слоя.

Рассмотрим влияние числа циклов при динамичном механическом нагружении на изменение модуля упругости [64]. Представленная в работе закономерность указывает на то, что при наращивании количества циклов, значение модуля уменьшается. Значения максимального напряжения σ_{max} и плотности микротрещин D наращивают скорость разрушения. Поперечные микротрещины, образованные во время повторяющегося нагружения и в зависимости от количества циклов, приводят выражение расчета модуля упругости к следующему виду:

$$-\frac{1}{E_0}\frac{dE}{dN} = A\left[\frac{\sigma_{max}^2}{E_0^2\left(1-\frac{E}{E_o}\right)}\right]^n. \tag{6}$$

Даже относительно низкие циклические нагрузки (до 50 МПа) способны вызывать появление микротрещин в поперечных слоях полимерных композиционных материалов.

Температура.

Не сильно высокая температура может оказывать положительное влияние на полимерную матрицу в композите, а именно привести к ускорению сегментарного

движение макромолекул, что приводит к доотверждению, уменьшению свободного объема и структурной релаксации, снижая внутренние напряжения [61]. Однако при высоких температурах или значительных температурных перепадах эти эффекты исчезают, и начинается термостарение, сопровождающееся усадкой, уменьшением массы, разрушением поверхности и развитием микротрещин, что снижает механические свойства [61,65–67].

Большие перепады температур также вызывают растрескивание материала. Связано это с разными показателями коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) матрицы (*m*) и волокон (*f*) [68,69]. Благодаря высокому адгезионному воздействию между компонентами ПКМ, при амплитуде температур (суточных и/или сезонных) внутри материала возникают напряжения – вдоль направления волокон происходит растяжение матрицы и сжатие волокон. Эти напряжения можно представить в следующих выражениях:

$$\sigma_{mL}^{T} = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m}\left[\left(\alpha_f - \alpha_m\right)(T - T_0)\right], \quad (7)$$

$$\sigma_{fL}^{T} = -\frac{V_m}{V_f}\,\sigma_{mL}, \quad (8)$$

где T_0 – температура отверждения; T – температура измерений; α – коэффициенты линейного расширения; E – модули упругости и V – объемное содержание матрицы и волокон.

Интересен эффект воздействия переменных температур на ПКМ. В работе [66] углепластик подвергали 500 циклам нагрева (до 150 °C) и охлаждения (до -50 °C), затем типичному термоокислению при 150 °C. Деструкция наблюдалась преимущественно на поверхности, что привело к значительному снижению прочности на сжатие для тонких образцов. Сетка микротрещин увеличивалась экспоненциально с ростом числа циклов, что соответствует выражению:

$$D = A\left(1 - e^{\lambda N}\right). \quad (9)$$

В работах [70,71] по результатам была представлена аналогичная зависимость: большие перепады температур и количество циклов повысили плотность сетки микротрещин.

Наличие кислорода в воздухе [70] только интенсифицирует процессы термостарения, что обозначают как термоокислительная деструкция.

Влажность

Изменение механических свойств в ПКМ связано с сорбцией влаги во время натурного экспонирования. Вода действует как активный пластификатор, вызывая гидролиз, набухание, трещинообразование и доотверждение [25,61,72,73]. Силы связывания (ван-дер-ваальсовые силы) и молекулярная подвижность определяют модули полимеров, влияя на их упругие и вязкоупругие свойства. Влага изменяет температурное равновесие этих сил, увеличивая межцепные расстояния и объем материала (пример представлен на рисунках 2 и 3), что вызывает набухание и ослабление связей, влияя на термомеханические свойства. При температуре выше T_g набухание снижает прочность и вызывает остаточные напряжения при неравномерном влагопоглощении [74,75].

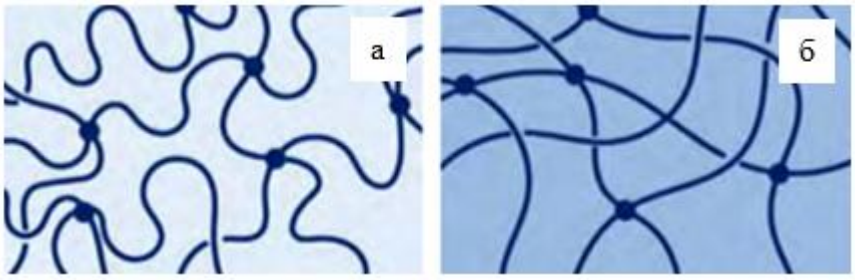


Рисунок 2 – Пример а) «сухих» цепей полимера и б) «растянутых» влажных [74]

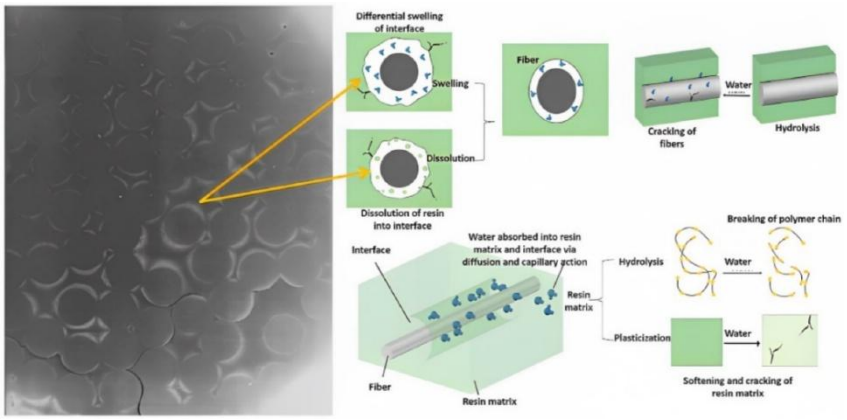
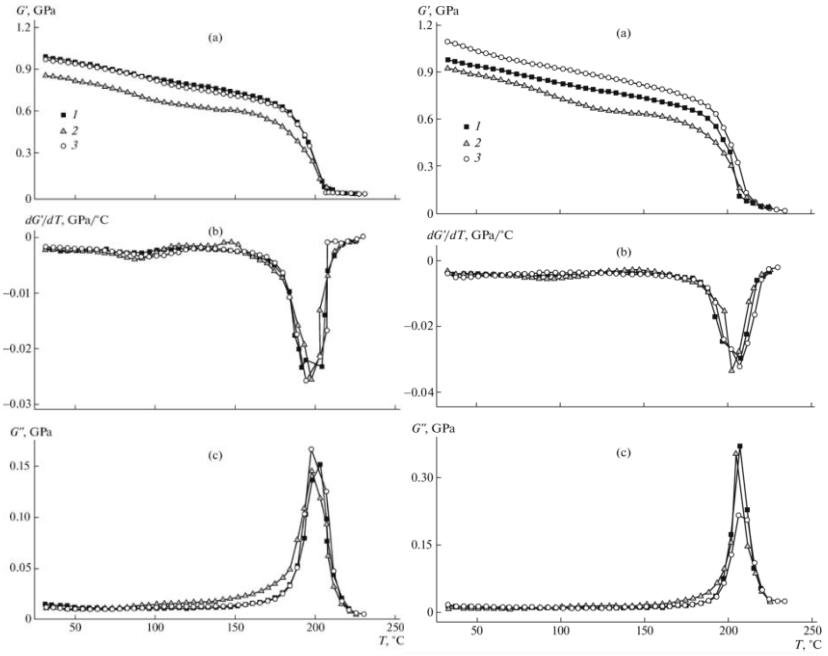


Рисунок 3 – Схема проникания и влияния молекул воды в ПКМ [75]

На примере полимерных образцов на основе эпоксидного связующего DER-330/ДАДФС и полиизоцианата DER-330/ПИЦ/ДАДФС [76] и метода динамо-

механического анализа (ДМА), который является общепризнанным способом определения структурных превращений в ПКМ [77–79], можно наблюдать эффект пластификации (кривые на рисунке 4). Исследование показывает, что в полимере DER-330+ДАДФС после сушки α-переход начинается при температуре 158°C и завершается при 205°C, с температурой стеклования (T_g) 194°C. При увлажнении температура начала α–перехода снижается, но значения T_g и T_2 остаются неизменными. Влажность удаляется из полимера при нагреве, незначительно влияя на температурные характеристики. В повторно высушенных образцах T_1 увеличивается из-за структурной релаксации, активируемой влагой. В системе с добавкой ПИЦ температурные характеристики повышаются, что улучшает свойства полимера.



а) б)

Рисунок 4 – Температурные зависимости динамического модуля сдвига (a), температурной производной динамического модуля сдвига (b) и динамического модуля сдвиговых потерь (c) для образцов а) DER-330/ДАДФС и б) DER-330/ПИЦ/ДАДФС, где 1 – это сухие образцы, 2 – образцы после сорбции влаги и 3 -образцы после десорбции [76]

Помимо этих процессов, происходит и набухание ПКМ. Данный процесс запускается после достижения определенного порогового значения количества сорбированной влаги, так как молекулы воды сначала занимают свободное пространство матрицы [68,80]. После достижения этого значения, изменение линейных размеров полимера подчиняется следующему выражению:

$$\frac{l_{wet}-l_{dry}}{l_{dry}} = \varepsilon_i = \beta_i \frac{m_{wet}-m_{dry}}{m_{dry}} = \beta_i w, \quad (10)$$

где β – коэффициент влажностного набухания; l – линейный размер образца; m – масса полимера в образце; i – вдоль волокон (L), поперек волокон (D), перпендикулярно плоскости слоя (H).

Процесс набухания сорбцией влаги катализирует внутренние напряжения в материале, которые можно определить следующими выражениями:

$$\sigma_{mL}^{w} = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m}\left(\beta_f w_f - \beta_m w_m\right), \quad (11)$$

и

$$\sigma_{fl}^{w} = -\frac{V_m}{V_f}\sigma_{mL}, \quad (12)$$

где (11) является показателем внутренних напряжений, вызванных набуханием матрицы, (12) – волокна.

Результирующим воздействием набухания является образование микротрещин в слоях композитного материала и редуцированию/разрушению межфазового взаимодействия волокна с матрицей [61].

Необходимо также учитывать, что поглощенная вода в объеме матрицы ПКМ замерзая вызывает дополнительные напряжения. Эти напряжения можно рассчитать следующим выражением:

$$\frac{QdT}{T} = -\frac{V}{dP}. \quad (13)$$

Это вызвано тем, что вода в капиллярном или свободном состояниях после замерзания расширяется [81].

Последующая деструкция, вследствие сорбции влаги, обусловлена снижением массы (после сушки образцов) и сниженим прочностных показателей [25,49,61,82]. Отсюда, атмосферная влага вызывает различные деструктивные

процессы во всем объеме и составе ПКМ, что приводит к снижению механических показателей материала.

Термовлажностное воздействие.

Температура и влага при комбинированном воздействии вызывают наибольшие изменения в структуре ПКМ. В работе [83] показано, что при увлажнении происходит *гидролиз* неотвержденных компонентов, а при высушивании продукты реакции десорбируются, что снижает массу материала. Чередование увлажнения и сушки вызывает внутренние напряжения и растрескивание, особенно по краям образцов [84].

Структурная релаксация – наиболее противоречивый эффект комбинированного воздействия влаги и температуры. Влага пластифицирует матрицу, приводя систему ПКМ в "равновесие". Этот эффект выражен в первом цикле увлажнения и сушки, а после второго цикла снижается до незначительного уровня [85]. Поэтому исследование механических свойств материала целесообразно проводить после одного цикла увлажнения-сушки.

Еще одним эффектом комбинированного воздействия температуры и влаги является *доотверждение*. Несмотря на соблюдение всех технологических параметров изготовления, в изделиях из ПКМ остаются реакционноспособные группы, которые не полностью участвуют при отверждении в матрице. Углепластик КМУ-4л, экспонированный на орбитальных станциях, показал доотверждение под воздействием солнечного излучения [86]. Аналогичный эффект наблюдался у стеклопластика ВПС-47/7781 [25,26], с увеличением температуры стеклования с 196 до 221 °С. Набухание из-за влаги увеличивает свободный объем, активируя группы, что ведет к росту прочностных свойств на первых этапах экспонирования [87].

Термо- и фотоокисление.

Фотостарение, особенно УФ-старение под воздействием солнечного излучения (УФ-В 315–280 нм) [88], является важным фактором климатического старения ПКМ. Высокоэнергетическое УФ-излучение приводит к деградации механических свойств через фотолиз, фотокатализ и наиболее часто –

фотоокисление [89]. УФ-излучение инициирует разрыв химических связей в полимерной матрице, особенно в аморфных областях. Энергия фотонов достаточна для разрыва связей C-H или C-O: $R\text{-}CH_2\text{-}R+h\nu \rightarrow R^+ + CH_2\text{-}R$. Образовавшиеся радикалы взаимодействуют с молекулами кислорода, образуя пероксидные радикалы: $R^+ + O_2 \rightarrow ROO^+$. Пероксидные радикалы далее реагируют с другими молекулами, вызывая разрыв цепей и автоокисление: $ROO^+ + RH \rightarrow ROOH + R^+$. Пероксидные группы разлагаются с образованием карбонильных и гидроксильных групп: $ROOH \rightarrow RO^+ + OH^-$. Гидроксильные радикалы атакуют другие молекулы, вызывая разрыв цепей и образование карбонильных соединений (альдегиды и кетоны): $R\text{-}CH_2\text{-}R + OH^- \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R + H_2O$.

Разрыв цепей в аморфной фазе приводит к уменьшению молекулярной массы, снижению температуры стеклования и усилению кристаллизации. В результате матрица становится более хрупкой, по данным [90]. При сшивке цепей, их подвижность ограничивается, что тоже вызывает охрупчивание и сокращает усталостный ресурс, особенно в несовершенных кристаллических областях. Разрыв и сшивка цепей могут протекать одновременно (рисунок 5) [18,91].

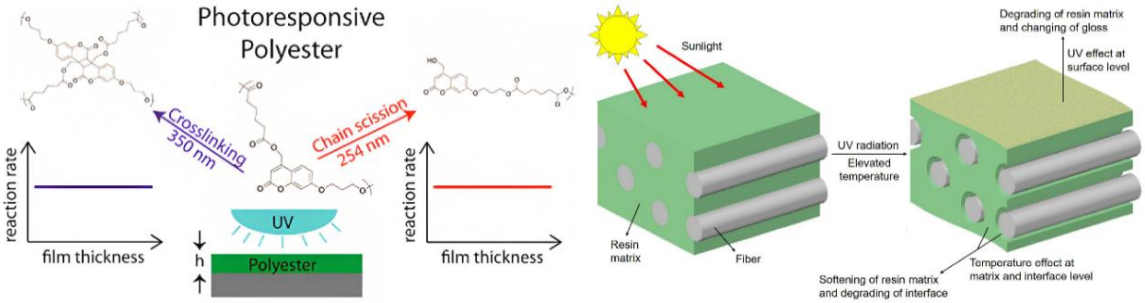


Рисунок 5 – Влияние солнечного и ультрафиолетового света на полимерные матрицы на примере полиэфирного связующего: схемы фотохимических реакций (сшивание цепей при 350 нм и разрыв при 254 нм) и их влияние на скорость реакции при разной толщине плёнки, а также процессы нагрева и облучения композита, приводящие к размягчению матрицы, деградации межфазной границы и изменению блеска поверхности [18]

УФ-деградация ПКМ ограничивается поверхностью, вызывая обесцвечивание и образование мела на глубине до 10 мкм (рис. 5). В объемных

материалах процесс приводит к накоплению напряжений, распространяющихся до 0,5 мм, что вызывает ползучесть, трещины и потерю прочности [88,90].

Также важно учитывать взаимодействие факторов, таких как сочетание воздуха и солнечного излучения, ускоряющее коррозию поверхности [88], или реакция радикалов из высокореактивных разорванных цепей с водой и кислородом, что создает агрессивные среды, дополнительно охрупчивая композит и снижая его прочность [91].

Это важно при оценке усталостной и ползучей прочности, так как охрупчивание вызывает раннее разрушение матрицы и ухудшает адгезию между армирующим компонентом и матрицей, что способствует распространению трещин и снижению прочности [92]. Раскрытие новых микротрещин позволяет УФ-излучению проникать глубже, что ведет к дальнейшему растрескиванию и преждевременному разрушению.

Необходимо учитывать перегрев поверхности материала от солнечного облучения. Например, температура поверхности углепластика КМКУ-3.150.Э0.1 достигала на 30-60 °С выше среднегодовой температуры Геленджика, в зависимости от сезона [93]. Такие перепады могут инициировать описанные выше процессы. В целом, солнечное излучение ускоряет деструкцию ПКМ при натурном экспонировании.

На основании рассмотренных климатических факторов и их влияния на свойства ПКМ, при оценке их долговечности важно проводить натурные испытания в реальных условиях для получения достоверной информации. В работе [11] представлен обзор изменения механических свойств различных групп ПКМ в разных климатических зонах, а на рисунке 6 показана диаграмма распределения коэффициентов сохранения свойств k. На основе представленной диаграммы можно выделить две климатические зоны с наиболее полярными характеристиками, которые присутствуют в России. Очень холодный климат Сибири и Арктики характеризуется стабильностью механических свойств ПКМ. Значения показателя k в основном распределяются в диапазонах от 0.9 до 1.0 (34.9%) и от 0.8 до 0.9 (15.8%), что свидетельствует о сохранении стабильности

свойств даже при длительной экспозиции. Небольшой процент значений k_p >1.2 (6.9%) указывает на ограниченное улучшение характеристик в этих условиях.

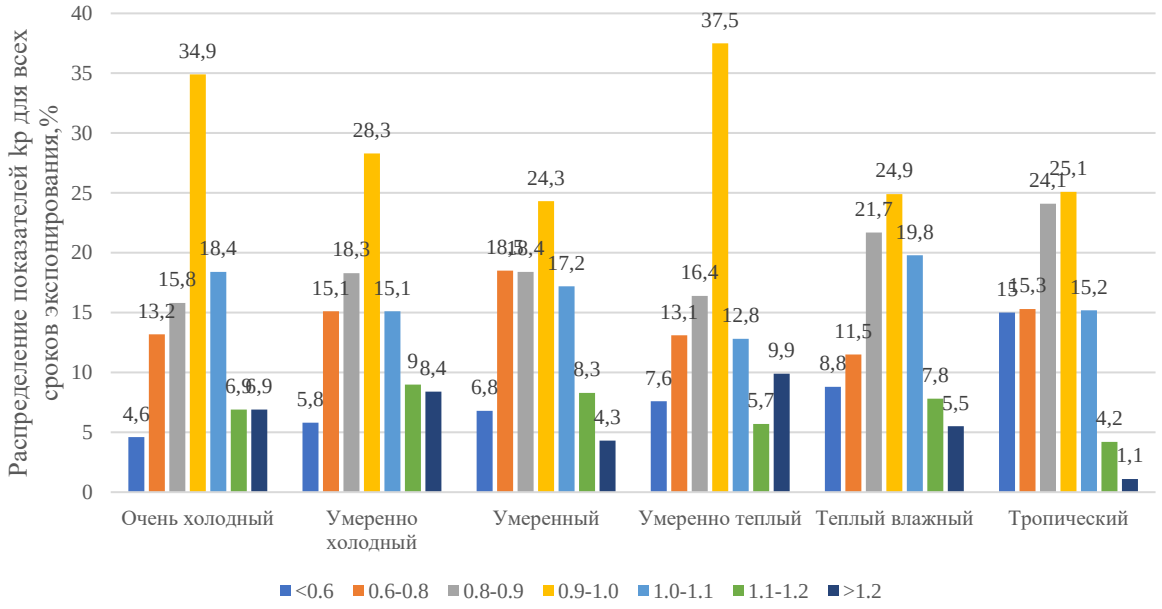


Рисунок 6 – Распределение показателя k_p для ПКМ после экспонирования в различных климатических зонах [11]

Теплый влажный климат южных регионов с высокой влажностью приводит к ухудшению механических характеристик материалов. Воздействие тропического воздуха, включая воздушные массы из Средней Азии и Средиземного моря, влияет на Кавказ и европейскую часть России [94]. В этом климате показатель k равномерно распределен по всем диапазонам, особенно в 0,8–0,9 (21,7%) и 0,9–1,0 (24,9%), что указывает на подверженность материалов климатическим воздействиям. Лишь 5,5% значений k превышают показатель k_p>1,2, что свидетельствует об ограниченной устойчивости материалов к улучшению в таких условиях.

Эти климаты представлены в г. Якутск и г. Сочи. Рассмотрим их погодно-климатические условия за последние 2 года. На рисунке 7 представлена диаграмма значений средней с диапазонами показателей максимальной и минимальной температур.

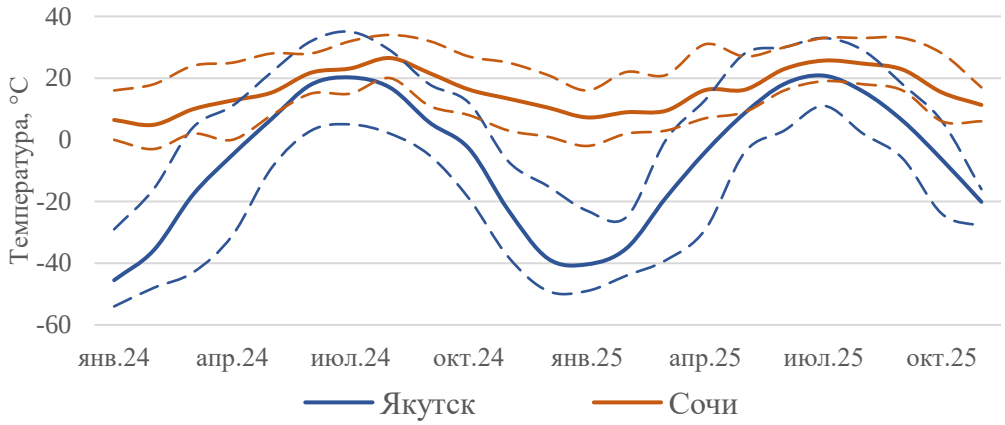


Рисунок 7 – Средние максимальные и минимальные температуры для двух городов – Якутск и Сочи – в период с января 2023 года по ноябрь 2024 года

Экстремально низкие значения температур в зимнее время – вплоть до -55…-60 °С, делают г. Якутск одним из самых холодных в мире. Большие амплитуды перепада температур зимой (значения минимальной и максимальной температур) указывают о сильных ночных заморозках. Летом (с июня по август) среднее значение температуры в Якутске может достигать 20-25 °С, что демонстрирует большие годовые колебания температур. В зимние месяцы (январь, февраль, ноябрь, декабрь) температура в Сочи остаётся на уровне от 5 до 10 °С, что свидетельствует о мягком климате. Амплитуда между максимальными и минимальными температурами в зимний период не так велика, как в Якутске, что обусловлено влиянием моря. Летом (июнь - август) температура в Сочи достигает 25-35 °С.

На рисунке 8 представлены средние значения влажности в двух городах, находящихся в полярных климатических зонах. На рисунке 9 представлена диаграмма продолжительности солнечного дня в двух городах. В Якутске влажность изменяется сезонно с большими колебаниями, от минимума около 50% летом до максимума около 75-80% осенью и зимой. Влажность в Сочи остается на более высоком уровне в течение всего года (от 75% летом и до 75% зимой). Это связано с мягким климатом и близостью к морю.

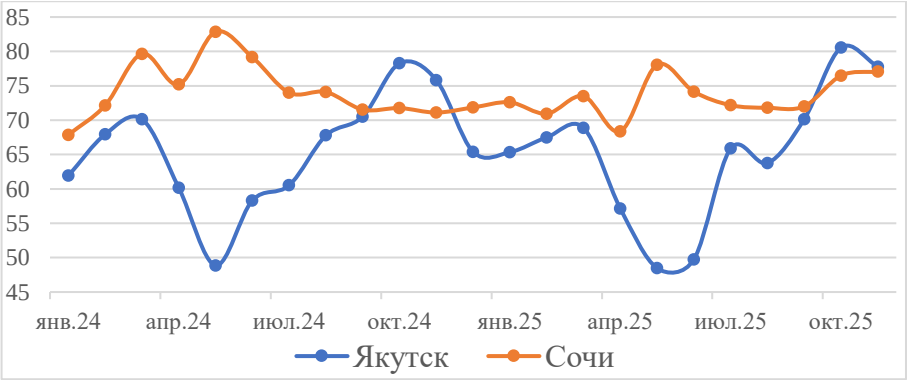


Рисунок 8 – Средняя влажность воздуха в двух городах – Якутск и Сочи – за период с января 2023 года по ноябрь 2024 года

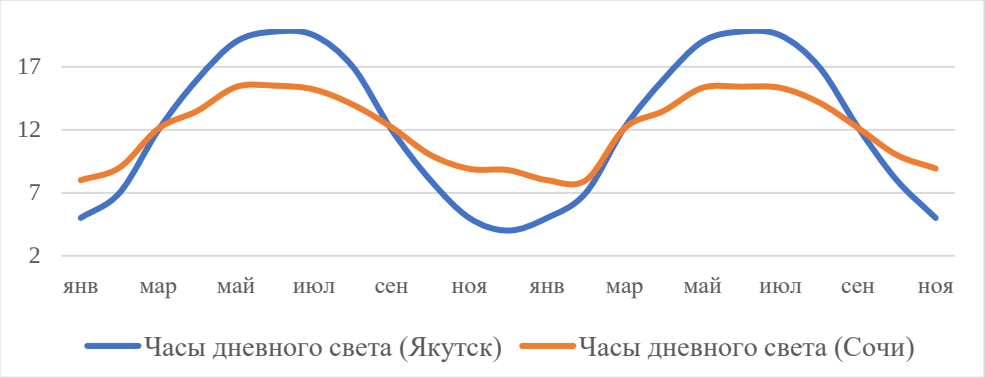


Рисунок 9 – Средняя продолжительность солнечного дня в двух городах – Якутске и Сочи – за период с января 2023 года по октябрь 2024 года

Зимой в Якутске световой день составляет 4-5 часов, что связано с его северным расположением. С марта продолжительность дня увеличивается и достигает 19-20 часов в июне-июле, когда солнце практически не заходит. С сентября световой день сокращается, и к ноябрю снова достигает минимума. В Сочи зимой световой день составляет 8-11 часов благодаря мягкому климату. С весны он увеличивается, достигая пика в июне (около 16 часов), а затем сокращается до 9 часов в ноябре, при этом, эти изменения более плавные, чем в Якутске.

Поэтому, необходимо изучить эффекты и уровень воздействий вышеприведенных факторов в материалах после экспонирования в разных климатических зонах. Субтропический климат оказывает большее влияние на изменение свойств УП [11,20,21,24,25,28–31], однако в некоторых случаях

экспонирования такого материала в холодном климате приводит к более выраженным изменениям прочностных характеристик [11,23,27–29,59]. Также, большая амплитуда перепада температур в арктическом климате ускоряет процесс трещинообразования [71,72].

Проведение испытаний в таких полярных географических положениях, как Якутск и Сочи, позволят оценить стойкость материалов в двух контрастных климатических зонах. Для Якутска характерны резкие перепады температур (как ежегодная, так и сезонная и суточная) и низкая влажность зимой. Экспонирование в этих условиях позволяет проверить морозостойкость материала. В Сочи старение протекает при повышенной влажности, высокой среднегодовой температуре воздуха и воздействии солнечного излучения. Сопоставление результатов, полученных в таких условиях, позволит оценить долговечность углепластиков и выявить особенности их старения в холодном и субтропическом климате. Различия между погодно-климатическими условиями этих двух городов делают эти площадки наиболее интересными для исследования устойчивости УП к метеорологическим факторам на территории России.

1.3 Анализ экспериментальных методов для исследования климатической стойкости углепластиков

Для оценки климатической стойкости различных композитных материалов используют экспериментальные методы, позволяющие проследить изменения структуры и механических свойств под воздействием внешней среды. При выборе методов учитывают их чувствительность к процессам деградации, определяющее долговечность УП. Рассмотрим наиболее распространённые и общепринятые способы фиксирования этих изменений.

Влагоперенос. Важным компонентом при оценки долговечности ПКМ является определение сорбированной влаги. Количество поглощённой влаги определяют гравиметрическим методом [78], где образцы взвешивают до и после

выдержки при повышенной влажности или погружения в воду, по следующему уравнению:

$$M_w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%, \quad (14)$$

где M_w –содержание сорбированной влаги (%); m_2 – масса образца после выдержки (г); m_1 – масса образца до начала выдержки (г).

Сорбция влаги в ПКМ может быть описана также кинетической моделью диффузии. Для материалов с простой геометрией, например, пластинами, кинетика поглощения влаги может быть описана законом диффузии Фика [45,78,95,96]:

$$M_t = M_\infty \left(1 - exp\left(-\frac{4\pi^2 Dt}{L^2}\right)\right), \quad (15)$$

где M_∞ – масса при достижении равновесия, г; M_t – масса влаги, поглощенная образцом на момент времени, г; D – коэффициент диффузии влаги, м^2/с; t – время выдержки, с; L – толщина образца, м.

Если процесс сорбции влаги следует закону диффузии Фика, то коэффициент диффузии (D) можно определить, построив график зависимости массы поглощенной влаги от времени и подогнав экспериментальные данные под аналитическую модель. Обычно для ПКМ сорбция влаги на начальных стадиях экспозиции пропорциональна квадратному корню из времени и график диффузии представляется в виде типовой S-образной кривой [95,96].

Однако на практике процессы влагопереноса могут существенно отклоняться от классической модели диффузии Фика из-за особенностей структуры и состава ПКМ, а также из-за специфических условий эксплуатации. Например, нелинейная диффузия – в ПКМ коэффициент диффузии влаги может зависеть от влажности, температуры и других факторов, что приводит к нелинейной диффузии и изменениям в структуре полимера [97]. Эффект двойной диффузии – ПКМ содержат матрицу и армирующие волокна с разными влагопоглощающими свойствами, что создает сложные кривые влагопоглощения, проявляя двойную диффузию. Аномальная сорбция проявляется также в виде задержки или резкого скачка кривой сорбции [95,98]. Примеры диффузии влаги представлены на рисунке 10.

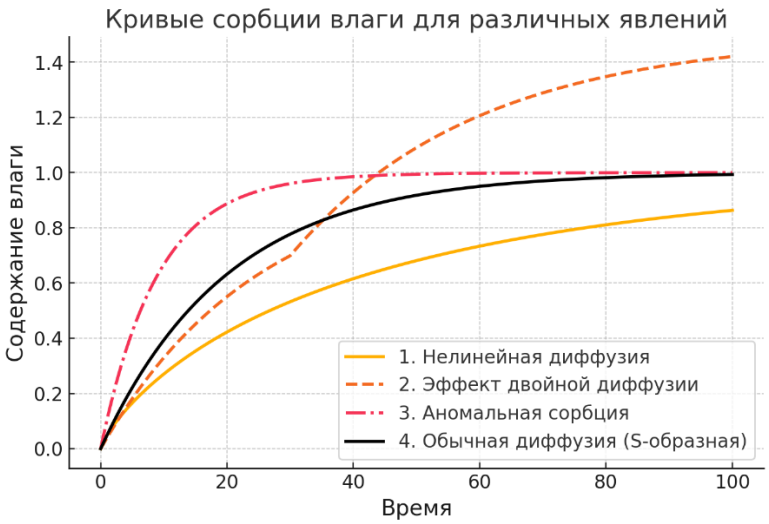


Рисунок 10 – Типовые кривые сорбции влаги для различных механизмов диффузии в полимерных композитах

Микроскопия. Микроскопические методы являются важными инструментами для анализа структуры УП и оценки их состояния под воздействием различных факторов, таких как климатическое старение, механические нагрузки и деградация. Эти методы позволяют изучить микроструктуру полимерной матрицы, углеродных волокон и интерфейса матрица-волокно, выявляя дефекты и механизмы деградации [99,100].

Сканирующая электронная микроскопия (SEM): используется для визуализации микротрещин, дефектов и оценки адгезии между волокнами и матрицей с высоким разрешением. SEM также позволяет использовать элементный анализ (EDS) для оценки химических изменений.

Просвечивающая электронная микроскопия (TEM): применяется для исследования внутренней микроструктуры на нанометровом уровне, анализа интерфейса волокно-матрица и оценки степени кристалличности полимерной матрицы.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (CLSM): позволяет создавать 3D-изображения поверхности для оценки изменений микрогеометрии и проводить оптические срезы для анализа изменений внутри материала.

Оптическая микроскопия: используется для анализа макродефектов, таких как расслоения, трещины и пористость.

Рамановская спектроскопия дополняет микроскопический анализ, предоставляя информацию о химических изменениях и молекулярной структуре.

Профилометрия. Данный метод используется для количественного анализа микрогеометрии поверхности ПКМ, включая измерение шероховатости, глубины трещин и дефектов. Этот метод позволяет выявить изменения поверхности, вызванные воздействием климатических факторов или механическими нагрузками, и оценить степень деградации материала [62,101-103]. На рисунке 11 представлен типовой профиль ПКМ

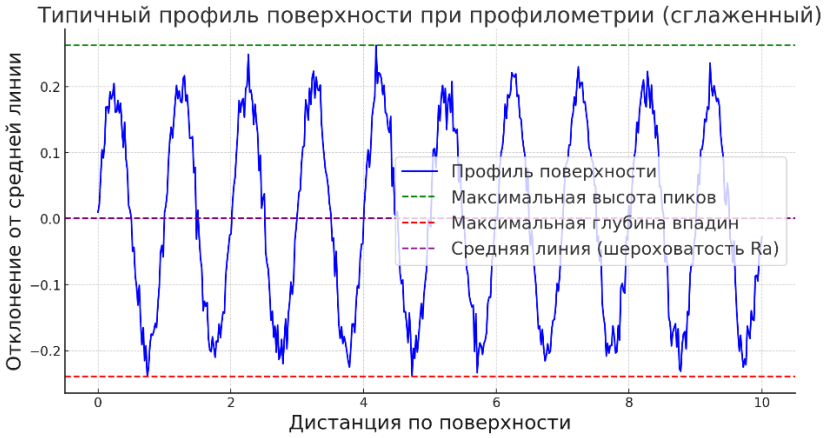


Рисунок 11 – Типовой профиль при съеме поверхности ПКМ

На основании профиля, можно рассчитать различные параметры рельефа поверхности ПКМ. Основные это - шероховатость (R_a): средняя высота неровностей поверхности, изменение которой указывает на деградацию материала, и может быть выражен как:

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |y(x)|\, dx, \tag{16}$$

а высота пиков (R_q) и глубина впадин: параметры, позволяющие оценить размер дефектов на поверхности, и рассчитывается следующим выражением:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L y\,(x)^2 dx}. \tag{17}$$

В обоих случаях L – это длина оценки, а функция $y(x)$ – отклонение от профиля средней линии.

Анализ пористости. Этот анализ позволяет определить объем и распределение пор в ПКМ, что важно для оценки их механических свойств, водопоглощения и общей долговечности. Определение пористости позволяет оценить степень деградации и предсказать долговечность углепластиков при эксплуатации в неблагоприятных условиях [104].

Метод погружения в керосин или воду - самый распространенный метод. Заключается он в следующем: образец ПКМ погружается в керосин или воду, и по изменению массы определяется объем поглощенной жидкости, что позволяет оценить общую пористость материала. Этот метод информативен для определения открытой пористости, когда жидкость может проникать в поры материала. Расчет открытой пористости можно представить выражением:

$$П_о = \frac{m_{\text{пропит}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{пропит}} - m_{\text{в среде}}} \times 100\%, \quad (18)$$

где $m_{сух}$ – масса сухого (конденсированного) образца, г; $m_{пропит}$ – масса образца с пропитанной средой (в случае влажной среды), г; $m_{в\ среде}$ – масса образца в среде, г.

Также известны ртутная порометрия (метод основан на измерении объема ртути, впрыскиваемой в поры материала под давлением, позволяет оценить размер и объем пор.), микротомография (метод Micro-CT – неразрушающий метод, который позволяет получить 3D-изображение внутренней структуры материала и определить пористость и распределение пор) и акустически-звуковой метод [105–108].

Колориметрия. Является одним из методов, используемых для оценки климатической стойкости углепластиков (УП). Этот метод позволяет количественно измерить изменения цвета поверхности материала, которые могут происходить под воздействием внешних факторов, таких как ультрафиолетовое (УФ) излучение, высокая температура, влажность и химические агенты. Изменение цвета связано с деградацией полимерной матрицы, и колориметрия обеспечивает важную информацию для оценки внешнего вида и состояния УП в процессе

старения. Количественный расчет изменения цвета можно представить следующим выражением:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}, \quad (19)$$

где ΔE – изменение показатели яркости (светлоты); Δa – изменение по красно-зеленой оси; Δb– изменение на желто-синей оси.

Практическое применение колориметрии связано с различными покрытиями и добавками. По изменению цвета оценивают эффективность защиты материала от фотодеструкции [93,109,110].

ДМА и ТМА. Оба метода направлены на исследование термомеханических характеристик ПКМ, таких как эластичность, прочность, стойкость к деформациям и стабильность структуры.

ДМА измеряет вязкоупругие свойства материала, изучая его реакцию на периодические механические нагрузки в широком диапазоне температур. Этот метод предоставляет детализированную информацию о переходах в материале, таких как T_g, релаксация и изменение модулей упругости (E') и потерь (E''). Измерения модуля потерь, модуля упругости и диссипации энергии позволяют оценить способность материала поглощать и рассеивать энергию при динамических нагрузках, что важно для его долговечности. Параметры, полученные в ДМА, могут быть использованы для анализа стабильности и структуры материала, его стойкости к деформациям, влияния влажности и других факторов эксплуатации [77–79,86,111–114].

ТМА изучает термическое расширение и деформации материалов при изменении температуры, измеряя коэффициенты линейного расширения и определяя стабильность материала. Это особенно важно для эксплуатации в условиях температурных перепадов и позволяет выявить склонность материала к усадке или набуханию, что влияет на долговечность и эксплуатационные характеристики [111,115–117].

Методы испытаний на прочность. Эти методы применяются для определения характеристик прочности ПКМ при различных видах нагружения – растяжении, сжатии, изгибе и т.д. Эти методы позволяют оценить способность

материала сопротивляться деформациям под воздействием статических нагрузок и определить его основные механические параметры, такие как предел прочности и жесткость. Также, на основании данных испытаний, можно узнать остаточную прочность после натурных испытаний [20-60].

Методы испытаний на долговечность. Проводят такие испытания для оценки способности ПКМ выдерживать многократные повторяющиеся или постоянные статические нагрузки, имитирующие реальные условия эксплуатации, такие как вибрации, динамические и циклические нагрузки. Эти испытания позволяют выявить усталостное поведение материала и определить его долговечность, предел усталости и характеристики разрушения при многократных циклических воздействиях [118–124].

Квазистатические испытания используют для определения максимальной прочности, циклические дают оценку сохранения прочностных свойств при длительном повторном воздействии нагрузки.

В таблице Б.1 приложения Б представлен анализ рассмотренных методов с указанием их преимуществ и ограничений, основанный на литературном обзоре.

Требования к долговечности и надёжности конструкций из ПКМ предполагают изучение их свойств при низких температурах, повышенной влажности, резких температурных перепадах и циклическом нагружении. Для таких условий необходимы методики прогнозирования длительного сохранения механических характеристик углепластиков. Одним из перспективных подходов в данной области является методология, представленная в работах [125,126]. Подход основан на механических испытаниях образцов после климатического воздействия, включающего различные температуры и постоянные напряжения. Изменения структуры и свойств материала изучают при циклическом и монотонном нагружении с разными скоростями. Циклические испытания позволяют связать скорость неупругих деформаций с долговечностью материала. Эта зависимость аналогична связи между скоростью течения и разрушением при ползучести.

1.4 Обоснование задач диссертационного исследования

По представленному литературному обзору, были обоснованы следующие задачи:

1. Среди композитных пластиков углепластики выделяются стойкостью к экстремальному климату. После длительного воздействия влажности, перепада температур и солнечного облучения механические свойства сохраняются на высоком уровне. Это обуславливает область их применения – авиа и аэростроительство, автомобильная промышленность, изготовление судов и ответственных изделий.

2. При всех достоинствах углепластики нельзя применять без разбора. Сначала нужно определить область использования: задать климатические «окна» (температура – влажность – радиация), допустимые дефекты и ударные повреждения, требования к прочности и к стойкости при циклах замораживание–оттаивание. Выбор обосновывают стандартизованными испытаниями, расчётами долговечности по кинетической концепции разрушения и неразрушающим контролем. В итоге применение ограничено заданными условиями эксплуатации.

3. Климат разрушает углепластики разными путями, в том числе микрорастрескиванием и деградацией полимерной матрицы. Значит, поведение материала надо изучать в разных климатических зонах. Возьмём Сочи: высокая влажность, солнечная радиация и температура приводят к набуханию и гидролизу полимерной матрицы. В холодном климате картина другая. Микрорастрескивание вызвано большим перепадом температур, превращением сорбированной влаги в лед, а также разницей коэффициента линейного температурного расширения волокна и матрицы.

4. Выбирать углепластики для исследования надо с оглядкой на климатическую зону и на то, как материал предполагают эксплуатировать. В тёплом влажном климате стоит взять высокопрочные авиационные углепластики. Им важно сохранить межслойную прочность, усталостную долговечность и стабильную полимерную матрицу, пока на них действуют влажность, солнечная

радиация, местный перегрев поверхности и колебания температуры. В экстремальном холоде лучше исследовать конструкционные углепластики, рассчитанные на север и Арктику. Там старение определяют отрицательные температуры, резкие перепады и циклы влагонасыщения-замораживания. Поэтому климатическое старение углепластиков удобнее описывать набором сценариев деградации. Каждый из них зависит от условий эксплуатации и от ведущих климатических факторов.

5. Чтобы точнее оценить климатическую стойкость, нужны самые чувствительные методы: измерение влагопереноса, микроскопия, ДМА. Они показывают свойства материала и его отклик на климатические воздействия на уровне структуры. Долговечность, а точнее усталостное поведение, лучше прогнозировать современным методом на основе кинетической концепции разрушения. Разрушение и деформацию он трактует как термодинамические процессы. Благодаря этому можно найти активационные параметры, а они описывают механизмы разрушения и кинетику деградации исследуемых материалов.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы исследований

Исследуемые объекты выбраны с учетом различия климатических зон, эксплуатационного назначения материалов, исходного уровня их физико-механических характеристик, а также технико-экономической значимости сохранения ресурса конструкций при длительной эксплуатации. Выбор углепластиков обусловлен тем, что снижение их прочности, жесткости, межслойной несущей способности и долговечности при климатическом старении может приводить к сокращению расчетного срока службы изделий, увеличению затрат на диагностику, ремонт и замену элементов конструкций. Поэтому данные материалы рассматривались как практически значимые объекты для последующей оценки изменений структуры, механических характеристик и долговечности после воздействия контрастных климатических факторов.

УП АСМ 102-С200Т рассматривался как представитель конструкционных углепластиков для условий экстремально холодного климата, где определяющими факторами старения являются отрицательные температуры, температурные перепады и циклы влагонасыщения–замораживания. Выбор данного материала обусловлен его применимостью для конструкций, эксплуатируемых в северных и арктических условиях, где сохранение прочности и ресурса имеет существенное значение из-за повышенной сложности ремонта, контроля состояния и замены поврежденных элементов. Были использованы 3 пластины препрега УП, состоящий из 12 слоев углеткани марки АСМ С200Т с саржевым плетением. В качестве связующего материала была использована эпоксидная смола марки АСМ 102. Размеры пластины составляли 200х300 мм, толщина 2,6-2,7 мм. Углепластики АСМ 102-С200Т являются материалами конструкционного назначения и применяются при эксплуатации в экстремальных климатических условиях, например в Арктическом регионе [127]. В таблице 1 представлены основные характеристики препрега.

Таблица 1 – Основные характеристики УП АСМ 102-С200Т

Наименование показателя	Единицы измерения	Значение
1 Плотность углепластика	г/см^3	1,56 ± 0,10
2 Массовая доля связующего	%	38 ± 3
3 Толщина монослоя	мм	0,20–0,21 ± 0,02
4 Модуль упругости при растяжении в направлении основы при температуре 20°С, не менее	ГПа	65–70
5 Предел прочности при растяжении в направлении основы при температуре 20°С, не менее	МПа	750–850
6 Предел прочности при сдвиге, не менее	МПа	75–80
7 Время гелеобразования связующего в препреге при температуре (110 ± 2)°С	мин	60–120
8 Температура стеклования полимерной матрицы, не менее	°С	150

Для оценки влияния экстремальных климатических условия на УП АСМ 102-С200Т были подготовлены 3 пластины, которые выставлялись в Якутске по следующей схеме:

Пластина № 1 является контрольной и хранится в лабораторных условиях при нормальных условиях.

Пластина № 2 экспонируется на открытой климатической площадке.

Пластина № 3, после завершения сушки и измерения толщины, подвергается циклическим климатическим испытаниям. Каждое утро в 9:00 по местному времени пластина извлекается из воды, взвешивается и измеряется по толщине, после чего размещается на открытом климатическом стенде, где экспонируется до конца рабочего дня. Вечером, в промежутке с 17:00 до 17:30, пластина возвращается в лабораторию и погружается в воду при температуре 60 °С, где остаётся до утра следующего рабочего дня. Цикл повторяется пять раз в неделю, а на выходные пластина оставляется в тёплой воде в лаборатории. Испытания продолжаются до тех пор, пока температура воздуха в дневное время не перестанет опускаться ниже -15 °С.

Для исследований влияния субтропического климата был использован УП, применяемый в кессоне консоли крыла самолета МС21 [128] при температурах от −55 °С до +120 °С. Компонентами УП являются связующее эпоксидного типа Cycom 977-2, отверждаемое при температуре 177 °С, и наполнитель − углеродное волокно марки Tenax ® IMS с диаметром нити 5 мкм. УП Cycom 977-2/IMS выбран

как представитель высокопрочных авиационных углепластиков для оценки влияния теплого влажного климата, характеризующегося высокой влажностью, солнечной радиацией, локальным перегревом поверхности и температурными колебаниями. Для материалов данного класса критичны сохранение межслойной прочности, усталостной долговечности и стабильности полимерной матрицы, поскольку их деградация непосредственно влияет на ресурс, надежность и стоимость эксплуатации ответственных конструкций. Плиты данного УП были изготовлены по препреговой технологии с последующим автоклавным формованием и укладкой монослоев $[-45/0/45/0/0/90/0/0/45/0/-45]_3$. Из плит были вырезаны пластины размером 150х100х6,5 мм. В таблице 2 представлены основные характеристики препрега.

Таблица 2 – Основные характеристики УП Cycom 977-2/IMS

Наименование показателя	Единицы измерения	Значение
1 Плотность углепластика	г/см^3	1,31 ± 0,15
2 Массовая доля связующего	%	34 ± 2
3 Толщина монослоя	мм	0,186 ± 0,01
4 Модуль упругости при растяжении в направлении основы при температуре 20°С, не менее	ГПа	173–175
5 Предел прочности при растяжении в направлении основы при температуре 20°С, не менее	МПа	2716–2859
6 Предел прочности при сдвиге, не менее	МПа	61–107
7 Время гелеобразования связующего в препреге при температуре (110 ± 2)°С	мин	180-210
8 Температура стеклования полимерной матрицы, не менее	°С	170

Для выявления влияния факторов тепловлажностного климата, из плит УП Cycom 977-2 были подготовлены пластины, которые выставляли в течение 7 лет в Сочи по следующей схеме:

Пластина №1 хранилась в лабораторных условиях. Ее можно рассматривать как пластину, соответствующую исходному состоянию.

Пластина №2 находилась под навесом и подвергалась воздействию температуры и естественной влажности воздуха.

Пластины №3, 10, 11, 16 экспонировались на открытом стенде под углом 45° к горизонту и в летние солнечные дни перегревались на 25 °С.

Пластина №4 была размещена в жалюзийной будке.

2.2 Методы исследований

Метод продольного изгиба

Для данного типа испытания, из пластин АСМ 102-С200Т были вырезаны образцы с размером 145×30×2,6 мм. Образцы были подвергнуты монотонному способу нагружения при трех постоянных скоростях подвижного захвата испытательной машины с электрическим силовозбуждающим приводом BiSS 10 kN (Bangalore Integrated System Solutions) 1 мм/с, 0,1 мм/с, 0,01 мм/с и циклическому нагружению образцов с нарастающим размахом перемещений на частоте 0,5 Гц. Общий вид машины представлен на рисунке 12.

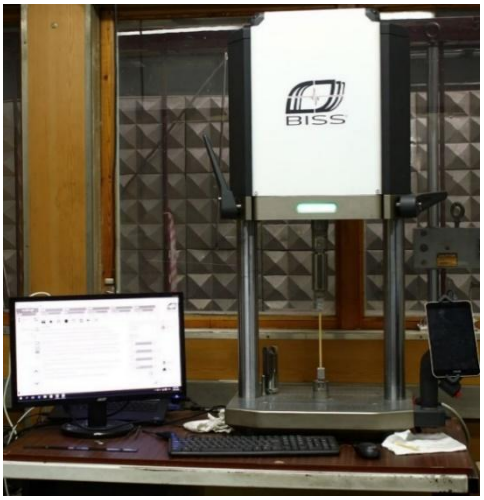


Рисунок 12 – Общий вид испытательной машины BiSS 10 kN с установленным цилиндрическим образцом из стеклопластика для примера

Для перехода к шарнирным опорам были изготовлены зажимы для плоских образцов, имеющих на концах проушину с подшипником. На рисунке 13 представлен вид образца, установленного на испытательной машине.



Рисунок 13 – Вид плоского образца с зажимами и шарнирными опорами, установленного на испытательную машину

Рабочая длина образца (расстояние между торцами зажимов) составляла 84 мм и выдерживалась с погрешностью ±0,1 мм, расстояние между осями шарниров (подшипников) – 292 мм

Метод усталостных испытаний

Для проведения испытаний определения усталостных характеристик были изготовлены 24 корсетных образца из УП АСМ 102-С200Т. Размер образцов составлял 70×14×2,6 мм. На рисунке 14 представлена схема чертежа образца после разрезки пластины. Образцы для данного метода исследований подвергали фрезерованию абразивным кругом.

Испытания проводились на испытательной машине УРМ-2000. Частота нагружения составила 40 Гц. Интервал нагрузок был в пределе ±1 тс, амплитуда – 500-600 кгс. Для данного испытания было применено два вида нагружения – симметричный и ассиметричный с постоянной амплитудой. При этом, при ассиметричном нагружении, амплитуду выбирали по пределу усталости, определяемому при симметричном нагружении, и превышающим его на 10 МПа.

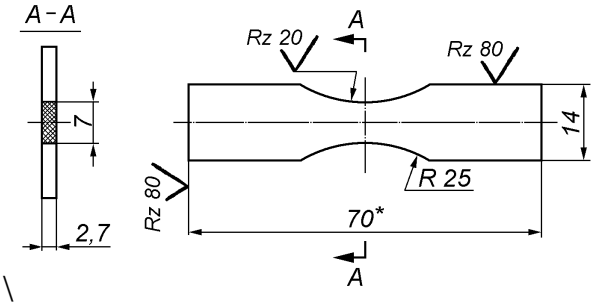


Рисунок 14 – Схема подготовки образца для усталостных испытаний

Для испытаний при циклических нагрузках из УП Cycom 977-2 были вырезаны три образца размером 150×28×6,5 мм с радиусом 40 мм в средней части до поперечного размера 10 мм (так называемый «корсетный образец»). Испытания проводились на электро-гидравлической машине BiSS-100 кН. Нагрузка прикладывалась в симметричном гармоническом цикле с частотой 0,5 Гц и шагом амплитуды 10 МПа, по четыре цикла на каждое значение амплитуды. Чертеж испытательного образца представлен на рисунке 15.

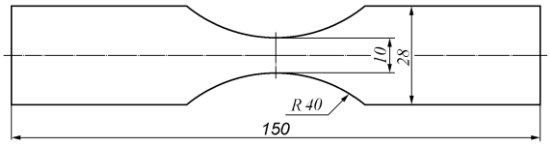


Рисунок 15 – Пример раскроя образца для усталостных испытаний

Метод испытаний на межслойный сдвиг

Для проведения испытаний на межслойный сдвиг из каждой пластины УП Cycom 977-2 было вырезано 12 образцов размером 50×12×6,5 мм. Нагрузка осуществлялась перемещением штока испытательной машины с различными скоростями в диапазоне, изменяющемся в каждом эксперименте на три порядка: от 0,1 до 0,0001 мм/с. Это позволило провести термоактивационный анализ процесса разрушения образцов как временного термодинамического процесса.

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 32659-2014 для трехточечного изгиба, а максимальные значения касательных напряжений определялись по формуле:

$$\tau_{max} = \frac{3F}{4S}, \quad (20)$$

где F – нагрузка, Н; S – площадь поперечного сечения образца, мм^2. Нагрузки прикладывались на машине с электроприводом подвижного штока марки BiSS-10 кН (Bangalore integrated System Solutions, Индия). Вид образца под напряжением, установленного на испытательной машине, представлен на рисунке 16.

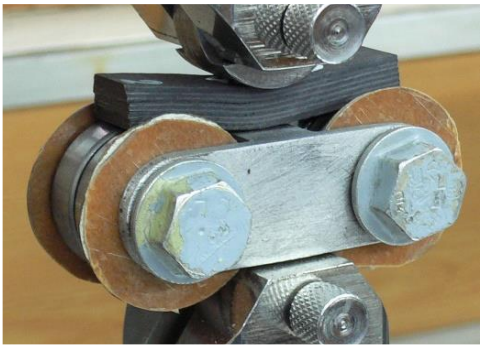


Рисунок 16 – Образец, находящийся под нагружением, во время испытаний на межслойный сдвиг

Метод ДМА

Для проведения ДМА из пластин УП Сусom 977-2 были вырезаны образцы размером 40×7 мм. Полученные полоски были разделены фрезерованием на две части, чтобы исследовать материал отдельно с лицевой стороны, подвергшейся солнечному облучению, и с обратной стороны. Образцы толщиной 2,7±0,3 мм высушивали при 60 °С до стабилизации массы, чтобы исключить влияние влаги. Масса измерялась на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. На рисунке 17 представлено оборудование ДМА.



Рисунок 17 – Оборудование для проведения динамо-механического анализа DMA 242D (Netzsch)

Динамический модуль упругости E' и модуль потерь E'' определяли с помощью термоанализатора DMA 242D фирмы Netzsch при изгибных колебаниях в диапазоне температур от комнатной до 280 °С, при скорости нагрева 2 °С/мин и частоте 1 Гц. Температуру стеклования T_g материала Cycom 977-2 оценивали по температуре максимума E''. Анализ проводился на основе результатов динамических механических измерений трех параллельных образцов для каждой из сторон – солнечной и обратной, пластин 1–3.

Метод определения влагопереноса

Перед испытаниями все образцы УП Cycom 977-2 выдерживались в воздушном термостате при температуре 60 °С до достижения стабильной массы. Влагопоглощение образцов УП определяли гравиметрическим методом с использованием лабораторных весов ВМ510ДМ-II. Температуру поверхности образцов и относительную влажность воздуха на расстоянии 5,9 мм над поверхностью измеряли с помощью регистратора температуры и влажности (гигрохрон марки DS1923-F5), установленного на лицевую и обратную стороны образцов на стенде АП. Прибор DS1923-F5 зарегистрирован в государственном реестре средств измерения Российской Федерации (СИРФ №31926-12).

Метод оптической и электронной микроскопии

Исследование структуры поверхности углепластиков до и после климатического экспонирования проводилось методами оптической и растровой электронной микроскопии. Оптическую микроскопию применяли для визуальной оценки типа разрушений и состояния поверхности образцов, выявления трещин, расслоений и других видимых дефектов. Для более детального исследования морфологии поверхности использовали растровый электронный микроскоп JSM-7800F (JEOL, Япония).

2.3 Отработка методик прочностных испытаний

Кинетическая концепция разрушения, разработанная на основе теории скоростей химических реакций, представляет собой универсальный подход к

описанию процессов ползучести и долговечности материалов. В 1930-х годах Кауцманн впервые применил эту теорию к твердым телам, рассматривая ползучесть как диффузионный процесс, активируемый приложенными напряжениями [129]. Он вывел математическое выражение, связывающее скорость процесса с энергетическим барьером и температурой, предполагая, что напряжения изменяют высоту энергетического барьера:

$$n^* = Aexp\left(-\frac{H-\Delta H}{kT}\right), \quad (21)$$

где H – энергетический барьер; ΔH – его изменение под действием напряжений; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; A – константа реакции.

Эти предположения были подтверждены экспериментальными данными, которые продемонстрировали линейную зависимость изменения барьера ΔH от уровня напряжений.

С середины XX века кинетическая концепция разрушения стала активно развиваться, особенно в рамках исследований, проводимых в Физико-техническом институте РАН [130]. В ходе испытаний различных материалов, таких как металлы, сплавы, полимеры и композиционные материалы, было установлено, что их долговечность в стабильных структурных состояниях можно описать универсальной зависимостью:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0-\gamma\sigma}{RT}\right), \quad (22)$$

где U_0 – начальная энергия активации разрушения; γ – активационный объем; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, а $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с – множитель, связанный с характерной частотой тепловых колебаний атомов.

Эта формула, подтверждённая как экспериментально, так и численными методами, включая молекулярную динамику, стала важным инструментом для прогнозирования долговечности конструкционных материалов. Подход позволяет учитывать температурно-силовые условия эксплуатации и структурные особенности материалов, что делает его универсальным для широкого класса задач. На основе формулы (22) можно вывести зависимость вида:

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma = RT\, ln(\tau/\tau_0) = RT\, ln(\tau\nu_0), \quad (23)$$

где $\nu_0 = 1/\tau_0$ – средняя частота тепловых колебаний атомов, также называемая дебаевской частотой.

Это выражение, известное как силовая зависимость энергии активации разрушения (ЭАР), позволяет описывать как «прочность» материала при нарастающих нагрузках, так и его долговечность в условиях постоянных или изменяющихся напряжений. Такие зависимости ($U(\sigma)$) были получены для различных конструкционных материалов, включая авиационные [125,131,132]. Отклонения от линейной зависимости $U(\sigma)=U_0-\gamma\sigma$ могут свидетельствовать о структурных изменениях в материале, например: релаксация внутренних напряжений, структурные превращения, накопление повреждений, распад пересыщенных твердых растворов в сплавах.

Значительный объём данных, подтверждающий эффективность применения кинетической концепции разрушения, был накоплен в исследованиях, посвящённых стеклопластиковым композитным стержням [133,134]. Эти работы позволили подробно изучить механизмы разрушения материала в условиях различных температурно-силовых и временных воздействий, а также подтвердили универсальность модели для описания поведения стеклопластиковых композитов. В ходе исследований стеклопластиковых композитов при нагружении с различными скоростями или при ступенчатом нарастании нагрузок было получено выражение, основанное на критерии Бейли. Этот критерий предполагает, что условная поврежденность материала достигает значения единицы к моменту окончания процесса разрушения. Формула для эквивалентного времени разрушения при постоянной температуре записывается следующим образом:

$$\int_0^{t_*} \dot{\omega}\,(t,\sigma)dt = \tau_{eq}\nu_0\, exp\left(-\frac{U_0-\gamma|\sigma_{max}|}{RT}\right). \quad (24)$$

Численное интегрирование выполняется, представляя зависимость $\sigma(t)$ в виде кусочно-линейной функции. При этом момент разрушения образца может не совпадать с достижением максимального значения напряжений.

Скорость разрушения определяется как величина, обратная долговечности:

$$\dot{\omega} = \nu_0\, exp\left(-\frac{U_0-\gamma(t,\sigma,T)\sigma(t)}{RT(t)}\right). \quad (25)$$

Скорость разрушения в общем случае зависит от структурного состояния материала, которое изменяется в процессе разрушения, что отражается в зависимости $\gamma=\gamma(t, \sigma, T)$. При сжатии используется абсолютная величина максимальных напряжений из уравнения (24), так как закономерности разрушения ПКМ в этом типе напряженно-деформированного состояния (НДС) аналогичны процессам разрушения металлов при растяжении [125]. Эти же закономерности распространяются на процессы течения материалов [135].

Для изучения активационных параметров разрушения ПКМ проведены пробные испытания на растяжение и сжатие на примере УП КМУ-11э и Т700. Несмотря на ограниченное число образцов, анализ показал общие закономерности разрушения, характерные для композитных углематериалов, а также индивидуальные особенности прочностных характеристик образцов.

Углепластик КМУ-11э исследовался в диапазоне температур от 20 до 150 °С с использованием ступенчатой программы нагружения. Испытания проводились по стандартной методике [131], где нагрузки приращивались на 500 Н через интервалы 120 и 3600 секунд. Для анализа применялись образцы в виде пластин шириной 11,3±0,1 мм и толщиной 3,3±0,1 мм. Структура образцов включала шесть матов, каждый из которых состоял из четырёх слоёв препрега с ориентировкой [0°/+45°/90°/–45°], уложенных симметрично относительно средней плоскости. Продольно ориентированные слои составляли 25% от структуры и определяли их несущую способность, поэтому напряжения пересчитывались на эти слои. На рисунке 18 представлены силовые зависимости ЭАР углепластика КМУ-11э.

Быстрое нагружение при комнатной температуре приводило к увеличению коэффициента γ, что свидетельствует о начальной стадии ползучести связующего. Для медленного нагружения (3600 с) при 150 °С наблюдалось снижение γ, вызванное процессами релаксации напряжений в зонах разрушения.

По результатам обработки данных с использованием уравнений (23) и (24), начальная энергия активации разрушения (U_0) составила 155,3±8 кДж/моль. Коэффициент γ для разных режимов нагружения варьировался: для комнатной

температуры при быстром нагружении γ=6,05·10^{-2} кДж/(моль·МПа), при медленном нагружении на 150 °С γ снизился до 2,68·10−2 кДж/(моль·МПа).

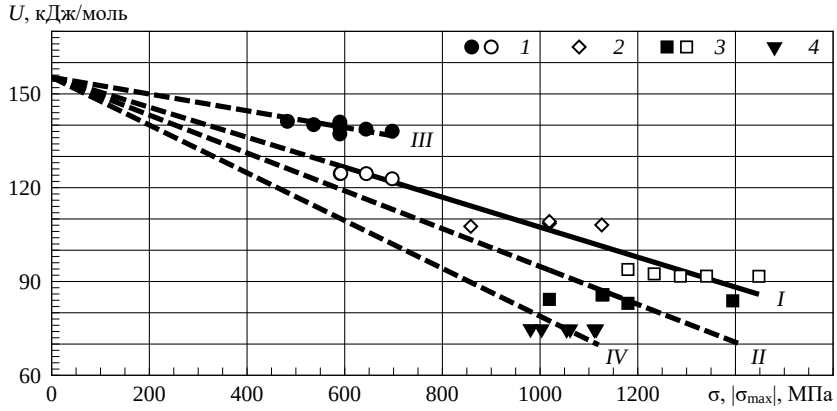


Рисунок 18 – Силовые зависимости ЭАР образцов углепластика КМУ-11э при растяжении: I – квазистабильное состояние структуры образцов, II – относительно быстрое нагружение образцов, III – относительно медленное нагружение образцов, IV – прочностные характеристики образцов, испытанных на сжатие; температура, °С: 1 – 150, 2 – 100, 3, 4 – 20

При сжимающих нагрузках образцы с диагональной и перпендикулярной укладкой слоёв показали улучшение несущей способности. Разрушение образцов связано с процессами релаксации напряжений и ползучести связующего, что подтверждается отклонениями от линейной зависимости на графиках силовых характеристик. Эти процессы аналогичны поведению однонаправленных стеклопластиков, где ползучесть связующего существенно влияет на прочностные характеристики композита. Это связано с тем, что роль связующего становится доминирующей при данном типе напряжённо-деформированного состояния. Для надёжной оценки характеристик материала необходимо увеличить число испытаний, так как разброс прочности композита является значительным.

Углепластик Т700 изучался в более широком диапазоне температур (15–130 °С) и при различных схемах армирования. Образцы испытывались на сжимающие нагрузки с разными скоростями деформирования. Значения усилий и перемещений оцифровывались с заданным временным шагом, что позволяло подробно

анализировать параметры разрушения. Силовые зависимости для данной группы УП представлены на рисунке 19.

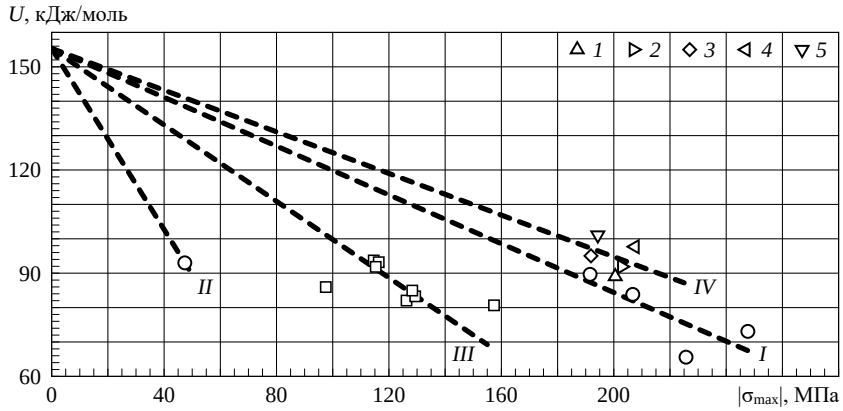


Рисунок 19 – Силовые зависимости ЭАР образцов углепластика Т700 двух типов при монотонно нарастающих сжимающих нагрузках; температура, °С: первый тип – 15–90 (I) и 130 (II), второй тип – 15–120 (III), общее время разрушения от 1,5 до 130 с; третий тип – 15 (IV) общее время разрушения от 2,5 (1) до 120 с (5)

Пробные испытания для образцов первого типа проводились при температурах 15, 54, 90 и 130 °С. При температурах 15, 54 и 90 °С зависимость ЭАР удовлетворительно соответствовала заданному значению U_0=155,3 кДж/моль. При 130 °С (линия II на рисунке 19) отмечено снижение прочностных характеристик, что, вероятно, связано с переходом связующего в иное структурное состояние.

Образцы второго типа испытывались в температурном диапазоне от 15 до 120 °С, с более детальной оценкой при каждой температуре. При 120 °С резкого снижения прочностных характеристик не зафиксировано. Выбросы по максимальным напряжениям разрушения наблюдались при 15 и 90 °С, что, вероятно, связано с индивидуальными особенностями структуры образцов. Термоактивационный анализ показал значение U_0=148,3 кДж/моль, что находится в пределах погрешности определения (155,3±8 кДж/моль). Для данной серии построена прямая III на графике зависимости ЭАР от температуры, проходящая через центр рассеяния значений U. Отклонения от неё аналогичны тем, что выявлены для других образцов ПКМ, подтверждая индивидуальные свойства каждого образца.

Образцы третьей серии нагружались с разными скоростями деформирования при температуре 15 °С. На графике зависимости ЭАР прямая IV проведена от U_0=155,3 кДж/моль через центр рассеяния значений для испытанных образцов. Образцы с наиболее длительным временем нагружения (4 и 5) демонстрировали несколько большие значения U, что свидетельствует о снижении внутренних напряжений за счёт длительного воздействия нагрузки.

Для первого типа образцов разрушение при 130 °С связано с изменением структуры связующего, в то время как при температурах до 90 °С материал сохраняет стабильность. Второй тип образцов демонстрирует стабильность при 120 °С, что подтверждает пригодность этих материалов для эксплуатации в условиях повышенных температур. Различия в значениях ЭАР при одинаковых условиях нагружения связаны с особенностями структуры образцов, что характерно для всех типов ПКМ. Более длительное нагружение способствует снижению внутренних напряжений, что отражается на значениях U для образцов третьего типа.

Метод определения силовой зависимости ЭАР изменяется при значительных разбросах по напряжениям и малом времени разрушения. Если заданы напряжения, случайной величиной становится время разрушения (долговечность), а обработка данных выполняется по формуле (23), где напряжение выступает аргументом. В случае нагружения с заданной скоростью, время разрушения фиксировано, и случайной величиной становятся напряжения излома, которые в инженерной практике называют «прочностью». Для корректного определения зависимости в этом случае обработку данных методом наименьших квадратов проводят в виде зависимости $\sigma(U)$, где аргументом является U, а обратная величина наклона зависимости используется для расчётов [132].

Разрушение полимерных композиционных материалов (ПКМ) сопровождается малыми остаточными деформациями, что делает метод продольного изгиба особенно удобным для анализа их поведения. Теоретическое решение задачи продольного изгиба, выполненное в работе [136], позволяет рассчитать значения прогибов и сжимающих сил стержня или пластины на основе заданного перемещения свободного конца. Этот подход учитывает особенности

исследуемых образцов, которые из-за технологической неоднородности начинают изгибаться уже с момента приложения силы.

Анализ устойчивости выполнен на примере упругого стержня, по энергетическому критерию для шарнирно закреплённого стержня с постоянной изгибной жёсткостью *EI*, нагружаемого продольной силой. Расчётные зависимости выражаются через модуль эллиптического интеграла *k* 1-го и 2-го рода: $q = PL^2 / EI$, u/L и w/L.

Для анализа экспериментов удобно использовать относительные перемещения и их квадратные корни, что улучшает точность аппроксимации. На рисунке 20 представлены изменения сжимающей силы, прогибов и их произведения для стержня единичной длины.

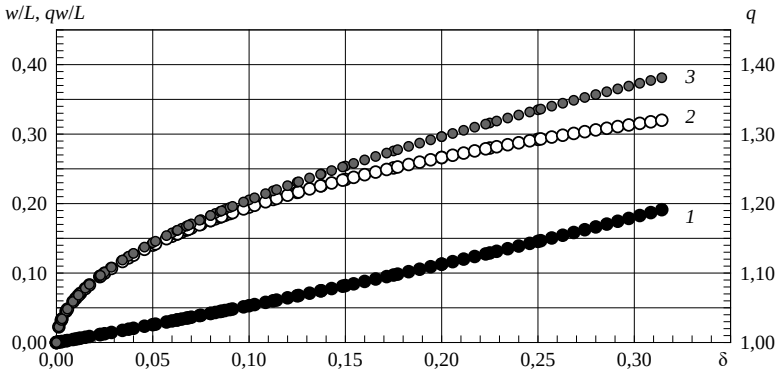


Рисунок 20 – Изменения сжимающей силы (1), прогиба (2) и их произведения (3) для стержня единичной длины в зависимости от перемещения его свободного конца

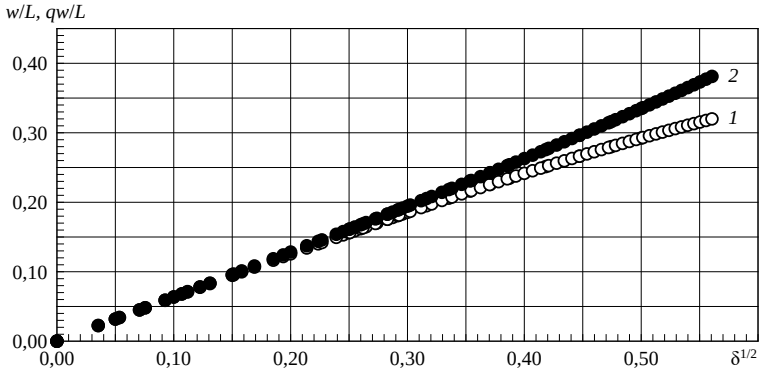


Рисунок 21 – Изменения прогиба стержня единичной длины (1) и его произведения на относительную величину сжимающей силы (2) от квадратного корня из относительного перемещения его свободного конца

В дальнейшем для построения характеристик материала целесообразно использовать зависимость квадратного корня перемещения от относительной величины усилий, что минимизирует ошибки (рисунок 21).

Для оценки нагруженности стержней или пластин при продольном изгибе основными параметрами являются наибольшие напряжения и деформации изгиба. Эти характеристики определяются с использованием классической теории изгиба, основанной на гипотезе плоских сечений.

Формулы для максимальных напряжений и деформаций изгиба: $\sigma_{max} = Pwy_{max}/I$ и $\varepsilon_{max} = \pi^2 qwy_{max}/L^2$. Здесь I – значение момента инерции сечения в плоскости изгиба, y_{max} – расстояние наиболее удаленной точки сечения от нейтральной оси. Вторая формула для ε_{max} получается делением первой на модуль упругости, который заменяется его выражением, выведенным из формулы Эйлера для критической силы. Для стержней или пластин малой гибкости важно учитывать влияние сжимающих напряжений и деформаций. Эти дополнительные параметры вносятся в расчёт при анализе материалов с низкой изгибной жёсткостью, где взаимодействие сжатия и изгиба становится существенным. Поэтому использование параметров $\sigma_{\max}$ и $\varepsilon_{\max}$ позволяет точно оценить состояние материала на разных стадиях деформирования и разрушения, особенно в условиях продольного изгиба.

Апробация метода продольного изгиба проводилась на стержнях из однонаправленного стеклопластика диаметром 5,5 мм и длиной 350 мм, подвергавшихся нагружению с перемещением свободного конца опоры со скоростями 1, 0,1 и 0,01 мм/с [137]. Для анализа использовались диаграммы сжатия и изменения жёсткости (рисунок 22), полученные в ходе двух последовательных циклов нагружения. На начальном этапе нагружения наблюдается быстрый рост жёсткости, связанный с выравниванием усилий между волокнами и ползучестью связующего. После достижения максимума жёсткость снижается, что связано с началом разрушения материала и накоплением остаточных деформаций. Повторное нагружение показало, что максимум жёсткости во втором цикле совпадает с её значением на момент завершения первого цикла.

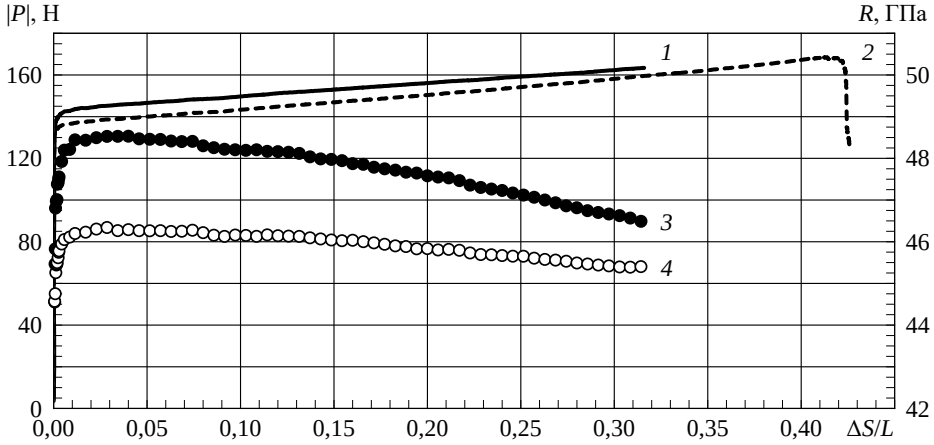
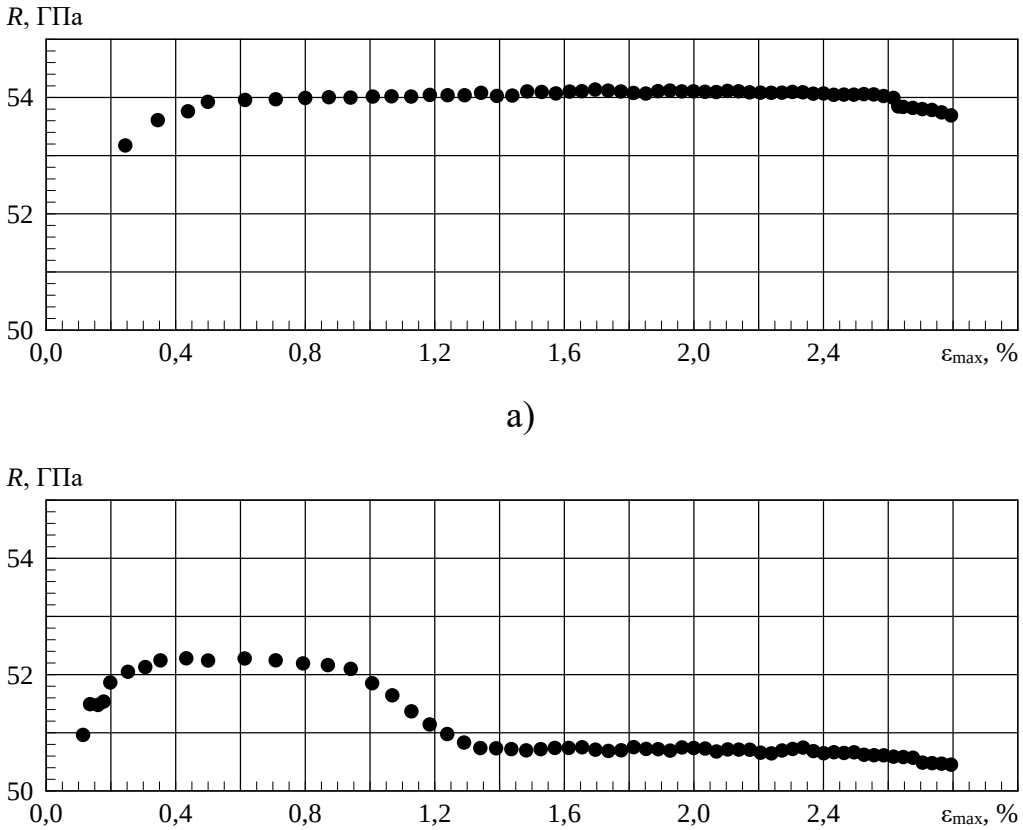


Рисунок 22 – Диаграмма двух последовательных нагружений образца продольным изгибом со скоростью перемещения подвижной опоры 0,1 мм/с и вычисленные значения его усредненной жесткости на различных стадиях процесса: 1, 2 – изменение силы сжатия при первом и втором нагружениях, 3, 4 – соответствующие изменения жесткости

Рисунок 22 демонстрирует, что на начальной стадии нагружения происходит быстрое увеличение жесткости материала. Это связано с интенсивным нарастанием прогиба стержня и, соответственно, напряжений. На данном этапе происходит выравнивание распределения усилий по волокнам композита, что сопровождается процессом ползучести связующего.

Однако, после достижения максимального значения жесткость начинает снижаться. Это обусловлено ростом напряжений, который ускоряет разрушение материала и приводит к накоплению остаточных деформаций. Примечательно, что при повторном нагружении максимум жесткости оказывается примерно равным её значению на момент завершения первого цикла нагружения.

Для анализа различий в процессах течения и разрушения использовались зависимости усредненной жесткости от максимальных значений деформаций на поверхности стержней в месте наибольшего прогиба. Результаты вычислений показаны на рисунке 23, где представлены данные для двух скоростей деформирования образцов:



а)

б)

Рисунок 23 – Изменение усредненной жесткости образцов однонаправленного стеклопластика, деформируемых продольным изгибом со скоростью перемещения подвижной опоры 1 (а) и 0,01 мм/с (б), в зависимости от максимальной деформации на поверхности стержня

Анализ показал, что процессы разрушения ПКМ зависят от времени нагружения. При медленном нагружении жесткость достигает меньшего максимального значения, чем при быстром, после чего начинает снижаться медленно и монотонно. Максимум жесткости тесно связан с максимальными напряжениями при разрушении, а величина деформации определяется жесткостью волокон.

Результаты демонстрируют эффективность метода продольного изгиба для оценки прочностных характеристик ПКМ. Циклическое нагружение с нарастающим перемещением дополнительно позволяет изучать неупругие

свойства материала, связанные с локальными пластическими деформациями, что способствует оценке его структурного состояния.

Оцифрованные зависимости перемещение–нагрузка обрабатывались следующим образом: вычислялась площадь петли неупругости как алгебраическая сумма трапеций, образованных при нагружении и разгрузке, с использованием соответствующей формулы (26). Для одного периода данные включали около 101 значений перемещений и силы.

$$A = \sum_2^n (S_i - S_{i-1})(P_i + P_{i-1})/2. \quad (26)$$

На рисунке 24 представлена схема обработки петли для однонаправленного стеклопластика. По площади петли, отнесённой к работе, совершаемой испытательной машиной за цикл, рассчитывался коэффициент поглощения. Этот коэффициент отражает уровень нагруженности конструкций из ПКМ при воздействии колебаний.

Метод продольного изгиба в сочетании с термоактивационным анализом демонстрирует высокую эффективность при изучении состояния связующего в углепластике, подвергаемого климатическим воздействиям в условиях низких температур. Предложенная методика может также применяться при обработке результатов испытаний на растяжение–сжатие со ступенчато нарастающей амплитудой, что было реализовано в данной работе далее. В этих испытаниях также оценивается неупругая составляющая деформации, что позволяет определить оптимальный диапазон амплитуд нагружения для последующих усталостных испытаний. Методика может быть использована для комплексной оценки и сопоставления результатов, полученных различными экспериментальными подходами. Такое комбинированное применение двух описанных методик позволяет не только детально оценить изменения механических свойств материала, включая прочность, жесткость и деформационные характеристики, но и выявить ключевые особенности поведения материала под влиянием экстремальных факторов. Представленные результаты показывают, что предложенная методика может быть успешно применена для

анализа структурных изменений в ПКМ, а также для прогнозирования их долговечности в климатических условиях.

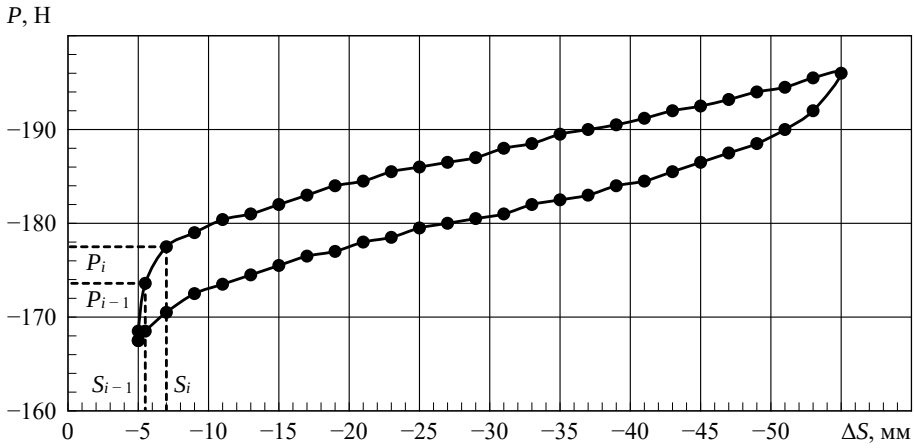


Рисунок 24 – Типовая петля неупругости стержня Ø 7,5 мм и длиной 400 мм из однонаправленного стеклопластика, нагруженного продольным изгибом по перемещению. Точки – оцифрованные значения перемещения и силы в цикле деформирования

2.4 Статистическая обработка результатов испытаний

Для повышения достоверности и информационной ценности результатов климатических испытаний ПКМ необходимо рассмотреть ключевые методические подходы и требования для статистической обработки данных испытаний и выявления объективных закономерностей.

При проведении климатических испытаний полимерных композиционных материалов (ПКМ) важно выбирать такие механические параметры, как пределы прочности и модули упругости. Эти показатели, включающие характеристики растяжении (σ_t, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b), межслойном сдвиге (τ, G) и пр., должны обеспечивать высокую степень воспроизводимости в рамках серийных испытаний на параллельных образцах.

Точность измеряемого значения R определяется уровнем разброса данных в выборке. Этот параметр выражается коэффициентом вариации c_v:

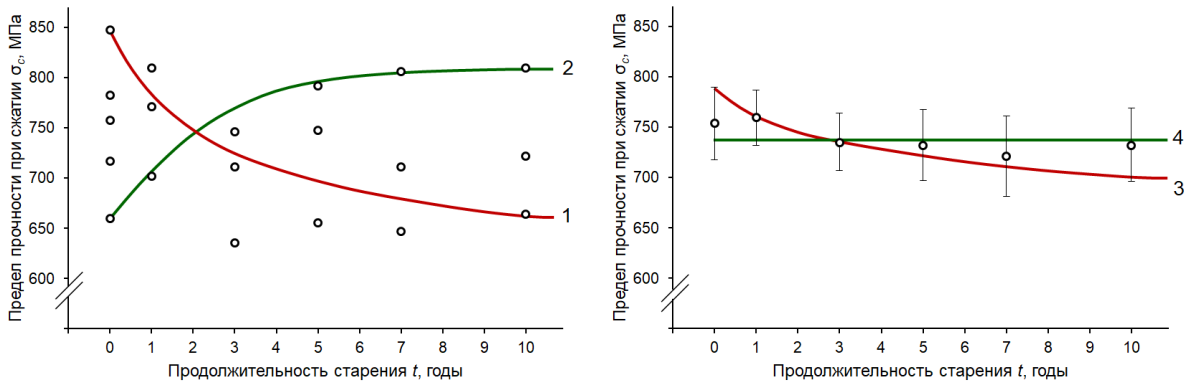
$$c_v = \frac{S}{\bar{R}}, \tag{27}$$

где $\bar{R}$ обозначает среднее арифметическое значение выборки, а S – стандартное отклонение, вычисляемое следующим образом:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(R_i - \bar{R})^2}, \quad (28)$$

где R_i – отдельный результат измерения; n – общее количество образцов в серии.

Большую сложность, при количественной оценке зависимости этих показателей, вызывает большой диапазон значений R от времени экспонирования t и часто не позволяет выявить даже общие тенденции изменения. На примере углепластика Т300/5209 [138], экспонированного в умеренно теплом климате Хэмптона, предел прочности при сжатии σ_c показывал различные возможные изменения – от уменьшения до увеличения в зависимости от интерпретации данных и учета коэффициента вариации ($c_v = 9 \pm 2\%$). На рисунке 25 представлены графики предела прочности образцов.



а) б)

Рисунок 25 – Влияние 10-летнего экспонирования углепластика Т300/5209 в умеренно теплом климате Хэмптона на предел прочности при сжатии:
а – результаты измерений образцов аппроксимированы равновероятными линиями 1 и 2; б – средние значения после каждого съема обозначены точками и аппроксимированы равновероятными линиями 3 и 4, стандартные отклонения отмечены вертикальными отрезками

Аналогичная неопределенность наблюдается при анализе данных по пределу прочности при сдвиге углепластика Т300/Е-788 с защитным покрытием, который подвергался воздействию умеренно холодного климата Торонто в течение 10 лет,

где c_v составил 6-8% [28]. Для снижения неопределенности рекомендуется поддерживать уровень c_v не выше 3-5%, что можно достигнуть увеличением количества испытанных образцов n [139]. Однако в ряде исследований c_v составляет 10-20% и даже более, что затрудняет выявление закономерностей старения ПКМ [27, 140]. Пример такого большого разброса представлен в таблице 3. Разброс у УП KMKU-1.80E0.1 после 5 лет экспонирования в Якутске составил 34%, а у образцов ВСЭ + ЭЛУРП после 1,5 лет экспонирования в Москве разброс составил 31%. Таким образом, значительный разброс характеристик ($c_v \geq 10\%$) существенно осложняет определение закономерностей климатического старения ПКМ. Данный разброс можно, как было сказано выше, сузить за счет увеличения количества испытуемых образцов. Часто фиксируется группирование прочностных характеристик образцов, отражающее особенности технологии их изготовления.

Таблица 3 – Механические показатели ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях

ПКМ	Условия испытаний		Измеренный показатель			Литература
	Место	Время, лет	Наименование	Значение, МПа	Коэффициент вариации, %	
УП KMU-1	Batumi	11	σ_b	720	5,0	[141]
УП $[0]_8$	Choshi, Japan	13	σ_b	2148	4,0	[139]
УП T-300/E-788	Alaska	10	τ	74,6	12,4	[28]
		5	σ_c	889	10,1	
СП пултрузионный	Tsukuba, Japan	1	σ_t	331	10,7	[142]
		10		324	6,7	
СП профиль	Switzerland	17	σ_t	359	11,0	[41]
УП T300/2544	San Diego	10	σ_c	884	9,4	[138]
УП T-300/5209	Frankfurt		σ_b	1446	12,2	
	Hampton		σ_c	732	10,0	
УП AS/3501	Honolulu		τ	83,4	11,1	
	Hampton		σ_b	1706	20,1	
УП AS4/3501-6	Australia	8	ILSS*	58,1	10,4	[143]

* предел прочности при межслойном сдвиге

Существенным фактором является соответствие форм и размеров у исследуемых образцов. Доказано, что толщина напрямую влияет на механические свойства без учета воздействия окружающей среды [144]. Эта закономерность более выражена после воздействия климатических факторов. В работе [145] было показано, что при термостарении УП с меньшей толщиной изменение

механических показателей менее выражено. Такое же явление зависимости сохранения механических показателей от толщины после натурного экспонирования представлено в работах [69,138,146]. Влияние толщины на показатель прочности представлено в таблице 4. Для проведения сравнительных климатических испытаний ПКМ рекомендуется использовать пластины с одинаковыми схемами армирования и толщиной, изготовленные из идентичных исходных компонентов.

Таблица 4 – Влияние толщины образцов на механические показатели ПКМ

ПКМ	Укладка	Толщина образца*, мм	Механический показатель		Источник
			Наименование	Значение, МПа	
УП	[0]	1,0	σ_c	960	[144]
		2,5		920	
		4,0		910	
		7,2		780	
УП	[0]	3,0	τ	77,2	[138]
		2,5		91,1	[147]
		2,1	σ_b	1530	[138]
		1,6		1699	[147]
		4,3	σ_c	754	[138]
		2,5		1657	[147]
СП	$[0]_6$	2,0	σ_t	700	[148]
	$[0]_{16}$	5,0		872	
	Хаотичное наполнение	2,0		180	
		5,0		246	
СП	[0,90]	4 слоя	*E/G*	11890/1470	[149]
		8 слоев		12490/1730	
		12 слоев		13910/1610	
		16 слоев		13070/1990	
СП	Одно-направленные круглые стержни	9,5	σ_b/τ	1620/54,7	[146]
		12,7		1590/52,9	
		16,9		1760/55,8	
		19,1		-/56,0	
		25,4		1410/47,5	
СП	$[0]_2$	2,0	σ_t	630	[150]
	$[0]_6$	5,0		800	
УП	$[0]_{12}$	2,25	σ_t	1506	[151]
	$[0]_{16}$	3,0		1130	
	$[0]_{24}$	4,5		678	

* - диаметр стержня

Одним из важных технологических факторов при прогнозировании климатического старения ПКМ является режим прессования. Изменение таких параметров при данном процессе – температура, давление и время – приводит к тому, что показатель разброса механических характеристик меняется в широком

интервале. Это было показано в работе [152], где изменение давления в ~4 раза снизило показатель прочности на сдвиг на 25%. Повышение температуры отверждения во время прессования также увеличило показатели предела прочности на изгиб и сжатие на 30% [151].

На примере ОП Organite 7T можно рассмотреть эффект неравномерного старения в зависимости от неодинакового режима прессования и толщины материала [11,49]. В таблице 5 представлены режимы прессования, а на рисунке 26 представлены эффекты старения в зависимости от конфигурации технологии получения ПКМ.

Таблица 5 – Влияние режимов прессования на прочностные показатели модификаций органопластика Organite 7T

Марка	Режим прессования		Показатели в исходном состоянии		Источник
	Температура, °С	Давление, МПа	Толщина, мм	σ_b, МПа	
Organite 7TL	150	0,5	5,0	524	[153]
Organite 7T	150	0,5	2,3	430	[154]
Organite 7TK	125	0,5	2,3	416	[49]
Organite 7T	150	10	2,1	441	[155]

Разные уровни плотности, пористости, степени отверждения и внутренних напряжений, возникающие в материалах одинакового состава при разных режимах прессования, значительно влияют на различия в их кинетике старения при одинаковых внешних условиях. Следовательно, изменения в режиме изготовления ПКМ приводят к тому, что его способность противостоять старению в открытых климатических условиях становится уникальной, и каждый такой материал необходимо рассматривать как отдельный с индивидуальными характеристиками. Если коэффициент вариации механических показателей остается низким (до 5-7%), но временные зависимости изменений прочностных характеристик являются немонотонными, наиболее вероятной причиной является пластифицирующее воздействие влаги.

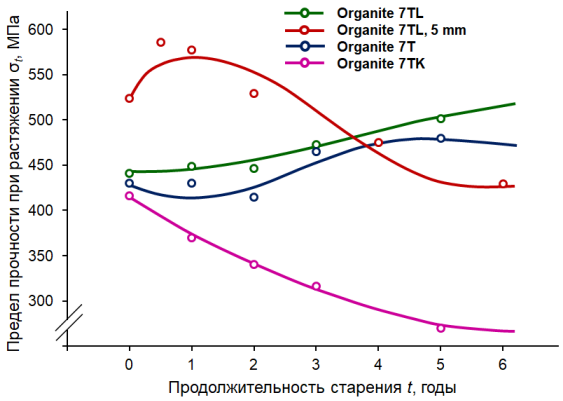


Рисунок 26 – Влияние продолжительности старения модификаций органопластика Organite 7T в теплом влажном климате на предел прочности при изгибе

Влияние влаги проявляется в снижении прочностных характеристик и модулей упругости. Изменение показателей в климатических условиях может происходить как из-за необратимых разрушений, таких как образование микротрещин, так и из-за обратимого эффекта пластификации влагой. Степень пластифицирующего воздействия зависит от содержания влаги и может быть определена после высушивания образца.

Таблица 6 показывает влияние высушивания на показатели прочности (R/R_0) образцов, экспонированных в открытых климатических условиях. Например, предел прочности при изгибе материала СП ЭСФ-2ТА + ТР-0,56 после 2,8 лет экспонирования в Геленджике уменьшился от 445 до 246 МПа, но после удаления 0,29% влаги значение достигло 391 МПа [156].

Накопление влаги в образцах зависит от климатических условий. В зимние месяцы в Бахрейне содержание влаги в композитах увеличивается до 1,3%, тогда как летом уменьшается до 0,9% [158]. Рисунок 27 показывает обратную корреляцию между среднемесячной температурой воздуха и количеством сорбированной влаги.

Эти изменения вызывают обратимые изменения механических характеристик, как видно на рисунке 28. Для точной оценки климатического старения ПКМ необходимо учитывать эффект пластифицирующего воздействия

влаги, а наилучший вариант сравнения достигается при полном высушивании экспонированных образцов.

Таблица 6 – Влияние сушки на механические показатели ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях

ПКМ	Условия испытаний		Измеренный показатель				Литература
	Место	Время, лет	Наименование	R_0, МПа	$R/R_0 \cdot 100\%$	$R_d/R_0 \cdot 100\%$	
СП ЭСФ-2ТА + ТР-0,56	Геленджик	2,8	σ_b	445	55	88	[156]
			E_b	21,6	76	93	
УП ВКУ-49		0,5	σ_b	953	90	100	
			σ_c	401	87	100	
СП СТ-69Н-15П	Москва	1,5	σ_b	610	72	89	[157]
ОП Organit 5T	Батуми	3	σ_b	415	82	95	[49]
ОП Organit 6TKS		7		453	42	62	
ОП Organit 7TKS		7		469	37	62	

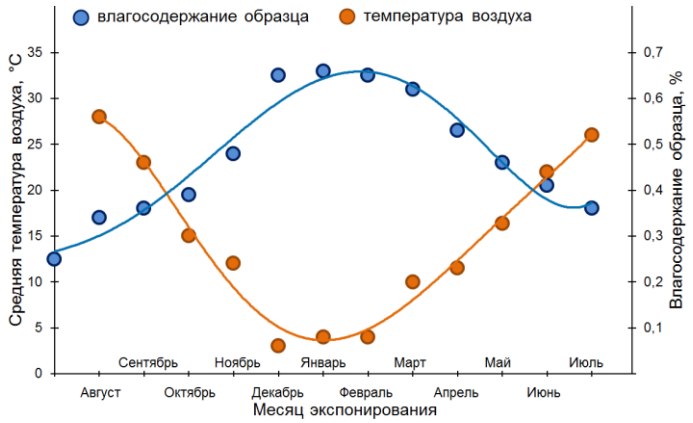


Рисунок 27 – Обратная корреляция между среднемесячной температурой воздуха и количеством влаги, сорбированной углепластиком ВКУ-49

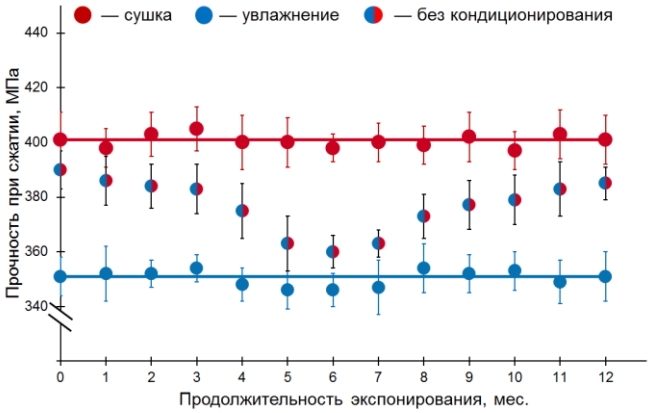


Рисунок 28 – Изменение предела прочности при сжатии углепластика ВКУ-49 при натурном экспонировании в умеренно-теплом климате

Анализ изменения коэффициентов вариации c_v механических характеристик в зависимости от продолжительности воздействия t агрессивных факторов остаётся недостаточно проработанным. Авторы экспериментальных работ, как правило, ограничиваются указанием значений коэффициентов вариации, без их детального рассмотрения [28,41,138,139,141-143,154,159,160]. Между тем, сравнение значений c_v на различных этапах климатических воздействий может предоставить важные данные о закономерностях старения материалов. Одной из характерных тенденций является увеличение коэффициентов вариации после климатических испытаний на открытом воздухе. Примеры, представленные в таблице 7, демонстрируют эту закономерность для ПКМ, экспонированных в различных климатических регионах в течение периодов до 17 лет.

Таблица 7 – Изменение коэффициентов вариации показателей ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях

ПКМ	Условия испытаний		Коэффициент вариации показателя, %			Литература
	Место	Время, лет	Наименование	В исходном состоянии	После экспозиции	
СП СК-2561с	Москва	5	σ_b	7,8	23,7	[154]
УП КМУ-4л [0,90]	Батуми		σ_b	4,8	21,7	
ОП Органит 12Т	Сочи		σ_t	6,5	29,4	
УП Т300/2544	San Diego	10	σ_c	6,0	9,4	[138]
	Wellington		τ	6,0	11,7	
УП Т-300/5209	San Diego		E_b	4,6	11,9	
ОП К-49/F-155	San Diego		σ_c	3,5	14,8	
УП Т-300/Е-788	Alaska	5	σ_c	6,3	10,1	[28]
		10	τ	6,3	12,4	
СП [0], вариант R12	Tsukuba, Japan	10	σ_t	4,6	7,8	[142]
			E_t	2,5	5,8	
УП $[0]_8$	Choshi,	13	σ_b	2,5	4,0	[139]
СП профиль	Switzerland	17	σ_t	3,5	11,0	[41]
УП ВСЭ-20+ЭЛУР-П	Москва	1,5	σ_b	7,5	31,5	[140]
УП KMKU2m.120.R4510	Якутск	1	σ_c	15,0	30,2	[27]
		3		15,0	35,0	
СП SSTF	Batumi	2	σ_b	8,4	22,1	[161]
			E_b	5,5	16,2	
			σ_c	13,3	27,7	
			E_c	14,3	29,6	
Boron-Epoxy 5521F/4	Tindal	3,5	τ	8,0	13,9	[162]
СП EE163P/Epidian5	Poland	0,3	σ_b	5,7	27,0	[60]
УП Epoxy laminate L50	Seia	1	E_b	1,2	1,8	[24]
		2		1,2	4,5	

Такое поведение можно объяснить рядом факторов, включая неоднородность материалов, различия в условиях экспонирования и влагосодержание образцов. Анализ результатов лабораторных климатических испытаний также подтверждает тенденцию к увеличению коэффициентов вариации c_v механических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ).

В таблице 8 представлены данные для различных режимов испытаний, включающих непрерывное или циклическое воздействие температуры, влажности, ультрафиолетового излучения и их сочетаний. Эти факторы оказывают влияние не только на средние значения механических показателей R, но и на их разбросы.

Таблица 8 – Изменение коэффициентов вариации показателей, измеренных после лабораторных климатических испытаний ПКМ

ПКМ	Условия испытаний		Коэффициент вариации показателя, %			Литература
	Режим	Время, мес	Наименование	В исходном состоянии	После экспозиции	
УП ВСЭ-20+ЭЛУР-П	Камера влаги	2	σ_b	7,5	15,6	[140]
СП $[0]_6$	Циклы УФ-излучение - влага	2,7	σ_b	0,51	5,2	[148]
УП	Термокамера 150°С	41,5	m^*	12,0	35,0	[69]
СП EE163P/Epidian5	Выдержка в воде	1,2	σ_b	5,7	28,2	[60]
УП IM7/997 $[0]_8$	Циклы УФ-излучения - влага	0,7	σ_t	5,3	17,3	[163]
УП IM7/997 $[90]_8$			σ_t	3,6	33,0	
УП	Термоциклы −30 ÷ 30 °С	3	σ_t	1,6	35,4	[164]
			E_t	18,0	40,0	
СП высушенный	Термоциклы −30 ÷ 20 °С	1	σ_b	9,3	13,3	[165]
СП увлажненный				7,1	19,9	
СП пултрузионный $[0]_5$	Термоциклы −10 ÷ 20 °С	0,8	σ_t	5,0	22,0	[166]
			E_t	9,0	28,0	
УП $[0]_{30}$	Термоциклы −175 ÷ 120 °С	2	ILSS**	7,7	15,3	[167]
			σ_b	3,8	5,7	
			σ_t	6,8	7,6	
			σ_c	1,7	6,2	
УП	Водонасыщение + выдержка при -60°С	2	σ_b	6,2	20,3	[168]
			E_b	3,3	25,5	

* потери массы

** предел прочности при межслойном сдвиге

Сужение такого диапазона показателя коэффициента вариации можно достичь за счет контроля влагосодержания, высушивания образцов, а также увеличения количества тестируемых образцов.

На основании вышесказанного, можно привести объединенную модель прогнозирования стойкости, выражаемую как:

$$R = R_0 + \eta\left(1 - e^{-\lambda t}\right) - \beta \ln(1 + \chi t), \quad (29)$$

в которой η и β являются параметрами материала, λ и χ – характеристиками материала и внешней среды. В приведённом выражении первое слагаемое – исходный показатель механической прочности, второе слагаемое – количественный эффект от изменения в полимерной матрице (доотверждение, структурная релаксация), а третье слагаемое – эффект от деградации, вызванное агрессивными факторами климата. Перспективным можно считать подход, когда предполагается инвариантность параметров материала. Тогда, объединяя результаты лабораторных и натурных испытаний, можно повысить точность и достоверность прогнозирования показателя R [169].

Работоспособность данного подхода в приведенной модели прогнозирования была подтверждена в работах [154,170,171] на примере старения СП СТ-69Н. Так как упрочнение не происходит во время экспонирования как натурного, так и лабораторного, то вторым слагаемым было решено пренебречь. Аппроксимацию изменения показателя рассчитали согласно модели в работах [169,172]. В таблице 9 представлены результаты экспериментальных и прогнозированных данных.

Снижение показателя σ_b после 12 лет воздействия в открытых климатических условиях и после 3 месяцев термовлажностных испытаний оказалось примерно одинаковым и составило 30-40%. Это указывает на инвариантность параметра β относительно различных режимов внешних воздействий.

Для повышения надежности результатов старения ПКМ в лабораторных и натурных климатических испытаниях необходимо минимизировать разброс значений R для параллельных образцов, чтобы коэффициент вариации c_v не превышал 3-5% от среднего значения. Различия в толщине и схеме армирования затрудняют сравнение результатов климатических испытаний. Необходимо корректировать данные с учетом неравномерного старения образцов разных форм и размеров. Образцы ПКМ, изготовленные при разных режимах прессования, демонстрируют разную климатическую устойчивость из-за различий в плотности,

пористости, степени отверждения и внутренних напряжений. Для корректного сравнения результатов необходимо учитывать обратимый эффект влажности, который зависит от условий окружающей среды и свойств ПКМ. Образцы с аномальным воздействием должны быть исключены из анализа, а процедура измерений должна строго соблюдаться на всех этапах испытаний.

Таблица 9 – Параметры модели (22) для прогнозирования предела прочности при изгибе стеклопластика СТ-69Н

Условия испытаний	Температура измерений, °С	Параметры модели (2)			Значение σ_b через 12 лет, МПа	
		R_0, МПа	β, МПа	χ, год$^{-1}$	Прогноз по модели (29)	Факт
Экспонирование в теплом влажном климате	20	903	116	0,79	631	640
	80	675	158	0,46	379	380
Термовлажностное старение*	20	893	91,9	1,49	623	640
	80	806	51,3	29,1	379	380
Тропическая камера**	20	853	83,1	1,42	660	640

* выдержка в камере при температуре 70 °С и относительной влажности 98 %

** циклирование по режиму: 50 °С, 98 % − 8 часов + 20 °С, 98 % − 12 часов + 20 °С, 50 % − 4 часа

Для сравнительных климатических испытаний рекомендуется использовать образцы с одинаковой схемой армирования, толщиной и изготовленные в идентичных режимах прессования. Сочетание лабораторных и натурных испытаний повышает точность прогнозирования изменения показателя *R*. Соблюдение этих рекомендаций позволяет уменьшить разброс значений и повысить точность прогнозирования долговечности ПКМ в климатических условиях.

2.5. Выводы к главе

1. Для оценки влияния контрастных климатических факторов выбраны две марки углепластиков, представляющие различные группы конструкционных ПКМ и различные условия эксплуатации. Авиационный УП Cycom 977-2/IMS

рассматривался как материал, для которого в условиях тёплого влажного климата критичны воздействие повышенной влажности, солнечной радиации, локального перегрева поверхности и температурных колебаний. Конструкционный УП АСМ 102-С200Т выбран для анализа воздействия экстремально холодного климата, где определяющими факторами являются отрицательные температуры, резкие температурные перепады и циклы влагонасыщения–замораживания. Совокупность эксплуатационного назначения, исходных физико-механических характеристик данных материалов предопределила их выбор в качестве объектов исследования и послужила основанием для дальнейшей оценки изменений структуры, прочности и долговечности после климатического воздействия.

2. Для исследования влияния климатических условий были применены следующие методы:

- продольный изгиб, использованный для анализа изменения механических характеристик при статических и циклических нагрузках. Методика позволяет определить зависимости прогиба, жесткости и напряжений от времени и условий нагружения;

- усталостные испытания, проведённые на корсетных образцах для выявления характеристик долговечности. Испытания показывают влияние типа нагрузки и её амплитуды на усталостное поведение;

- межслойный сдвиг;

- динамо-механический анализ (ДМА), применяемый для оценки изменения модуля упругости и температуры стеклования на различных сторонах образцов после климатических воздействий;

- метод влагопереноса, включавший гравиметрические измерения влагопоглощения, что позволяет оценить влияние влажности и температуры на механические свойства ПКМ.

3. Использование универсальной модели, основанной на теории скоростей реакций, подтверждает её эффективность для описания долговечности ПКМ. Зависимости энергии активации разрушения (ЭАР) от температуры и напряжений

позволяют выявить ключевые закономерности процессов ползучести, релаксации и разрушения материалов в условиях климатического воздействия.

4. Установлено, что такие факторы, как схема армирования, толщина образцов и режимы прессования, существенно влияют на прочностные характеристики ПКМ после климатического воздействия. Неоднородность структуры материала увеличивает разброс данных, что требует корректировки при их обработке. Для повышения достоверности результатов климатических испытаний рекомендуется:

- использовать идентичные образцы с одинаковой схемой армирования и толщиной;

- контролировать влагосодержание образцов, включая этап их сушки перед испытаниями;

- увеличивать число тестируемых образцов для снижения разброса значений коэффициента вариации;

- сочетать результаты лабораторных и натурных испытаний для повышения точности прогнозирования долговечности ПКМ.

Предложенные методы исследования и обработки результатов экспериментальных данных подтверждают их высокую эффективность для оценки поведения ПКМ в экстремальных климатических условиях. Соблюдение приведенных в главе методических рекомендаций позволит значительно повысить достоверность и точность прогнозирования эксплуатационных характеристик этих материалов.

ГЛАВА 3. СТАРЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКА CYCOM 977-2/IMS В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОГО ВЛАЖНОГО КЛИМАТА

3.1 Показатели теплого влажного климата по результатам многолетних наблюдений

В данном параграфе рассмотрены различные климатические показатели г. Сочи. Данные по температуре, влажности и количеству осадков были взяты из открытых источников Специализированных массивов для климатических исследований ВНИИГМИ-МЦД [173], данные по солнечной радиации – суммарной и прямой – с Мирового центра радиационных данных [174].

На рисунках 29-33 представлены усредненные климатические показатели за последние 5-10 лет.

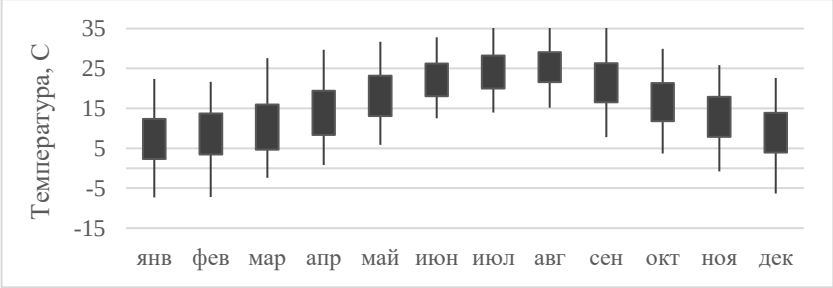


Рисунок 29 – Усредненные значения температуры за 10 лет в г. Сочи

Температурный режим г. Сочи имеет выраженную сезонность: зимой средние температуры составляют +6…+8 °C, летом достигают +26…+28 °C с пиками до 32–33 °C. Устойчивое потепление начинается с марта, максимум приходится на июль, затем происходит плавное снижение до декабрьских значений около +7 °C.

Весна и осень характеризуются повышенной амплитудой температур, указывающей на нестабильность погоды. Лето отличается стабильным температурным фоном, а зима – мягкостью и редкими понижениями до 0 °C и ниже.

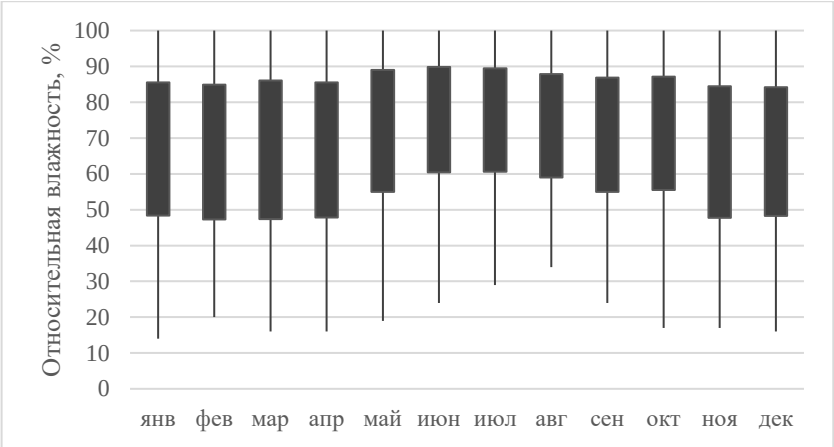


Рисунок 30 – Усредненные значения относительной влажности за 10 лет в г. Сочи

Среднемесячная относительная влажность воздуха в г. Сочи на протяжении года варьируется в пределах 70–80 %, с повышением летом (июнь–август) и относительным снижением в весенние месяцы (март–май). Минимальные значения фиксируются в марте–апреле, после чего наблюдается устойчивый рост до пика в июле. Осенью влажность остаётся высокой, а в декабре возвращается к значениям начала года.

Умеренная сезонная изменчивость и преобладание высоких значений влажности объясняются выраженным морским влиянием. Чёрное море служит источником постоянного увлажнения нижних слоёв атмосферы, особенно в тёплый период года при усиленном испарении. Это сглаживает суточные и сезонные колебания влажности и способствует формированию стабильного, влажного субтропического климата, согласно ГОСТ 15150-69.

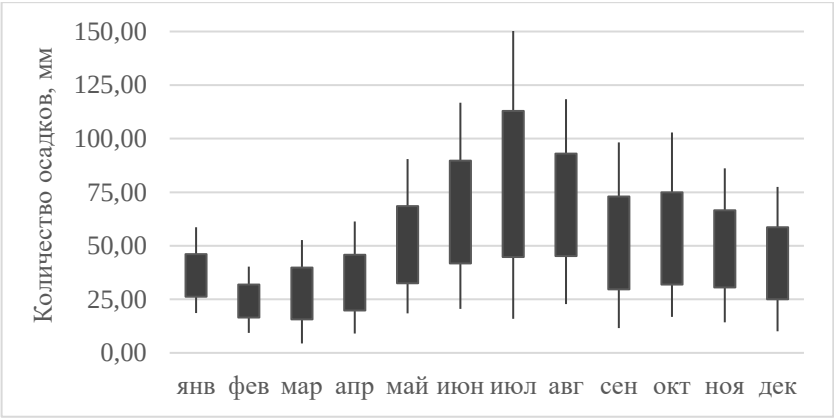


Рисунок 31 – Усредненные показатели количества осадков за 10 лет в г. Сочи

Максимальное количество осадков в г. Сочи приходится на летние месяцы, особенно на июль (до 150 мм). С апреля начинается рост, достигающий пика в июне–августе. Осенью наблюдается постепенное снижение, минимальные значения фиксируются в феврале–марте (менее 40 мм). Летний максимум обусловлен активным испарением над Чёрным морем, что способствует насыщению воздуха влагой и формированию конвективных осадков.

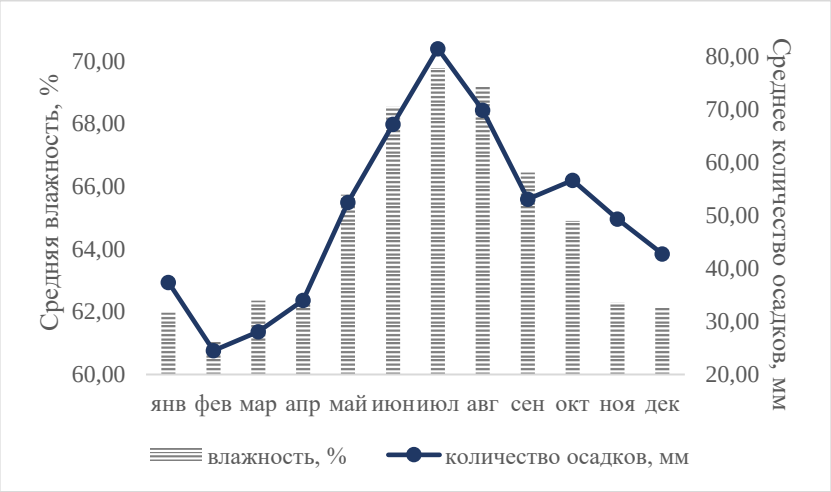


Рисунок 32 – Годовое распределение относительной влажности воздуха и осадков по месяцам г. Сочи

График среднемесячных значений относительной влажности воздуха и количества осадков для г. Сочи демонстрирует чёткую сезонную динамику. Минимальные значения обоих параметров приходятся на февраль–апрель, а максимальные – на летние месяцы, что соответствует особенностям влажного субтропического климата региона.

С весны начинается синхронный рост влажности и осадков, достигающий пика летом. В сентябре–октябре, несмотря на снижение осадков, влажность остаётся высокой, что связано с понижением температуры и снижением испаряемости. В тёплый период (май–август) между параметрами наблюдается устойчивая положительная корреляция. В переходные месяцы эта зависимость ослабевает, и динамика определяется преимущественно температурным фоном.

График отражает типичную климатическую модель для г. Сочи, при которой высокая влажность воздуха и обильные осадки концентрируются в тёплый сезон,

формируя благоприятные условия для поддержания влажного субтропического климата с выраженной сезонной цикличностью.

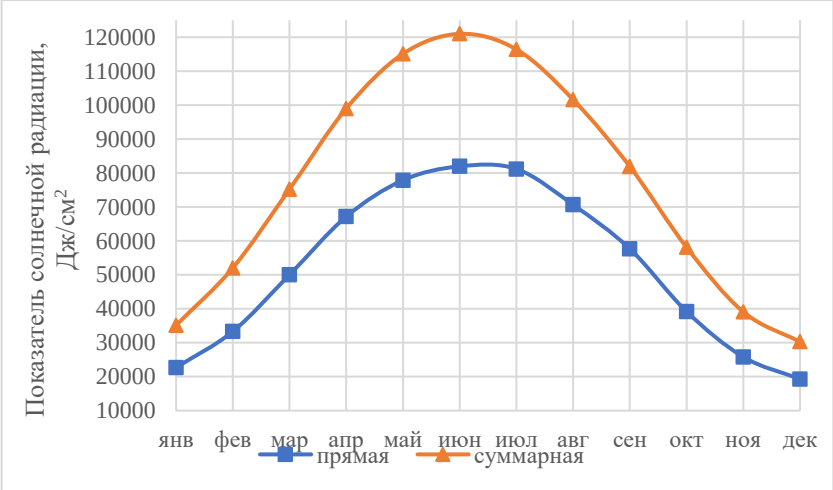


Рисунок 33 – Усредненные показатели прямой и суммарной солнечной радиации в г. Сочи за 5 лет

Сочи характеризуется высокой инсоляцией, обусловленной его географическим положением на широте 43,6° северной широты и близостью к Чёрному морю. Уровень как прямой, так и суммарной солнечной радиации в Сочи имеет ярко выраженную сезонную динамику с максимумом в июне–июле (до 120 000 Дж/см² для суммарной и ~82 000 Дж/см² для прямой радиации). С февраля начинается устойчивый рост, а с августа – постепенное снижение.

Климатические условия в теплом влажном климате (субтропическом) создают комплексное и многокомпонентное воздействие на полимерные композиционные материалы (ПКМ), способствуя ускоренному старению.

Постоянная высокая влажность усиливает водопоглощение и деградацию связующего, солнечная радиация (включая УФ-спектр) инициирует фотохимическое разрушение, а перепады температуры и влажности приводят к термогигроциклическому нагружению структуры материала. В связи с этим традиционные подходы, основанные на изолированном воздействии отдельных факторов, оказываются недостаточными. Возникает необходимость в комплексной оценке климатических воздействий и разработке моделей старения, учитывающих

совмещение тепла, влаги, УФ-излучения и цикличности, что особенно актуально для оценки долговечности ПКМ в условиях влажных субтропиков.

3.2 Исследования влияния суточных и сезонных перегревов поверхности на влагосодержание в углепластике

Учитывая предыдущий параграф, устоявшееся мнение о том, что тропический климат с повышенными температурой и влажностью способствует влагонасыщению углепластиков [19,67,138], нуждается в уточнении.

При продолжительном пребывании в стационарной среде объем влаги, поглощаемой из влажного воздуха, определяется его относительной влажностью φ в соответствии с выражением [175]:

$$w_0 = w_{max}\left(\frac{\varphi}{100\%}\right)^b \quad (30)$$

где w_{max} — предельное влагонасыщение при φ = 100%; b – константа, определяемая экспериментально.

Формула (30) не подходит для расчета влагосодержания в условиях открытого климата. В светлое время суток под действием солнечного излучения температура поверхности образцов углепластика становится выше температуры окружающего воздуха, что подтверждается данными из источников [176–178]. Повышение температуры у поверхности образца вызывает снижение относительной влажности воздуха в соответствии с формулой:

$$\varphi_S = \varphi\left(\frac{1{,}8T-0{,}18T_S-240{,}46}{1{,}62T_S-240{,}46}\right)^8, \quad (31)$$

в которой φ – относительная влажность при температуре окружающего воздуха, вследствие чего режим воздействия влаги и тепла приобретает ярко выраженный нестационарный характер.

На рисунке 34 представлены суточные кривые изменения температуры и относительной влажности для образца углепластика №16 (экспонированный при открытых условиях), полученные 1 июля 2020 года, измеренные гигрохроном DS1923-F5 и датчиками метеостанции Davis Vantage PRO 2 6152EU.

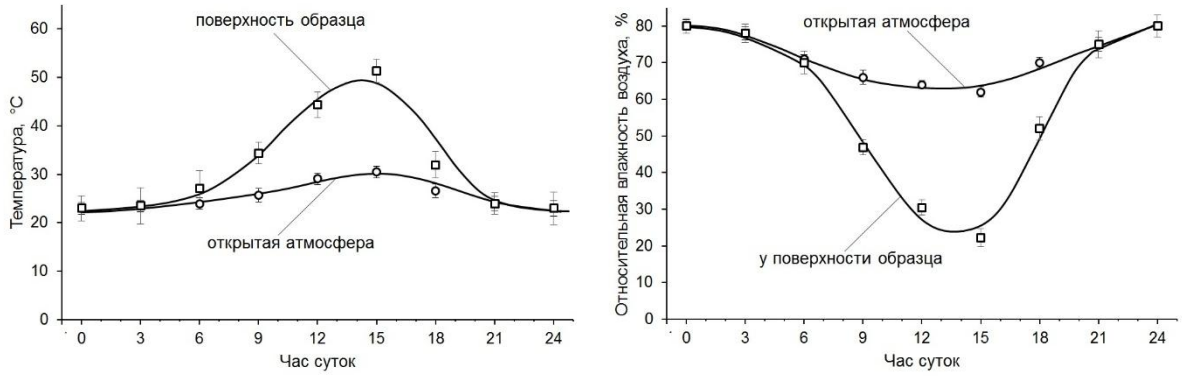


Рисунок 34 – Температурные (слева) и влажностные (справа) параметры поверхности образца №16, полученные по данным гигрохрона

В ночное время параметры у поверхности материала и в окружающей атмосфере совпадают. Днём наблюдается рост температуры воздуха на климатической площадке на 7,5 °C, тогда как температура поверхности композита увеличивается на 28,4 °C. Такой перегрев вызывает уменьшение относительной влажности воздуха у поверхности образца с 80 % до 22 %.

Проведённые измерения подтвердили устойчивость данной закономерности. Толщина приповерхностного слоя воздуха с пониженной относительной влажностью над перегретым углепластиком составляет порядка 6–8 мм. Так, например, 2 августа 2019 года при удалении на 6 мм от поверхности образца температура воздуха в этом слое уменьшилась с 50,8 °C до 28,9 °C, в то время как относительная влажность возросла с 23,3 % до 63,3 % [179].

Множественные измерения показали стабильную тенденцию к снижению относительной влажности воздуха $\Delta\varphi$ вблизи поверхности углепластика при его солнечном перегреве $\Delta T = Ts - T$ (рисунок 35). Несмотря на вариативность данных, установлено, что при ΔT = 25 °C, $\Delta\varphi$ достигает 40 %, что подтверждает обоснованность использования соотношения (31).

Изменение температуры поверхности T_s углепластиков в условиях шестилетнего экспонирования было смоделировано на основе сравнительных измерений с использованием мультилинейной зависимости [176–178]:

$$T_s = T_{s0} + \sum_{i=1}^{6} b_i x_i \qquad (32)$$

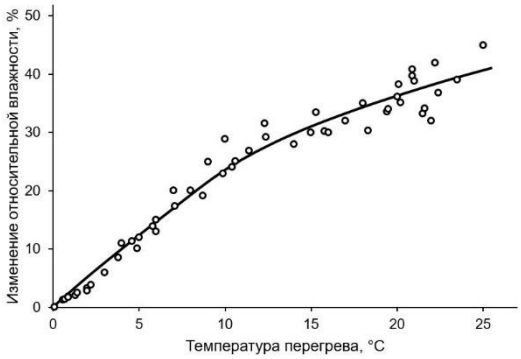


Рисунок 35 – Зависимость изменения относительной влажности воздуха вблизи поверхности образца углепластика №16 от величины его перегрева

При этом, значение T_{s0} практически соответствует среднегодовой температуре воздуха, а переменная x – включает климатические параметры (температуру и относительную влажность воздуха, плотность солнечного излучения, количество осадков, скорость ветра и облачность), зарегистрированные с помощью метеостанции. Несмотря на относительно небольшое количество измерений (168), наблюдаемая и моделируемая температуры демонстрировали высокую степень совпадения с точностью ±3 °C при коэффициенте детерминации R^2 = 0,89. При этом температурные значения на лицевой (облучаемой) и тыльной сторонах пластин углепластика отличались не более чем на 2 °C.

Непрерывное шестилетнее экспонирование пластин углепластика CYCOM 977-2/IMS в различных условиях с одновременным контролем массы образцов и метеорологических параметров позволило с высокой точностью разделить вклад влагонасыщения и деструкции в условиях нестационарного климата; для установления закономерностей влагонакопления была проанализирована кинетика изменения массы образцов из пластин, размещённых в условиях под навесом (Н – **пластина №2**) (рисунок 36), в жалюзийной будке (ЖБ – **пластина №4**) (рисунок 37) и на открытой площадке (АП) (рисунок 38 – **пластина №3**). Точки соответствуют экспериментальным данным, линия представляет собой аппроксимирующую кривую, построение которой рассмотрим далее.



Рисунок 36 – Кинетика изменения массы образца углепластика CYCOM 977-2/IMS, экспонированного под навесом



Рисунок 37 – Кинетика изменения массы образца углепластика CYCOM 977-2/IMS, экспонированного в жалюзийной будке

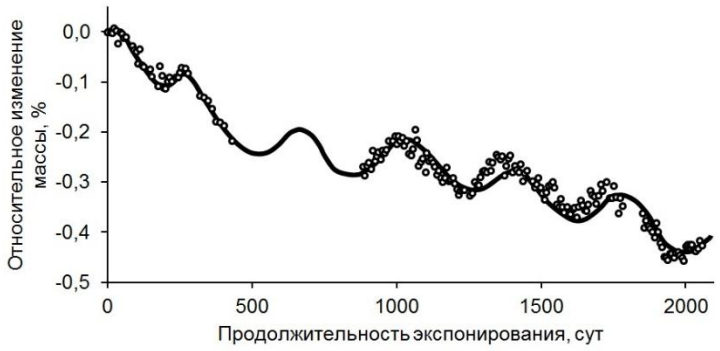


Рисунок 38 – Кинетика изменения массы образца углепластика CYCOM 977-2/IMS, экспонированного на открытой атмосферной площадке

При экспонировании под навесом масса образца №2 за три года увеличивается до 0,34%, после чего наблюдаются сезонные колебания в диапазоне

0,33–0,35 % с годовой периодичностью, что соответствует данным [179]. В условиях жалюзийной будки масса образца №4 стабильно возрастает до 0,40 % с отклонением ±0,01 %. Для образца №3, экспонированного на открытой площадке, характерно экспоненциальное снижение массы с сезонной модуляцией: ускорение потерь летом и замедление зимой, с чётко выраженными годичными экстремумами.

Для аппроксимации экспериментальных данных изменение массы образцов было представлено как результат совокупного воздействия процессов влагонасыщения и деструкции в следующем виде [180]:

$$w(t) = w_D(t) - w_q(t). \tag{33}$$

Здесь $w_D(t)$ моделируется вторым законом Фика:

$$w_D(t) = \begin{cases} C_0 + 2(2w_0 - C_0)\sqrt{\frac{dt}{\pi}}, & t < \tau \\ w_0 + 8(C_0 - w_0)\sum_{k=0}^{\infty}\frac{e^{-n_k^2 d_t}}{n_k^2}, & t \geq \tau \end{cases} \tag{34}$$

где $n_k = \pi(2k+1)$; w_0 – предельное изменение массы; C_0 – начальное изменение массы; $d_t = Dt/r^2$ влажностной аналог числа Фурье, D – коэффициент диффузии, мм^2/сут.; t – время увлажнения, сут.; τ – время смены вида формулы, составляет около 1 сут.; r – длина диффузионного пути, мм, вычисляемая по формуле:

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{L^2} + \frac{1}{W^2} + \frac{1}{H^2}, \tag{35}$$

в которой L, W, H – геометрические размеры образца, мм.

Для условий открытой атмосферной площадки, потеря массы образца рассчитывается по формуле:

$$w_q(t) = \frac{B}{1+exp[-q(t-t_0)]}. \tag{36}$$

Показатель B характеризует предельную потерю массы углепластика, обусловленную деструктивными процессами; параметр q представляет собой константу скорости деструкции, а величина t_0 соответствует временному интервалу, необходимому для достижения максимальных потерь массы. Согласно расчётам по уравнению (36), для образца №3 (рисунок 38) ожидается потеря массы

вследствие деструкции в размере B = 2,4%, которая произойдёт за t_0 = 4900 суток (примерно 13,4 года) при значении константы деструкции $q = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$ сут$^{-1}$.

Для учета сезонной составляющей процесса влагонасыщения были использованы среднемесячные климатические характеристики тёплого влажного климата города Сочи, а также экспериментальные данные, полученные с помощью гигрохрона по температуре и относительной влажности воздуха на поверхности образцов. Для учёта периодических изменений массы в условиях климатического воздействия в качестве базовой была использована следующая формула:

$$\varphi(t) = A\ \sin(\omega t + \Psi) + B \qquad (37)$$

и приобрела вид, где изменение массы образцов во времени моделировалось в виде функции, учитывающей климатические колебания:

$$w_0 = w_{00} + w_{01} \sin\left(\frac{2\pi}{365} t + \Psi\right), \qquad (38)$$

где w_{00} – постоянная часть, %; w_{01} – амплитуда сезонных колебаний, %; Ψ – фаза сезонных колебаний, рад.

При учёте сезонных колебаний в выражении (30) вместо относительной влажности воздуха φ использовалось значение, характеризующее влажность воздуха у поверхности образца, которое рассчитывалось по соотношению (31) с использованием температуры поверхности T_s по формуле (32). Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Значения параметров, полученные в результате аппроксимации с использованием выражений (34–36), (38)

Образец и условия испытаний	C_0, %	w_{00}, %	w_{01}, %	Ψ, %	$D \cdot 10^{-6}$, мм^2/сут	Коэффициент детерминированности R^2
Н	−0,042	0,35	0,06	0,024	6,4	0,958
ЖБ	−0,023	0,40	0,03	0,065	5,7	0,992
АП	0,16	0,34	0,13	0,19	5,1	0,964

Суточные изменения относительной влажности воздуха вблизи поверхности углепластика, достигающие 75 % при перегреве на 20–25 °C (рисунок 35), вызывают характерные и устойчиво воспроизводимые колебания массы образцов с усреднённой амплитудой около 0,02 %. Во время выпадения осадков амплитуда

этих колебаний увеличивается, однако они не оказывают существенного влияния на сезонные циклы прироста и убыли массы, поскольку влагопоглощение и отдача влаги происходят преимущественно в поверхностных слоях углепластика [181]. Мониторинг массы эпоксидных образцов совместно с контролем температуры и влажности воздуха позволил выявить закономерности влагонасыщения и деструкции поверхности в реальных климатических условиях. Учет перегрева под солнечным излучением обеспечил корректное моделирование стадий сорбции и десорбции влаги, а также уменьшения массы вследствие деградации связующего. Полученные данные подтвердили возможность количественной оценки эффектов климатического старения ПКМ.

3.3 Влияние условий экспонирования на старение углепластика по данным ДМА

Потери массы пластин из-за деструкции поверхности составили 0 % в лабораторных условиях, менее 0,1 % при экспонировании под навесом и 0,45 % на открытом стенде после 7 лет экспонирования. Такое изменение характерно для ряда ПКМ на основе эпоксидных связующих [25,181,182] и вызвано удалением деструктивного поверхностного слоя матричного компонента.

Для оценки состояния эпоксидного связующего методом динамического механического анализа (ДМА) были исследованы образцы углепластика CYCOM 977-2/IMS, выдержанные в различных условиях: в лаборатории, под навесом и на открытой атмосферной площадке. Рассмотрим кривые трех образцов из обратной стороны пластины, хранившейся в условиях лаборатории на рисунке 39. В диапазоне температур от комнатной до 202 °C наблюдается снижение модуля упругости E' на 20 %, что связано с размораживанием локальной молекулярной подвижности (β-релаксацией) в области 60–100 °C. Затем происходит резкое уменьшение E', обусловленное α-переходом полимерной матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

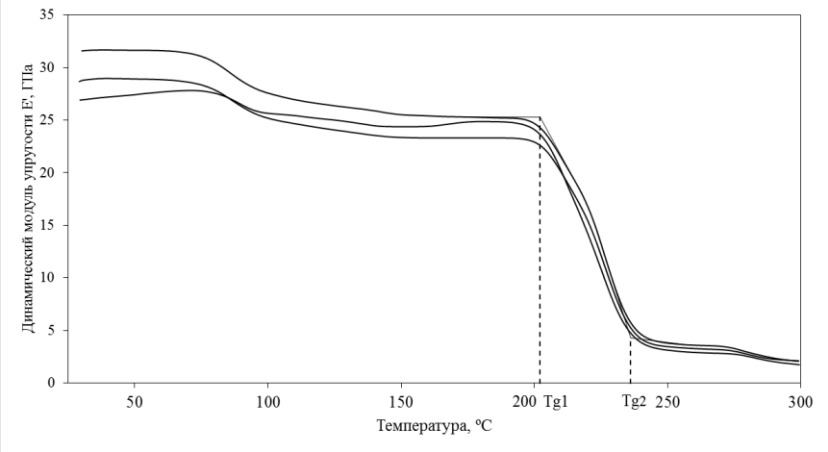


Рисунок 39 – Температурные зависимости динамического модуля упругости трёх параллельных образцов, вырезанных с обратной стороны углепластика, выдержанного в течение 7 лет в лабораторных условиях

Нижняя и верхняя границы этого перехода (T_{g1} и T_{g2}) определяются как точки пересечения аппроксимирующих прямолинейных участков, что соответствует методике, применённой в работах [111,183,184]. Значения T_{g1} и T_{g2} для параллельных образцов воспроизводятся с точностью ±0,5 °C.

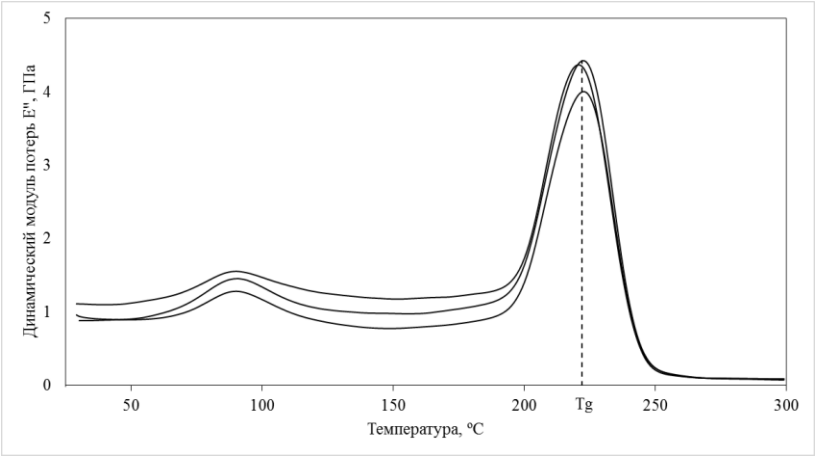


Рисунок 40 – Зависимости динамического модуля потерь от температуры для трёх параллельных образцов, вырезанных с тыльной стороны углепластика, находившегося на 7-летнем хранении в лабораторных условиях

Температурные зависимости динамического модуля потерь $E''(T)$, представленные на рисунке 40 для образцов углепластика, изображённых ранее, демонстрируют характерное поведение материала. Небольшой максимум около

90 °C соответствует проявлению β-релаксации. Температура стеклования T_g, как и в работах [111,184,185], определяется по положению вершины выраженного α-максимума, сопровождающего переход полимера в высокоэластическое состояние. Результаты исследований по динамическому механическому анализу для всех типов пластин представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Свойства материала Cycom 977-2/IMS после семилетнего экспонирования в условиях тёплого и влажного климата определены на основе данных динамического механического анализа (ДМА) и термогравиметрического анализа (ТГА)

Показатель	Место испытаний		
	Лаборатория	Навес	Открытый стенд
Температура стеклования (лицевая сторона), °C	221,7	220,5	219,4
Температура стеклования (обратная сторона), °C	222,0	220,6	217,9
Температура начала α-перехода, °C	202,0	198,0	196,0
Температура окончания α-перехода, °C	243,0	243,0	243,0
Влагосодержание в лицевой стороне образцов, %	0,31	0,35	0,30
Влагосодержание в обратной стороне образцов, %	0,35	0,34	0,34
Потери массы после ДМА-измерений при нагреве до 280 °C лицевой стороны образцов, %	1,17	1,19	1,20
Потери массы после ДМА-измерений при нагреве до 280 °C обратной стороны образцов, %	1,19	1,24	1,27
Отношение динамического модуля упругости при нагреве от 40 до 250 °C для лицевой стороны образцов	8,9	7,6	9,7
Отношение динамического модуля упругости при нагреве от 40 до 250 °C для обратной стороны образцов	8,5	8,5	9,0

Как видно из таблицы, верхняя граница α-перехода (T_{g2}) осталась неизменной для всех трёх пластин и составила 243 °C. Понижение температуры начала перехода (T_{g1}), по-видимому, связано с частичной деструкцией макроцепей в менее плотных участках эпоксидной матрицы, более уязвимых к внешнему воздействию. Сопоставление характеристических температур α-перехода выявляет влияние условий экспонирования на состояние эпоксидного связующего: у пластин 2 и 3 температура стеклования T_g снизилась на $1{,}3 \pm 0{,}1$ °C и $3{,}2 \pm 0{,}9$ °C соответственно по сравнению с контрольной пластиной 1. При этом для T_{g1} смещения составили

4,0 °C и 6,0 °C, что указывает на более выраженные изменения в начальной стадии перехода.

Для предотвращения искажений результатов, связанных с обратимым пластифицирующим эффектом поглощённой влаги в эпоксидной смоле Cycom 977-2 (способной, согласно [186], сорбировать до 3 % воды), все состаренные образцы углепластика предварительно подвергались тщательной сушке. Как видно из таблицы 11, после завершения климатических испытаний содержание влаги в образцах составило 0,33 %.

После нагрева образцов до 280 °C в камере ДМА-анализатора массовые потери вследствие термодеструкции оставались стабильными и составили 1,22 ± 0,05 %. Однако, как следует из таблицы 3, для образцов, экспонированных на открытом стенде, наблюдалось увеличение этого показателя.

Динамический модуль упругости E' для полимерных композиционных материалов (ПКМ) может быть представлен в виде аддитивного соотношения [187]:

$$E' = E'_f k_f + E'_m(1 - k_f) \quad (39)$$

где E'_f и E'_m – динамические модули упругости углеродного волокна и эпоксидной матрицы; k_f – объемная доля наполнителя.

Представленные результаты ДМА дают высокое представление о влиянии вклада матричного компонента на величину E' в высокотемпературной области. Как известно [187,188], в углепластике Cycom 977-2/IMS при комнатной температуре k_f = 0,65, E'_f = 238 ГПа, E'_m = 3,5 ГПа. При повышении температуры до 250 °C значение модуля упругости армирующего волокна E'_f остаётся неизменным [189], тогда как модуль матрицы E'_m уменьшается в 30–50 раз вследствие перехода эпоксидного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое [190,191].

Для оценки вклада эпоксидной матрицы в величину динамического модуля упругости E' композита после различных климатических воздействий следует

рассматривать зависимость *E′(T)* в виде температурной зависимости отношения модуля при 40 °С к значениям при более высоких температурах – E'_{40}/E'_T. В таком виде представления, согласно кинетической теории высокоэластичности [190], при $T>T_{g2}$ модуль упругости матрицы E'_m определяется как $E'_m = 3\nu RT$, где ν – плотность сшивки сетчатого полимера, T – абсолютная температура, а R – универсальная газовая постоянная. На рисунке 41 показан пример зависимости E'_{40}/E'_T для исследуемых образцов с лицевой стороны пластин.

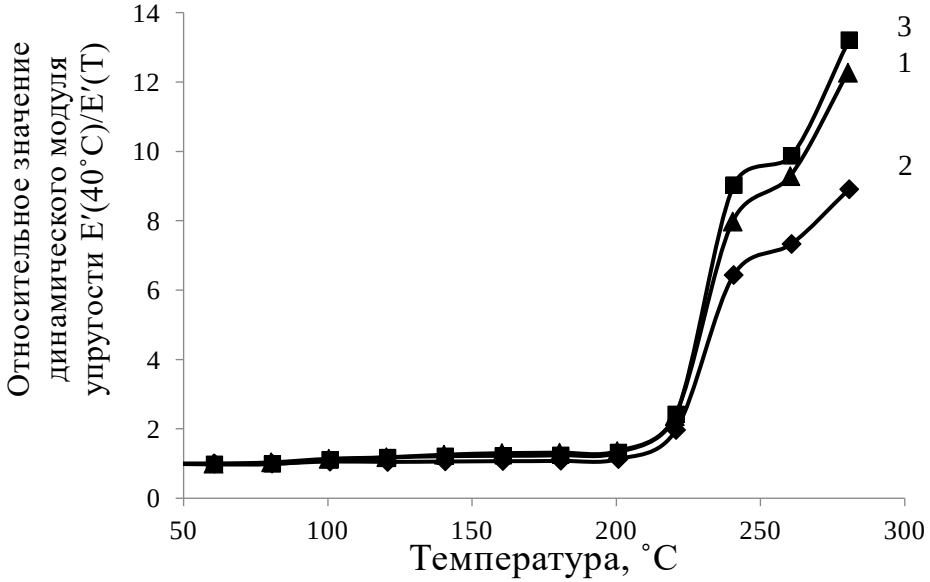


Рисунок 41 – Температурные зависимости отношения динамического модуля упругости при 40 °С к значениям при повышенных температурах для лицевой стороны образцов пластин, экспонированных в лабораторных условиях (1), под навесом (2) и на открытом стенде (3)

В приведенном на рисунке примере, значения динамического модуля упругости при температуре 40 °С для образцов, вырезанных с лицевой стороны пластин 1, 2 и 3, составили 38,3 ГПа, 39,9 ГПа и 40,8 ГПа соответственно, различаясь между собой на 6 %. Однако в высокоэластическом состоянии эпоксидной матрицы при 250 °С значения E'_{250} оказались значительно более различными: 3,9 ГПа (пластина 1), 5,3 ГПа (пластина 2), 4,0 ГПа (пластина 3), что соответствует разбросу в 35 %. Эти данные свидетельствуют о том, что по сравнению с лабораторными условиями экспонирование под навесом

способствовало уплотнению эпоксидной матрицы, тогда как выдержка на открытом стенде привела к её разрыхлению [192]. Данная закономерность наблюдалась для всей серии исследованных образцов и количественно подтверждается в таблице 11.

3.4 Испытания на межслойный сдвиг с монотонным нагружением и различными скоростями

Для образцов, вырезанных из пластины 1, при различных скоростях приложения нагрузки были построены зависимости максимальных касательных напряжений от времени нагружения, приведённые на рисунке 42. Сходные закономерности получены и для образцов, изготовленных из пластин 2 и 3. Установлено, что при увеличении времени нагружения максимальные касательные напряжения, соответствующие моменту разрушения образцов, снижаются в логарифмической зависимости. Аналогичные закономерности ранее были зафиксированы для прочностных характеристик углепластиков в работах [193–194]. Повышение прочности полимерных композиционных материалов при увеличении скорости нагружения объясняется их термофлуктуационной природой, согласно подходу, изложенному в работе [195].

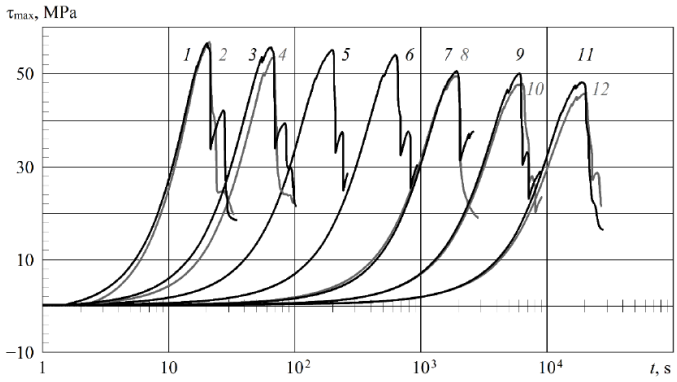


Рисунок 42 – Зависимость максимальных значений касательных напряжений в образцах из пластины 1 от времени при нагружении с различными скоростями перемещения (мм/с): 0,1 (1, 2); 0,03 (3, 4); 0,01 (5); 0,03 (6); 0,001 (7, 8); 0,0001 (9, 10); 0,0003 (11, 12)

Эквивалентное время до разрушения τ_{eq} определяется исходя из условия равенства накопленного повреждения, в соответствии со следующим выражением:

$$\int_0^{t_*} \dot{\omega}\,(t, \tau_{max})dt = \tau_{eq} v_0 exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\tau_{max}}{RT}\right), \quad (40)$$

где $\omega = d\omega/dt$ – скорость разрушения, зависящая от времени.

Данная величина является обратной по отношению к долговечности материала и определяется следующим выражением:

$$\dot{\omega} = v_0 exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\tau_{max}}{RT}\right) \quad (41)$$

где: v_0 – предэкспоненциальный множитель (характерная частота, например, частота Дебая); U_0 – начальная энергия активации разрушения; γ – структурно-чувствительный параметр (объём активации); τ_{max} – максимум касательных напряжений во времени; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура и t_* – момент окончания разрушения.

Анализ термической активации предполагает построение силовых зависимостей энергии активации разрушения (ЭАР) на основе уравнения (41), отражающих разрушение материала с позиций термодинамики. В данной модели энергия активации описывается как $U_0 - \gamma\tau_{max}$, где γ – структурно-чувствительный параметр, характеризующий степень перегрузки межатомных связей в структуре материала [195].

Для построения этих зависимостей функция $U(\tau_{max})$ рассчитывалась как набор значений, определяемых по следующей формуле:

$$U_i(\tau_{max}) = RT \ln(\nu_0 \tau_{eq}). \quad (42)$$

Эти значения получались из уравнения (41) путём умножения натурального логарифма произведения $\nu_0 \cdot \tau_{eq}$ на RT, где $\nu_0 = 10^{13}$ сек$^{-1}$ – характерная частота Дебая.

Зависимости $U(\tau_{max})$, соответствующие уравнению (42), вычислялись методом наименьших квадратов при допущении неизменности величины U_0, которая предполагается независимой от структурного состояния углепластика в процессе разрушения [195]. Численное интегрирование в уравнении (41) осуществлялось с использованием дискретизации по времени, соответствующей частоте регистрации экспериментальных данных, при условии линейного

изменения напряжений в пределах каждого временного шага. В рамках кинетической концепции разрушения энергия активации разрушения U_i характеризует энергетический барьер разрушения при соответствующем максимальном касательном напряжении τ_{max}.

Для образцов, вырезанных из пластины 1, зависимость U от τ_{max} оказалась линейной (рисунок 43), что позволило определить начальное значение энергии активации разрушения U_0 методом экстраполяции значений $U_i(\tau_{max})$ к нулевому значению максимального касательного напряжения $\tau_{max} = 0$. В результате расчётов было получено значение U_0 = 155,3±8 кДж/моль. По результатам обработки экспериментальных данных установлено, что зависимость $U_i(\tau_{max})$ имеет близкий к линейному характер. Экспериментальные точки образуют две близкие линейные группы, обозначенные I и II. Близость этих линий свидетельствует о сходном структурном состоянии материала, при этом различия между ними отражают разную чувствительность к действующему напряжению. Похожие результаты были получены и для образцов, вырезанных из пластин 2 и 3.

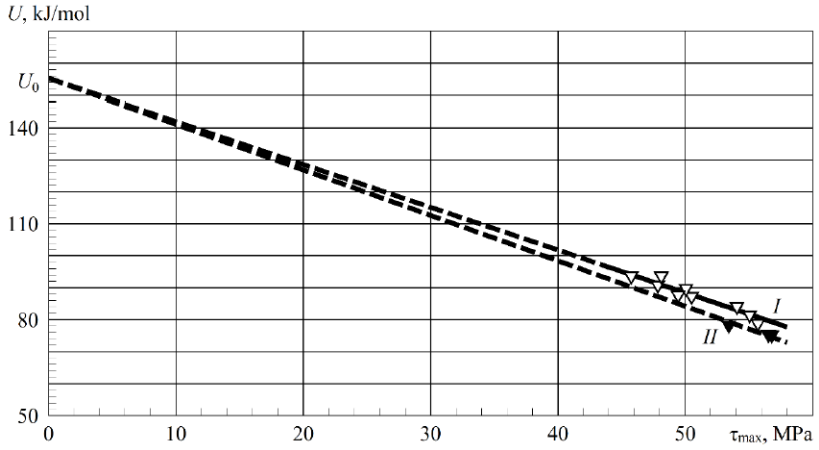


Рисунок 43 – Зависимость энергии активации разрушения U от максимального касательного напряжения τ_{max} для образцов исходного состояния, вырезанных из пластины 1, при испытаниях на межслойный сдвиг с различными скоростями деформирования; I – образцы 3, 5–12; II – образцы 1, 2, 4

Сравнительный анализ прочности при межслойном сдвиге для определения различных структурных состояний связующего проводился на основе параметра прочности на сдвиг, определяемого следующим выражением:

$$P_{sh} = \frac{\tau_{max}}{U_0 - U_i} = \frac{1}{\gamma}. \quad (43)$$

Указанный параметр не зависит от температуры и скорости нагружения, отражая исключительно текущее структурное состояние материала через величину структурно-чувствительного коэффициента (объёма активации) γ. Сводные данные представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Свойства межслойного сдвига углепластика Cycom 977-2 после 7 лет климатических испытаний

Условия испытаний	τ_{max}, МПа	P_{sh}, МПа·моль/кДж
В лаборатории	51,9	0,73
Экспонирование под навесом	55,4	0,79
Экспонирование на открытом стенде	50,9	0,77

По результатам 7-летнего экспонирования под навесом значения τ_{max} и P_{sh} для углепластика увеличиваются на 7–8 %. Вероятной причиной такого повышения является структурная релаксация и доотверждение связующего, вызванные суточными и сезонными колебаниями температуры и относительной влажности в условиях открытой атмосферы [25,44,196].

При экспозиции на открытом стенде, под действием солнечного излучения, происходит разрушение тонкого поверхностного слоя пластины 3, что приводит к незначительному снижению уровня τ_{max} по сравнению с исходным состоянием. Однако значение P_{sh} остаётся выше, чем у образцов из пластины 1, при этом наблюдается двукратное увеличение разброса значений энергии активации разрушения между отдельными образцами.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, ранее установленными методом ДМА при различных условиях экспонирования, подтверждая влияние климатических факторов на структурное состояние

эпоксидной матрицы и соответствующие изменения механических характеристик при межслойных нагрузках углепластика.

3.5 Испытания на циклическое растяжение и сжатие

Нагружение образцов осуществлялось симметричными гармоническими циклами с частотой 0,5 Гц и шагом увеличения амплитуды 10 МПа. На каждом уровне выполняли четыре цикла, из которых по трём стабилизировавшимся определяли ширину петли неупругой деформации. По зависимости ширины петли от амплитуды нагружения определяли порог возникновения пластических гистерезисных деформаций. Схема нагружения приведена на рис. 44.

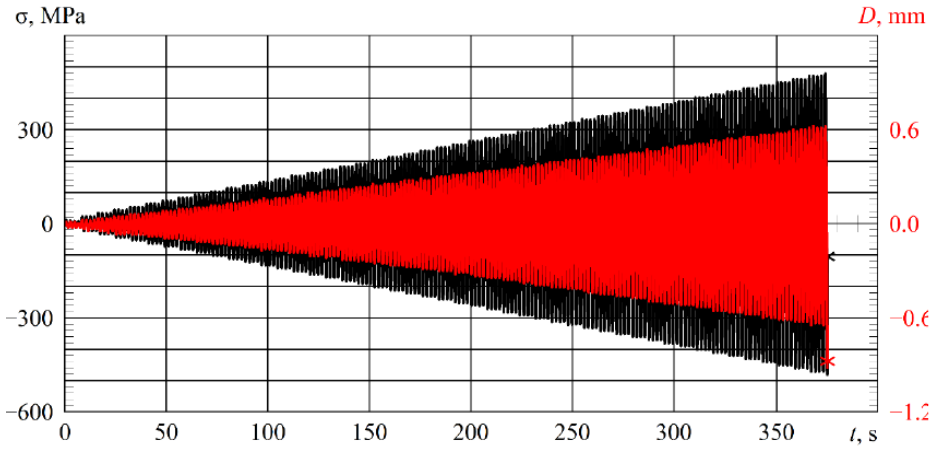


Рисунок 44 – Программа испытаний с увеличением амплитуды нагружения. Отмечены моменты окончательного разрушения образца. D обозначает перемещения вдоль длины рабочей части образца

Если разрушение не наступало при максимальном напряжении 500 МПа, проводили второй блок нагружения с пониженной нагрузкой до разрушения. Для отдельных образцов применяли одноблочное нагружение с увеличением амплитуды до более высоких значений. В ходе циклических испытаний на растяжение–сжатие было зафиксировано накопление остаточных деформаций в направлении растягивающей нагрузки, что указывает на недостаточное натяжение армирующих волокон при изготовлении образцов. В тех случаях, когда волокна

были надёжно натянуты, материал демонстрировал ожидаемое поведение – деформировался в направлении действия нагрузки вплоть до разрушения.

На рисунке 45 представлены результаты: изменение жёсткости R образца из пластины 2 и накопление остаточной деформации D_0 при возрастании амплитуды напряжения σ_a. Жёсткость определялась по углу наклона петель неупругости, а величина остаточной деформации – по их смещению относительно начального цикла при $\sigma = 0$.

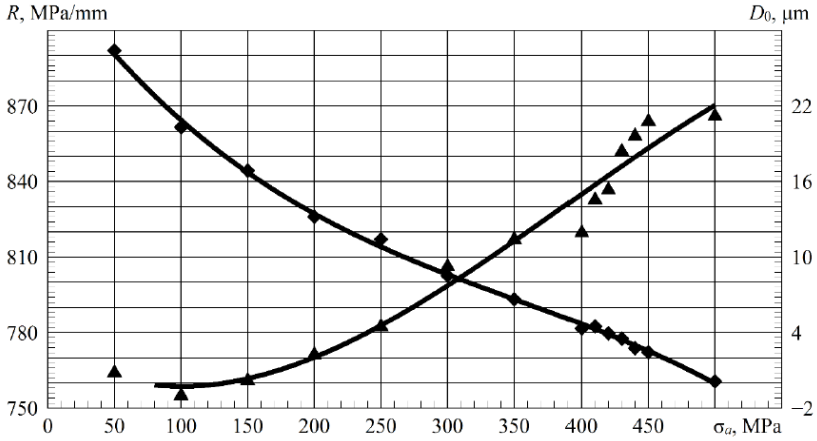


Рисунок 45 – Снижение жёсткости и накопление остаточных деформаций образца из пластины 2 в направлении растягивающих напряжений при нагружении с возрастающей амплитудой до 500 МПа

На рисунке 46 представлена форма петель неупругости, зарегистрированная с шагом амплитуды 50 МПа, для образца, вырезанного из пластины 1.

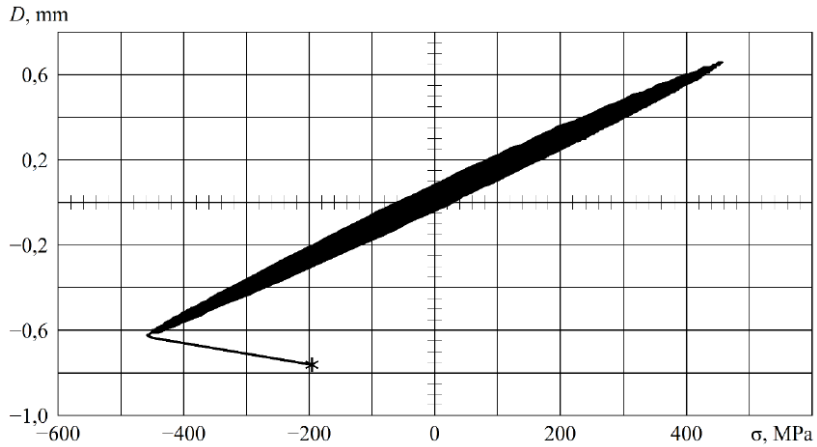


Рисунок 46 – Неупругое поведение образца, вырезанного из пластины 1

Как видно, вплоть до разрушения при максимальном напряжении σ_{max} = 458 МПа петли неупругости сохраняют практически неизменную форму как при растяжении, так и при сжатии, что указывает на симметричность механического отклика материала в обоих направлениях нагружения.

Для определения ширины петель неупругости среднюю часть каждой петли в диапазоне напряжений ±0,5 от заданной амплитуды аппроксимировали параболическими функциями. По полученным уравнениям производился расчёт ширины петли. Так, например, для кривой нагружения зависимость перемещения D от напряжения σ записывалась в следующем виде:

$$\delta D = y_2 - y_1 = (A_2 - A_1)x^2 + (B_2 - B_1)x + (C_2 - C_1) = Ax^2 + Bx + C, \quad (44)$$

взяв производную и приравняв её к нулю, получаем значение напряжения σ, при котором δD достигает максимума (то есть $\delta D = \Delta D$): $\sigma_* = x_* = -B/2A$, $\Delta D = Ax_*^2 + Bx_* + C$. Значение $x_* = \sigma_*$ не должно существенно отличаться от среднего значения: $\sigma_m = (\sigma_{max} + \sigma_{min})/2$

В композиционных материалах с высокой абсолютной величиной индекса асимметрии $|\alpha| = |\sigma_m|/\sigma_a$, максимальная ширина петли неупругости, как правило, обусловлена напряжениями, превышающими $|\sigma| > |\sigma_m|$.

Амплитудная зависимость ширины петель неупругости для образца, вырезанного из пластины 1, представлена на рисунке 47. На графике стрелкой обозначена характерная амплитуда нагружения σ_{a0}, при достижении которой наблюдается первый излом на кривой – данный переход указывает на момент появления локальных пластических деформаций в объёме материала. Вероятнее всего, эти деформации обусловлены началом расслоения армированных слоёв композита, что свидетельствует о вовлечении дополнительных участков структуры в процесс накопления необратимых деформаций.

На графике амплитудной зависимости ширины петель отчётливо прослеживаются несколько изломов, что указывает на формирование новых локальных участков в структуре композита, в которых начинают развиваться пластические деформации. Для корректной оценки неупругих характеристик образцов, прошедших различную климатическую экспозицию, проводится

сопоставление начальных участков амплитудной зависимости неупругости, а также ширины петель при идентичных уровнях нагружения.

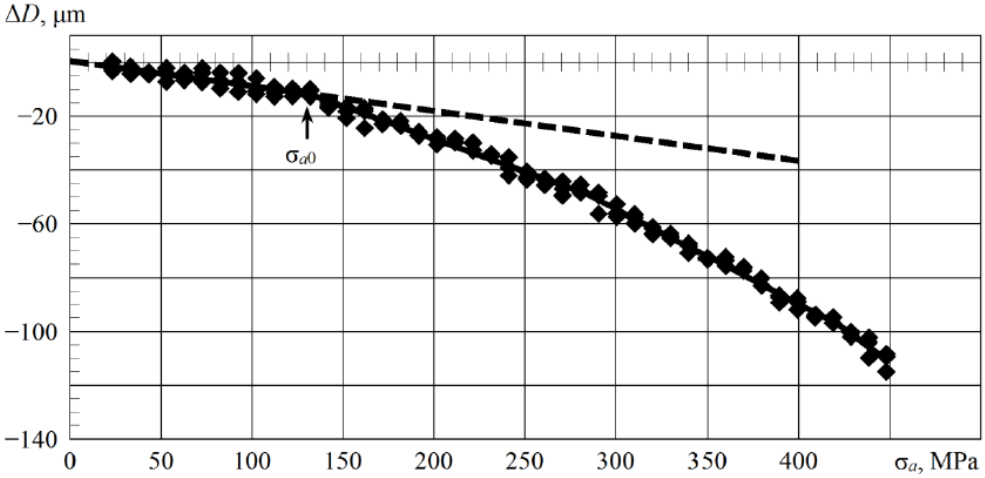


Рисунок 47 – Амплитудная зависимость ширины петель неупругости для образца из пластины 1: σ_{a0} – амплитуда, при которой появляется неупругость гистерезисного типа

При этом важно учитывать, что неупругость при фиксированной амплитуде σ_a условно делится на релаксационную и гистерезисную составляющие. Результаты количественного анализа неупругого поведения представлены в таблице 13. В таблице 13 указаны средние значения максимальных напряжений разрушения для образцов из пластин 1–3. Начальные участки релаксационной составляющей описываются амплитудой σ_{a0} – порогом появления гистерезисной компоненты – и интенсивностью роста релаксационного типа деформаций, выраженной в виде производной $|d\Delta Dr/d\sigma_a|$ (ширины петли).

Таблица 13 – Сравнительные характеристики средних значений прочности и неупругости образцов после климатических испытаний

Пластина	$\lvert\sigma_{max}\rvert$, МПа	σ_{a0}, МПа	ψ_r	σ_a = 400 МПа		
				$\lvert\Delta D\rvert$, мкм	$\lvert\Delta D_h\rvert$, мкм	$\lvert\Delta D_h\rvert/\lvert\Delta D\rvert$
1	466	107	0,185	77,7	49,8	0,64
2	524	134	0,167	52,4	29,3	0,56
3	483	101	0,183	68,1	42,0	0,62

Здесь коэффициент ψ_r определялся по данным циклических испытаний на растяжение–сжатие как энергетическая характеристика петли неупругой деформации и характеризовал способность материала аккумулировать и рассеивать энергию при циклическом нагружении. Значение коэффициента рассчитывали по выражению:

$$\psi_r = \frac{\Delta W}{W} \approx \frac{\pi |d\Delta D_r / d\sigma_a|}{J}, \quad (45)$$

где отношение энергии, поглощённой за цикл (ΔW), к работе внешних сил (W) выражается через интенсивность прироста релаксационной компоненты неупругости и податливость образца J (величина, обратная жёсткости), рассчитанную при амплитуде напряжения σ_a = 50 МПа – в области, где неупругость не зависит от амплитуды.

Результаты циклических испытаний, приведённые в таблице 13, подтверждают увеличение прочности образцов из пластины 2, экспонированной под навесом. Эти данные согласуются с данными таблицы 12, а также с результатами ДМА, проведённого для образцов, подвергшихся аналогичным условиям экспонирования. Полученное совпадение подчёркивает наличие взаимосвязи между климатическим воздействием, исключающим УФ-составляющую солнечного излучения, и вызванными им структурными преобразованиями в эпоксидной матрице, которые, в свою очередь, способствуют улучшению её механических характеристик.

В последующем параграфе будет рассмотрено соотношение двух типов неупругости, при этом отдельно проанализированы вклады потерь энергии, связанных с релаксационными и гистерезисными процессами.

3.6 Анализ структуры углепластика Cycom 977-2/IMS по его неупругим характеристикам

Для углублённого анализа неупругого поведения образцов была проведена количественная оценка вкладов релаксационных и гистерезисных потерь энергии

при амплитуде нагружения 400 МПа. Величина ширины петель, соответствующая линейному начальному участку амплитудной зависимости неупругости (прямая от начала координат до амплитуды σ_{a0}, см. рисунок 47), экстраполировалась до уровня 400 МПа и вычиталась из полной ширины петель ΔD. Разность интерпретировалась как гистерезисная компонента неупругости $|\Delta D_h|$.

Сравнительный анализ данных таблиц 12 и 13 подтверждает увеличение прочности пластины 2, находившейся под навесом: максимальное напряжение разрушения σ_{max} выросло на 13 % по сравнению с исходным состоянием. В таблице 13 представлены также усреднённые значения неупругих характеристик для всех трёх пластин, включая относительный вклад гистерезисной составляющей в общую величину неупругости. Установлено, что параметры неупругости – как релаксационного, так и гистерезисного типов – находятся в соответствии с прочностными характеристиками материала, демонстрируя взаимосвязь между структурными изменениями матрицы и её механическим ответом.

Наименьшая прочность, зафиксированная у образцов из пластины 1, закономерно сопровождается наибольшими значениями демпфирования – как по абсолютному уровню, так и по доле гистерезисной компоненты в полной энергии, поглощаемой в цикле нагружения. Наилучшие прочностные показатели продемонстрировали образцы из пластины 2, одновременно отличающиеся высокими демпфирующими свойствами, что находит подтверждение и в результатах межслойного сдвига (см. таблицу 12). Образцы из пластины 3, хотя и приближены по своим механическим характеристикам к исходному состоянию, всё же демонстрируют незначительное превышение по ряду параметров. Это указывает на то, что воздействие солнечной радиации способно нивелировать позитивные изменения, сформированные в условиях защищённой экспозиции, и снижать несущую способность материала.

При прямом солнечном облучении в поверхностных слоях полимерного композита инициируются процессы деструкции связующего, что приводит к формированию градиента свойств по толщине пластины [11]. Перегрев поверхности способствует интенсификации десорбции влаги, ранее сорбированной

из окружающей среды [181], снижая тем самым её пластифицирующий эффект. Это, в свою очередь, может способствовать повышению модулей упругости и пределов прочности, однако локальное разрушение матрицы в поверхностной зоне ухудшает общую механическую стабильность материала [25].

Многочисленные подтверждённые исследования [155,196,197] указывают на важную роль процессов структурной релаксации в начальные периоды тепловлажностного [196] и климатического [155,197] старения полимерных композиционных материалов. При этом, если в структуре матрицы сохраняется неполная степень отверждения [155,196] или присутствуют остаточные внутренние напряжения, обусловленные неэффективными режимами охлаждения после формования [197], то на ранних этапах эксплуатации возможно повышение прочностных характеристик либо скачкообразное изменение модуля упругости вследствие релаксации напряжённого состояния материала.

Для оценки изменения молекулярной массы полимерной матрицы композиционного материала (ПКМ) в процессе старения целесообразно определить средневзвешенную молекулярную массу межузлового фрагмента пространственной сетки полимера [198]. Для этого используется метод измерения модуля упругости E композита при температуре, соответствующей переходу полимера в высокоэластическое состояние. В данном температурном диапазоне модуль E описывается соотношением, основанным на правиле смесей $E_1 = E_1 w + E_2 (1- w)$, где: E_1 – модуль упругости наполнителя, $E_2 = 3F\rho RT(M_n)^{-1}$ – модуль упругости полимерной матрицы, w – степень наполнения, M_n – средняя молекулярная масса межузлового фрагмента пространственной сетки полимера, ρ – плотность полимерной матрицы, F – фронт-фактор, учитывающий отклонение сетки от идеальной, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Снижение среднего молекулярного веса (M_n) служит достоверным признаком продолжающегося процесса отверждения полимерной матрицы в составе полимерного композиционного материала. Оценка параметра M_n в этом

контексте представляет собой новое направление исследования, которое планируется к детальному изучению на следующем этапе работы.

Что касается воздействия различных климатических факторов, системный анализ, выполненный в работе [11], выявил следующую закономерность: если материал демонстрирует устойчивость к термоциклированию и воздействию влаги в условиях тёплого и влажного климата, то при эксплуатации в холодном, умеренно холодном либо сухом климате его долговечность будет, как правило, выше.

Типичный внешний вид разрушенных образцов представлен на рисунке 48.

а) б) в)

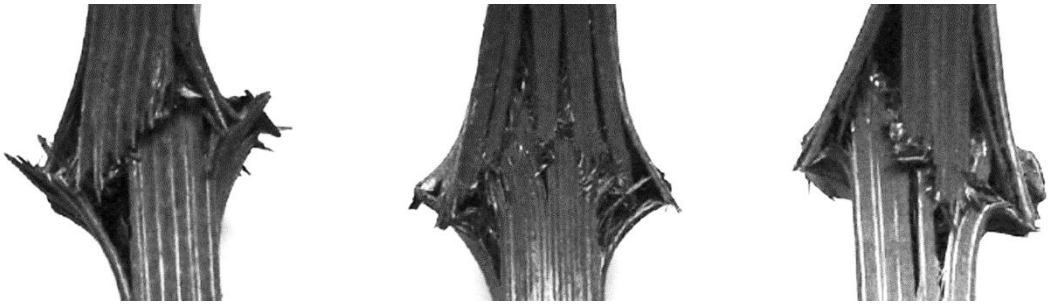


Рисунок 48 – Вид разрушений образцов, вырезанных из пластин 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Анализ характера разрушения образцов, представленных на рисунке, показывает, что климатическое воздействие изменяет механизм накопления повреждений в углепластике. Для исходных образцов характерно локализованное разрушение с ограниченным числом участков расслоения, связанное с развитием макротрещин без значительного предварительного накопления распределённых повреждений. После экспозиции под навесом наблюдаются множественные участки разволокнения при небольшой протяжённости трещин расслоения, что свидетельствует о более равномерном распределении повреждений и компактном характере разрушения. Это согласуется с предположением о структурной релаксации и дополнительном доотверждении матрицы, способствующих сохранению несущей способности материала. После открытой экспозиции наиболее выражены межслоевое расслоение, микротрещины и поверхностная деградация. При этом разрушение сохраняет достаточно энергоёмкий характер, что

согласуется с незначительным снижением прочности по результатам механических испытаний.

Наблюдаемые различия в прочностных характеристиках коррелируют с результатами термоактивационного анализа, представленными на рисунке 49. Принятое значение энергии активации U_0 = 155,3±8 кДж/моль соответствует аналогичному значению, определённому ранее (рисунок 44) для процесса межслойного сдвига, и интерпретируется как центр рассеяния индивидуальных величин U_i, полученных для отдельных образцов.

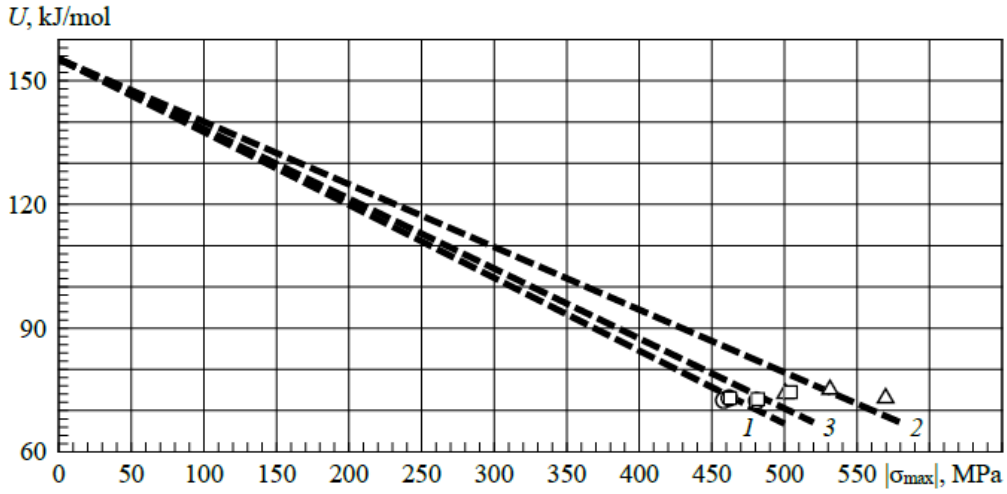


Рисунок 49 – Силовые зависимости энергии активации разрушения (ЭАР) образцов в исходном состоянии (1), после климатических испытаний под навесом (2) и на открытом стенде (3)

Значения U_i рассчитываются по аналогичному выражению (40), приведённому как:

$$\int_0^{t_*} \dot{\omega}\,(t,\sigma)dt = \tau_{eq} v_0 exp\left(-\frac{U_0-\gamma\sigma_{max}}{RT}\right), \quad (46)$$

в котором интегрирование также проводится численно с дискретизацией по времени. Уравнение (41) для данного случая может быть представлено в виде:

$$d\omega/dt = A\exp(B|\sigma|), \quad (47)$$

где A = $v_0\exp[-U_0/(RT)]$ и B = $\gamma/(RT)$, получаем для постоянных напряжений выражение повреждённости ω:

$$\omega = \omega_0 + A\exp(B|\sigma_0|)t\ . \quad (48)$$

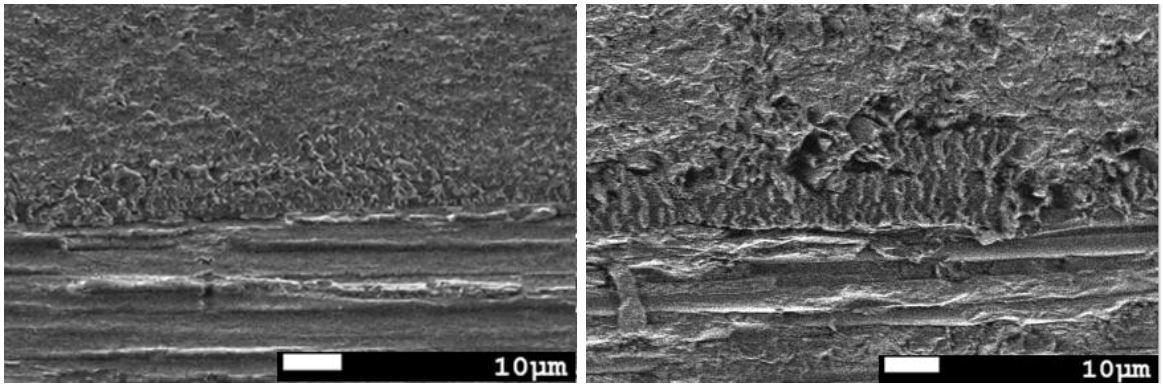
Для линейно возрастающих или линейно убывающих напряжений интегрирование выражения (47) даёт:

$$\omega = \omega_0 + Aexp(B|\sigma_0|)\frac{exp(BVt)-1}{BV}. \quad (49)$$

В приведённых выражениях параметр ω отражает степень накопленного повреждения в начале временного шага t, $|\sigma_0|$ представляет собой модуль сжимающих напряжений на этом же шаге, а $V=d\sigma/dt$ – скорость изменения напряжения, которая подставляется в соответствующее уравнение с учётом её знака. На основании уравнения (46) определяется эквивалентное время до разрушения, соответствующее максимальному напряжению. Подобно соотношению (42), формируются силовые зависимости энергии активации разрушения (ЭАР), позволяющие производить пересчёт показателей долговечности углепластика для иных температурно-напряжённых условий. Рассчитанное эквивалентное время разрушения τ_{eq} составило в среднем 0,58 с для образцов пластины 1, 1,07 с – для образцов пластины 2 и 0,78 с – для образцов пластины 3. Более высокое значение τ_{eq} для пластины 2 указывает на повышенную сопротивляемость разрушению. В данном контексте, время до разрушения выступает как универсальный параметр прочности, применимый ко всем видам нагружения [195,199].

Следует отметить, что при усталостном разрушении термоактивационный анализ оказывается неприменимым из-за пространственной дисперсности локальных процессов разрушения в объёме материала. В этих случаях необходимо прибегать к математическому моделированию совокупности разрушительных механизмов, распределённых по всему объёму композиционной среды [199]. На рисунке 50 представлена микроструктура образцов до и после открытого экспонирования. Настоящее исследование ограничивается рассмотрением разрушения, инициируемого ползучестью полимерной матрицы, как основного механизма, определяющего несущую способность композиционного материала при сжатии. Полученные данные демонстрируют, что постоянное воздействие климатических факторов на углепластик вызывает отличные по характеру

изменения по сравнению с эффектами, возникающими при влагонасыщении с последующим замораживанием, которое моделирует эксплуатацию в реальных условиях авиационных конструкций и снижает их прочностные характеристики [200,201].



а) б)

Рисунок 50 – Микроструктура УП исходного состояния (а) и при экспонировании в условии открытой площадки (б) (увеличение ×500)

Тем не менее, в обоих случаях использование кинетической концепции разрушения, трактующей разрушение как результат совокупности внутренне присущих термодинамических процессов, позволяет получить важную информацию о поведении материала. Этот подход обеспечивает возможность обоснованного прогноза долговечности композиционных конструкций при разнообразных режимах температурных и механических воздействий [199, 202].

3.7 Выводы к главе

1. Климат Сочи обладает совокупностью тёплых, влажных и инсоляционных воздействий с суточно-сезонной нестационарностью; изучение изолированных факторов недостаточно для прогноза. С учётом этого исследованы совместное действие климатических факторов и их нестационарность при натурном экспонировании и моделировании деградации ПКМ.

2. Комбинация контроля массы, метеоданных и измерений приповерхностной температуры и относительной влажности воздуха у экспонируемых пластин дала надёжную базу для количественной оценки влагонасыщения и поверхностной деструкции. Выявлено локальное снижение относительной влажности из-за перегрева поверхности, что позволило точно аппроксимировать сорбцию/десорбцию и учесть экспоненциальную убыль массы, связанную с деградацией связующего.

3. ДМА показал следующее: у образцов под навесом наблюдается структурная релаксация и уплотнение матрицы; у образцов на открытом стенде – деструктивное воздействие термовлажностных циклов и УФ, снижение T_g и разрыхление приповерхностной зоны. Условия экспонирования критичны для долговечности и структурных изменений ПКМ.

4. Комплекс испытаний подтвердил высокую климатическую стойкость Cycom 977-2/IMS в тёплом влажном климате: через 7 лет межслойный сдвиг и циклическое сжатие–растяжение сохраняются, под навесом наблюдается прирост прочности в диапазоне 7–13 %, вызванный постотверждением матрицы, релаксацией остаточных напряжений. При открытой инсоляции – умеренное поверхностное снижение, свойства близки к исходным.

5. Эффективно применена кинетическая концепция разрушения, где было показано, что разрушение – сумма термоактивируемых процессов, что обеспечивает универсальное моделирование и прогноз ресурса при произвольных температурно-временных и силовых воздействиях. Учёт эволюции структуры повышает достоверность оценок срока службы в широком диапазоне климатических условий.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА АСМ 102-С200Т ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

4.1 Показатели экстремально-холодного климата по результатам многолетних наблюдений

В данном параграфе рассмотрены различные климатические показатели г. Якутск. Данные по температуре, влажности и количества осадков были взяты также с открытых источников Специализированных массивов для климатических исследований ВНИИГМИ-МЦД [173], данные по солнечной радиации – суммарной и прямой – с Мирового центра радиационных данных [174].

На рисунках 51-55 представлены средние значения указанных выше метеорологических параметров.

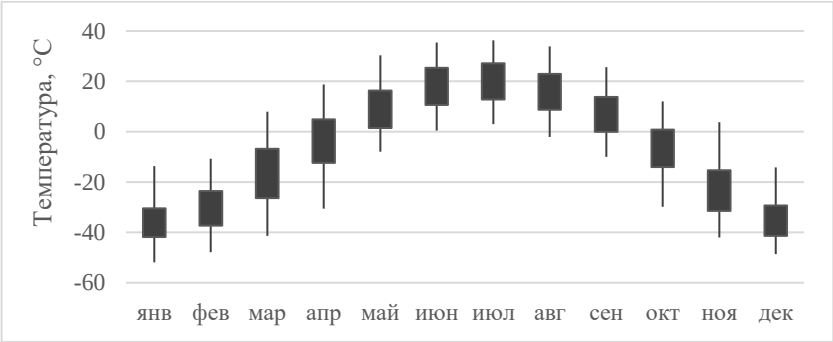


Рисунок 51 – Среднемесячные значения температуры воздуха в г. Якутск за 10 лет

График рисунка отражает резкие сезонные изменения климатических условий: минимальные температуры наблюдаются в зимние месяцы (январь, февраль, декабрь) и достигают значений ниже – 50 °С, тогда как в летний период (июнь, июль, август) температура поднимается до +30 °С и выше. Весной и осенью фиксируются переходные значения с выраженными амплитудами суточных и сезонных колебаний. Данный график демонстрирует типичный для Якутска резко континентальный климат с экстремально холодной зимой и тёплым коротким летом.

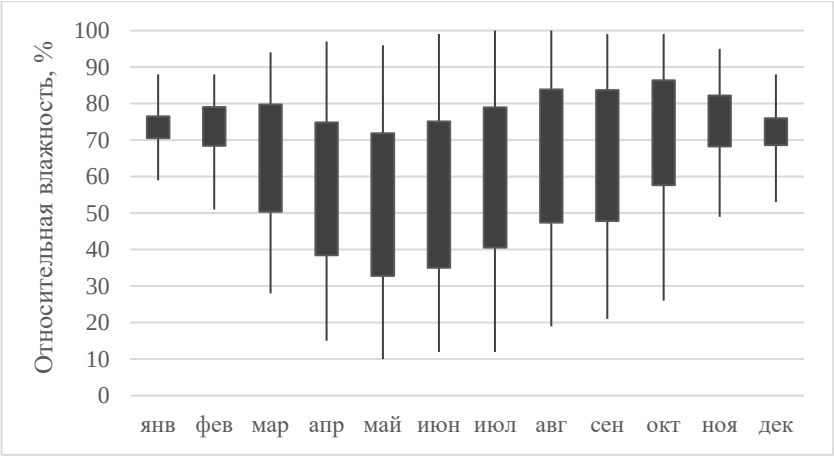


Рисунок 52 – Показатели относительной влажности воздуха в городе Якутск за период последних 10 лет

На рисунке 52 представлены среднемесячные значения относительной влажности воздуха в г. Якутск за 10-летний период с указанием диапазона колебаний для каждого месяца. График демонстрирует характерную сезонную динамику влажности: наибольшие значения фиксируются в осенне-зимний период (сентябрь – февраль), когда средняя влажность достигает 70–90 %. Минимальные значения наблюдаются весной и в начале лета (апрель – июнь), когда относительная влажность снижается до 30–40 %, а в отдельные дни – до 10 %. Широкие интервалы колебаний указывают на значительные суточные и сезонные вариации влажности, что типично для резко континентального климата Якутска, относящегося к очень холодному климату согласно ГОСТ 15150-69.

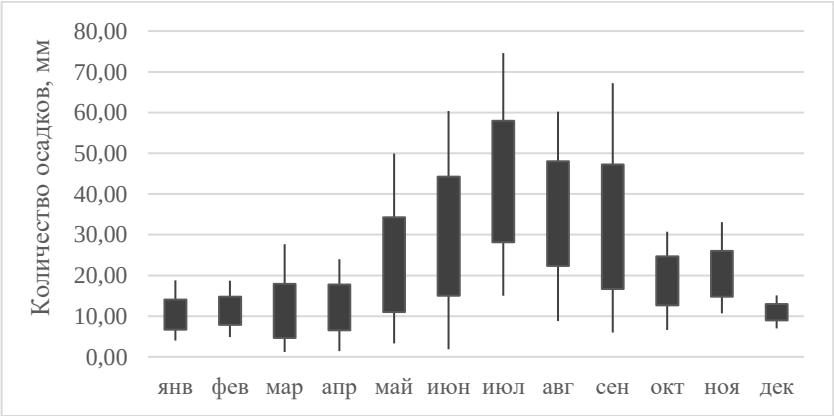


Рисунок 53 – Усредненные значения количества осадков по месяцам за 10 лет г. Якутск

Анализ данных показывает, что наибольшее количество осадков выпадает в летний период, с пиком в июле (до 70 мм). Существенные осадки также фиксируются в июне и августе. В осенние месяцы (сентябрь–октябрь) наблюдается тенденция к снижению объёмов осадков.

Широкий разброс значений в летние месяцы указывает на значительную вариабельность погодных условий, связанную с неравномерностью выпадения осадков – от засушливых периодов до обильных дождей.

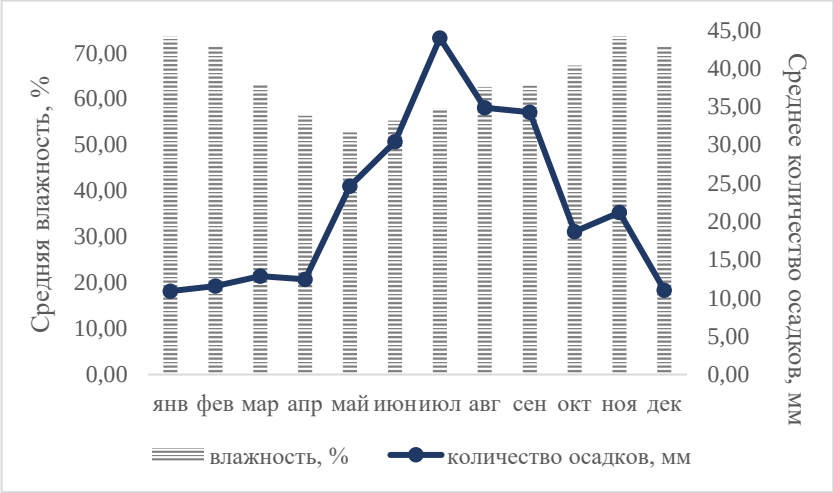


Рисунок 54 – Усредненное значение годового распределения показателей относительной влажности и осадков по месяцам г. Якутск

На представленном графике показана зависимость средней относительной влажности воздуха (%) и среднего месячного количества осадков (мм) в городе Якутск по месяцам. В зимний период (январь–март) отмечается высокая относительная влажность, достигающая 70 %, при минимальном количестве осадков (до 10 мм), что характерно для континентального климата с морозной и малоснежной зимой. Весной наблюдается снижение влажности до минимальных значений (20–40 %) на фоне постепенного увеличения осадков. Летом фиксируется пик осадков – в июле их количество превышает 40 мм, при этом влажность возрастает до 55–60 %. Осенью количество осадков уменьшается, а влажность возвращается к зимним значениям. Такая динамика отражает ярко выраженные

сезонные колебания климатических условий Якутска, с сухой весной, влажным летом и холодной малоснежной зимой.

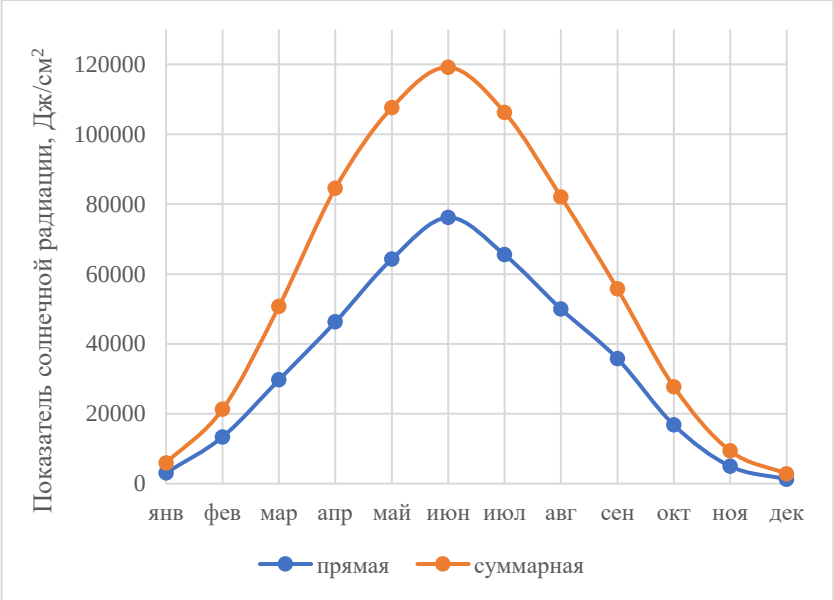


Рисунок 55 – Усредненные показатели прямой и суммарной солнечной радиации в г. Якутск за 5 лет

График отражает сезонные изменения прямой и суммарной солнечной радиации в Якутске, которые напрямую коррелируют с увеличением продолжительности солнечного сияния в летние месяцы. С января по июнь наблюдается поступательный рост радиации, обусловленный как возрастанием высоты солнца над горизонтом, так и увеличением количества солнечных часов. Максимальные значения фиксируются в июне, когда длительность светового дня достигает пика – суммарная радиация составляет около 120 000 Дж/см², а прямая – порядка 75 000 Дж/см². Во второй половине года, по мере сокращения светового дня, значения солнечной радиации постепенно снижаются, достигая минимальных уровней в зимние месяцы.

Климат Якутска характеризуется резкими сезонными колебаниями температуры, влажности, осадков и солнечной радиации, с экстремально холодной и сухой зимой, а также жарким и солнечным летом. Наибольший интерес в климатических условиях г. Якутска представляют термические циклы с регулярными переходами температуры через 0 °C. Чередование замораживания и

оттаивания оказывает критическое воздействие на структуру полимерных композитов, вызывая накопление внутренних напряжений, развитие микротрещин и других дефектов [203]. Эти процессы значительно ускоряют деградацию материалов, как было показано в обзорной главе, снижая их долговечность и эксплуатационные характеристики. И именно температурные колебания являются ключевым фактором климатического старения в данном регионе.

4.2 Оценка изменения массы и процессов деградации углепластиков в условиях циклического замораживания-оттаивания

По приведённым в предыдущем параграфе данным о климатических условиях г. Якутск, характеризующихся резкими температурными колебаниями и частыми переходами через 0 °C, была разработана методика оценки воздействия экстремальных климатических факторов на углепластики. В рамках этой методики проводились испытания трёх типов пластин углепластика АСМ 102-С200Т, имитирующих различные условия эксплуатации и хранения.

– **Пластина № 1** служила контрольным образцом, находясь в лабораторных условиях при стабильной температуре и влажности.

– **Пластина № 2** размещалась на открытой климатической площадке, где подвергалась естественному воздействию атмосферных факторов.

– **Пластина № 3** подвергалась контролируемым циклическим климатическим испытаниям, направленным на имитацию наиболее разрушительного для полимерных композитов фактора – регулярных переходов через точку замерзания при повышенной влажности.

Данная методика позволяет смоделировать воздействие наиболее опасных климатических факторов для углепластиков в условиях Крайнего Севера, с акцентом на анализ изменения массы, толщины и деградационных процессов в материале при многократных циклах замораживания и оттаивания.

Если образцы 1-1, 1-2, 2-1 и 2-2 хранились в соответствии с вышеописанными условиями, то образцы 3-1 и 3-2 были подвергнуты интенсивным климатическим

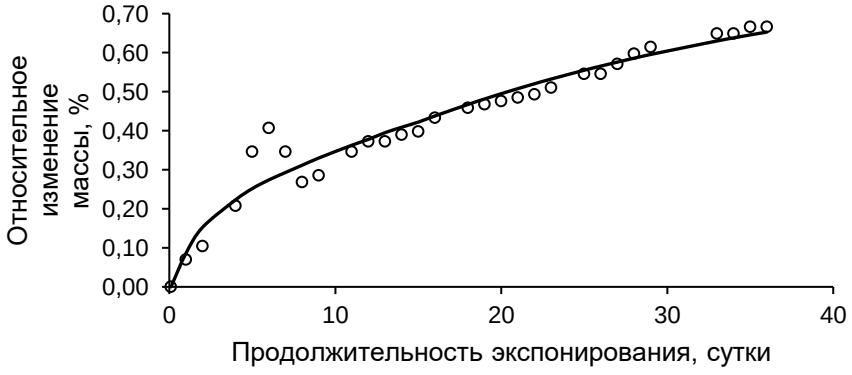
испытаниям, в ходе которых прошли 30 полных циклов замораживания и оттаивания. В процессе этих циклов систематически фиксировались изменения массы и толщины, что позволило накопить данные для оценки динамики деградационных процессов, связанных с воздействием термических колебаний и влагосодержания на структуру углепластика. На основании экспериментальных данных изменение массы образца было аппроксимировано методом наименьших квадратов с использованием классической модели диффузии Фика, описываемой выражением:

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp\left(-\frac{D}{l^2}(2n+1)^2\pi^2 t\right)}{(2n+1)^2}, \quad (50)$$

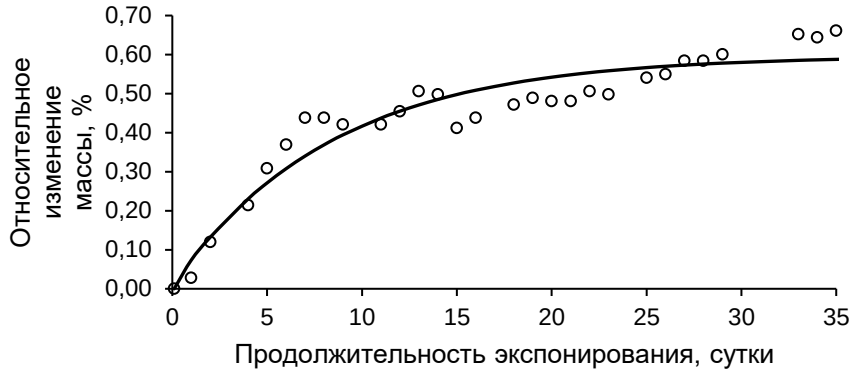
где M_∞ – предельное содержание влаги; D – коэффициент диффузии влаги; t – время воздействия влагой, а адекватность аппроксимации оценивалась с использованием коэффициента детерминации R^2, рассчитываемого по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^{N}(M(t_n)-M_n)^2}{\sum_{n=1}^{N}(M_n-\bar{M})^2}. \quad (51)$$

По полученным результатам были выстроены графики, представленные на рисунке 56. По результатам аппроксимации экспериментальных данных моделью диффузии Фика, рассчитанный коэффициент диффузии составил D = 0,155 мм^2/сут для образца 3-1 и D = 0,276 мм^2/сут для образца 3-2. Степень соответствия модели экспериментальным данным характеризуется коэффициентом детерминации $R^2 \approx$ 0,912 и 0,925 соответственно. В таблице 14 представлены данные по массе и толщине всех образцов в начале и в конце срока наблюдений.



а)



б)

Рисунок 56 – Кривые кинетики сорбции влаги образцов пластин 3-1 (а) и 3-2 (б), подверженных термогидроциклированию оттайки–замораживания, где точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимированная модель

Таблица 14 – Изменение значения весовых и геометрических показателей исследуемых образцов

Номер образца		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2
После	Вес, гр	+0,02	+0,02	+0,02	+0,04	+0,77	+0,77
	Толщина, мм	0	0	0	0	+0,01	-0,01

Для образцов 3-1 и 3-2 установлено преобладание «фикианского» механизма влагообмена. Общее изменение массы для образцов 3-1 и 3-2 в среднем составило 0,66%. Для более точного описания процессов деструкции структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) требуется дополнительный анализ, направленный на изучение структурных изменений, возникающих под действием внутренних напряжений, индуцируемых температурным и гигротермическим циклированием, а также при фазовом переходе сорбированной влаги в лёд. Эти аспекты будут рассмотрены в следующих разделах.

4.3 Испытания на продольный изгиб с монотонным нагружением и различными скоростями

Испытания пластин № 1, 2 и 3 проводились в режиме продольного изгиба при скоростях перемещения подвижной опоры 0,1; 1,0 и 0,01 мм/с. Для каждой из

пластин было подготовлено и протестировано по три образца. На рисунке 57 представлено фото процесса нагружения.

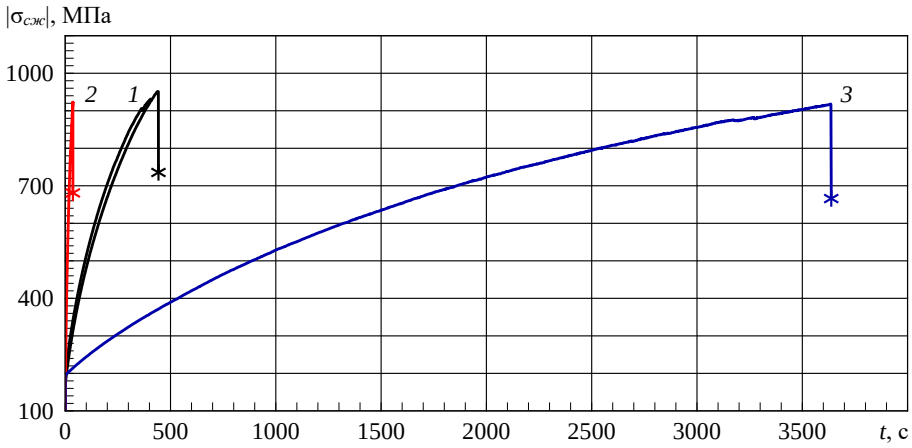


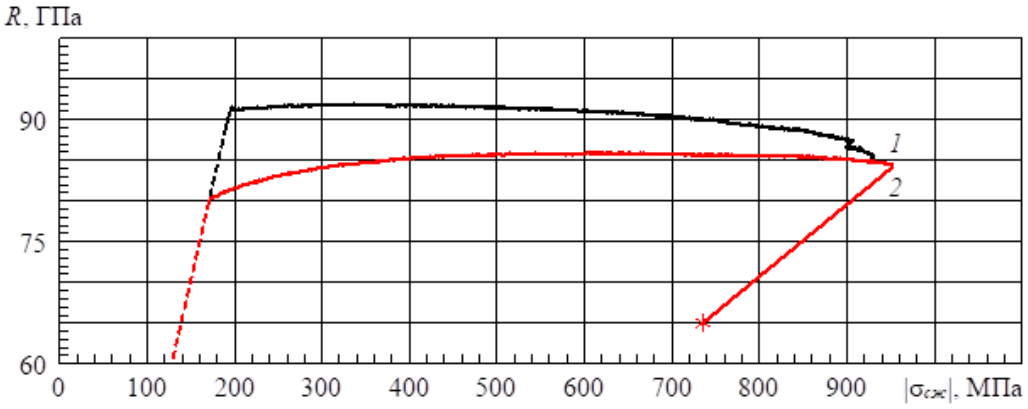
Рисунок 57 –Монотонное нагружение образцов 1.1–1.3 со скоростями перемещения подвижной опоры 0,1 (1), 1 (2) и 0,01 (3) мм/с. Все образцы разрушались после достижения максимума напряжений. Моменты излома образцов показаны звёздочкой

В ходе эксперимента значения приложенной силы и перемещения регистрировались и оцифровывались с необходимой частотой, которая определялась выбранной скоростью перемещения.

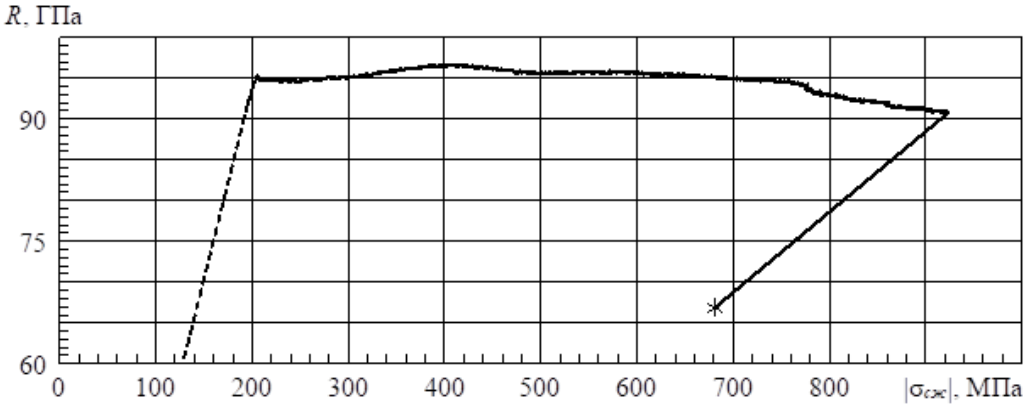
Образец 1.1, показанный на рисунке 57, подвергался нагружению дважды, так как при первом испытании максимальное перемещение было выбрано недостаточным. При последующей обработке данных полная история нагружения $\sigma(t)$ учитывалась целиком. Такая ситуация дала возможность проанализировать особенности кинетики разрушения материала при повторном нагружении. Аналогичный эффект был зафиксирован и при испытаниях однонаправленного стеклопластика, описанных в работе [137].

На рисунке 58 представлены примеры зависимости усредненной жесткости материала. Выполнено сопоставление характеристик образцов пластин 1, 2 и 3, имеющих идентичные геометрические параметры и нагружавшихся по одинаковым программам испытаний. У образцов всех трех пластин при всех

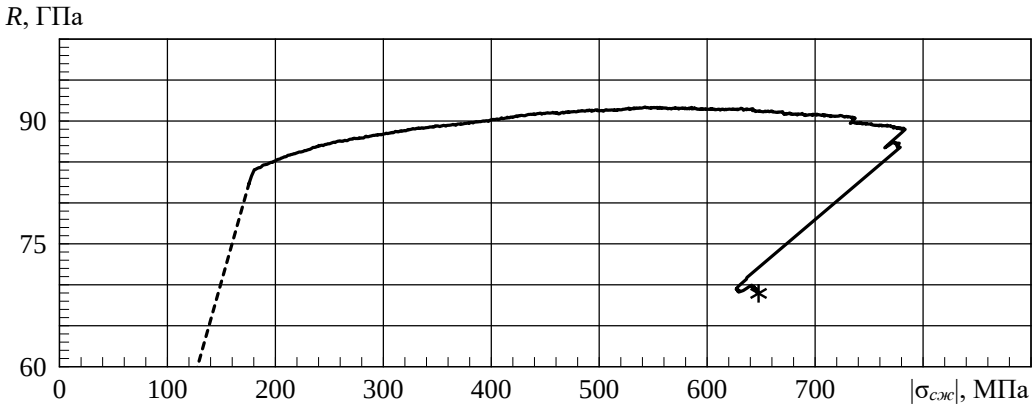
скоростях деформирования максимумы жесткости в среднем составили: пластина 1 – 94,2, пластина 2 – 93,5 и пластина 3 – 90,1 ГПа.



а)



б)



в)

Рисунок 58 – Зависимость усреднённой жёсткости материала от максимальных значений напряжений изгиба в центральной зоне рабочей части образца при испытаниях с различными скоростями перемещения подвижной опоры: образец 1.1 – 0,1 мм/с (а), образец 1.2 – 1 мм/с (б) и образец 3.1 – 0,1 мм/с (в)

В таблице 15 приведены экспериментальные данные, включающие продолжительность нагружения до момента излома, эквивалентное время разрушения τ_{eq}, рассчитанное с учётом максимальных напряжений – σ_{max}, зафиксированных в опытах, а также пиковые значения напряжений сжатия, достигнутые в ходе испытаний. Для полноты анализа дополнительно указаны напряжения, соответствующие окончанию процесса разрушения – σ_*, в каждом случае, без учёта изменения прогиба образца к этому моменту.

Таблица 15 – Параметры прочности и долговечности образцов из пластин 1, 2 и 3, испытанных на продольный изгиб при различных скоростях деформации

Пластина	Скорость деформирования, мм/с	t_*, с	τ_{eq}, с	$\lvert\sigma_{max}\rvert_{ср}$, МПа	P_{st}, МПа*моль/кДж
1	0,1	855,5	61,10	952,5	13,17
	1	36,8	2,798	923,6	11,57
	0,01	3637,6	298,7	918,3	13,41
2	0,1	385,0	30,37	952,1	12,86
	1	39,3	3,268	940,1	11,83
	0,01	3891,9	377,9	946,1	13,94
3	0,1	295,4	27,57	783,8	10,55
	1	27,0	1,769	751,4	9,282
	0,01	3103,3	232,9	835,7	12,10

Анализ показал, что во многих случаях напряжения, соответствующие завершению процесса разрушения, оказываются ниже максимальных значений. Это объясняется тем, что разрушение развивается во времени и зависит от скорости протекания процесса, тогда как пребывание материала при пиковых напряжениях длится крайне недолго. Зависимость прочности образцов P_{st} всех исследованных пластин от скорости деформирования носит схожий характер – минимальные значения прочности зафиксированы при наибольшей скорости нагружения. Она рассчитывалась по следующей формуле, схожей с выражением (43):

$$P_{st} = \frac{\sigma_{max}}{U_o - U_i} \tag{52}$$

Если бы структура материала оставалась неизменной, наблюдалась бы обратная тенденция. Следовательно, в процессе разрушения происходят

структурные изменения, связанные, вероятно, с релаксацией внутренних напряжений. Взаимосвязь между параметрами прочности и максимальными значениями напряжений представлена на рисунке 59, при этом по оси абсцисс использована логарифмическая шкала, отражающая экспоненциальную зависимость долговечности от уровня напряжений.

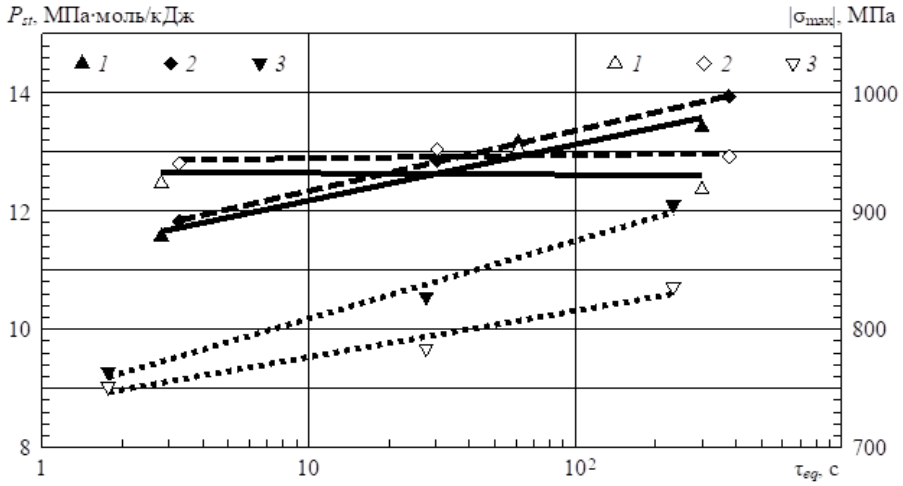


Рисунок 59 – Зависимости прочностных характеристик материала до и после климатических испытаний от времени разрушения при деформировании образцов продольным изгибом с различными скоростями: 1 – образцы материала в исходном состоянии; 2 – образцы после длительного пребывания при отрицательных температурах; 3 – образцы после 30 циклов влагонасыщения – замораживания

Показано, что у материала со стабильной структурой увеличение времени нагружения или разрушения сопровождается снижением напряжений, при которых происходит излом образца [130,131].

Если материал сохраняет стабильную структуру, увеличение времени нагружения или разрушения должно приводить к снижению напряжений излома образца, что представлено в исследованиях [130,131]. У исходных образцов напряжения излома снижаются незначительно (прямая 1 на рисунке 59), что связано с небольшим ростом параметра прочности (прямая 2). После длительного воздействия отрицательных температур этот параметр увеличивается сильнее (прямая 4), а напряжения излома несколько возрастают (прямая 3). Наиболее

выраженный рост напряжений отмечен после циклов влагонасыщения и замораживания (прямые 5 и 6). Однако прочность этих образцов ниже, поэтому они разрушаются раньше, не достигая за тот же промежуток времени высоких напряжений [204].

Усреднённую жёсткость образцов рассчитывали по изменению критической силы потери устойчивости. В начале испытаний, когда развивается ползучесть связующего, жёсткость растёт. Скорее всего, релаксация напряжений в матрице способствует более равномерному распределению нагрузки между волокнами. Максимум обычно достигается при напряжениях изгиба 400–600 МПа. С дальнейшим ростом напряжений и ускорением разрушения жёсткость снижается. У исходных образцов пиковые значения были ниже, чем у образцов после непрерывного экспонирования на климатической площадке. Средние максимальные значения жёсткости для пластин 1, 2 и 3 составили 94,2, 93,5 и 90,1 ГПа соответственно. Длительная выдержка при стабильных отрицательных температурах практически не повлияла на жёсткость, а циклы влагонасыщения и замораживания привели к её заметному снижению [205].

4.4 Испытания на продольный изгиб циклическим нагружением с нарастающим размахом

Три образца из каждой пластины подвергались циклическому нагружению с поэтапным увеличением амплитуды перемещений. В качестве исходного состояния принималось минимальное перемещение −2 мм, от которого размах деформации ступенчато увеличивался с шагом −5 мм. На каждой ступени выполнялось по 10 циклов нагружения с частотой 0,5 Гц. При достижении максимальной амплитуды $\Delta S = -2 \leftrightarrow -47$ мм, приводившей к разрушению образца, скорость нагружения возрастала от 5 мм/с до 45 мм/с, что существенно превышало значения, применяемые при монотонных испытаниях. Следует отметить, что такой режим соответствует высокому уровню напряжений, при котором разрушение

происходит за относительно короткое время. На рисунке 60 представлена типовая схема нагружения с размахом на примере образца из пластины 1.

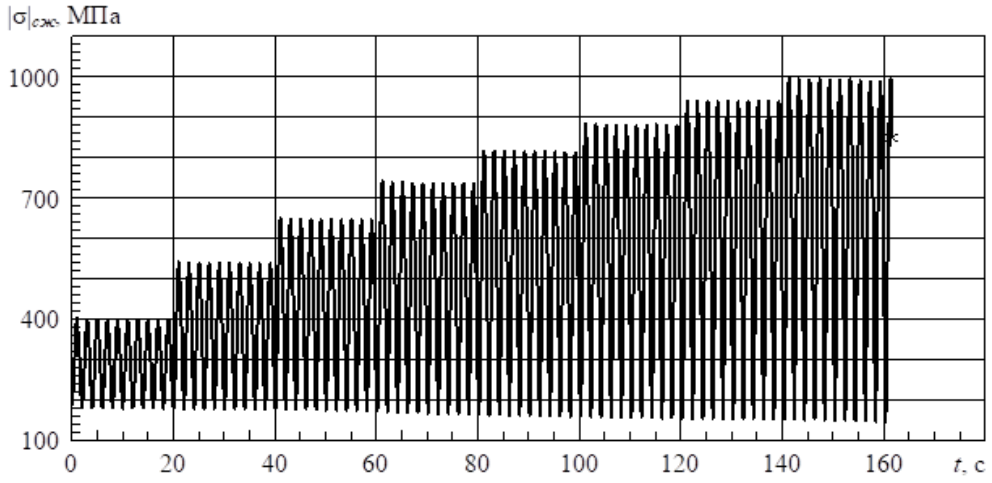


Рисунок 60 – Циклическое нагружение наиболее прочного образца (№ 1.6) проводилось с постепенным увеличением амплитуды перемещений от ΔS = −2 ↔ −7 мм до ΔS = −2 ↔ −47 мм. Разрушение образца произошло уже в первом цикле на финальной ступени нагружения

В процессе испытаний дополнительно определялись неупругие характеристики образцов. Коэффициент поглощения рассчитывали как отношение площади петли неупругости к полной работе, совершаемой испытательной машиной за один цикл нагружения, согласно формуле 26:

$$\psi = A/[|\Delta S|(P_{min} - P_{max})/2] \quad (53)$$

где A – площадь петли неупругости – энергия, рассеиваемая в образце материала за цикл нагружения; $|\Delta S|$ – размах перемещений; $P_{\min}$ и $P_{\max}$ – минимальное и максимальное значения силы сжатия в цикле нагружения. Общее число значений перемещений и силы составляло n ≈ 101 на один период. Пример типичной петли неупругости приведён на рисунке 61.

За характеристику величины рассеиваемой энергии принят коэффициент пропорциональности (параметр P_{en}) между площадью петли A, отнесённой к объёму образца V, и размахом перемещений $|\Delta S|$, аппроксимируя эту зависимость прямой в интервале размаха перемещений от нуля до 30 мм. Параметр величины рассеиваемой энергии в цикле нагружения, если выразить перемещения в

относительных единицах (относительно расстояния между осями шарниров составного образца L = 292 мм):

$$P_{en} = L \cdot d(A/V)/d|\Delta S|. \quad (54)$$

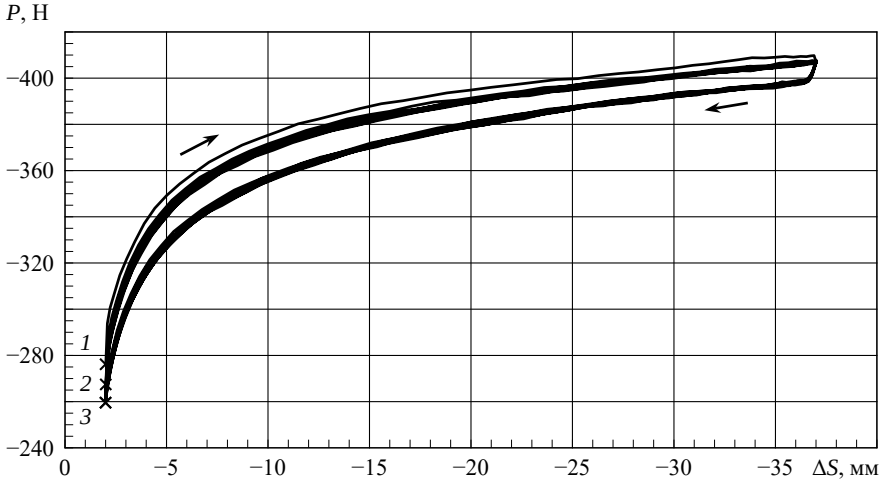


Рисунок 61 – Зависимость сжимающей силы образца, изготовленного из пластины 3, от перемещения шарнирной опоры при продольном изгибе с амплитудой перемещения 35 мм: 1 – значение силы в начале ступени нагружения при минимальном обжатии 2 мм; 2 – после первого цикла нагружения; 3 – после десятого цикла нагружения

В первом цикле каждой ступени нагружения величина неупругой деформации традиционно оказывается максимальной. В последующих циклах наблюдается её постепенное изменение с одновременным накоплением остаточных деформаций.

Средние значения демпфирующих и энергетических характеристик образцов, изготовленных из пластин, рассчитанных по площади петли неупругости при циклическом продольном изгибе, приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Деформационные характеристики образцов пластин

Режим экспозиции	ψ_{cp}, 10^{-2}	$\lvert\sigma_{max}\rvert_{ср}$, МПа	P_{en}, МПа	P_{st}, МПа·моль/кДж
Лаборатория	4,452	950,7	0,843	11,46
Открытый стенд	4,178	1003,6	0,646	12,28
Режим термогигроциклирования	4,779	922,7	0,838	11,09

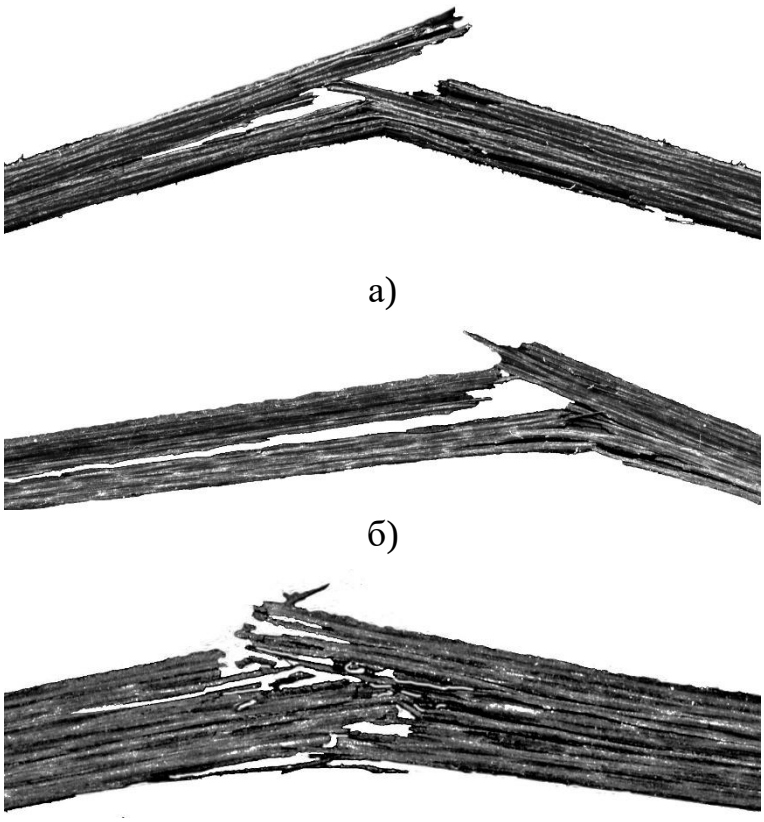
Оцифровка значений усилий и перемещений проводилась с частотой 50,285 Гц. Для расчёта средней площади петель неупругости использовались данные с 2-го по 10-й циклы нагружения, при этом форма петли аппроксимировалась кусочно-линейной зависимостью. Полученные средние коэффициенты поглощения составили: ψ_1 = 4,45·10^{-2} для материала в исходном состоянии, ψ_2 = 4,18·10^{-2} для образцов, непрерывно экспонировавшихся при отрицательных температурах, и ψ_3 = 4,78·10^{-2} для образцов, прошедших 30 циклов влагонасыщения – замораживания.

Амплитудная зависимость коэффициента поглощения для исследованных образцов отличается от типичной для металлических сплавов. У отдельных образцов наблюдаются как тенденции к росту, так и к снижению этого показателя, иногда сопровождаемые колебаниями. Средние значения коэффициента поглощения (ψ) качественно коррелируют с прочностными характеристиками материала (P_{st}, таблица 15): снижение демпфирующих свойств ($\psi_2 < \psi_1$) указывает на повышение прочности, а их увеличение ($\psi_3 > \psi_1$) – на её снижение. Параметр нарастания рассеиваемой энергии в цикле нагружения (P_{en}) заметно отличается лишь у образцов, длительное время находившихся при низких температурах, демонстрируя минимальные значения, что совпадает с поведением коэффициента поглощения.

4.5 Оценка структурных характеристик по результатам термоактивационного анализа

По данным микрофотографий мест разрушения установлено, что характер излома зависит как от предыстории климатического воздействия, так и от скорости деформирования. Рассмотрим микрофотографии видов разрушения пластины, при различных скоростях, представленных на рисунках 62-64.

На рисунке 62 представлены типичные виды разрушения образцов из пластины 1, находившейся в лабораторных условиях.



а)

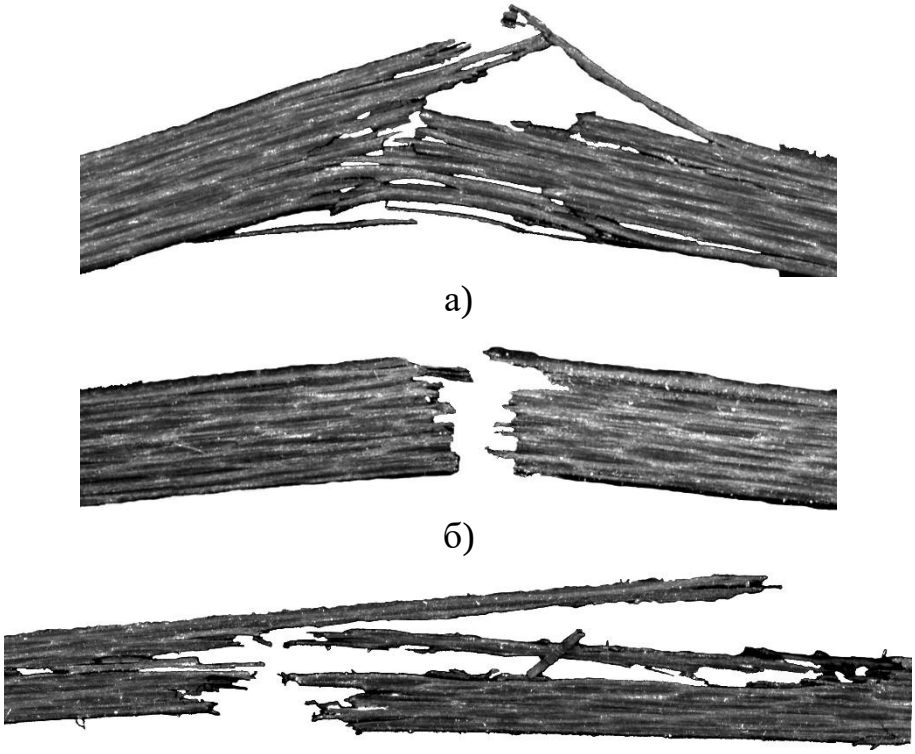
б)

в)

Рисунок 62 – Типичные виды разрушения образцов на примере пластины 1, испытанных на продольный изгиб при различных скоростях деформирования: 1 мм/с (а), 0,1 мм/с (б) и 0,01 мм/с (в); увеличение ×7

Из рисунка видно, что при всех скоростях нагружения разрушение имеет преимущественно характер расслоения. При скорости 1 мм/с наблюдается раскрытие зоны излома с отделением верхних волокнистых слоев и локальным перегибом пучков волокон в центральной части образца. При скорости 0,1 мм/с разрушение также развивается по межслоевым границам, однако зона повреждения выглядит более компактной и сосредоточенной в области максимального изгиба. При скорости 0,01 мм/с отмечается более протяженное продольное расщепление материала, сопровождаемое разобщением отдельных волокнистых пучков.

На рисунке 63 показан характер разрушения образцов из пластины 2 после открытого климатического воздействия.



а)

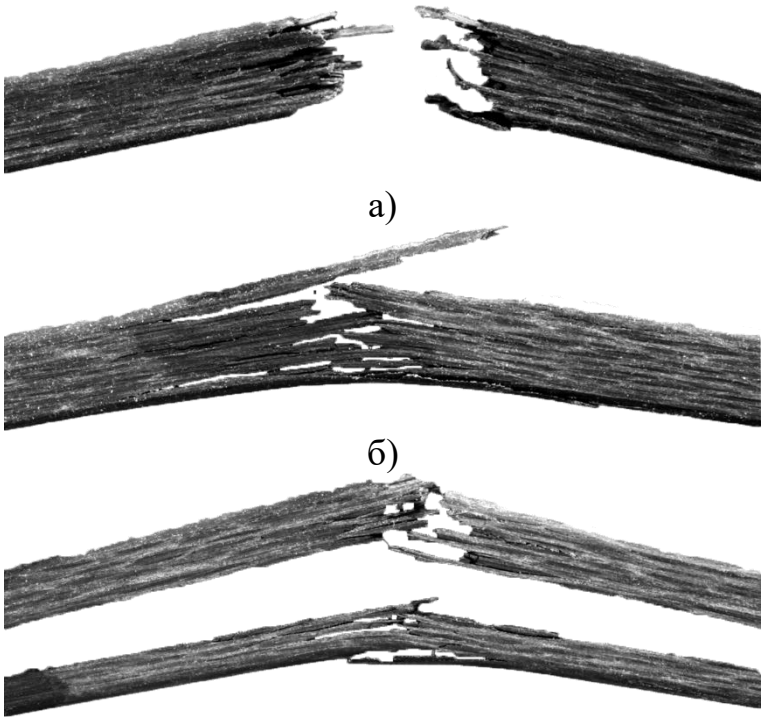
б)

в)

Рисунок 63 – Типичные виды разрушения образцов на примере пластины 1, испытанных на продольный изгиб при различных скоростях деформирования: 1 мм/с (а), 0,1 мм/с (б) и 0,01 мм/с (в); увеличение ×7

В целом он близок к разрушению образцов лабораторного хранения. При скорости 1 мм/с наблюдается межслоевое расслоение с локальным отрывом и изгибом волокнистых слоев в зоне излома. При скорости 0,1 мм/с разрушение выражено в виде разделения образца по межслоевым границам с формированием волокнистых торцов. При скорости 0,01 мм/с отмечается более протяженное расслоение вдоль продольного направления образца с разобщением пучков волокон.

Для образцов пластины 3 установлен нелинейный характер зависимости прочности от скорости нагружения для ПКМ, поврежденного гигротермоциклированием (рисунок 64). При высоких скоростях разрушение имеет более локализованный и хрупкий характер, сопровождается рваным изломом, интенсивным нарушением межфазных границ и фактическим разделением образца (рисунок 64 а-б).



а)

б)

в)

Рисунок 64 – Типичные виды разрушения образцов на примере пластины 3, испытанных на продольный изгиб при различных скоростях деформирования: 1 мм/с (а), 0,1 мм/с (б) и 0,01 мм/с (в); увеличение ×7

При низких скоростях происходит вязкопластическая релаксация деградированной матрицы, формируется ступенчатый излом и, несмотря на расслоение, образец не разделяется (рисунок 64в). Такое поведение материала при разрушении подтверждает доминирующую роль влаго-морозных циклов в деградации углепластиков и изменение механизма разрушения вследствие накопления микроповреждений в матрице.

На рисунке 65 представлен типовой вид разрушения образца на продольный изгиб с нарастающим размахом. Анализ изломов показывает, что с увеличением длительности процесса разрушения наблюдается усиление межслойного расслоения композита. Для образцов пластин 1 и 2 данный эффект также фиксируется, но выражен слабее. Это указывает на ведущую роль прочностных и реологических свойств связующего, подвергшегося повреждениям в ходе

экстремальных климатических испытаний, при этом разрушение волокон локализуется преимущественно в ограниченных зонах.



Рисунок 65 – Типовой вид зон разрушения на примере образцов пластины 3, испытанных методом продольного изгиба с нарастающим размахом перемещений при скорости перемещения подвижной опоры испытательной машины 5–35 мм

При анализе результатов испытаний важно рассматривать не только прочностные показатели, но и демпфирующие свойства материала, так как они отражают особенности его внутренней структуры и механизмов разрушения. Коэффициент поглощения в данном случае выступает интегральной характеристикой, описывающей суммарные энергетические потери в процессе деформирования, в то время как прочностные параметры фиксируют поведение наиболее нагруженных зон образца. Поскольку поглощаемая энергия определяется масштабом и распределением пластических деформаций по всему объёму материала, между демпфирующими и прочностными характеристиками наблюдается прямая взаимосвязь. Это позволяет использовать их совместный анализ при построении математических моделей, прогнозирующих поведение ПКМ в условиях эксплуатации [125,126,131,206,207].

Результаты термоактивационного анализа разрушения всех испытанных образцов представлены на рисунке 66. Энергия активации разрушения (ЭАР) определялась по эквивалентному времени до разрушения при фиксированном значении начальной энергии активации U_0 = 155,3 кДж/моль. Расчёты выполнялись методом последовательных приближений с использованием временных зависимостей напряжений, полученных в каждом эксперименте по выражениям 46-48. Итоговые значения вычислялись по выражению $U(|\sigma_{max}|) = RT\ln(\tau_{eq} * \nu_0)$.

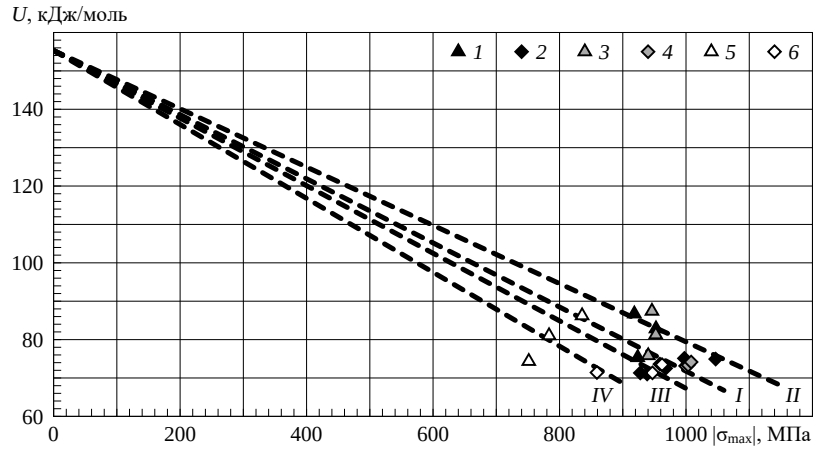


Рисунок 66 – Силовые зависимости энергии активации разрушения (ЭАР) для групп образцов, вырезанных из пластин 1 (кривые 1, 2), 2 (3, 4) и 3 (5, 6), испытанных методом продольного изгиба. Линия I отражает усреднённую зависимость для материала в исходном состоянии, а кривые II–IV иллюстрируют распределение характеристик образцов по группам прочности

Рисунок 66 иллюстрирует как общие закономерности, характерные для определённого структурного состояния материала, так и индивидуальные отличия в прочностных характеристиках отдельных образцов. В группу II вошли образцы, испытанные в режиме монотонного нагружения со скоростями 0,1 и 0,01 мм/с, как в исходном состоянии, так и после длительной экспозиции при отрицательных температурах. Сюда же отнесён и образец пластины 1, подвергавшийся наиболее продолжительному циклическому нагружению. К группе III относится большинство исследованных образцов с различным состоянием структуры. Наибольший разброс параметров наблюдается после циклов влагонасыщения и замораживания, сопровождающихся снижением прочности и долговечности. Для материала в этом состоянии наиболее опасны ударные воздействия, так как разрушение ускоряется даже при пониженных напряжениях. Это проявляется в значительном отклонении от линии IV, при скорости нагружения 1 мм/с. После длительного воздействия низких температур прочность материала несколько возрастает.

4.6 Выводы к главе

1. По представленным многолетним данным метеорологических показателей г. Якутск, наибольший интерес к изучению влияния на ПКМ вызывают температурные переходы через нулевую температуру, которая выражается в суточных и сезонных колебаниях. Циклы замораживания-оттаивания, в присутствии влаги, интенсифицируют процессы деградации композита и, в следствие, снижают эксплуатационные свойства.

2. Полученные данные влагопоглощения при циклическом оттаивании-замораживании показали фикианский механизм диффузии. Полученные значения коэффициента диффузии для образцов 3-1 и 3-2 составили 0,155 и 0,276 мм²/сут соответственно, при высокой степени детерминированности ($R^2 \approx 0{,}91–0{,}93$). При этом, остальные образцы (№1-1, 1-2, 2-1 и 2-2) не показали существенных изменений массы и толщины, что обосновывает выбранный режим климатических испытаний.

3. Повышение скорости нагружения, при испытании на продольный изгиб с различными скоростями, существенно влияет на прочность материала. При максимальной скорости показатели прочности минимальные. Образцы, экспонированные только при низкой температуре, показали умеренный рост характеристик прочности (до 3%). Образцы подверженные гигротермоциклированию показали снижение показателей жесткости (на 4,1 ГПа) и прочности (на 20% по сравнению с исходным состоянием).

4. При продольном изгибе с нарастающей амплитудой нагружения у образцов после циклического оттаивания-замораживания наблюдается рост коэффициента демпфирования. Это указывает на деградацию полимерной матрице материала и ослабления межфазного взаимодействия. При этом, рост параметра P_{en} у образцов, после воздействия открытых низких температур, могут свидетельствовать о структурной релаксации.

5. Последующий термоактивационный анализ подтвердил отрицательное влияние циклов замораживания и оттаивания влагонасыщенного углепластика:

после такого воздействия снижаются прочность и долговечность материала, увеличивается разброс характеристик разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённый комплекс исследований позволил установить новые закономерности поведения углепластиков в различных климатических условиях, определить последствия деградации ПКМ, получить данные для прогнозирования долговечности композитных материалов. По результатам исследований можно сформулировать следующие основные выводы:

1. Проведенный анализ современных научных источников позволил выделить и систематизировать основные факторы, определяющие сохранение прочностных свойств и долговечности углепластиков. Установлено, что закономерности изменения их структурного состояния, механических характеристик и долговечности при длительном климатическом старении, особенно в условиях нестационарного воздействия тёплого влажного и экстремально холодного климата, изучены недостаточно полно, что подтверждает актуальность и своевременность задач, решаемых в настоящей работе.

2. Сформирована программа статических (при различных скоростях) и циклических испытаний для оценки скоростной чувствительности и накопления повреждений. В рамках кинетической концепции разрушения обоснован параметр прочности *P*st (обратный активационному объёму), который не зависит от того, как изменялись температура и время воздействия ранее на материал, а определяется только текущими условиями, обеспечивающий сопоставимость структурных состояний и применение результатов к прогнозу долговечности углепластиков.

3. По результатам натурной экспозиции в г. Сочи (более 7 лет) установлена высокая климатическая стойкость углепластика Cycom 977-2/IMS. При натурном экспонировании масса образцов изменяется незначительно (0,3-0,4%); фиксируются сезонные колебания без признаков необратимых потерь. По данным ДМА установлено небольшое снижение температуры начала стеклования; для образцов под навесом характерно частичное уплотнение матрицы, при открытой экспозиции – слабое разрыхление. Температура окончания α-перехода (243 °C) осталась неизменной.

4. Результаты испытаний Cycom 977-2/IMS на межслойный сдвиг и в циклическом режиме растяжение–сжатие показали, что после 7-летнего воздействия тёплого влажного климата прочность при межслойном сдвиге и при сжатии/растяжении сохраняется, а для образцов, экспонировавшихся под навесом, отмечен её прирост на 7–13 % относительно исходных значений. Указанный эффект обусловлен дополнительным доотверждением связующего и релаксацией (снятием) остаточных напряжений.

5. Результаты механических испытаний углепластика АСМ 102-С200Т показали снижение прочности и жёсткости при циклическом оттаивании-замораживании. При этом у образцов, экспонированных при отрицательных температурах в открытых условиях, при скоростях деформирования 0,1 и 1 мм/с отмечен незначительный рост прочности по сравнению с исходным состоянием, что связано с частичной релаксацией внутренних напряжений и стабилизацией структуры связующего. При продольном изгибе (монотонное нагружение) средние максимумы изгибной жёсткости составили: 94,2 ГПа – исходное состояние; 93,5 ГПа – после экспонирования при отрицательных температурах; 90,1 ГПа – после термо-влажностного циклирования, что указывает на наибольшую потерю жёсткости при влаго-морозных циклах.

6. При циклическом изгибе с нарастающим размахом у образцов АСМ 102-С200Т после гигротермоциклирования возрастает коэффициент поглощения энергии ($\psi_3 > \psi_1$), отражая усиление демпфирования вследствие деградации матрицы и ослабления межфазного сцепления. Минимальные значения Pen у образцов, экспонированных только при отрицательных температурах, что свидетельствует о частичном упорядочении структуры.

7. Предложен универсальный метод прогнозирования долговечности углепластиков на основе кинетической концепции разрушения, в которой повреждение рассматривается как сумма термоактивируемых микропроцессов. Термоактивационный анализ показал почти постоянную начальную энергию активации (равную ~155,3 кДж/моль) для Cycom 977-2/IMS и АСМ 102-С200Т (как исходных, так и климатически состаренных), а вариации прочности определяются

структурно-чувствительным параметром γ; совместный учёт демпфирующих характеристик и энергий активации позволяет пересчитывать долговечность между режимами нагружения и условиями экспонирования, формируя универсальную процедуру ресурсных оценок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rod K., Nguyen M.–T., Elbakhshwan M., et al. Insights into the physical and chemical properties of a cement–polymer composite developed for geothermal wellbore applications // Cement and Concrete Composites. – 2018. – Vol. 97. – P. 530. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.12.022

2. Qin G., Fan Q., Mi P., Li M., Mu W., Na J. Review of aging mechanisms, mechanical properties, and prediction models of fiber–reinforced composites in natural environments // Polymer Composites. – 2024. – Vol. 45, No. 16. – P. 14448–14474. – DOI: 10.1002/pc.28799

3. Ravikiran D. N., Ramesh D., Alvares A. W., Jeevan T. P., Divya H. V. Basalt Fiber–Reinforced Polymer Composites: Properties, Applications, and Future Prospects // Journal of Materials Science Research and Reviews. 2024. – Vol. 7, No. 4. – P. 676–691.

4. Albuja–Sánchez J., Damián–Chalán A., Escobar D. Experimental Studies and Application of Fiber–Reinforced Polymers (FRPs) in Civil Infrastructure Systems: A State–of–the–Art Review // Polymers. 2024. – Vol. 16. – P. 250. – DOI: 10.3390/polym16020250

5. Zha S., Lan H.–Q., Lin N., Meng T. Discussion on degradation and its characterization methods of polyethylene gas pipes after natural and accelerated aging // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – Vol. 208. – P. 110247. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110247

6. Fernandes O., Dutta J., Pai Y. Effect of various factors and hygrothermal ageing environment on the low velocity impact response of fibre reinforced polymer composites – a comprehensive review // Cogent Engineering. – 2023. – Vol. 10, No. 1. – P. 1–23. – DOI: 10.1080/23311916.2023.2247228

7. Gupta A., Kumar N., Bahl A. Factors affecting the ageing of polymer composite: A state of art // Polymer Degradation and Stability. – 2024. – Vol. 221. – P. 110670. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110670

8. Starkova O., Gagani A. I., Karl C. W., Rocha I. B. C. M., Burlakovs J., Krauklis A. E. Modelling of Environmental Ageing of Polymers and Polymer

Composites–Durability Prediction Methods // Polymers. – 2022. – V. 14. – P. 907. – DOI: 10.3390/polym14050907

9. Qi X., Tian J., Xian G. Hydrothermal ageing of carbon fiber reinforced polymer composites applied for construction: A review // Journal of Materials Research and Technology. 2023. – Vol. 27. – P. 1017–1045. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.09.198.

10. Harle S. M. Durability and long–term performance of fiber reinforced polymer (FRP) composites: A review // Structures. – 2024. – V. 60. – P. 105881. – DOI: 10.1016/j.istruc.2024.105881

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

12. Николаев Е. В., Барботько С. Л., Андреева Н. П., Павлов М. Р., Гращенков Д. В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. – 2016. – No. 6. – С. 93–108.

13. Akay M., Spratt G. Evaluation of thermal ageing of a carbon fibre reinforced bismalemide // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68. – P. 3081–3086. – DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.07.002

14. Golewski P., Sadowski T. An Influence of UV Ageing Process on Tensile Strength and Young’s Modulus of Polymeric Fiber Composite Materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 416. – P. 012057. – DOI: 10.1088/1757–899X/416/1/012057

15. Старцев О. В., Лебедев М. П., Кычкин А. К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // Известия Алтайского государственного университета. – 2020. – No. 1(111). – С. 41–51. – DOI 10.14258/izvasu(2020)1–06

16. Hussnain S., Shah S., Megat–Yusoff P., Hussain M. Z. Degradation and mechanical performance of fibre–reinforced polymer composites under marine environments: A review of recent advancements // Polymer Degradation and Stability. – 2023. – Vol. 215. – P. 110452. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110452

17. Vijayan D. S., Sivasuriyan A., Devarajan P., Stefańska A., Wodzyński Ł., Koda E. Carbon Fibre–Reinforced Polymer (CFRP) Composites in Civil Engineering Application–A Comprehensive Review // Buildings. – 2023. – Vol. 13. – P. 1509. – DOI: 10.3390/buildings13061509

18. Barreira–Pinto R., Carneiro R., Miranda M., Guedes R. M. Polymer–Matrix Composites: Characterising the Impact of Environmental Factors on Their Lifetime // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P. 3913. – DOI: 10.3390/ma16113913

19. Polymer Composites in the Aerospace Industry / под ред. P. Irving, C. Soutis. 2–е изд. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. – 688 с.

20. Sasaki I., Nishizaki I. Tensile load relaxation of FRP cable system during long–term exposure tests // Proc. 6th Int. Conf. FRP Compos. Civ. Eng. (CICE 2012), Rome, Italy, 13–15 June 2012. – Pap. 11–691. – P. 1–8.

21. Перов, Н. С. Эволюция структуры углепластика на основе цианурatного связующего в различных естественных и искусственных средах / Н. С. Перов, Е. Ю. Чуцкова, А. И. Гуляев // 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, Москва, 28 июня 2016 года / ФГУП «ВИАМ». – Москва: Всероссийский научно–исследовательский институт авиационных материалов, 2016. – С. 31.

22. Кириллов В. Н., Ефимов В. А., Шведкова А. К. Влияние климатических факторов и механического нагружения на свойства углепластика на эпоксидном связующем // Пластические массы. 2012. – No. 2. – С. 3–7.

23. Bulmanis V. N., Gunyaev G. M., Krivonos V. V. et al. Atmospheric durability of polymer–fiber composites in cold climates // Mechanics of Composite Materials. – 1991. – Vol. 27. – P. 698–705. – DOI: 10.1007/BF00808081

24. Cruz R., Correia L., Dushimimana A., Cabral–Fonseca S., Sena–Cruz J. Durability of Epoxy Adhesives and Carbon Fibre Reinforced Polymer Laminates Used in Strengthening Systems: Accelerated Ageing versus Natural Ageing // Materials. – 2021. – Vol. 14(1533) – C. 1–25. – DOI: 10.3390/ma14061533

25. Старцев, В. О. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата / В. О. Старцев, А. В. Славин // Труды ВИАМ. – 2021. – No. 5(99). – С. 114–126. – DOI 10.18577/2307–6046–2021–0–5–114–126

26. Старцев О.В., Скирта А.А., Старцев В.О., Валевин Е.О., Двирная Е.В. Сравнение свойств углепластиков и стеклопластиков на основе связующего ВСЭ–1212 после экспонирования в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. – 2024. – No. 7 (137). – С. 77–92. – DOI: 10.18577/2307–6046–2024–0–7–77–92

27. Shvedkova A. K., Petrova A. P., Buznik V. M. Climate resistance of composite materials based on adhesive prepregs under Arctic conditions // Polymer Science, Series D. 2016. – Vol. 9, No. 2. – P. 165–171. – DOI: 10.1134/S1995421216020210.

28. Baker D.J. Ten–Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. Hampton. Virginia. 1994.

29. Старцев, В. О. Особенности старения авиационных углепластиков в условиях различных климатических зон / В. О. Старцев // Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года : Материалы VI Всероссийской научно–технической конференции, Москва, 30 июня 2020 года. – Москва: Всероссийский научно–исследовательский институт авиационных материалов, 2020. – С. 36–52. – EDN OIJDSU.

30. Xie, J., Lu, Z., Guo, Y., Huang, Y. Durability of flexurally strengthened RC beams with prestressed CFRP sheet under wet–dry cycling in a chloride–containing environment // Composite Structures. – 2021. – Vol. 255. – P. 1–15. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112869

31. Viña J., Bonhomme J., Mollón V., Viña I., Argüelles A. Mechanical properties of fibreglass and carbon–fibre reinforced polyetherimide after twenty years of outdoor environmental aging in the city of Gijón (Spain) // Composites Communications. – 2020. – Vol. 22. – P. 100522. – DOI: 10.1016/j.coco.2020.100522

32. Hota G., Barker W., Manalo A. Degradation mechanism of glass fiber/vinylester–based composite materials under accelerated and natural aging // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 256. – P. 119462. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119462.

33. Swain S., Beura S., Thatoi D. N., Chakraverty A. P., Mohanty U. K. Durability of GFRP composite exposed to outdoors weathering // Composites Communications. – 2019. – Vol. 13. – P. 22–29. – DOI: 10.1016/j.coco.2019.02.003.

34. Оценка начальной стадии климатического старения базальто– и стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата / И. Г. Лукачевская, А. А. Гаврильева, А. К. Кычкин [и др.] // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2021. – Т. 26, No. 2. – С. 159–169. – DOI 10.31242/2618–9712–2021–26–2–11

35. Андреева Н. П., Павлов М. Р., Николаев Е. В., Курносов А. О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. – No. 3(75). – С. 105–114. – DOI: 10.18577/2307–6046–2019–0–3–105–11.

36. Yolku D. A., Kepir C., Akdemir C., Gunes Y., Bada B. O. Effect of natural aging on mechanical properties of laminated composites // Proceedings of the 6th International Students Science Congress, İzmir, 2022. – P. 302–310.

37. Beura S., Sahoo S., Thatoi D., Mohanty U., Chakraverty A. Stability of GFRP composites with varied fractions of reinforcement exposed to ageing processes outdoors // Polymers and Polymer Composites. 2020. – Vol. 29, No. 9. – P. 1485–1494. – DOI: 10.1177/0967391120973505.

38. Riaño L., Chailan J.–F., Joliff Y. Evolution of effective mechanical and interphase properties during natural ageing of glass–fibre/epoxy composites using micromechanical approach // Composite Structures. 2020. – Vol. 258. – P. 113399. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.113399.

39. Roylance D., Roylance M. E. Weathering of fiber–reinforced epoxy composites // Polymer Engineering and Science. 1978. – Vol. 18. – P. 249–254. – DOI: 10.1002/PEN.760180402.

40. Mezghani K. Long term environmental effects on physical properties of vinylester composite pipes // Polymer Testing. 2012. – Vol. 31, No. 1. – P. 76–82. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.10.001.

41. Keller T., Theodorou N. A., Vassilopoulos A. P., de Castro J. Effect of Natural Weathering on Durability of Pultruded Glass Fiber–Reinforced Bridge and Building Structures // Journal of Composites for Construction. 2016. – Vol. 20, No. 1. – P. 04015025. – DOI: 10.1061/(ASCE)CC.1943–5614.0000589.

42. Nishizaki I., Kishima T., Sasaki I. Deterioration of mechanical properties of pultruded FRP through exposure tests // Proceedings of the Third International Conference on Durability and Field Applications of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Composites for Construction (CDCC2007). 2007. – P. 159–166.

43. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру и характер разрушения в объеме эпоксидных органопластиков в условиях силового воздействия (изгиба и сжатия) / И. С. Деев, Е. В. Куршев, С. Л. Лонский, Г. Ф. Железина // Вопросы материаловедения. – 2016. – No. 4(88). – С. 72–82. – DOI 10.22349/1994–6716–2016–88–4–72–82. – EDN VVFXFN.

44. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натурных условиях тропического климата Северной Америки / Е. В. Николаев, М. Р. Павлов, Н. П. Андреева [и др.] // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2018. – No. 3–4(30). – С. 8. – EDN RVQVZJ.

45. Starkova O., Aniskevich K., Sevcenko J. Long–term moisture absorption and durability of FRP pultruded rebars // Materials Today: Proceedings. 2021. – Vol. 34. – P. 36–40. – DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.154.

46. Колобков, А. С. Стойкость арамидных органопластиков к воздействию условий природной среды / А. С. Колобков, Г. С. Кулагина, Г. Ф. Железина // Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли : Материалы Всероссийской научно–технической конференции, Москва, 06 декабря 2019 года. – Москва: Всероссийский научно–исследовательский институт авиационных материалов, 2019. – С. 168–182. – EDN ZFTKWW.

47. Железина, Г. Ф. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций / Г. Ф. Железина, И. Н. Гуляев, Н. А. Соловьева // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – No. S. – С. 368–378. – DOI 10.18577/2071–9140–2017–0–S–368–378. – EDN YRVMFP.

48. Органопластики нового поколения с повышенной устойчивостью к поглощению влаги для авиационных конструкций, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях / Г. С. Кулагина, Г. Ф. Железина, П. М. Шульдешова, Н. А. Соловьева // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России : Материалы III Международной научно–технической конференции, приуроченной к знаменательной дате – 90–летию со дня основания федерального государственного унитарного предприятия "Всероссийский научно–исследовательский институт авиационных материалов" Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", Москва, 27 июня 2022 года. – Москва: Всероссийский научно–исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 2022. – С. 532–540. – EDN VJSJRS.

49. Startsev O., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: Water effect // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 1997. – Vol. 37, No. 3–4. – P. 161–171. – DOI: 10.1080/00914039708031483.

50. Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Кан А.Ч., Старцев В.О. Стойкость арамидных органопластиков к воздействию факторов природной среды // Труды ВИАМ. 2024. No. 5 (135). С. 13–24. – DOI: 10.18577/2307–6046–2024–0–5–13–24.

51. Влияние факторов холодного климата на механические свойства композитных стержней из стекло– и базальтопластиков / Ю. Ю. Федоров, Ф. И. Бабенко, А. А. Герасимов, Г. П. Лапий // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – No. 2(55). – С. 56–61. – EDN PAANFV.

52. Research into impacts of extremely cold climates on properties of basalt plastic rods / A. K. Kychkin, N. I. Golikov, V. V. Popov, A. A. Kychkin // Procedia Structural Integrity, 14–17 октября 2019 года, 2019. – P. 198–205. – DOI 10.1016/j.prostr.2019.12.139. – EDN THIEXP.

53. Alaimo G., Valenza A., Enea D. et al. The durability of basalt fibres reinforced polymer (BFRP) panels for cladding // Materials and Structures. 2016. – Vol. 49. – P. 2053–2064. – DOI: 10.1617/s11527–015–0633–3.

54. Startsev, V. O. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature / V. O. Startsev, M. P. Lebedev, A. K. Kychkin // Heliyon. – 2018. – Vol. 4, No. 12. – P. 01060. – DOI 10.1016/j.heliyon.2018.e01060. – EDN YPZMEP.

55. Chikhradze N. M., Japaridze L. A., Abashidze G. S. Properties of basalt plastics and of composites reinforced by hybrid fibers in operating conditions // Composites and Their Applications. 2012. – P. 221–246. – DOI: 10.5772/48289.

56. Кычкин А.К., Стручков Н.Ф., Винокуров Г.Г. Формирование пористости базальтопластиковых композиционных материалов при климатических испытаниях в условиях Севера // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2021. – Т. 26, No. 1. – С. 145–154. – DOI: 10.31242/2618–9712–2021–26–1–14.

57. Проблемы комплексных климатических испытаний в условиях Севера / А. К. Кычкин, Л. А. Ерофеевская, А. А. Кычкин, А. А. Гаврильева // Климат–2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы : Материалы VII Всероссийской научно–технической конференции, посвященной 125–летию со дня рождения авиаконструктора, ученого–аэродинамика Роберта Людвиговича Бартини, Москва, 27 мая 2022 года. – Москва: Всероссийский научно–исследовательский институт

авиационных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 2022. – С. 95–108. – EDN SSNRWY.

58. Сравнение прочности и пористости биозараженных гибридных пластиков в климатических условиях Г. Якутска / М. М. Копырин, А. А. Кычкин, Н. Ф. Стручков [и др.] // EURASTRENCOLD–2023 : Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященного 85–летию со дня рождения академика В.П. Ларионова, Якутск, 11–15 сентября 2023 года. – Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2023. – С. 300–305. – EDN BOSDIR.

59. Прочностные свойства комбинированных полимерных композиционных пластиков из базальто– угле– тканей, полученных методом инфузии / А. А. Кычкин, А. К. Кычкин, А. Г. Туисов [и др.] // EURASTRENCOLD–2023 : Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященного 85–летию со дня рождения академика В.П. Ларионова, Якутск, 11–15 сентября 2023 года. – Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2023. – С. 324–329. – EDN BVCDPY.

60. Komorek A., Przybyłek P., Kucharczyk W. Effect of sea water and natural ageing on residual strength of epoxy laminates, reinforced with glass and carbon woven fabrics // Advances in Materials Science and Engineering. 2016. – Vol. 4. – P. 1–7. – DOI: 10.1155/2016/3754912.

61. Kablov E. N., Startsev V. O. Climatic Aging of Aviation Polymer Composite Materials: I. Influence of Significant Factors // Russian Metallurgy (Metally). 2020. – No. 4. – P. 364–372. – DOI: 10.1134/s0036029520040102.

62. The Formation of Microcracks during Climatic Aging of Polymer-Composite Materials / M. P. Lebedev, O. V. Startsev, M. G. Petrov, M. M. Kopyrin // Polymer Science, Series D. – 2023. – Vol. 16. – No. 1. – P. 116–123. – DOI: 10.1134/S199542122301015X.

63. Abrate S. Matrix cracking in laminated composites: a review // Composites Engineering. 1991. – Vol. 1. – P. 337–353. – DOI: 10.1016/0961–9526(91)90039–U.

64. Ogin S.L., Smith P.A., Beaumont P.W.R. Matrix cracking and stiffness reduction during the fatigue of a (0/90)s GFRP laminate // Composites Science and Technology. 1985. – Vol. 22. – P. 23–31. – DOI: 10.1016/0266–3538(85)90088–0.

65. Лебедев, М. П. Механизмы неравномерного климатического старения полимерных композиционных материалов / М. П. Лебедев, О. В. Старцев, М. М. Копырин // EURASTRENCOLD-2022 : сборник трудов X Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвящённого 100-летию образования ЯАССР и 300-летию Российской академии наук (Якутск, 12–16 сентября 2022 г.) / Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН. – Киров : Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2022. – С. 272–275. – DOI: 10.52376/978-5-907623-32-3.

66. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., et al. Climatic aging of composite aviation materials: I. Aging mechanisms // Russian Metallurgy (Metally). 2011. – P. 993–1000. – DOI: 10.1134/S0036029511100065.

67. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., et al. Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors // Russian Metallurgy (Metally). 2012. – P. 323–329. – DOI: 10.1134/S0036029512040040.

68. Lebedev M. P., Startsev O. V., Petrov M. G., Kopyrin M. M. The Formation of Microcracks during Climatic Aging of Polymer–Composite Materials // Polymer Science, Series D. – 2023. – Vol. 16, No.. 1. – P. 116–123. – DOI 10.1134/s199542122301015x.

69. Cinquin J., Medda B. Influence of laminate thickness on composite durability for long term utilisation at intermediate temperature (100–150°C) // Composites Science and Technology. 2009. – Vol. 69, No. 9. – P. 1432–1436. – DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.09.005.

70. Mahdavi S. Thermal cycling of composite laminates made of out–of–autoclave materials: дис. ... магистра прикладных наук: 22.04.02 – Montreal, Concordia University, 2017. – 85 с.

71. Jafari A., Ashrafi H., Bazli M., Ozbakkaloglu T. Effect of thermal cycles on mechanical response of pultruded glass fiber reinforced polymer profiles of different geometries // Composite Structures. 2019. – Vol. 223. – P. 110959. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.110959.

72. Mohammed M., Chai Y., Doh S. I., Lim K. S. Degradation of Glass Fiber Reinforced Polymer (GFRP) Material Exposed to Tropical Atmospheric Condition // Key Engineering Materials. 2021. – Vol. 879. – P. 265–274. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.879.265.

73. Васильева Е.Д., Васильева А.А., Кычкин А.К. К вопросу о методах исследования воздействия влаги на полимерные композиционные материалы // Материаловедение. Энергетика. 2022. – Т. 28, No. 1. – С. 21–31. – DOI: 10.18721/JEST.28102.

74. Zhao X., Chen X., Yuk H., Lin S., Liu X., Parada G. Soft Materials by Design: Unconventional Polymer Networks Give Extreme Properties // Chem. Rev. 2021. – Vol. 121, No. 8. – P. 4309–4372. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01088.

75. Liu T., Liu X., Feng P. A comprehensive review on mechanical properties of pultruded FRP composites subjected to long–term environmental effects // Composites Part B: Engineering. 2020. – Vol. 191. – P. 107958. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107958.

76. Startsev V., Molokov M., Grebeneva T., Tkachuk A. Dynamic mechanical and thermomechanical analysis of reversible plasticization of epoxy–diane resin–diaminodiphenylsulfon system by moisture // Polymer Science, Series A. 2017. – Vol. 59. – P. 640–648. – DOI: 10.1134/S0965545X17050157.

77. Krolitzki B., Clausen T., Andresen E., et al. Empirical model for the effect of air humidity during manufacturing on the glass transition temperature of carbon fiber reinforced hot curing epoxy – a case study // Discover Materials. 2024. – Vol. 4. – P. 38. – DOI: 10.1007/s43939–024–00110–9.

78. Silva G. de A. S., Almeida J. R. M. d', Cardoso D. C. T. Investigation on moisture absorption behavior on GFRP and neat epoxy systems in hygrothermal salt fog aging // Composites Part B: Engineering. 2024. – Vol. 272. – P. 111214. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2024.111214.

79. Toumpanaki E., Lees J. M., Barbezat M., Terrasi G. P. Effect of internal moisture content and dynamic mechanical analysis testing conditions on the Tg values of CFRP tendons // Construction and Building Materials. 2019. – Vol. 227. – P. 116771. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116771.

80. Komorowski J. Hygrothermal Effects in Continuous Fibre Reinforced Composites. Part 2. Physical Properties. Ottawa: NRCC, 1983. – 63 c.

81. Сокова С.Д. Выбор электроизоляционных материалов для ремонта с учетом их совместимости и особенностей эксплуатации // Вестник МГСУ. 2010. – No. 4. – С. 151–156.

82. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic Aging of Aviation Polymer Composite Materials: II. Development of Methods for Studying the Early Stages of Aging // Russian Metallurgy (Metally). 2020. – P. 1088–1094. – DOI: 10.1134/S0036029520100110.

83. Iordanskiĭ A.L., Startsev O.V., Zaikov G.E. Water transport in synthetic polymers. New York: Nova Science Publishers, 2003. – 287 p.

84. Liu L., Zhao Z., Chen W., Xue M., Chao S. Interlaminar shear property and high–velocity impact resistance of CFRP laminates after cyclic hygrothermal aging // International Journal of Crashworthiness. 2019. – Vol. 25, No. 3. – P. 307–320. – DOI: 10.1080/13588265.2019.159090.

85. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде / О. В. Старцев, Д. В. Филистович, А. А. Кузнецов [и др.] // Перспективные материалы. – 2004. – No. 1. – С. 20–26.

86. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // Все материалы. Энциклопедический справочник.

Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Наука и технологии", No. 11, 2023. – С. 2–16.

87. Славин А. В., Старцев О. В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ. – 2018. – No. 9(69). – С. 71–82. – DOI 10.18577/2307–6046–2018–0–9–71–82.

88. Brebu M. Environmental Degradation of Plastic Composites with Natural Fillers–A Review // Polymers. 2020. – Vol. 12. – P. 166. – DOI: 10.3390/polym12010166.

89. Jeevi G., Karthikeyan R., Ranganathan N., Kader M.A., Nayak S.K. Fatigue Life Prediction of Bio–composites Subjected to Environmental Aging // In: Muthukumar C., Krishnasamy S., Thiagamani S.M.K., Siengchin S. (eds.) Aging Effects on Natural Fiber–Reinforced Polymer Composites. Composites Science and Technology. Singapore: Springer, 2022 – DOI: 10.1007/978–981–16–8360–2_12.

90. Naebe M., Abolhasani M.M., Khayyam H., Amini A., Fox B. Crack Damage in Polymers and Composites: A Review // Polymer Reviews. 2016. – Vol. 56, No. 1. – P. 31–69. – DOI: 10.1080/15583724.2015.1078352.

91. Tan Q., Li F., Liu L., Liu Y., Leng J. Effects of vacuum thermal cycling, ultraviolet radiation and atomic oxygen on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy shape memory polymer composite // Polymer Testing. 2023. – Vol. 118. – P. 107915. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107915.

92. Abdulla F., Moustafa N.M., Al–Maliki A. Effect of UV–Radiation On Fatigue Behaviour of Natural Composite Materials // International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development. 2018. – Vol. 8. – P. 727–740. – DOI: 10.24247/IJMPERDAUG201876.

93. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно–теплом климате: дис. ... д–ра техн. наук: 05.16.09 / Старцев Валерий Олегович; ФГУП «Всероссийский научно–исследовательский институт авиационных материалов». Москва, 2018. – 308 с.

94. Любов М.С. Физическая география / Арзамасский филиал ННГУ. Арзамас: Арзамасский филиал федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", 2022. – 101 с. ISBN 978–5–6046141–6–7.

95. Yu H., Xing P. Moisture absorption characterization of carbon fiber–reinforced polymer using Fickian and non–Fickian models // Polymer Composites. 2022. V. 43, No. 12. P. 8935–8946. – DOI: 10.1002/pc.27074.

96. Mauro, J.C. Fick's laws of diffusion // Materials Kinetics / Ed. J.C. Mauro. – Amsterdam: Elsevier, 2021. – P. 39–58. – DOI: 10.1016/B978–0–12–823907–0.00026–1.

97. Yu H., Zhu C., Yao L., Ma Y., Ni Y., Li S., Li H., Liu Y., Wang Y. The Two Stage Moisture Diffusion Model for Non–Fickian Behaviors of 3D Woven Composite Exposed Based on Time Fractional Diffusion Equation // Mathematics. – 2023. – V. 11. – P. 1160. – DOI: 10.3390/math11051160.

98. Korkees F. Moisture absorption behavior and diffusion characteristics of continuous carbon fiber reinforced epoxy composites: a review // Polymer–Plastics Technology and Materials. – 2023. – V. 62, No. 14. – C. 1789–1822. – DOI 10.1080/25740881.2023.2234461.

99. Liu L., Du M., Liu F. Recent advances in interface microscopic characterization of carbon fiber–reinforced polymer composites // Frontiers in Materials. – 2023. – V. 10. – P. 1–18. – DOI 10.3389/fmats.2023.1124338.

100. Guigon M., Klinklin E. The interface and interphase in carbon fibre–reinforced composites // Composites. 1994. – Vol. 25, No. 7. – P. 534–539. – DOI: 10.1016/0010–4361(94)90181–3.

101. Seo J., Kim D.C., Park H., et al. Advancements and Challenges in the Carbon Fiber–Reinforced Polymer (CFRP) Trimming Process // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing–Green Technology. 2024. – Vol. 11. – P. 1341–1360. – DOI: 10.1007/s40684–023–00552–1.

102. Karataş M. A., Gökkaya H. A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite

materials // Defence Technology. 2018. – Vol. 14, No. 4. – P. 318–326. – DOI: 10.1016/j.dt.2018.02.001.

103. Старцев В. О., Лебедев М. П., Фролов А. С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 2. Полимеры, полимерные композиционные материалы и алюминиевые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. – No. 7. – С. 24–29.

104. Анисович А. Г., Буйницкая А. С. Стандартные методы определения пористости материалов (обзор) // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико–технических наук. 2015. – No. 2. – С. 30–36. EDN UAPVSF.

105. Kastner J., Plank B., Salaberger D., Sekelja J. Defect and porosity determination of fibre reinforced polymers by X–ray computed tomography // 2nd International Symposium on NDT in Aerospace, Hamburg, Germany, November 2010. – P. 1–12.

106. Monticeli F. M., Montoro S. R., Voorwald H. J. C., Cioffi M. O. H. Porosity Characterization of Carbon Fiber/Epoxy Composite Using Hg Porosimetry and Other Techniques // Polymer Engineering and Science. 2020. – Vol. 60. – P. 841–849. – DOI: 10.1002/pen.25343.

107. Karabutov A. A., Podymova N. B., Belyaev I. O. The influence of porosity on ultrasound attenuation in carbon fiber reinforced plastic composites using the laser–ultrasound spectroscopy // Acoustical Physics. 2013. – Vol. 59. – P. 667–673. – DOI: 10.1134/S1063771013060080.

108. Ahmed O., Wang X., Tran M.–V., Ismadi M.–Z. Advancements in fiber–reinforced polymer composite materials damage detection methods: Towards achieving energy–efficient SHM systems // Composites Part B. 2021. – Vol. 223. – P. 109136. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109136.

109. Robertson A. R. Colorimetry // Reports on Progress in Physics. 1978. – Vol. 41, No. 4. – P. 469. – DOI: 10.1088/0034–4885/41/4/001.

110. Ohta N., Robertson A. R. Colorimetry: Fundamentals and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. – ISBN 978–0470094723 – DOI: 10.1002/0470094745.

111. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., et al. Comparison of Glass–Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // Mechanics of Composite Materials. 2020. – Vol. 56. – P. 227–240. – DOI: 10.1007/s11029–020–09875–5.

112. Старцев О. В., Каблов Е. Н., Махоньков А. Ю. Закономерности перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Машиностроение. 2011. – No. S2. – С. 104–113.

113. Rajawasam C. W. H., Dodo O. J., Weerasinghe M. A. S. N., Raji I. O., Wanasinghe S. V., Konkolewicz D., Watuthanthrige N. D. A. Educational series: characterizing crosslinked polymer networks // Polymer Chemistry. 2024. – Vol. 15. – P. 219–247. – DOI: 10.1039/D3PY00914A.

114. Watuthanthrige N. D. A., Chakma P., Konkolewicz D. Designing Dynamic Materials from Dynamic Bonds to Macromolecular Architecture // Trends in Chemistry. 2021. – Vol. 3, No. 3. – P. 231–247. – DOI: 10.1016/j.trechm.2020.12.005.

115. Bair H.E., Akinay A.E., Menczel J.D., Prime R.B., Jaffe M. Thermomechanical Analysis (TMA) and Thermodilatometry (TD) // Thermal Analysis of Polymers / Ed. by J.D. Menczel, R.B. Prime. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. – Ch. 4. – DOI: 10.1002/9780470423837.ch4.

116. Huseynov O., Patterson A.E., Ali M.A., et al. Critical review on short fiber–reinforced composite materials manufactured by material extrusion: from thermal perspective // Progress in Additive Manufacturing. 2024 – DOI: 10.1007/s40964–024–00673–2.

117. Barra G., Guadagno L., Raimondo M., Santonicola M.G., Toto E., Vecchio Ciprioti S. A Comprehensive Review on the Thermal Stability Assessment of Polymers and Composites for Aeronautics and Space Applications // Polymers. 2023. – Vol. 15, No. 18. – P. 3786. – DOI: 10.3390/polym15183786.

118. Guo R., Li C., Niu Y., Xian G. The fatigue performances of carbon fiber reinforced polymer composites – A review // Journal of Materials Research and Technology. 2022. – Vol. 21. – P. 4773–4789 – DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.11.053.

119. Miyano Y., Nakada M. Accelerated testing methodology for durability of CFRP // Composites Part B: Engineering. 2020. – Vol. 191. – P. 107977. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107977.

120. Ahmed A., Rahman M. Z., Ou Y., Liu S., Mobasher B., Guo S., Zhu D. A review on the tensile behavior of fiber–reinforced polymer composites under varying strain rates and temperatures // Construction and Building Materials. 2021. – Vol. 294. – P. 123565. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123565.

121. Ding J., Cheng L., Chen X., Chen C., Liu K. A review on ultra–high cycle fatigue of CFRP // Composite Structures. 2021. – Vol. 256. – P. 113058. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.113058.

122. Schütz D., Gerharz J.J. Fatigue strength of a fibre–reinforced material // Composites. 1977. – Vol. 8, No. 4. – P. 245–250. – DOI: 10.1016/0010–4361(77)90110–0.

123. Couillard R.A.A., Schwartz P. Bending fatigue of carbon–fiber–reinforced epoxy composite strands // Composites Science and Technology. 1997. – Vol. 57, No. 2. – P. 229–235. – DOI: 10.1016/S0266–3538(96)00134–0.

124. Llobet J., Maimí P., Mayugo J.A., Essa Y., Martin de la Escalera F. A fatigue damage and residual strength model for unidirectional carbon/epoxy composites under on–axis tension–tension loadings // International Journal of Fatigue. 2017. – Vol. 103. – P. 508–515. – DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2017.06.026.

125. Petrov M.G. Mathematical modeling of failure and deformation processes in metal alloys and composites // American Journal of Physics and Applications. 2020. – Vol. 8. – P. 46–55. – DOI: 10.11648/J.AJPA.20200804.11.

126. Петров М.Г. Исследование долговечности материалов с использованием кинетической концепции разрушения // ПМТФ. 2021. – Т. 62, No. 1. – С. 165–178. – DOI: 10.15372/PMTF20210118.

127. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребнева Т.А., Голиков Е.И., Шарова И.А., Баторова Ю.А. Перспективные полимерные материалы для конструкционных композиционных изделий с энергоэффективным режимом формования // Пластические массы. 2020. – No. 3–4. – С.52–54. – DOI: 10.35164/0554–2901–2020–3–4–52–54.

128. Zacharenkova A. Yu., Konovalov V. V., Kulikov S. V., Strizhius V. E., Fedotov M. A., Shcherban K. S., Yashutin A. G. Fatigue and residual strength tests of the full–scale composite wing box of a passenger aircraft // TsAGI Science Journal. 2020. – P. 771–787. – DOI: 10.1615/TSAGISCIJ.2019031378.

129. Kauzmann W. Flow of Solid Metals from the Standpoint of the Chemical–rate Theory // Transactions of the AIME. 1941. – Vol. 143. – P. 57–83.

130. Петров, М. Г. Влияние низких температур и влаги на усталостные характеристики углепластика / М. Г. Петров, О. В. Старцев, М. М. Копырин // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы XV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (Бийск, 18–20 мая 2022 г.). – Бийск : Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 2022. – С. 181–185. – DOI: 10.25699/tohbipp.2022.19.19.027.

131. Петров М.Г. Прочность и долговечность элементов конструкций. Подход на основе моделей материала как физической среды. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 463 с. ISBN 978–3–659–67911–7.

132. Petrov M.G. Fundamental Studies of Strength Physics – Methodology of Longevity Prediction of Materials under Arbitrary Thermally and Forced Effects // International Journal of Environmental and Science Education. 2016. – Vol. 11, No. 17. – P. 10211–10227.

133. Петров М. Г. Роль процесса ползучести связующего в кинетике разрушения стеклопластика // Фундаментальное и прикладное материаловедение: труды XII Международной научной школы–конференции, Барнаул, 10–11 сентября

2015 года / Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. Барнаул: АлтГТУ, 2015. – С. 50–66.

134. Савин В. Ф., Блазнов А. Н., Петров М. Г., Русских Г. И. Прогнозирование прочности конструкций из однонаправленно армированных стеклопластиковых стержней // Механика композиционных материалов и конструкций. 2007. – Т. 13, No. 1. – С. 97–112.

135. Петров, М. Г. Анализ разрушения и прогнозирование долговечности углепластика в различных температурно-силовых условиях и воздействиях внешней среды / М. Г. Петров, О. В. Старцев, М. П. Лебедев, М. М. Копырин // Целостность и ресурс в экстремальных условиях: сборник материалов и докладов Всероссийской конференции, приуроченной к 75-летию ЯНЦ СО РАН (Якутск, 19–23 сентября 2024 года). – Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2024. – С. 36–39. – DOI: 10.24412/cl-37269-2024-1-36-39.

136. Kuznetsov V.V., Levyakov S. Complete solution of the stability problem for elastica of Euler's column // International Journal of Non–Linear Mechanics. 2002. – Vol. 37. – P. 1003–1009. – DOI: 10.1016/S0020–7462(00)00114–1.

137. Петров М. Г. Особенности и закономерности разрушения однонаправленного стеклопластика при продольном изгибе // Численные методы решения задач теории упругости и пластичности: материалы XXIV Всероссийской конференции, Омск, 02–04 июня 2015 года / науч. ред. В. М. Фомин. Омск: Омский государственный технический университет, 2015. – С. 167–170.

138. Dexter H.B. Long–term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. NASA Report. 1987. – No. NASA TM–89067. – 188 p.

139. Kudo A., Ben G. Estimation of weatherability flexural properties for CFRP subjected to long–term outdoor exposure // Proceedings of the 18th International Conference on Composite Materials. 2011. – W27–3. – 6 p.

140. Ефимов В. А., Шведкова А. К., Коренькова Т. Г., Кириллов В. Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // Труды ВИАМ. 2013. – No. 1. – С. 5.

141. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Deev I.S., et al. Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic // Mechanics of Composite Materials. 1987. – Vol. 22. – P. 444–449. – DOI: 10.1007/BF00692255.

142. Nishizaki I., Sakuraba H., Tomiyama T. Durability of Pultruded GFRP through Ten–Year Outdoor Exposure Test // Polymers. 2015. – Vol. 7. – P. 2494–2503. – DOI: 10.3390/polym7121525.

143. Vodicka R., Nelson B., van den Berg J., Chester R. Long–term environmental durability of F/A–18 composite material. Melbourne, Australia: DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., 1999. – 18 p.

144. Zhigun I.G., Polyakov V.A., Mikhailov V.V. Compression testing of composites // Mechanics of Composite Materials. 1980. – Vol. 15. – P. 775–781. – DOI: 10.1007/BF00605429.

145. Mlyniec A., Korta J., Kudelski R., Uhl T. The influence of the laminate thickness, stacking sequence and thermal aging on the static and dynamic behavior of carbon/epoxy composites // Composite Structures. 2014. – Vol. 118. – P. 208–216. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2014.07.047.

146. Benmokrane B., Manalo A., Bouhet J.–C., Mohamed K., Robert M. Effects of Diameter on the Durability of Glass Fiber–Reinforced Polymer Bars Conditioned in Alkaline Solution // Journal of Composites for Construction. 2017. – Vol. 21. – P. 1–12. – DOI: 10.1061/(ASCE)CC.1943–5614.0000814.

147. Hoffman D.J., Bielawski W.J. Environmental exposure effects on composite materials for commercial aircraft. NASA Contractor Report 187478. 1991. – 145 p.

148. Bazli M., Ashrafi H., Jafari A., Zhao X.–L., Raman R.K.S., Bai Y. Effect of Fibers Configuration and Thickness on Tensile Behavior of GFRP Laminates Exposed to Harsh Environment // Polymers. 2019. – Vol. 11, No. 9. – P. 1401. – DOI: 10.3390/polym11091401.

149. Ronagh H., Saeed N. Changes in mechanical properties of GFRP composite after exposure to warm seawater // Journal of Composite Materials. 2017. – Vol. 51, No. 19. – P. 2733–2742. – DOI: 10.1177/0021998316676326.

150. Ashrafi H., Bazli M., Jafari A., Ozbakkaloglu T. Tensile properties of GFRP laminates after exposure to elevated temperatures: Effect of fiber configuration, sample thickness, and time of exposure // Composite Structures. 2020. – Vol. 238. – P. 111971. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.111971.

151. Kawai M., Watanabe K., Hoshi H., Hara E., Iwahori Y. Effect of specimen size on longitudinal strength of unidirectional carbon/epoxy composite laminates (part 1, unnotched strength) // Advanced Composite Materials. 2018. – Vol. 28. – P. 53–71. – DOI: 10.1080/09243046.2018.1458269.

152. Koushyar H., Alavi–Soltani S., Minaie B., Violette M. Effects of variation in autoclave pressure, temperature, and vacuum–application time on porosity and mechanical properties of a carbon fiber/epoxy composite // Journal of Composite Materials. 2012. – Vol. 46, No. 16. – P. 1985–2004. – DOI: 10.1177/0021998311429618.

153. Startsev O., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long–term climatic ageing // Polymer Degradation and Stability. 1998. – Vol. 63. – P. 183–186. – DOI: 10.1016/S0141–3910(98)00086–X.

154. Авиационные материалы: справочник в 13 т. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под общ. ред. Е. Н. Каблова. М.: Изд–во ВИАМ, 2015. – 270 с.

155. Startseva L.T. Climatic aging of organic–fiber–reinforced plastics // Mechanics of Composite Materials. 1994. – Vol. 29. – P. 620–626. – DOI: 10.1007/BF00616330.

156. Старцев В. О., Плотников В. И., Антипов Ю. В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. – No. 5(65). – С. 110–118. – DOI: 10.18577/2307–6046–2018–0–5–110–118.

157. Кириллов В. Н., Ефимов В. А., Барботько С. Л., Николаев Е. В. Методические особенности проведения и обработки результатов климатических испытаний полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2013. – No. 1. – С. 37–41.

158. Collings T.A. The effect of observed climatic conditions on the moisture equilibrium level of fibre–reinforced plastics // Composites. 1986. – Vol. 17, No. 1. – P. 33–41. – DOI: 10.1016/0010–4361(86)90731–7.

159. Morales C. N., Claure G., Ruiz Emparanza A., Nanni A. Durability of GFRP reinforcing bars in seawater concrete // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 270. – P. 121492. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121492

160. Senselova Z., Manalo A., Iftikhar A., Alajarmeh O., Ramakrishnan S., Sakuraba H., Nguyen K., Benmokrane B. Hygrothermal Ageing of Glass and Carbon Fibre Composites Manufactured Using Different Resin Systems // Polymers. – 2026. – Vol. 18, No. 6. – P. 696. – DOI: 10.3390/polym18060696.

161. Eskin É., Kolesnik K., Petrov A., Startsev O., Meletov V. Certain features of the change in physicomechanical properties of type SSTF material in aging under humid subtropical conditions // Strength of Materials. 1982. – Vol. 14. – P. 1392–1397. – DOI: 10.1007/BF00770142.

162. Vodicka R. Environmental exposure of boron–epoxy composite material. Melbourne, Australia: DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., 2000. – 23 p.

163. Kumar B., Singh R., Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber–Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation // Journal of Composite Materials. 2002. – Vol. 36, No. 24. – P. 2713–2733. – DOI: 10.1177/002199802761675511.

164. Li H., Xian G., Lin Q., Zhang H.Q. Freeze–thaw resistance of unidirectional–fiber–reinforced epoxy composites // Journal of Applied Polymer Science. 2012. – Vol. 123. – P. 3781–3788. – DOI: 10.1002/APP.34870.

165. Aniskevich K., Korkhov V., Faitelsone J., Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber reinforced plastic after freeze–thaw cycling // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2012. – Vol. 31, No. 22. – P. 1554–1563. – DOI: 10.1177/0731684412456880.

166. Grammatikos S., Jones R., Evernden M., Correia J. Thermal cycling effects on the durability of a pultruded GFRP material for off–shore civil engineering structures

// Composite Structures. 2016. – Vol. 153. – P. 297–310. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.05.085.

167. Park S.Y., Choi H.S., Choi W., Kwon H. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications // Composites Part B: Engineering. 2012. – Vol. 43. – P. 726–738. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.03.007.

168. Garcia R., Castellanos A., Prabhakar P. Influence of Arctic seawater exposure on the flexural behavior of woven carbon/vinyl ester composites // Journal of Sandwich Structures & Materials. 2019. – Vol. 21, No. 3. – P. 1190–1208. – DOI: 10.1177/1099636217710821.

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

170. Барботько С. Л., Николаев Е. В., Абрамов Д. В., Вольный О. С. Влияние старения полимерных композиционных материалов на величины регистрируемых характеристик пожарной опасности // Пластические массы. 2017. – No. 1–2. – С. 51–57.

171. Кириллов В. Н., Кавун Н. С., Ракитина В. П., Деев И. С., Топунова Т. Э., Ефимов В. А., Машек П. Ю. Исследование влияния тепло–влажностного воздействия на свойства эпоксидных стеклотекстолитов // Пластические массы. 2008. – No. 9. – С. 14–17.

172. Лебедев, М. П. О достоверности результатов длительных климатических испытаний полимерных композиционных материалов / М. П. Лебедев, О. В. Старцев, М. М. Копырин // Надежность материалов, техники и конструкций в условиях экстремально холодного климата : Монография. – Новосибирск : Сибирское отделение РАН, ФИЦ "Якутский научный центр СО РАН", 2025. – С. 128–147. – EDN KBAKME.

173. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет). Информационно–аналитическая система

обеспечения регулирования и охраны окружающей среды (АИС ОРИ) [Электронный ресурс]. – URL: http://aisori–m.meteo.ru/waisori/index0.xhtml (дата обращения: 17.02.2025).

174. Всероссийский научно–исследовательский институт гидрометеорологической информации – Всемирный центр данных. Официальный сайт [Электронный ресурс]. – URL: http://wrdc.mgo.rssi.ru/ (дата обращения: 25.03.2025).

175. Shen C.H., Springer G.S. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials // Journal of Composite Materials. – 1976. – Vol. 10, No. 1. – P. 2–20. – DOI: 10.1177/002199837601000101.

176. Старцев О. В., Медведев И. М., Кротов А. С., Панин С. В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натурных условиях // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – No. 7. – С. 43–47.

177. Старцев В.О., Куцевич К.Е., Хрулёв К.А., Молоков М.В. Прогнозирование температуры поверхности образцов композиционных материалов на основе клеевых препрегов при экспонировании в климатических условиях // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – No. 9. – С. 24–31.

178. Каблов Е. Н., Старцев В. О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // Авиационные материалы и технологии. – 2020. – No. 4. – С. 47–58. – DOI: 10.18577/2071–9140–2020–0–4–47–58.

179. Сальников В. Г. Исследование влагопоглощения авиационных углепластиков в условиях тёплого влажного климата // Системы контроля окружающей среды. – 2021. – No. 2(44). – С. 46–53. – DOI: 10.33075/2220–5861–2021–2–46–53.

180. Старцев О. В., Кузнецов А. А., Кротов А. С., Аниховская Л. И., Сенаторова О. Г. Моделирование влагопереноса в слоистых пластиках и металлопластиках // Физическая мезомеханика. – 2002. – No. 2. – С. 109–114.

181. Salnikov V. G., Startsev O. V., Lebedev M. P., Kopyrin M. M., Vapirov Yu. M. The influence of diurnal and seasonal variations of relative humidity and temperature

on coal–plastic moisture saturation in open climatic conditions // Polymer Science. Series D. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – P. 131–136. – DOI: 10.1134/s1995421223010264.

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

183. Kychkin A. K., Gavrilieva A. A., Kychkin A. A., Lukachevskaya I. G., Lebedev M. P. The initial stage of climatic aging of basalt–reinforced and glass–reinforced plastics in extremely cold climates: Regularities // Polymers. – 2024. – Vol. 16, No. 7. – P. 866. – DOI: 10.3390/polym16070866.

184. Tomblin J., Salah L., Hoffman D., Miller M. Teardown evaluation of a decommissioned Boeing 737–200 carbon fiber–reinforced plastic composite right–hand horizontal stabilizer // Final Report DOT/FAA/AR–12/1. – 2013. – 100 p.

185. Meyer F., Oldörp K., de Jong F. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) on polymer nanocomposites // Thermo Fisher Scientific. – 2021. – Vol. 241. – Article 0621.

186. Korkees F., Swart R., Barsoum I. Diffusion mechanism and properties of chemical liquids and their mixtures in 977-2 epoxy resin // Polymer Engineering and Science. – 2022. – Vol. 62. – P. 1582–1592. – DOI: 10.1002/pen.25946.

187. Jumahat A., Soutis C., Jones F. R., Hodzic A. Fracture mechanisms and failure analysis of carbon fibre/toughened epoxy composites subjected to compressive loading // Composite Structures. – 2010. – Vol. 92, Issue 2. – P. 295–305. – DOI: 10.1016/j.compstruct.2009.08.010.

188. Meng M. Effects of marine environment exposure on the static and fatigue mechanical properties of carbon fibre–epoxy composite: dis. ... PhD / University of Plymouth. – 2016. – 269 p. – (University of Plymouth Research Theses).

189. Sauder C., Lamon J., Pailler R. Thermomechanical properties of carbon fibers at higher temperatures (up to 2000 °C) // Composites Science and Technology. – 2002. – Vol. 62. – P. 499–504. – DOI: 10.1016/S0266–3538(01)00140–3.

190. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. – М. : Химия, 1978. – 311 с.

191. Мельников Д. А., Громова А. А., Городилова Н. А., Загора А. Г. Определение теплостойкости эпоксидных матриц методом ДМА // Труды ВИАМ. – 2023. – No. 7 (125). – С. 114–124. – DOI: 10.18577/2307–6046–2023–0–7–114–124.

192. Влияние субтропического климата на межслойную прочность углепластика / М. М. Копырин, М. Г. Петров, О. В. Старцев, М. П. Лебедев // XXXVII Международная инновационная конференция молодых ученых и студентов по современным проблемам машиноведения (посвящена 135-летию Е.А. Чудакова) : Сборник трудов конференции, Москва, 09–11 декабря 2025 года. – Москва: Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, 2025. – С. 347-350.

193. Suvorova Y. V., Sorina T. G., Gunyaev G. M. Rate dependences of the strength of carbon–fiber–reinforced plastics // Mechanics of Composite Materials. – 1991. – Vol. 26. – P. 480–484. – DOI: 10.1007/BF00612621.

194. Gillespie J. W., Carlsson L. A., Smiley A. J. Rate–dependent mode I interlaminar crack growth mechanisms in graphite/epoxy and graphite/PEEK // Composites Science and Technology. – 1987. – Vol. 28. – P. 1–15. – DOI: 10.1016/0266–3538(87)90058–3.

195. Применение кинетической концепции разрушения к задачам оценки прочности полимерных композиционных материалов при низких температурах и воздействиях окружающей среды / М. Г. Петров, М. П. Лебедев, О. В. Старцев, М. М. Копырин // Надежность материалов, техники и конструкций в условиях экстремально холодного климата : Монография. – Новосибирск : Сибирское отделение РАН, ФИЦ "Якутский научный центр СО РАН", 2025. – С. 163–200. – EDN UADZCD

196. Petrov M.G., Startsev O.V., Lebedev M.P., Kopyrin M.M., Salnikov V.G. Strength Characteristics of Carbon Fiber Reinforced Plastic in Shear and Cyclic Extension-Compression after 7 Years of Climate Exposure // Universal Journal of Carbon Research. – 2024. – 2 (1). – P. 1-13. DOI 10.37256/2120244131.

197. Kablov E. N., Startsev V. O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review // Mechanics of Composite Materials. – 2021. – Vol. 57. – P. 565–576. – DOI: 10.1007/s11029–021–09979–6.

198. Старцев В. О., Варданян А. М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 1. Анализ теоретических и экспериментальных результатов (обзор) // Труды ВИАМ. – 2023. – No. 2 (120). – С. 147–168. – DOI: 10.18577/2307–6046–2023–0–2–147–168.

199. Petrov M.G. Fracturing of solids as a thermodynamic process // Alloys. – 2023. – Vol. 2, No. 3. – P. 122–139. – DOI: 10.3390/alloys2030009.

200. Lebedev M.P., Startsev O.V., Kychkin A.K., Petrov M.G., Kopyrin M.M. Contributing Factors of Uneven Climatic Aging for Polymeric Composite Materials: Methods and Modelling // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – – P. 1458. – DOI: 10.3390/polym15061458.

201. Petrov M.G., Lebedev M.P., Startsev O.V., Kopyrin M.M. Effect of low temperatures and moisture on the strength performance of carbon fiber reinforced plastic // Doklady Physical Chemistry. – 2021. – Vol. 500, No. 1. – P. 85–91. – DOI: 10.1134/S0012501621090037.

202. Petrov M.G., Startsev O.V., Lebedev M.P., Kopyrin M.M. Strength characteristics of carbon fiber reinforced plastic in shear and cyclic extension–compression after 7 years of climate exposure // Universal Journal of Carbon Research. – 2024. – V. 2. – P. 1–13. – DOI: 10.37256/2120244131.

203. Измерение и анализ количества циклов «замораживание–оттаивание» эпоксидных стекло– и углепластиков в условиях экстремально холодного климата / А. К. Кычкин, О. В. Старцев, М. П. Лебедев [и др.] // Южно–Сибирский научный вестник. – 2025. – No. 3(61). – С. 129–141. – DOI 10.25699/SSSB.2025.61.3.017. – EDN EDEGYJ.

204. Петров, М. Г. Прочностные и усталостные критерии климатического старения углепластика / М. Г. Петров, О. В. Старцев, М. П. Лебедев, М. М. Копырин // EURASTRENCOLD-2023: Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур,

посвящённого 85-летию со дня рождения академика В. П. Ларионова (Якутск, 11–15 сентября 2023 года). – Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2023. – С. 469–473.

205. Копырин, М. М. Прочность углепластика после воздействия зимней температуры в Якутске / М. М. Копырин, О. В. Старцев, М. П. Лебедев // Целостность и ресурс в экстремальных условиях : сборник материалов и докладов Всероссийской конференции, приуроченной к 75-летию ЯНЦ СО РАН (Якутск, 19–23 сентября 2024 г.). – Киров : Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2024. – С. 311–314. – DOI: 10.24412/cl-37269-2024-1-311-314.

206. Журков С. Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел // ФТТ. – 1983. – Т. 25, вып. 11. – С. 3319–3323.

207. Экспериментальная оценка прочности углепластика после воздействия отрицательных температур / М.М. Копырин, М.Г. Петров, О.В. Старцев, М.П. Лебедев // Ползуновский вестник. – 2026. – № 1. – С. 224-231. – DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2026.01.035.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Показатели сохранения свойств ПКМ после выставления в различных климатических условиях

Класс	Материал	Климат	Срок экспозиции	Тип испытаний	Показатель сохранения механических свойств k*
УП	УП [20]	Субтропический	3,5 года 17 лет	Растяжение*	0,90 0,80
	ВКУ-27л [21]	Субтропический	3 месяца 6 месяца	Изгиб*	1,15 (1,18) 1,05 (1,08)
	УП на основе ЭДТ-69Н [22]	Умеренно-континентальный	12 месяца	Циклические испытания на изгиб	Исходный: 1090 МПа, N=10^4 циклов После: 1150 МПа, N=10^4 циклов
	УП на основе эпокси-фенольной смолы [23]	Резко-континентальный	3 года	Растяжение Изгиб Сжатие	до 0,75 до 0,87 до 0,87
	УП L10 [24]	Субтропический	2 года	Растяжение	1,08 (1,04)
	УП L50 [24]	Субтропический	2 года	Растяжение	1,04 (0,91)
	ВКУ-27л [25]	Умеренно-континентальный Субтропический	3 года	Изгиб Сжатие Изгиб Сжатие	1,04 1,03 1,03 1,07
	ВКУ-39 [25]	Умеренно-континентальный Субтропический	3 года	Изгиб Сжатие Изгиб Сжатие	0,99 0,84 0,98 0,83
	ВКУ-46 [25]	Умеренно-континентальный Субтропический	3 года	Изгиб Сжатие Изгиб Сжатие	0,92 0,83 0,96 0,77
	ВКУ-39 [26]	Тропический	3 года	Изгиб Сжатие Сдвиг	0,86 0,97 0,98

	КМКУ-1.80E0.1 [27]	Резко-континентальный	5 лет	Изгиб Сжатие	0,85 1,13
	КМКУ-2м.120.E0.1 [27]	Резко-континентальный	5 лет	Изгиб Сжатие	0,91 1,01
	КМКУ-2м.120.R4510 [27]	Резко-континентальный	3 года	Изгиб Сжатие	0,54 0,71
	ВКУ-17КЕ0.1 [27]	Резко-континентальный	3 год	Изгиб Сжатие	0,93 0,86
	Т-300/Е-788 [28]	Тропический и субтропический Арктический	1 год	Сжатие Сдвиг Сжатие Сдвиг	1,01 1,02 0,96 0,93
	ВКУ-25 [29]	Тропический и субтропический Арктический	5 лет	Растяжение Сжатие Сдвиг Растяжение Сжатие Сдвиг	0,92 0,81 1,10 0,78 0,71 0,94
	ВКУ-29 [29]	Тропический и субтропический Арктический	5 лет	Изгиб Сдвиг Изгиб Сдвиг	0,96 1,10 0,91 0,87
	УП УТ70-30 [30]	Субтропический	1 год	Растяжение	0,92
	УП CETEX CD0282/8463/T300 [31]	Субтропический	20 лет	Растяжение Сдвиг	0,87 0,60
	УП [59]	Резко-континентальный	1 год	Растяжение Изгиб	1,32 (1,02) 0,99 (1,08)
СП	СП [20]	Субтропический	3,5 года 17 лет	Растяжение	0,80 0,00
	СП на основе полиэфирной смолы [23]	Резко-континентальный	3 дня	Изгиб*	0,84
	СП на основе эпоксидной смолы [23]	Резко-континентальный	2 года	Межслоевой сдвиг	0,82
	ВПС-47/7781 [25]	Умеренно-континентальный Субтропический	3 года	Изгиб Сжатие Изгиб	0,67 0,63 0,69

				Сжатие	0,69
	ВПС-48/7781 [25]	Умеренно-континентальный	3 года	Изгиб Сжатие	0,75 0,63
		Субтропический		Изгиб Сжатие	0,69 0,65
	ВПС-48/7781 [26]	Тропический	3 года	Изгиб Сжатие Сдвиг	0,76 0,74 0,75
	ВПС-37К10 [27]	Резко-континентальный	3 года	Изгиб Сжатие	1,10 0,96
	ВПС-37К60 [27]	Резко-континентальный	3 года	Изгиб Сжатие	0,81 0,73
	КМКС-1.80.Т10 [27]	Резко-континентальный	5 лет	Изгиб Сжатие	0,78 0,93
	КМКС-2.120.Т10 [27]	Резко-континентальный	5 лет	Изгиб Сжатие	0,88 1,00
	КМКС-2.120.Т60 [27]	Резко-континентальный	5 лет	Изгиб Сжатие	0,79 0,69
	СП CETEX SS0303/8463 [31]	Субтропический	20 лет	Растяжение Сдвиг	0,50 0,34
	СП на основе винил-эфирного связующего [32]	Субтропический	17 лет	Сдвиг	0,82
	СП [33]	Тропический	5 недель	Сдвиг	0,44
	СП Ортекс 560 [34]	Резко-континентальный	2 года	Растяжение Изгиб	1,11 1,22
	СП ВСТ-1208 [35]	Тропический	3 года 3 года	Сдвиг Изгиб	0,65 0,53
		Субтропический	24 месяца 24 месяца	Сдвиг Изгиб	0,69 0,88
		Субэкваториальный	12 месяца 20 месяцев	Сдвиг Изгиб	0,68 0,74
		Умеренный	12 месяца 24 месяца	Сдвиг Изгиб	0,76 0,94
		Резко-континентальный	12 месяцев 24 месяцев	Сдвиг Изгиб	0,84 0,92
	СП [36]	Тропический	15 лет	Растяжение Изгиб	0,75 0,59-1,02
	СП LAPOX [37]	Тропический	2 месяца	Сдвиг	0,94
	СП [38]	Тропический	76 недель	Изгиб	0,92

	СП801-e glass [39]	Субэкваториальный	2 года	Изгиб Растяжение	0,72 0,90
	СП на основе винил-эфирного связующего [40]	Субтропический	5 лет	Растяжение	0,91
	СП [41]	Континентальный	17 лет	Растяжение	0,68 (0,98)
	T-R26 [42]	Континентальный	6 лет	Изгиб Растяжение Сдвиг	0,82 (0,70) 0,72 (0,95) 0,75 (1,17)
ОП	ОП [20]	Субтропический	3,5 года 17 лет	Растяжение	0,80 0,70
	ОП на основе эпоксидной смолы [23]	Резко-континентальный	2 года	Растяжение Сдвиг	0,54 0,86
	ОП на основе эпокси-фенольной смолы [23]	Резко-континентальный	2 года	Растяжение Изгиб Сжатие	0,73 0,74 0,81
	Kevlar-49/F-185 [28]	Тропический и субтропический Арктический	1 год	Сжатие Сдвиг Сжатие Сдвиг	0,97 1,02 0,90 0,92
	Kevlar-49/LFR-277 [28]	Тропический и субтропический Арктический	1 год	Сжатие Сдвиг Сжатие Сдвиг	0,89 0,97 0,84 0,88
	Kevlar-49/CE-306 [28]	Тропический и субтропический Арктический	1 год	Сжатие Сдвиг Сжатие Сдвиг	1,05 1,02 0,94 0,93
	Органит 12Т(М)-Рус [43]	Умеренный Субтропический	5 лет	Изгиб	0,91 0,89
	Органит 12Т [43]	Умеренный Субтропический	5 лет	Изгиб	0,57 0,61
	Органит 16Т-Рус [43]	Умеренный Субтропический	5 лет	Изгиб	1,13 1,10
	ВКО-19л [44]	Тропический	1 год	Растяжение	0,91
	ОП Arapree [45]	Умеренный	12-15 лет	Сдвиг	0,48
	Органит 10Т [46]	Субтропический	18 лет	Растяжение	0,71
	Органит 7Т [46]	Субтропический	5 лет	Растяжение	0,88

	Органит 18Т [46]	Умеренный	5 лет	Изгиб	0,68
	Органит 18Т-Рус [46]	Умеренный	5 лет	Изгиб	0,90
	Органит 11ТЛ [47]	Субтропический	1 год	Растяжение Изгиб	0,73 0,71
	ВКО-25 [48]	Умеренный Субтропический	1 год	Растяжение Изгиб Растяжение Изгиб	0,96 1,04 0,84 0,96
	Органит 5Т [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,91 0,82
	Органит 7Т1 [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,74 0,70
	Органит 7Т2 [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,94 1,07
	Органит 7ТК [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	1,07 0,76
	Органит 7ТЛ [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,91 0,93
	Органит 7ТЛР [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	1,01 0,99
	Органит 11Т [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,75 0,76
	Органит 16Т [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,92 0,88
	Органит 6ТКС [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,75 0,88
	Органит 7ТКС [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,68 0,80
	Органит 12ТКС-42-2 [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,91 0,79
	Органит 12ТКС-42-5 [49]	Субтропический	3 года	Растяжение Изгиб	0,93 0,83
	СВМ/эпоксидно-изоцианатное [50]	Субтропический	3 года	Изгиб Растяжение	0,82 0,91
	СВМ/эпоксидно-полисульфоновое [50]	Субтропический	4 года	Изгиб Растяжение	0,73 0,70
	СВМ/эпоксидно-фенолформальдегидно [50]е	Субтропический	5 лет	Изгиб Растяжение	0,61 0,79
	Kevlar-49/эпоксидное F-155 [50]	Умеренный	10 лет	Сжатие Изгиб	0,78 0,81

БП	БП БТ-11П-кв-12 и ТБК – 100П-кв-12 [34]	Резко-континентальный	2 года	Растяжение Изгиб	0,86 1,18
	БПА [51]	Резко-континентальный	3 года	Растяжение	0,98 (0,99)
	БПА 6 мм [52]	Резко-континентальный	28 месяцев 20 месяцев 51 месяцев 51 месяцев	Сжатие Растяжение Сжатие Растяжение	1,04 1,06 0,99 1,14
	БПА 8 мм [52]	Резко-континентальный	28 месяцев 20 месяцев 51 месяцев 51 месяцев	Сжатие Растяжение Сжатие Растяжение	1,08 1,07 1,04 1,08
	БП текстолит [53]	Субтропический	1 год	Растяжение	0,62 (0,48)
	БПА 6 мм [54]	Резко-континентальный Субтропический	28 месяцев 30 месяцев	Изгиб Сжатие Изгиб Сжатие	0,64 1,04 0,90 1,04
	БПА 8 мм [54]	Резко-континентальный Субтропический	28 месяцев 30 месяцев	Изгиб Сжатие Изгиб Сжатие	1,18 0,89 0,86 0,90
	БПА 10 мм [54]	Резко-континентальный Субтропический	28 месяцев 30 месяцев	Изгиб Сжатие Изгиб Сжатие	1,14 1,04 0,82 0,83
	БП-1 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,69
	БП-2 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,75
	БП-3 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,79
	БП-4 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,72
	БПА 6 мм [56]	Умеренно-субтропический	2 года	Открытая пористость	Рост пористости на 363%
	БПА 8 мм [56]	Умеренно-субтропический	2 года	Открытая пористость	Рост пористости на 219%

	БП текстолит [56]	Умеренно-субтропический	2 года	Открытая пористость	Рост пористости на 33%
	БПА 6 мм [57]	Арктический	42 месяца	Растяжение Изгиб	0,84 0,67
ГП	HFRC-1 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,82
	HFRC-2 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,79
	HFRC-3 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,85
	HFRC-4 [55]	Умеренно-субтропический	1 год	Растяжение	0,79
	СП2УП2 [58]	Резко-континентальный	1 год	Растяжение	0,94
	СП1УП3 [58]	Резко-континентальный	1 год	Растяжение	1,02
	БП1УП3 [59]	Резко-континентальный	1 год	Растяжение Изгиб	1,13 (1,01) 0,97 (1,04)
	БП2УП2 [59]	Резко-континентальный	1 год	Растяжение Изгиб	1,23 (1,10) 0,92 (1,01)
	БП3УП1 [59]	Резко-континентальный	1 год	Растяжение Изгиб	1,14 (0,97) 0,90 (0,99)
	СУП [60]	Умеренный-континентальный	99 дней (2376 ч)	Изгиб Ударная вязкость	0,91 0,97

*в ряде случаев $k=R_{исх}/R_{кон}$, при комнатной температуре, если не приведены другие значения

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Оценка различных методов анализа ПКМ

№	Метод	Сущность	Достоинства	Недостатки
1.	Влагоперенос	Определение количества сорбированной воды, определение коэффициента диффузии	Простота проведения: Метод легко реализуем в лабораторных условиях и требует минимального количества оборудования (камеры для создания контролируемой влажности и аналитические весы). Информативность: Метод позволяет количественно оценить влагопоглощение материала, что важно для понимания его климатической стойкости и долговечности. Низкая стоимость: Метод не требует сложного и дорогостоящего оборудования, что делает его доступным для широкого использования.	Ограниченность точностью: Метод может быть чувствителен к погрешностям при взвешивании, особенно при малых изменениях массы, что требует высокоточных весов. Длительность эксперимента: Для достижения равновесного состояния требуется значительное время, особенно для материалов с низкой скоростью сорбции. Поверхностный характер: Метод оценивает только общее количество сорбированной влаги и не предоставляет информации о распределении влаги внутри материала или о локальных зонах повышенного влагопоглощения.
2	Микроскопия	Изучение и оценка микроструктуры ПКМ за счет получаемых высокоточных изображений различного разрешения	Высокое разрешение: Электронная микроскопия (SEM и TEM) обеспечивает высокое разрешение, позволяющее наблюдать мельчайшие детали микроструктуры, такие как микротрещины и	Высокая стоимость оборудования: Оборудование для электронной микроскопии (SEM и TEM) дорогостоящее и требует специализированного обслуживания, что

			интерфейс матрица-волокно. Многоуровневый анализ: Микроскопические методы позволяют изучать как поверхность, так и внутреннюю структуру материала, что дает полное представление о его состоянии. Комбинированный химический анализ: SEM с EDS позволяет проводить элементный анализ, что важно для оценки химических изменений в материале под воздействием климатических факторов. 3D-изображение поверхности: Конфокальная лазерная микроскопия и AFM позволяют получить трехмерное изображение поверхности, что полезно для анализа изменений геометрии.	ограничивает его доступность. Сложность подготовки образцов: Для TEM необходима сложная и тонкая подготовка образцов, что может занять много времени и требует опыта. Ограниченность по глубине анализа: Методы, такие как SEM и AFM, в основном ограничены поверхностным анализом и не могут проникнуть глубоко внутрь материала без разрушения. Риск повреждения образца: Контактные методы (например, AFM) могут повредить поверхность мягких или гибких материалов, что затрудняет анализ.
3	Профилометрия	Контактные профилометры измеряют микрогеометрию с помощью щупа, который перемещается по поверхности, фиксируя изменения высоты. Бесконтактные (лазерные или	Неразрушающий метод: Профилометрия позволяет проводить многократные измерения на одном и том же образце без его повреждения.	Ограниченность анализа: Профилометрия оценивает только поверхность образца и не предоставляет данных о внутренних изменениях структуры.

		оптические) профилометры сканируют поверхность с помощью светового луча.	Высокая точность: Метод позволяет выявлять мелкие изменения микрогеометрии поверхности, что важно для ранней диагностики деградации. 3D-анализ: Современные профилометры позволяют получать 3D-изображения поверхности для более полного анализа.	Требовательность к подготовке образцов: Необходима тщательная подготовка поверхности, так как загрязнения могут искажать результаты. Ограничения при анализе мягких материалов: Контактные профилометры могут деформировать мягкие или гибкие образцы, что затрудняет точные измерения.
4	Пористость	Определение массы или объема поглощенной среды образцом ПКМ	Преимущества: Высокая точность: Методы, такие как ртутная порометрия и газовая адсорбция, обеспечивают высокую точность измерения размеров и объемов пор. Неразрушающий анализ (для Micro-CT): Микротомография позволяет исследовать внутреннюю структуру материала без его разрушения, что важно для последующего анализа тех же образцов. Простота и доступность (метод с водой или керосином): Метод погружения в керосин или воду относительно прост и не требует	Ограниченность по типам пор: Ртутная порометрия не подходит для оценки микропор, так как для этого требуется высокое давление, что может повредить материал. Дороговизна оборудования: Micro-CT и оборудование для газовой адсорбции достаточно дорогостоящее и требует специального обслуживания. Низкая точность (для метода с водой или керосином): Метод погружения в воду или керосин имеет ограниченную точность, так как поглощение жидкости может зависеть от факторов, таких как

			сложного оборудования, что делает его доступным для широкого применения. Комплексная оценка: Методы позволяют получить данные о распределении пор по размерам и объему, что важно для понимания влияния пористости на механические свойства ПКМ.	степень очистки поверхности и температура. Изменение структуры образца: Ртутная порометрия может изменять структуру образца из-за высокого давления, а метод газовой адсорбции требует специальных условий для подготовки образца.
5	Колориметрия	Количественная оценка изменения цвета	Неразрушающий метод: Колориметрия позволяет оценивать изменение цвета без разрушения образцов, что дает возможность повторных измерений. Высокая чувствительность: Метод позволяет зафиксировать даже небольшие изменения цвета, что делает его подходящим для ранней диагностики деградации материала. Простота и скорость проведения: Измерения могут быть проведены быстро, что особенно полезно для регулярного контроля качества материалов в процессе эксплуатации.	Ограниченность только поверхностным анализом: Колориметрия оценивает изменение цвета только на поверхности материала, и не дает информации о внутренних изменениях или дефектах. Зависимость от начальной подготовки поверхности: Изменение цвета может быть искажено в случае загрязнений или неровностей поверхности, поэтому требуется тщательная подготовка образцов. Не всегда коррелирует с механическими характеристиками: В некоторых случаях изменение цвета может не отражать значительное ухудшение механических

				свойств, что делает необходимым применение дополнительных методов анализа.
6	Метод ДМА	Измерение механических свойств ПКМ при динамическом нагружении в зависимости от температуры и частоты.	Информативность: Позволяет определить температурные переходы и модуль упругости, что важно для понимания поведения материала при различных температурах. Широкий диапазон частот и температур: DMA позволяет исследовать материал в широком диапазоне частот и температур, что дает всестороннюю информацию о его динамическом поведении. Изучение релаксационных процессов: Метод помогает оценить релаксационные процессы, происходящие в материале, и его способность к демпфированию вибраций.	Сложность интерпретации данных: Результаты требуют комплексной обработки и анализа, так как материал может иметь сложное поведение при динамических нагрузках. Дороговизна оборудования: Приборы для DMA имеют высокую стоимость и требуют квалифицированного обслуживания.
7	Метод ТМА	Измерение изменений геометрических размеров ПКМ при изменении температуры (КЛТР).	Простота проведения: ТМА относительно прост в использовании и требует минимальной подготовки образцов. Определение тепловых характеристик: Метод	Ограниченность применения: Метод не дает информации о механических свойствах материала, таких как прочность или модуль упругости.

			позволяет определить КЛТР, температуры размягчения и другие важные тепловые характеристики, что полезно для оценки температурной стабильности ПКМ. Высокая чувствительность: ТМА может фиксировать небольшие изменения размеров, что полезно при исследовании материалов с низким тепловым расширением.	Невозможность анализа внутренних структурных изменений: ТМА оценивает только макроскопические изменения размеров и не предоставляет данных о внутренней микроструктуре материала.
8	Прочностные методы испытаний	Образец подвергается нагрузке, которая возрастает постепенно и непрерывно, пока не происходит разрушение	Простота проведения: Статические методы просты в реализации и требуют стандартного испытательного оборудования. Информативность: Методы позволяют получить основную информацию о прочностных характеристиках материала, таких как предел прочности и модуль упругости, что важно для прогнозирования его поведения в реальных условиях эксплуатации. Широкое применение: Эти методы являются общепринятыми и	Разрушение образца: Все статические методы являются разрушающими, что не позволяет использовать один и тот же образец для дальнейших испытаний. Ограниченность условий: Методы дают информацию только о поведении материала при статическом нагружении, что не всегда соответствует реальным условиям эксплуатации, где материал может испытывать динамические и циклические нагрузки. Не дают информацию о долговечности ПКМ.

			стандартизированными, что позволяет легко сравнивать результаты различных исследований.	Зависимость от формы и размеров образца: Результаты испытаний могут зависеть от геометрии образца, что требует точного соблюдения стандартов при подготовке.
9	Испытания на определение долговечности	Образцы из ПКМ подвергаются циклическим нагрузкам и разгрузкам	Оценка долговечности: Метод позволяет определить предел усталости материала и оценить его долговечность в условиях эксплуатации, где нагрузки носят циклический характер. Реалистичные условия испытаний: Циклические испытания моделируют реальные условия эксплуатации, где материал подвергается многократным нагрузкам, что дает более точную оценку его поведения и надежности. Выявление усталостных характеристик: Позволяет определить параметры, такие как количество циклов до разрушения и предел усталости, которые не могут быть оценены при статических испытаниях.	Длительность испытаний: Циклические испытания могут занимать значительное время, особенно если необходимо провести тест на большое количество циклов до разрушения. Высокая стоимость оборудования: Для проведения циклических испытаний требуется специализированное оборудование, способное генерировать многократные нагрузки заданной амплитуды и частоты. Разрушение образца: Как и при статических испытаниях, циклические методы являются разрушающими, что исключает возможность повторного использования образцов.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт внедрения

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФАУ «СибНИА им. С.А. Чаплыгина»
_____ Барсук В.Е.
«__» июля 2026 г.

г. Новосибирск

АКТ

о применении результатов диссертационного исследования М.М. Копырина по теме «Особенности влияния климатических условий эксплуатации конструкционных углепластиков марок CYCOM 977-2/IMS и ACM 102-C200T на их прочность и долговечность», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук

Мы, нижеподписавшиеся, представители Федерального автономного учреждения «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина» (ФАУ «СибНИА им. С.А. Чаплыгина»), настоящим актом подтверждаем использование (внедрение) результатов диссертационного исследования Копырина Михаила Михайловича на тему «Особенности влияния климатических условий эксплуатации конструкционных углепластиков марок CYCOM 977-2/IMS и ACM 102-C200T на их прочность и долговечность», представленного на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

Результаты диссертационного исследования М.М. Копырина были использованы при выполнении НИОКР по теме: «Исследование климатической деградации прочностных свойств ПКМ в целях обеспечения показателей ресурса и календарного срока службы» в 2021 г.

В рамках выполнения указанной НИОКР использовались разработанные и обоснованные в диссертационном исследовании М.М. Копырина методики климатических и механических испытаний полимерных композиционных материалов, направленные на оценку влияния климатических факторов различных климатических районов, включая условия очень холодного климата, на прочностные и деформационные характеристики материалов.

В частности, при выполнении работ применялась методика климатических испытаний ПКМ из углеткани ACM 102-C200T, разработанная в диссертационном исследовании М.М. Копырина, предусматривающая экспонирование образцов в условиях отрицательных температур с реализацией суточных и сезонных термоциклов, а также циклов «влагонасыщение – замораживание». Применение указанной методики обеспечило воспроизведение характерных для эксплуатации авиационной техники условий, в том числе климатических воздействий в северных и арктических регионах, и позволило оценить их влияние на влагосодержание, состояние поверхностных слоёв и структуру полимерной матрицы ПКМ.

При выполнении НИОКР также использовались представленные в диссертационном исследовании методики механических испытаний ПКМ после климатических воздействий, включающие испытания методом продольного изгиба и циклические испытания при различных режимах нагружения. Их применение обеспечило

получение информации о прочностных и деформационных характеристиках материалов, чувствительных к изменениям структуры связующего ПКМ и накоплению в них повреждений.

Полученные с использованием указанных методик данные были применены при анализе влияния климатических факторов на прочностные характеристики и усталостную долговечность ПКМ и при формировании выводов и заключений отчёта по НИОКР.

Использование результатов диссертационного исследования М.М. Копырина подтвердило их практическую значимость, работоспособность и целесообразность применения при проведении научно-исследовательских работ, направленных на оценку прочности, выносливости и долговечности полимерных композиционных материалов авиационного назначения после климатических воздействий.

Результаты диссертационной работы используются в научно-исследовательской деятельности ФАУ «СибНИА им. С.А. Чаплыгина» и могут быть рекомендованы для дальнейшего применения при проведении исследований и испытаний полимерных композиционных материалов.

Настоящий акт составлен для подтверждения факта внедрения результатов диссертационного исследования и представления в диссертационный совет.

Научный руководитель института
«СибНИА им. С.А. Чаплыгина» _____ /В.Л. Чемезов/

Зам. директора
по научной работе _____ /Д.Н. Смирнов/

Руководитель НИР
ведущий научный сотрудник _____ /М.Г. Петров/