

УДК 678.8

Е.Н. Каблов¹, В.О. Старцев¹, А.А. Иноземцев²**ВЛАГОНАСЫЩЕНИЕ КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОТКРЫТЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С НАЛОЖЕНИЕМ ТЕРМОЦИКЛОВ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68

Исследовано изменение массы конструктивно-подобных образцов при натурном экспонировании в открытых климатических условиях с наложением температурных циклов, с учетом атмосферных осадков и сезонности. Показана роль сезонных колебаний температуры, разрушения поверхностного слоя, исходного влагосодержания и атмосферных осадков в виде дождей на результирующее изменение массы. Предложена математическая модель влагосодержания, учитывающая сезонную неэквивалентность температуры воздуха.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, климатическое старение, влагонасыщение, термоциклы, сезонная неэквивалентность, математическое моделирование.

Mass change of structurally similar samples at natural exposure in open climatic conditions with application of thermal spikes, taking into account an atmospheric precipitation and seasonality was investigated. The effect of seasonal temperature variations, destruction of the surface layer, initial moisture diffusion and atmospheric precipitation in the form of rains on resultant change of weight was shown. The mathematical model of moisture diffusion considering a seasonal variations of air temperature was offered.

Keywords: polymer composite materials, weathering, moisture diffusion, thermal spikes, seasonal variations, mathematic modeling.

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

²Акционерное общество «ОДК-Авиадвигатель» [Joint Stock Company «UEC-Aviadvigatel»]; e-mail: office@avid.ru

Введение

Использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в современной авиационной технике является причиной повышенного внимания исследователей к проблеме влагостойкости конструктивно-подобных элементов (КПЭ), изготовленных из этих материалов, в реальных условиях эксплуатации [1]. Доказано, что в открытых климатических условиях атмосферная влага является существенным фактором, влияющим на механические свойства и долговечность конструкций из ПКМ [2–34]. Подробно изучены физико-химические механизмы старения ПКМ под воздействием влаги, включающие пластификацию [6, 13, 22–24], гидролиз [4, 13, 22–24, 31], отверждение [4, 13, 20, 27], разрушение [4, 12–16, 22–24, 33] структурную релаксацию [24, 26] полимерных матриц. В научной литературе представлены многочисленные примеры изменений свойств ПКМ в процессе длительного экспонирования материалов в натуральных климатических условиях [2–34]. Еще больше сведений о влагостойкости ПКМ получено при выдержке этих материалов в климатических камерах при использовании стационарных или циклических термо-

влажностных режимов. Характерные примеры таких исследований представлены в работах [19, 21, 27, 29, 31, 33, 35–46]. Этот вид испытаний получил широкое распространение для моделирования и прогнозирования влагостойкости ПКМ, так как позволяет за более короткое время создать интенсивное термовлажностное воздействие, варьируя в широких пределах значениями температуры и влажности. Особенно ценны ускоренные испытания, в которых кроме температуры и влажности используется УФ излучение, моделирующее воздействие солнечной радиации [19, 29, 31, 33, 39, 40, 44, 47].

Распространенным видом испытаний ПКМ авиационного назначения является включение в термовлажностные режимы термоциклов, имитирующих условия полета [48–57].

При проведении подобных испытаний обязательной задачей является установление кинетики влагонасыщения ПКМ при выдержке в натуральных или лабораторных условиях. Для описания кинетики влагонасыщения при стационарных термовлажностных режимах в климатических камерах обычно используется второй закон Фика, с помощью которого определяется предельное влагонасыщение

и коэффициенты диффузии влаги [19–45]. В работах [48–57] показано, что диффузию, описываемую вторым законом Фика, можно успешно применять для моделирования кинетики влагонасыщения и при лабораторных испытаниях с наложением термоциклов.

Возможность моделирования влагонасыщения ПКМ при экспонировании в натуральных климатических условиях до настоящего времени не обоснована. Можно указать три причины, препятствующие обоснованию этой возможности [13, 22–24]. Во-первых, режимы экспонирования ПКМ в различных климатических зонах являются существенно нестационарными как по температуре, так и по относительной влажности, причем периодичность и вид суточных и сезонных циклов сильно флуктуирует при их сравнении за несколько лет [7, 39]. Во-вторых, при длительном экспонировании в открытых климатических условиях активным фактором воздействия является солнечное излучение, формирующее перегрев контролируемых образцов ПКМ на 30°C и более по сравнению с температурой воздуха [58], увеличивая амплитуду суточных температурных циклов. Ультрафиолетовая составляющая солнечного излучения активизирует процессы деструкции и способствует образованию поверхностных микродефектов [3, 4, 13–17, 20, 24, 27], которые могут влиять на влагоперенос. В-третьих, дополнительным фактором воздействия могут стать атмосферные осадки. Во время дождей поверхностные микродефекты могут заполняться водой в виде жидкой фазы или капиллярно-конденсированной влаги, из-за чего возрастают флуктуации в суммарном влагопоглощении ПКМ [18, 24, 56].

Поэтому цель данного исследования – обоснование возможности моделирования влагосодержания ПКМ в открытых климатических условиях с наложением температурных циклов, с учетом атмосферных осадков и сезонности.

Материалы и методы

Для испытаний из углепластиков и стеклопластиков изготовлены конструктивно-подобные образцы (КПО) в виде трубчатых панелей (тип А) и фланцев (тип В). Основой для этих конструктивных образцов выбраны ПКМ на основе растворных эпоксидных связующих (углепластик КМУ-4Э-2М и стеклопластик ВПС-33), а также ПКМ на основе эпоксидных клеевых препрегов (углепластик КМКУ-2М.120.Э0,1 и стеклопластик КМКС-2М.120.Т10). Изготовлено два варианта КПО: без использования защитного лакокрасочного покрытия (ЛКП) и с нанесением прозрачного эпоксидного покрытия ЭП-140 толщиной 30–50 мкм, не содержащего красящего пигмента. Сведения об эпоксидных матрицах, армирующих наполнителях и ЛКП, из которых изготовлены эти ПКМ, рассмотрены в работах [59–63]. При

испытаниях использовали по три параллельных образца каждого состава, типа и вида. Всего изучено 96 КПО. Дополнительно изготовлены образцы-свидетели из этих же ПКМ, которые представляли собой пластинки размером 50×50×2 мм общим количеством 84 шт. (без защиты и с эпоксидным покрытием ЭП-140). Состав и размеры КПО представлены в табл. 1. Примеры внешнего вида КПО и образцов-свидетелей показаны на рис. 1.

Испытания КПО проведены в Геленджикском центре климатических испытаний Всероссийского института авиационных материалов (ГЦКИ ВИАМ) [64] в течение 24 мес в 2014–2016 гг. ГЦКИ ВИАМ расположен на западном берегу Геленджикской бухты (44°34' с.ш., 38°02' в.д.). Среднегодовые показатели умеренно теплого климата Геленджика указаны в табл. 2.

На рис. 2 показан внешний вид атмосферных стенов в открытых климатических условиях ГЦКИ ВИАМ с расположенными на них образцами под углом 45 град к горизонту.

Испытания КПО на климатическое воздействие проведены по двум режимам. Первый режим – экспонирование – заключался в выдержке образцов на открытых атмосферных стендах (рис. 2) с еженедельным контролем влагосодержания (по этому режиму испытано 48 образцов). Второй комбинированный режим – экспонирование и термоциклирование – сочетал натурное экспонирование с наложением термоциклов, имитирующих условия эксплуатации (режим «взлет–посадка»). Каждый термоцикл состоял из выдержки при температуре -40°C в течение 1 ч и последующей выдержке при температуре +100°C в течение 1 ч. Общая продолжительность каждого цикла составляла 2 ч. В течение 5 рабочих дней каждой недели выполнялось 5 циклов. Все остальное время КПО экспонировали на открытой атмосферной площадке. За все время климатических испытаний выполнено 470 термоциклов. По режиму экспонирования с термоциклированием испытано 48 образцов. Образцы-свидетели испытывали по обоим режимам.

Влагосодержание КПО и образцов-свидетелей определяли как $W(t)=(m_t-m_0)/m_0$, где m_t – масса образца в момент времени t ; m_0 – исходная масса.

Результаты испытаний

Типичный вид зависимости относительного изменения массы КПО от продолжительности испытаний показан на рис. 3 – представлены экспериментальные значения для трех параллельных образцов фланцев из углепластика КМУ-4Э-2М и стеклопластика ВПС-33 с защитой ЛКП, испытанных по режиму экспонирования с термоциклированием. Обращают на себя внимание резкие скачки между двумя соседними измерениями, причем эти скачки происходят одновременно для трех параллельных образцов. В дни, когда выяв-

Таблица 1

Состав и размеры конструктивно-подобных образцов (КПО)

Состав КПО	Материалы, входящие в состав КПО	Размеры КПО, мм	Тип КПО
Углепластик	КМУ-4Э-2М	450×150×26	А
	КМКУ-2М.120.Э0,1	450×150×26	А
Стеклопластик	ВПС-33	450×150×28	А
	КМКС-2М.120.Т10	186×130×24	В
		450×150×28	А
		186×130×24	В
Углепластик и стеклопластик	КМУ-4Э-2М и ВПС-33	193×150×22	В
	КМКУ-2М.120.Э0,1 и КМКС-2М.120.Т10	193×1150×22	В

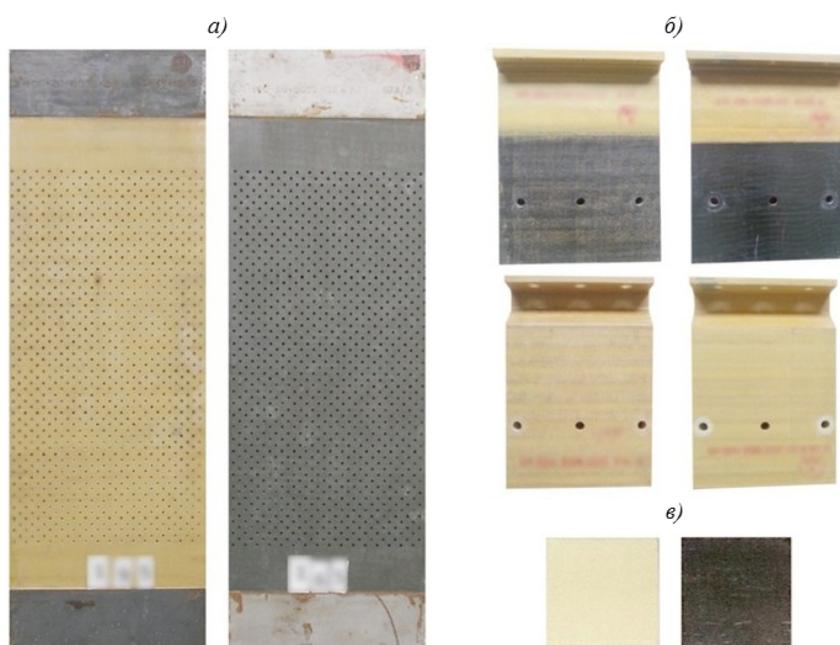


Рис. 1. Примеры внешнего вида конструктивно-подобных образцов и образцов-свидетелей: трубчатые панели из стеклопластика КМКС-2М.120.Т10 и углепластика КМКУ-2М.120.Э0,1 (а); фланцы из углепластиков КМУ-4Э-2М и КМКУ-2М.120.Э0,1 и стеклопластиков ВПС-33 и КМКС-2М.120.Т10 (б), образцы-свидетели из стеклопластика КМКС-2М.120.Т10 и углепластика КМКУ-2М.120.Э0,1 (в)

Таблица 2

Усредненные показатели климата ГЦКИ ВИАМ за 10-летний период

Показатель	Значения показателя
Температура воздуха, °С:	
средняя годовая	14,8
средняя максимальная	24,8
средняя минимальная	5,0
Среднегодовая относительная влажность воздуха, %	73
Годовое суммарное количество осадков, мм	665
Годовое суммарное количество дней с осадками	114–117
Годовое суммарное количество солнечных дней	275–280
Годовая величина суммарной солнечной радиации, МДж/м ²	5073
Среднегодовая скорость ветра, м/с	3,5
Продолжительность увлажнения поверхности по ISO 9223, ч	5400
Суточный перепад температуры образцов в летние солнечные дни, °С	35
Среднегодовое количество выпадения хлоридов из морских аэрозолей, мг/(м ² ·сут)	37
Годовое количество дней с отрицательными температурами	26

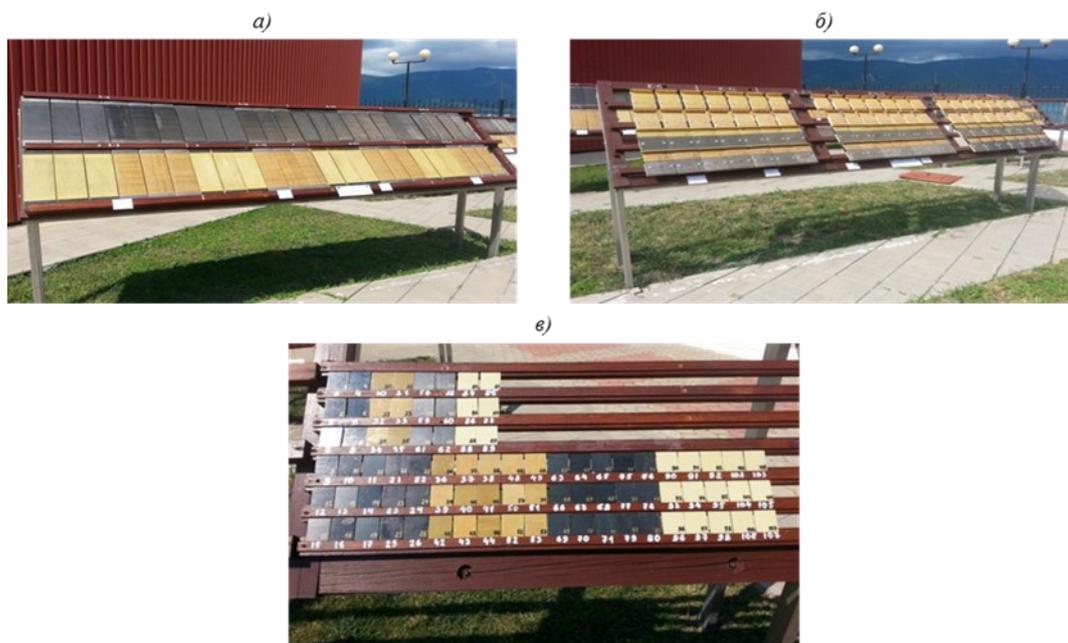


Рис. 2. Натурная экспозиция конструктивно-подобных образцов и образцов-свидетелей, изготовленных из 4 марок ПКМ, на открытых атмосферных стендах в умеренно теплом климате ГЦКИ ВИАМ: трубчатые панели типа А (а), фланцы типа В (б), образцы-свидетели (в)

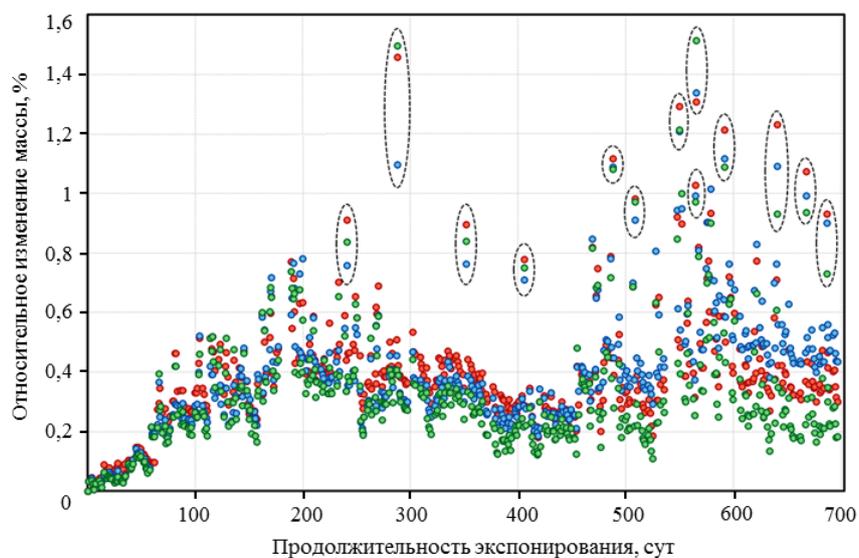


Рис. 3. Относительное изменение массы трех параллельных фланцев из углепластика КМУ-4Э-2М и стеклопластика ВПС-33, защищенных ЛКП (25 (●), 26 (●), 27 (●)), при экспонировании в открытых климатических условиях ГЦКИ ВИАМ по комбинированному режиму

лены скачки влагосодержания для КПО, указанных на рис. 3, аналогичные скачки наблюдаются и для всех остальных КПО. Причина скачков очевидна: в дни, предшествующие измерениям массы, выпадали дожди. Во время дождя вода заполняет поры и микродефекты и удерживается в поверхностном слое КПО. За время термоцикла эта вода испарялась, и масса КПО восстанавливалась до уровня, предшествовавшего дождю.

Между изменением массы КПО и количеством выпавших осадков наблюдается слабая корреляция на уровне 0,33, что не позволяет использовать количество выпавших осадков в качестве критерия для выявления резких перепадов (скачков). Поэтому представляло интерес выявить критерий скачка и сравнить количество скачков с количеством измерений за первый и второй год климатических испытаний.

Эта задача решена следующим образом. Для каждого КПО зависимость изменения массы от продолжительности испытаний аппроксимирована стандартным степенным рядом. Оказалось, что для аппроксимации всей совокупности полученных значений достаточно использовать полином шестой степени, так как добавление в степенной ряд членов с более высокими степенями перестает удовлетворять требованиям получения гладкой аппроксимирующей линии. Пример такой аппроксимации для образца 26, изготовленного из материала ВПС-33 с ЛКП (тип В), показан на рис. 4.

Для выявления скачков массы образцов, связанных с дождями, в качестве критерия использовали сегмент Кука (Cook's distance) [65], учитывающий влияние соответствующего наблюдения на общую тенденцию, в виде

$$D_i = \frac{\sum_{j=1}^n (\hat{y}_j - \hat{y}_j(i))^2}{p \sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y}_j)^2}, \quad (1)$$

где y_j – значение j -го наблюдения; \hat{y}_j – значение регрессионной модели, построенной по всей выборке, получаемое для j -го наблюдения; $\hat{y}_j(i)$ – значение регрессионной модели, построенной по выборке без i -го наблюдения, получаемое для j -го наблюдения; p – количество параметров модели.

Критерием скачка являлось условие

$$D_i > \frac{4}{n}, \quad (2)$$

где n – количество наблюдений.

Данный критерий является распространенным индикатором отклонения выбранного экспериментального значения от общей функциональной зависимости. С помощью этого критерия из 470 измерений массы образца 26 за двухлетний период выявлено 43 скачка (рис. 4).

В табл. 3 для образца 26, изготовленного из материала ВПС-33 с ЛКП (тип В), суммированы сведения об общем количестве дней с осадками за время испытаний по режиму экспонирования с термоциклированием и дней, в которые проводили измерения массы образцов и зафиксировали осадки.

Подробная информация по количеству и характеристикам скачков массы всех КПО, испытанных по комбинированному режиму в первый и второй годы экспозиции, представлена в табл. 4. Для всех КПО прослеживается общая закономерность: среднее количество скачков массы за второй год экспонирования составляет 29 случаев, тогда как в первый год наблюдалось 20 аналогичных случаев, что показывает увеличение числа скачков на 45%. При этом, как следует из данных табл. 3, во второй год количество дней с осадками, после которых производилось измерение массы КПО, возросло с 64 до 76, т. е. только на 19%. Важным результатом, представленным в табл. 4, являются существенное увеличение средних значений скачков и их среднеквадратичных отклонений на 20–100% во второй год испытаний по сравнению с первым годом.

Для КПО, испытанных по режиму экспонирования, в первый год скачков влагонасыщения по критерию (2) не выявлено. Во второй год испытаний для каждого КПО обнаружено всего по

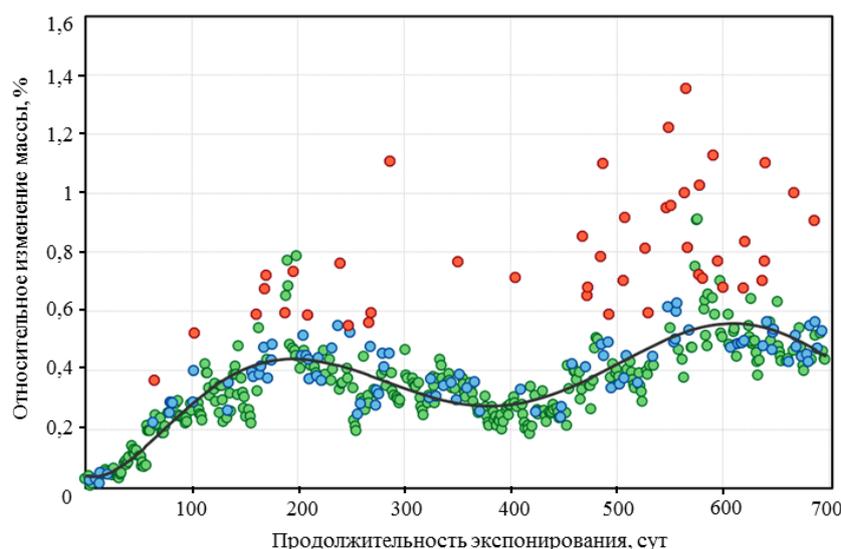


Рис. 4. Зависимость относительного изменения массы образца 26, изготовленного из материала ВПС-33 с ЛКП (тип В), от продолжительности испытаний по комбинированному режиму:

● – скачки, связанные с дождем, определенные по критерию (2); ● – дни, когда был дождь, однако скачков не выявлено; ● – дни, когда не было осадков; — аппроксимация изменения массы относительно времени полиномом шестой степени

Таблица 3

**Статистика дней с осадками при климатических испытаниях
конструктивно-подобных образцов**

Характеристика контролируемых дней	Количество суток за контролируемый период		
	за весь срок	в первый год	во второй год
Без учета осадков	716	365	351
Дни, в которые измерялась масса образцов	470	241	229
Дни, в которые зафиксированы осадки*	214	101	113
Дни, в которые проводились измерения массы образцов и зафиксированы осадки**	140	64	76
Дни, в которые выявлены скачки	43	17	26
Дни, в которые не проводились измерения массы образцов и зафиксированы осадки	74	37	37

* Количество осадков: 581 мм за первый год испытаний, 730 мм за второй год испытаний.

** Количество осадков в дни, предшествующие измерениям массы образцов: 420 мм за первый год испытаний, 471 мм за второй год испытаний.

Таблица 4

**Количество и характеристики скачков массы конструктивно-подобных
образцов (КПО), испытанных по комбинированному режиму
в первый и второй годы испытаний**

Материалы, входящие в состав КПО	Тип КПО*	Количество скачков массы		Средняя высота скачков/ сред- нее квадратичное отклонение, %	
		в первый год	во второй год	в первый год	во второй год
Без лакокрасочного покрытия					
КМУ-4Э-2М	A	21	28	0,97/0,41	1,2/0,49
КМКУ-2М.120.Э0,1	A	25	36	1,0/0,60	2,2/0,67
ВПС-33	A	24	31	0,98/0,41	1,8/0,45
КМКС-2М.120.Т10	B	17	26	0,53/0,16	0,69/0,30
	A	26	32	0,39/0,59	0,15/0,62
КМУ-4Э-2М+ВПС-33	B	18	25	0,45/0,14	0,44/0,23
	A	17	29	0,44/0,21	0,57/0,31
КМКУ-2М.120.Э0,1+КМКС-2М.120.Т10	B	16	28	0,47/0,17	0,65/0,26
Среднее значение для КПО без ЛКП		21	29	0,66/0,34	0,96/0,42
С лакокрасочным покрытием					
КМУ-4Э-2М	A	26	34	0,7/0,41	0,76/0,48
КМКУ-2М.120.Э0,1	A	26	34	0,7/0,60	2,0/0,66
ВПС-33	A	19	25	1,2/0,36	1,5/0,42
КМКС-2М.120.Т10	B	14	25	0,52/0,16	0,68/0,26
	A	26	31	0,77/0,57	0,68/0,59
КМУ-4Э-2М+ВПС-33	B	10	23	0,35/0,15	0,26/0,22
	A	16	30	0,43/0,20	0,55/0,29
КМКУ-2М.120.Э0,1+КМКС-2М.120.Т10	B	20	28	0,50/0,20	0,56/0,24
Среднее значение для КПО с ЛКП		20	29	0,65/0,33	0,86/0,40
Среднее значение для всех КПО		20	29	0,65/0,33	0,91/0,41

* А – трубчатые панели размером 450×150×24 мм; В – фланцы размером 186×130×24 мм.

5 скачков. На рис. 5 показан пример измерений относительного влагосодержания для образца типа В, изготовленного из материала КМУ-4Э-2М+ВПС-33. Можно утверждать, что развитие и накопление микроповреждений на поверхности КПО в отсутствие термоциклов происходит медленнее, чем при испытаниях по комбинированному режиму.

Для КПО, изготовленных из стеклопластика КМКС-2М.120.Т10, общей закономерностью является уменьшение относительного изменения массы во второй год испытаний по сравнению с ростом этого показателя в зимний период первого года. Это подтверждается видом кинетической кривой на рис. 6.

Обнаруженные различия в кинетике относительного изменения массы КПО объясняются результатами измерения этого показателя для образцов-свидетелей. На рис. 7 приведены примеры зависимости изменения показателя относительного изменения массы от продолжительности испытаний для образцов-свидетелей, изготовленных из углепластика КМКУ-2М.120.Э0,1 и стеклопластика КМКС-2М.120.Т10. Отметим, что и для образцов этого типа также обнаруживаются выбросы значений, количество которых в 3–10 раз меньше, чем у КПО. Видно также, что с увеличением продолжительности экспонирования масса образцов-свидетелей уменьшается. Причиной уменьшения массы является деструкция эпоксидной матрицы на поверхности образцов под воздействием температуры, влажности и УФ составляющей солнечной радиации [3, 4, 13, 20, 22, 26, 28, 33, 47].

На поверхности экспонируемых образцов наблюдается незначительная деструкция слоя

эпоксидной матрицы. Влияние состава ПКМ, наличия ЛКП, способа испытаний на количество и величину скачков массы, вызванных дождями, а также на потери массы из-за деструкции поверхностного слоя образцов-свидетелей показано в табл. 5.

Таким образом, атмосферные осадки (дожди) являются значимым фактором воздействия внешней среды на влагонасыщение ПКМ. Установлено, что не все прошедшие дожди вызывают скачкообразный рост влагонасыщения, но все выявленные скачки возникают исключительно из-за дождей. Из-за совместного воздействия климатических факторов и термоциклов возрастают количество и размеры микроповреждений на поверхности КПО, в которых во время осадков (дождей) скапливается и удерживается свободная и капиллярно-конденсированная влага. Эта влага удаляется из объема микроповреждений за время нагрева КПО при температуре 100°C в течение 1 ч. При этом на зависимости относительного влагосодержания от продолжительности испытаний формируется скачок значения. Возрастание числа скачков массы и их количества при увеличении продолжительности экспонирования является убедительным количественным доказательством развития микроповрежденности поверхности КПО при совместном воздействии климата и термоциклов.

Обсуждение и заключения

Для количественной оценки влагонасыщения КПО в процессе испытаний по режимам экспонирования и комбинированному аналогично работам [7, 24, 28, 32, 55, 56] использован второй закон Фика. На рис. 8 показан пример аппроксимации величины относительного влагосодержания КПО марки КМУ-4Э-2М+ВПС-33 с помощью уравнения

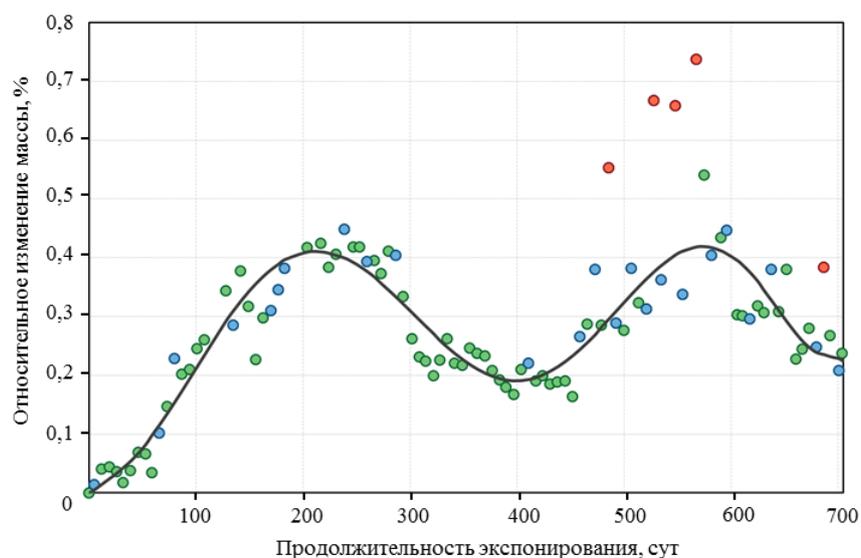


Рис. 5. Зависимость относительного изменения массы образца 16, изготовленного из материала КМУ-4Э-2М+ВПС-33 (тип В), от продолжительности испытаний по режиму экспонирования:

● – скачки, связанные с дождем, определенные по критерию (1); ● – дни, когда был дождь, однако скачков не выявлено; ● – дни, когда не было осадков; — аппроксимация изменения массы относительно времени полиномом шестой степени

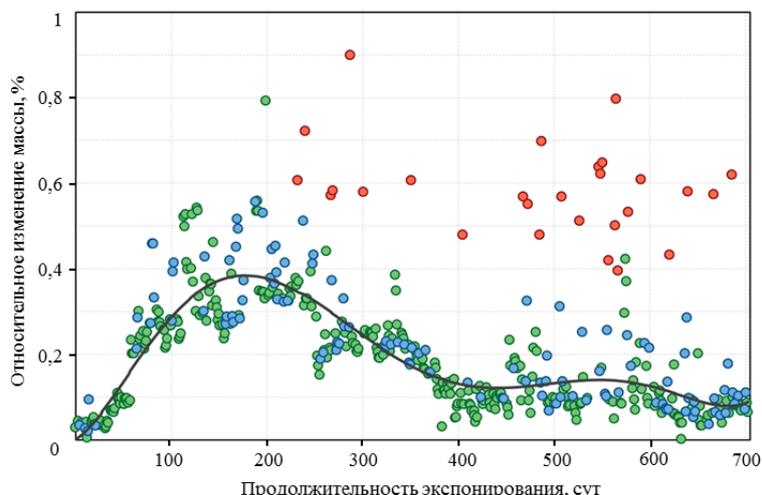


Рис. 6. Зависимость относительного изменения массы образца 108, изготовленного из материала КМКС-2М.120.Т10 с ЛКП (тип В), от продолжительности испытаний по комбинированному режиму:

● – скачки, связанные с дождем, определенные по критерию (2); ● – дни, когда был дождь, однако скачков не выявлено; ● – дни, когда не было осадков; — аппроксимация изменения массы относительно времени полиномом шестой степени

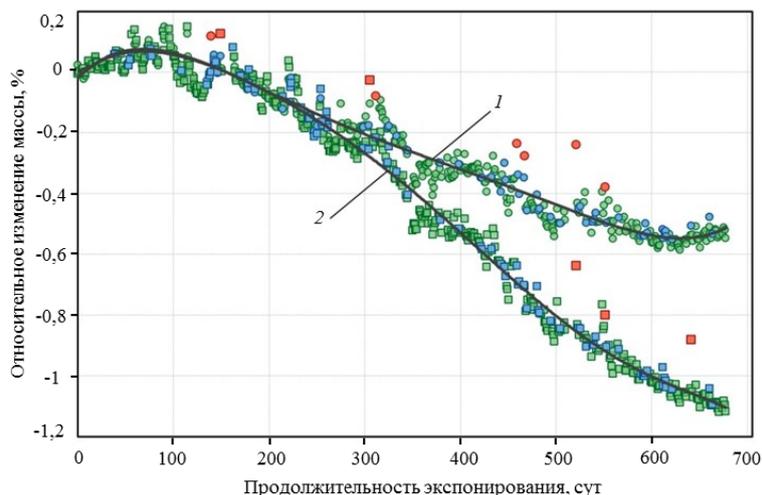


Рис. 7. Зависимости относительного изменения массы образцов-свидетелей, изготовленных из углепластика КМКУ-2М.120.Э0,1 (1) и стеклопластика КМКС-2М.120.Т10 (2) от продолжительности испытаний по комбинированному режиму:

●, ■ – скачки, связанные с дождем, определенные по критерию (2); ●, ■ – дни, когда был дождь, однако скачков не выявлено; ●, ■ – дни, когда не было осадков; — аппроксимация изменения массы относительно времени полиномом шестой степени

Таблица 5

Количество, средняя высота скачков и потери массы образцов-свидетелей из полимерных композиционных материалов (ПКМ), испытанных по режимам экспонирования и комбинированному, в первый и второй годы испытаний

Марка ПКМ	Термоциклирование	Наличие ЛКП	Количество скачков массы		Средняя высота скачков, %		Потери массы за два года испытаний, %
			в первый год	во второй год	в первый год	во второй год	
КМУ-4Э-2М	Нет	Нет	1	3	0,17	0,21	0,24
	Да	Нет	2	5	0,20	0,31	0,71
		Да	4	5	0,19	0,28	0,76
ВПС-33	Нет	Нет	1	3	0,36	0,39	0,80
	Да	Нет	1	12	0,57	0,68	0,90
		Да	1	7	0,20	0,45	1,0
КМКУ-2М.120.Э0,1	Нет	Нет	1	3	0,13	0,18	0,32
	Да	Нет	2	4	0,18	0,21	0,58
		Да	3	6	0,12	0,15	0,65
КМКС-2М.120.Т10	Нет	Нет	1	3	0,15	0,20	0,99
	Да	Нет	2	4	0,2	0,25	1,2
		Да	1	4	0,14	0,18	1,1

$$W(t) = W_\infty + 8(W_0 - W_\infty) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-n_k^2 dt}}{n_k^2}, \quad (3)$$

в котором W – относительное влагосодержание КПО; W_∞ – предельное изменение массы; $W_0=0$ – начальное изменение массы; $dt=Dt/l^2$ – влажностной аналог числа Фурье, где D – коэффициент диффузии, мм²/сут; t – время увлажнения или сушки, сут; $n_k=\pi(2k+1)$; l – длина диффузионного пути (в см), вычисляемая по формуле:

$$\frac{1}{l_i^2} = \frac{1}{L_i^2} + \frac{1}{w_i^2} + \frac{1}{h_i^2}, \quad (4)$$

где L_i – длина; w_i – ширина; h_i – высота i -го образца, мм.

Оказалось, что аппроксимация экспериментальных значений показателя W с помощью соотношения (3) характеризуется низкими коэффициентами детерминированности $R^2=0,56-0,62$. При-

чина такого низкого значения R^2 вполне понятна. Соотношение (3) используется для моделирования диффузии влаги в ПКМ для стационарных условий, при которых температура и относительная влажность воздуха постоянны. Климатические условия ГЦКИ характеризуются ярко выраженными различиями температуры и относительной влажности в летний и зимний периоды, поэтому чтобы учесть эту сезонную неэквивалентность, для аппроксимации использовано уравнение

$$W(t) = W_\infty + 8(W_0 - W_\infty) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-n_k^2 dt}}{n_k^2} + a\Delta T, \quad (5)$$

в котором ΔT – разность между текущей и среднегодовой температурой; a – коэффициент, зависящий от типа и состава КПО.

Кинетика изменения массы КПО, указанных на рис. 8, с аппроксимацией по соотношению (5) показана на рис. 9.

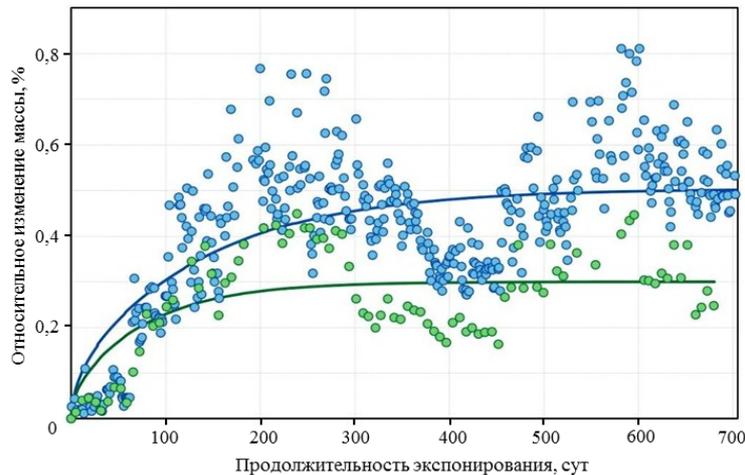


Рис. 8. Зависимости относительного изменения массы конструктивно-подобного образца типа В, изготовленного из материала КМУ-4Э-2М+ВПС-33, при испытаниях по режимам экспонирования (●) и комбинированному (●). Из рассмотрения исключены экспериментальные точки, соответствующие дождевым скачкам (— линии аппроксимации по соотношению (3))

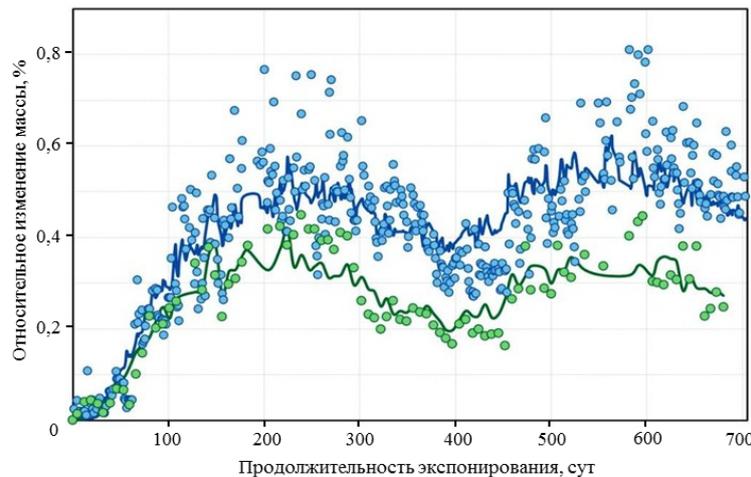


Рис. 9. Зависимости относительного изменения массы конструктивно-подобного образца типа В, изготовленного из материала КМУ-4Э-2М+ВПС-33, при испытаниях по режимам экспонирования (●) и комбинированному (●). Из рассмотрения исключены экспериментальные точки, соответствующие дождевым скачкам (— линии аппроксимации по соотношению (5))

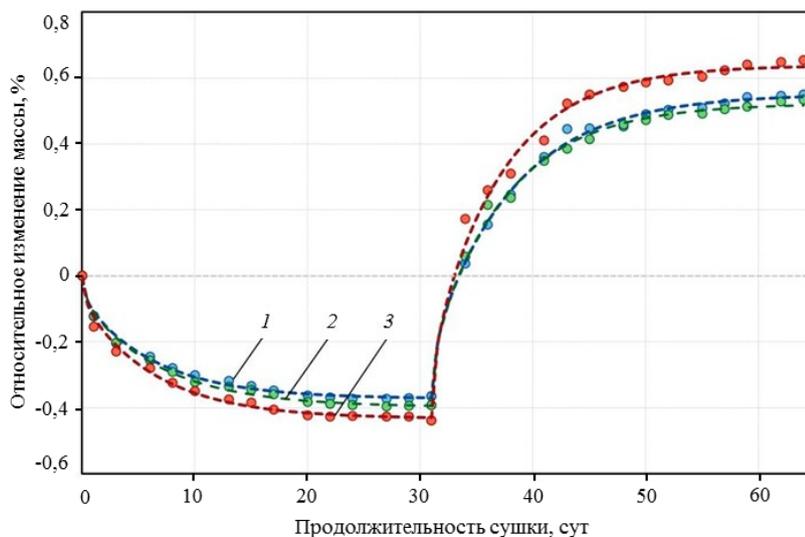


Рис. 10. Кинетика цикла «сушка–увлажнение» образцов-свидетелей углепластика КМУ-4Э-2М при 60°С в исходном состоянии (1) и после климатических испытаний по комбинированному режиму в течение 6 (2) и 12 мес (3)

Таблица 6

Параметры модели диффузии по уравнению (2) образцов-свидетелей из полимерных композиционных материалов (ПКМ)

Марка ПКМ	Термоциклирование	Наличие ЛКП	Длительность испытаний, мес	W_0^* , %	D^* , мм ² /сут
КМУ-4Э-2М	Нет	Нет	0	0,38/0,95	0,021/0,018
			6	0,39/0,93	0,019/0,018
		12	0,46/0,96	0,016/0,017	
		Да	0	0,39/1,0	0,019/0,018
	Да	Нет	6	0,38/0,95	0,020/0,022
			12	0,31/0,93	0,019/0,016
		Да	6	0,36/0,94	0,017/0,025
			12	0,31/0,99	0,016/0,019
ВПС-33	Нет	Нет	0	0,27/1,7	0,051/0,0057
			6	0,30/1,8	0,079/0,0080
		12	0,36/1,8	0,055/0,0091	
		Да	0	0,28/2,1	0,040/0,0052
	Да	Нет	6	0,32/1,7	0,031/0,0089
			12	0,31/2,1	0,037/0,0092
		Да	6	0,29/1,7	0,051/0,0093
			12	0,28/1,6	0,023/0,010
КМКУ-2М.120.Э0,1	Нет	Нет	0	0,43/1,5	0,015/0,0094
			6	0,46/1,5	0,014/0,0094
		12	0,48/1,3	0,017/0,014	
		Да	0	0,45/1,5	0,015/0,0097
	Да	Нет	6	0,46/1,4	0,015/0,012
			12	0,40/1,4	0,015/0,0092
		Да	6	0,47/1,3	0,015/0,011
			12	0,39/1,5	0,015/0,0093
КМКС-2М.120.Т10	Нет	Нет	0	0,34/1,3	0,0089/0,0059
			6	0,37/1,3	0,0087/0,0071
		12	0,46/1,4	0,0087/0,0075	
		Да	0	0,37/1,4	0,0097/0,0064
	Да	Нет	6	0,39/1,4	0,0090/0,0064
			12	0,33/1,4	0,0089/0,0051
		Да	6	0,38/1,2	0,0097/0,0086
			12	0,35/1,5	0,010/0,0066

* В числителе – предварительная сушка при 60°С; в знаменателе – сорбция влаги при относительной влажности 98±2% и температуре 60°С.

Учет сезонных температурных колебаний с помощью уравнения (5) позволил повысить коэффициент детерминированности аппроксимации до значений $R^2=0,71-0,75$. При этом кинетические зависимости (линии, указанные на рис. 9) отражают сезонные максимумы влагонасыщения (в холодный зимний период), которые установлены при аппроксимации экспериментальных значений полиномом шестой степени на рис. 4 и 5.

Ранее установлено [49], что при длительных лабораторных термовлажностных испытаниях ПКМ с наложением термоциклов, имитирующих условия полета воздушного судна, влагообмен происходит в поверхностном слое образцов. Можно ожидать, что и при климатических испытаниях ПКМ по обоим режимам равновесное влагосодержание в глубинных слоях пластин изменится незначительно.

Для проверки этого предположения образцы-свидетели ПКМ в исходном состоянии и после климатических испытаний по обоим режимам в течение 6 и 12 мес подвергнуты циклу «увлажнение–сушка». Образцы высушены при 60°C в течение 32 сут, а затем дополнительно выдержаны при этой же температуре и относительной влажности $98\pm 2\%$. Пример кинетики десорбции и сорбции влаги в течение этого цикла показан на рис. 10 на примере углепластика КМУ-4Э.2М. Оказалось, что на стадиях цикла при сушке и увлажнении изменения массы образцов аппроксимируются вторым законом Фика (3) с коэффициентами детерминированности $R^2=0,96-0,98$. В табл. 6 приведены значения коэффициентов диффузии влаги и предельного влагосодержания, вычисленные по соотношению (3), для всех исследованных ПКМ.

Предельное влагосодержание образцов ПКМ возрастает на 10–35% после 12 мес климатических испытаний по режиму экспонирования, что соответствует общей закономерности, отмеченной в работах [3, 7, 10, 14, 17, 18]. При этом величина W_0 изменяется несущественно для образцов, испытанных по комбинированному режиму в

течение 6 и 12 мес, и флуктуирует в пределах 0,3–0,5% (табл. 6). Анализ выполненных исследований показывает, что при климатических испытаниях КПО из ПКМ по режимам экспонирования и комбинированному погодные флуктуации и термоциклы также изменяют влагосодержание в поверхностных слоях образцов.

Таким образом, результирующее изменение массы КПО при климатических испытаниях по обоим режимам определяется ее приростом вследствие влагонасыщения (рис. 4–6) и убылью за счет деструкции полимерной матрицы на поверхности (рис. 7). Значимое воздействие на изменение этого показателя оказывают сезонные колебания температуры по формуле (5), деструкция поверхностного слоя (рис. 7, табл. 5), исходное влагосодержание (рис. 10, табл. 6) и атмосферные осадки в виде дождей (рис. 4–7).

Мониторинг скачков массы ПКМ, обусловленных влиянием дождей при испытаниях по обоим режимам, является ценным информационным ресурсом при определении повреждаемости авиационных элементов конструкций в реальных условиях эксплуатации. Если определение влияния температурных скачков на свойства ПКМ проводится в лабораторных условиях, то режимы испытаний, использованные в работах [48–53], целесообразно дополнять периодами орошения (дождевания), чтобы лучше смоделировать условия натуральных испытаний.

Выполненные измерения и проведенный анализ дают полезную информацию для разработчиков авиационной техники, которая позволяет на количественном уровне оценить влияние состава и форм-фактора КПО, роль ЛКП и погодных условий на климатическую стойкость ПКМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследований» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [66].

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker A., Dutton S., Kelly D. Composite materials for aircraft structures. 2nd ed. Reston, 2004. 597 p.
2. Williams J.G. The effects of tropical weathering on glass-reinforced epoxy resins // Composites. 1977. Vol. 8. No. 3. P. 121–200.
3. Pride R.A. Environments effects of composites for aircraft // CTOL Transport Tech. Conf. 1978. P. 239–258.
4. Roylance D., Roylance M. Weathering of fiber-reinforced epoxy composites // Polym. Eng. Sci. 1978. Vol. 18. No. 4. P. 249–254.
5. Stifel P. Effect of long term outdoor exposure on composite materials // 20th Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. St. Louis, 1979. P. 273–274.
6. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in am epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // Mech. Compos. Mater. 1985. Vol. 20. No. 4. P. 406–409.
7. 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.
8. Startsev O.V., Vapirov Yu.M., Deev I.S. et al. The effect of prolonged atmospheric ageing on the properties and structure of carbon plastic // Mech. Compos. Mater. 1986. No. 4. P. 636–642.
9. Baker D.J. Evaluation of Composite Components on the

- Bell 206L and Sikorsky S-76 Helicopters // NASA AVSCOM Technical Memorandum 4195. Hampton, 1990. P. 35.
10. Startseva L.T. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics // *Mech. Compos. Mater.* 1993. Vol. 29. No. 6. P. 840.
 11. 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 Technival Report 480. Hampton, 1994. P. 54.
 12. Vapirov Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions // *Mech. Compos. Mater.* 1994. Vol. 30. No. 2. P. 190–194.
 13. Startsev O.V. Peculiarities of ageing of aircraft materials in a warm damp climate // *Polymer Yearbook 11*. Glasgow: Harwood Academic Publishers, 1994. P. 91–110.
 14. Startsev O.V., Krotov A.S., Mashinskaya G.P. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: water effect // *Int. J. Polym. Mater.* 1997. Vol. 37. No. 3–4. P. 161–171.
 15. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of glass fibre reinforced epoxy laminates // *Polym. Compos.* 1998. Vol. 6. No. 7. P. 481–488.
 16. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing // *Polym. Degrad. Stab.* 1999. Vol. 63. P. 183–186.
 17. Vodichka R. et al. Long-term environmental durability of F/A-18 composite material. Melbourne, Australia // DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory. 1999. P. 18.
 18. Vodichka R. Environmental exposure of boron-epoxy composite material. Melbourne: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000. P. 15.
 19. Byon O., Kudo A. Weatherability flexural properties of CFRP subjected to accelerated and outdoor exposures // *Compos. Sci. Technol.* 2001. Vol. 61. P. 1913–1921.
 20. Sookay N.K., Klemperer C.J., Verijenko V.E. Environmental testing of advanced epoxy composites // *Compos. Struct.* 2003. Vol. 62. P. 429–433.
 21. Kudo A., Ben G. Estimation of weatherability flexural properties for CFRP subjected to long-term outdoor exposure // 18th International Conference on Composite Materials, 2011. Presentation order W27–3. 6 p.
 22. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite materials: 1. Aging mechanisms // *Russ. Metall.* 2011. No. 10. P. 993–1000.
 23. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 2. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and through thickness gradient of properties // *Russ. Metall.* 2011. No. 10. P. 1001–1007.
 24. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // *Russ. Metall.* 2012. No. 4. P. 323–329.
 25. Nishizaki I., Sasaki I., Tomiyama T. Outdoor exposure tests of pultruded CFRP plates // *Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012)* (Rome, Italy, 13–15 June, 2012). 2012. P. 11-096.
 26. Sasaki I., Nishizaki I. Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests // *Ibid.* P. 11-691.
 27. Sousa J.M., Correia J.R., Cabral-Fonseca S. Durability of glass fibre reinforced polymer pultruded profiles: comparison between QUV accelerated exposure and natural weathering in a mediterranean climate // *Exp. Tech.* 2013. DOI:10.1111/ext.12055.
 28. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // *Doklady Physical Chemistry*. Springer, 2014. Vol. 456. No. 1. P. 77–81.
 29. Carra G., Carvelli V. Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents // *Compos. Struct.* 2014. Vol. 108. P. 1019–1026.
 30. Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T. Durability of pultruded GFPR through ten-year outdoor exposure test // *Polymers (Basel)*. 2015. Vol. 7. P. 2494–2503.
 31. Afshar A. et al. Effect of long-term exposure to marine environments on the flexural properties of carbon fiber vinylester composites // *Compos. Struct.* 2015. Vol. 126. P. 72–77.
 32. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // *Doklady Physical Chemistry*. Springer, 2015. Vol. 461. No. 2. P. 80–83.
 33. Belec L., Nguyen T.H., Nguyen D.L., Chailan J.F. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale // *Compos. Part A*. 2015. Vol. 68. No. 1. P. 235–241.
 34. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate // *Mech. Compos. Mater.* 2016. Vol. 52. No. 2. P. 171–176.
 35. Shen C.H., Springer G.S. Moisture absorption and desorption of composite materials // *J. Compos. Mater.* 1976. Vol. 10. No 1. P. 2–20.
 36. Shen C.H., Springer G.S. Environmental effects on the elastic moduli of composite materials // *J. Compos. Mater.* 1977. Vol. 11. No. 7. P. 250–264.
 37. Boll D.G., Bascom W.D., Motiee B. Moisture absorption by structural epoxy-matrix carbon-fiber composites // *Compos. Sci. Technol.* 1985. Vol. 24. No. 4. P. 253–273.
 38. Vodichka R. Accelerated environmental testing of composite material // DSTO-TR-0657. Melbourne: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 1998. P. 57.
 39. Liew Y.S. Durability of fiber reinforced polymer composites under tropical climate // Master degree thesis. Singapore, 2003. 147 p.
 40. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.M. Review of accelerated ageing methods and lifetime

- prediction techniques for polymeric materials // NPL Report DEPC MPR 016. 2005. P. 84.
41. Startsev O.V., Krotov A.S., Ponomareva N.V. Stability of shear modulus of glass-reinforced plastics based on adhesive prepreg in a humid medium // *Polym. Sci. Ser. C*. 2007. Vol. 49. No 2. P. 166–170.
 42. Startsev O.V., Anikhovskaya L.I., Litvinov A.A., Krotov A.S. Increasing the reliability of predicting the properties of polymer composites in hydrothermal aging // *Doklady Chemistry*. Springer, 2009. Vol. 428. No. 1. P. 228–232.
 43. Naciri A. Moisture diffusion properties of fabric composite (glass fiber/epoxy resin) // *IJE Trans. B Appl*. 2009. Vol. 22. No. 2. P. 205–210.
 44. Ribeiro M.C.S., Ferreira A.J.M., Marques A.T. Effect of natural and artificial weathering on the long-term flexural performance of polymer mortars // *Mech. Compos. Mater*. 2009. Vol. 45. No. 5. P. 515–526.
 45. Roe N., Huo Z., Chandrashekhara K., Buchok A. Three dimensional simulation of moisture diffusion in thick composites // *International SAMPE Technical Conference* (Baltimore, MD, May 21–24. 2012). 2012. Paper No. 2085. 15 p.
 46. Eslami S., Taheri-Behrooz F., Taheri F. Effects of aging temperature on moisture absorption of perforated GFRP // *Adv. Mater. Sci. Eng*. 2012. Article ID 303014. 7 p.
 47. Guzmán E., Cugnoni J., Gmür T. Multi-factorial models of a carbon fibre/epoxy composite subjected to accelerated environmental ageing // *Compos. Struct*. 2014. Vol. 111. P. 179–192.
 48. Lundemo C.Y., Thor S.E. Influence of environmental cycling on the mechanical properties of composite materials // *J. Compos. Mater*. 1977. Vol. 11. No. 7. P. 276–284.
 49. Springer G.S. Moisture content of composites under transient conditions // *J. Compos. Mater*. 1977. Vol. 11. No. 1. P. 107–122.
 50. Loos A.C., Springer G.S. Effects of thermal spiking on graphite-epoxy composites // *J. Compos. Mater*. 1979. Vol. 13. No. 1. P. 17–34.
 51. Adamson M.J. Model of the thermal-spike mechanism in graphite/epoxy laminates. NASA Technical Memorandum 84299, 1982. P. 29.
 52. Komorovski J.P., Beland S. Moisture diffusion in graphite/bismaleimide-modified-epoxy laminates // *Can. Aeronaut. Sp. J*. 1986. Vol. 32. No. 3. P. 218–226.
 53. Xiang Z.D., Jones F.R. Thermal-spike-enhanced moisture absorption by polymer-matrix carbon-fibre composites // *Compos. Sci. Technol*. 1997. Vol. 57. P. 451–461.
 54. Patel S.R., Jones F.R. Durability of a graphite/epoxy woven composite under combined hydrothermal conditions // *Int. J. Fatigue*. 2000. Vol. 22. P. 809–820.
 55. Jedidi J., Jacquemin F., Vautrin A. Accelerated hydrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates // *Compos. Part A*. 2006. Vol. 37. P. 636–645.
 56. Jones F.R., Foreman J.P. The response of aerospace composites to temperature and humidity // *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. Edited by P.E. Irving and S. Soutis, 2014. P. 335–369.
 57. Ray B.C., Rathore D. Environmental Damage and Degradation of FRP Composites: A Review Report // *Polym. Compos*. 2015. Vol. 36. No. 3. P. 410–423.
 58. Hammond C.L., Carroll J.R. Environmental Effects on Composites // *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut*. 1978. No. 78–498. P. 270–274.
 59. Гуняев Г.М., Сориная Т.Г., Хорошилова И.П., Румянцев А.Ф. Конструкционные эпоксидные углепластики // *Авиационная промышленность*. 1984. №12. С. 41–45.
 60. Dementeva L.A. et al. Adhesive composite materials based on glass and carbon fillers // *Polym. Sci. Ser. D*. 2009. Vol. 2. No. 3. P. 157–159.
 61. Курносоев А.О., Мельников Д.А., Соколов И.И. Стеклопластики конструкционного назначения для авиационного назначения // *Труды ВИАМ электрон.-науч.-технич. журн*. 2015. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-8-8.
 62. Кудевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // *Труды ВИАМ электрон.-науч.-технич. журн*. 2016. №8. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
 63. Молотова В.А., Владимирский В.Н., Кондрашов Э.К. и др. Прогрессивные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических поверхностей // *Авиационная промышленность*. 1982. №8. С. 73–76.
 64. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д. и др. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. № 4. С. 36–46.
 65. Cook R.D. Detection of influential observation in linear regression // *Technometrics*. 1977. Т. 19. №1. С. 15–18.
 66. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.