



УДК 539.217.3:539.219.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9

**ДИАГНОСТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ
КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПКМ ПО ИЗМЕНЕНИЮ
КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВЛАГИ**

С.В. Панин

О.В. Старцев

доктор технических наук

А.С. Кротов

кандидат физико-математических наук

Июль 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

С.В. Панин¹, О.В. Старцев¹, А.С. Кротов²

ДИАГНОСТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПКМ ПО ИЗМЕНЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВЛАГИ

Обоснована применимость модели сорбции и диффузии влаги, учитывающей диффузию по закону Фика, процессы структурной релаксации, химической реакции и влияние дефектной кромки, для диагностики состояния углепластика на начальной стадии старения. Показано, что после 6 мес старения в условиях умеренно теплого климата обнаружены признаки деструкции эпоксидного связующего в тонком поверхностном слое глубиной до 10 мкм, которые не влияют на стабильность механических и физических показателей, но на 65% увеличивают коэффициент диффузии влаги.

Ключевые слова: углепластик, климатическое старение, диффузия влаги, предельное влагонасыщение, механические свойства, анизотропия, деструкция.

S.V. Panin, O.V. Startsev, A.S. Krotov

INITIAL STAGE ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF THE POLYMER MATRIX COMPOSITES EVALUATED BY WATER DIFFUSION COEFFICIENT

Sorption and diffusion model, considering Fickian diffusion, structural relaxation, chemical reactions and the influence of damaged surface was proven to be useful for evaluation of CFRP initial stages of degradation. After 6 month of outdoor exposure in warm temperate maritime climate initial stages of polymer degradation were discovered in surface layer less than 10 μm. The degradation does not affect physico-mechanical properties of composite, but the diffusion coefficient is increased by 65%.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, environmental degradation, sorption, mechanical properties, anisotropy, diffusion.

¹ Федеральное 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

² ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет» [Altai State University] E-mail: rector@asu.ru

Для изготовления элементов внешнего контура летательных аппаратов широко применяются углепластики, стеклопластики и другие полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе терморезистивных и термопластичных связующих [1]. В самолетах и вертолетах доля применяемых ПКМ колеблется от 5 до 60% [1, 2]. Современные ПКМ должны обладать не только начальным высоким уровнем механических свойств, но и сохранять этот уровень при длительной эксплуатации авиационной техники. Известно, что длительное пребывание ПКМ в открытых климатических условиях вызывает их старение – совокупность физико-химических и структурных процессов, происходящих в материалах, под воздействием внешней среды [3–5]. Для авиастроения важны материалы, уровень прочностных свойств которых за 30 и более лет эксплуатации снизился бы не более чем на 10–20%. Чтобы обеспечить такую высокую устойчивость ПКМ к агрессивному воздействию внешней среды, необходимо понимать причины формирующихся необратимых изменений и искать способы их уменьшения. Для этого требуется получить новую информацию о механизмах старения ПКМ. Актуальны исследования, раскрывающие сущность физико-химических и структурных процессов в связующем, армирующих волокнах и на границе раздела «полимер–наполнитель» [3–5].

Под воздействием температуры, влажности, ультрафиолетового компонента солнечной радиации, ветровых нагрузок, температурных перепадов и других факторов внешней среды за первые 1–3 года пребывания образцов композита в открытых климатических условиях поражается сравнительно тонкий поверхностный слой (50–150 мкм) [4]. После 5–10 лет экспозиции повреждения распространяются на глубину образцов ПКМ до 1–2 мм [6]. Деструктивные процессы, развивающиеся на поверхности, не оказывают значимого влияния на величину контролируемых деформационно-прочностных показателей. Поэтому для диагностики начальной стадии старения ПКМ использование широко распространенных деформационно-прочностных методов измерений не эффективно. Для этой цели перспективны показатели, обладающие чувствительностью к физико-химическим превращениям в поверхностном слое. Одним из таких перспективных показателей является коэффициент диффузии влаги, характеризующий кинетику процессов «сорбции–десорбции» воды в ПКМ [7].

Модель диффузии влаги в ПКМ

Для вычисления коэффициента диффузии влаги при обработке кинетических кривых сорбции и десорбции влаги образцов из ПКМ на начальной стадии климатического старения воспользуемся моделью диффузии для плоских образцов в стационарных

термовлажностных условиях [7, 8]. Известно, что временная зависимость относительного влагосодержания определяется соотношением

$$c=at^b, \quad (1)$$

где c – концентрация; t – продолжительность процесса; a, b – параметры материала [9].

Для наиболее простого случая сорбции по закону Фика $b=1/2$. Отличие показателя b от значения $1/2$ указывает на характер распространения воды в композите не по закону Фика. Обычно диффузия влаги в ПКМ на основе эпоксисоединений носит именно такой характер, обусловленный пластифицирующим действием молекул воды на матрицу, химическими реакциями гидролиза и доотверждения связующего, релаксацией напряжений, образованием и развитием микрповреждений [7, 8, 10–13]. Эти превращения, активируемые влагой, учтены в аддитивной модели влагопереноса [7, 8].

Вклад физико-химических превращений, сопровождающих сорбцию влаги в ПКМ, можно определить, если исследовать цикл «сорбция–десорбция». На стадии десорбции роль неравновесных процессов незначительна и ими можно пренебречь [7, 8]. Поэтому сначала определяются диффузионные характеристики из десорбционного эксперимента. Затем из прироста массы на стадии сорбции вычитается результат, полученный при фиксированных диффузионных параметрах при десорбционных измерениях. К вычисленной разности применяется модель нелинейных процессов, активируемых при увлажнении (структурная релаксация [9], химическая реакция [14]).



Рисунок 1. Поврежденная кромка в плоскости листа образца

При экспериментальных исследованиях влагопереноса учитывается, что при вырезке образцов из ПКМ образуется дефектная кромка. Для плоских образцов длиной L и шириной W , учитывая анизотропию ПКМ, размеры кромки задаются параметрами r_L и r_w , как показано на рис. 1. Поэтому для изучения кинетики влагопереноса используется набор образцов с варьируемыми размерами [7, 8, 10–13].

Для учета влияния анизотропной дефектной кромки в величину коэффициента диффузии вносятся дополнительные слагаемые, зависящие от геометрических размеров образца:

$$D = D_0 + d_h h + d_{LW} 2 \frac{(L+W)}{LW}, \quad (6)$$

где D_0 – коэффициент диффузии неповрежденной части, мм²/сут, d_h – доля коэффициента диффузии, учитывающая изменение толщины, мм/сут; d_{LW} – доля коэффициента диффузии, учитывающая влияние поврежденной кромки по длине и ширине образца, мм³/сут.

Для выявления нелинейных эффектов вычисляется разность между сорбционным экспериментом и моделью (2), с параметрами, найденными на стадии десорбции:

$$Y_{rc}(t) = M_c(t) - M(t), \quad (7)$$

где $M(t)$ – моделирование диффузионной части сорбционного эксперимента с параметрами материала ($C_0, M_1, M_2, M_3, M_4, D_0, d_h, d_{LW}$), найденными из десорбционного эксперимента с помощью модели (2); $M_c(t)$ – сорбционный эксперимент.

Полученная разность $Y_{rc}(t)$ аппроксимируется суммой слагаемых структурной релаксации и химической реакции, активируемых влагой:

$$\begin{aligned} Y_{rc}(t) &= Y_r(t) + Y_c(t); \\ Y_r(t) &= A(1 - \exp[-tk_1])(B + \exp[-tk_2]); \\ Y_c(t) &= C/(1 + \exp[-(t-T_0)k_3]), \end{aligned} \quad (8)$$

где $Y_r(t)$ – релаксационная составляющая; $Y_c(t)$ – слагаемое, ответственное за протекание химических реакций; A – константа начального значения показателя релаксации; B – величина разности между влагонасыщением и убылью массы, при которой стабилизируются релаксационные процессы; k_1, k_2 – скорости релаксации, 1/сут; C – разность между предельным влагонасыщением, найденным в десорбционном эксперименте, и предельным влагонасыщением на стадии сорбции; T_0 – продолжительность наиболее интенсивной химической реакции, сут; k_3 – константа скорости химической реакции, 1/сут.

Последовательная процедура вычислений при использовании моделей (2–8) позволяет уменьшить число одновременно варьируемых параметров. Выполняя полный цикл «увлажнения–сушки» и считая, что все аномальные процессы завершатся при увлажнении, можно моделировать процесс десорбции по второму закону Фика с постоянными граничными условиями (2–6). Предельное влагосодержание и коэффициент диффузии в качестве определенной константы входят в модели (7–8), описывающие процесс абсорбции, с семью варьируемыми параметрами. В стационарных термовлажностных условиях максимальная степень релаксации завершается на начальных стадиях абсорб-

ции [7]. В свою очередь процессы гидролиза и доотверждения связующего – пороговые, требующие времени для формирования достаточного свободного объема. Поэтому структурная релаксация и химическая реакция лишь частично перекрываются по времени. На начальном этапе доминирует процесс релаксации, на завершающей стадии – гидролиз и доотверждение. Таким образом, их можно также находить по отдельности: в формулах (8) находятся и фиксируются параметры релаксации, а затем определяются параметры химической реакции.

Такой поэтапный регрессионный анализ по моделям (2–8), проведенный для плоских [10–13] и цилиндрических образцов [17] из ПКМ, позволяет варьировать не более 4 параметрами одновременно. Для достижения цели данной работы достаточно определить, как изменяются предельное влагосодержание M_1 (5) и коэффициент диффузии влаги D_0 (6) на начальной стадии климатического старения ПКМ.

Экспериментальная часть

Оценку чувствительности коэффициента диффузии влаги к начальной стадии климатического старения выполнили на примере однонаправленного углепластика на основе связующего HexPly 8552 и наполнителя – однонаправленной углеродной ленты UD134/AS-4-12k [18]. Пластины углепластика экспонировались на открытом атмосферном стенде в Геленджикском центре климатических испытаний им. Г.В. Акимова – филиале ВИАМ [19].

Из исходных пластин углепластика толщиной 1,3 мм вырезаны образцы, длина и ширина которых по отношению к направлению армирования изменялась в пределах от 10 до 100 мм. Приготовлено 10 наборов образцов по 3 штуки в каждом. Аналогичный набор образцов подготовлен из пластины, экспонированной в климатических условиях в течение 6 мес. Оба набора образцов высушены в течение 2 недель до стабилизации массы при 60°C. После этого все образцы выдерживались в воздушной среде с относительной влажностью $98\pm 2\%$ и температурой 60°C в течение 120 сут (стадия «сорбция») с периодическим контролем их массы и толщины. Затем влагонасыщенные образцы высушены на воздухе при той же температуре в течение 50 сут (стадия «десорбция»).

Для оценки влияния начальной стадии климатического старения определены стандартные механические и физические показатели. Измерения предела прочности и модуля упругости при изгибе выполнены по ГОСТ 25.604–82 на испытательной машине Zwick Z10 при комнатной температуре на базе 40 мм со скоростью нагружения 10 мм/мин.

Для оценки размерной стабильности углепластика использовался метод термомеханического анализа (ТМА), основанный на определении деформационных характеристик образцов в условиях динамического нагрева и циклических механических нагрузок при фиксированных частотах. Измерения контрольных и экспонированных образцов проводили с помощью термомеханического анализатора ТМА РТ 600 LT фирмы Lentsise. В модуле этого анализатора, управляемого компьютером, по схеме трехточечного изгиба задавалось механическое нагружение прямоугольной пластины из ПКМ длиной 25 мм и шириной 5 мм. В режиме реального времени выполнялись измерения перемещения индентора при приложении фиксированной амплитудной нагрузки величиной 0,5 Н с частотой 1 Гц перпендикулярно плоскости образца. Температура в измерительной ячейке автоматически увеличивалась со скоростью 3°С/мин.

В выбранной схеме измерений термомеханический анализатор работал как линейный dilatометр, высокочувствительный к свойствам материала [20], так как перемещение индентора в направлении действия малой нагрузки (0,5 Н) до температуры 220°С было пренебрежимо малым, и при повышении температуры фиксировались микроперемещения, обусловленные термическим расширением (усадкой) образца.

Температура стеклования связующего измерялась с высокой точностью методом динамического механического анализа с помощью обратного крутильного маятника, рассмотренного в работе [21]. Для повышения оперативности и чувствительности измерений маятник оснащен автоматизированными системами регулирования температуры, контроля и обработки параметров затухающих колебаний [22, 23]. Измерения динамических механических характеристик выполнялись в температурном интервале 25–240°С. Точность поддержания температуры составила 0,5°С, скорость изменения температуры в камере задавалась величиной 1°С/мин. Относительная погрешность определения динамического модуля сдвига не превышала 2%.

Деструкцию связующего в поверхностном слое контролировали методом оптической микроскопии. Использовали микроскоп «Olympus» с лазерной измерительной сканирующей системой «LEXT», позволяющей анализировать 3D изображения поверхности образцов с увеличением до 14000 раз.

Результаты и их обсуждение

Микроскопические исследования выявили эффект деструкции связующего на начальной стадии климатического старения углепластика. Типичные профилограммы в направлении, перпендикулярном расположению волокон, изображены на рис. 2. Видно, что углеродные волокна в исходном состоянии плотно и равномерно расположены на

поверхности, и углубления поверхностного слоя не превышают 2–4 мкм. За время старения происходит частичное разрушение и удаление связующего и отдельных волокон, рельефность поверхности возрастает, глубина разрушенного слоя достигает 6–8 мкм.

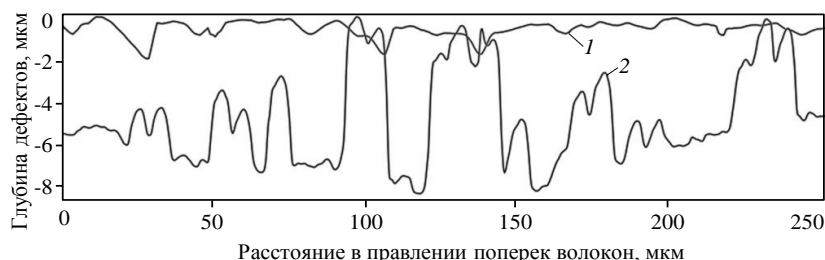


Рисунок 2. Фрагмент профиля поверхности углепластика перпендикулярно расположению волокон в исходном состоянии (1) и после 6 мес климатического старения (2)

При этом исследованный углепластик подтвердил общую закономерность о высокой устойчивости ПКМ к воздействию климатических факторов на начальной стадии старения [3–5]. Из-за того, что деструктивные процессы затронули <10 мкм толщины (0,5% от толщины экспонированных плит), большинство показателей механических и физических свойств углепластика остались на уровне исходных значений (табл. 1). Из всех измеренных показателей выявлено незначительное уменьшение усадки образцов в направлении долевого расположения волокон.

Таблица 1

Показатели свойств углепластика в исходном состоянии и после 6 мес экспонирования в климатических условиях ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова

Показатель	Значения показателей	
	в исходном состоянии	после 6 мес старения
Модуль упругости при изгибе, МПа:		
вдоль волокон E_x	135,0	134,0
поперек волокон E_y	7,0	7,4
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР): $\alpha \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$		
вдоль волокон α_x	-5,8	-2,0
поперек волокон α_y	3,4	3,3
перпендикулярно плоскости α_z	0,2	0,2
Температура стеклования, °С	220,2	222,5
Средняя глубина поверхностных дефектов, мкм	2–4	6–8

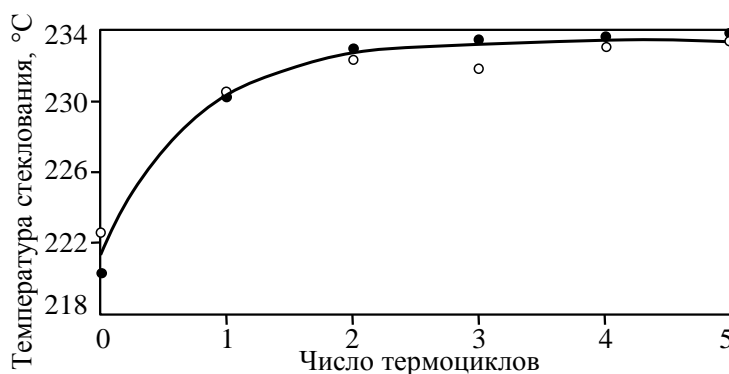


Рисунок 3. Изменение температуры стеклования связующего марки HexPly 8552 в исходном состоянии (●) и после 6 мес климатического старения (○)

Доказательством неизменности состояния эпоксидного связующего в объеме углепластика при климатическом старении является диаграмма изменения температуры стеклования. На рис. 3 показан эффект доотверждения связующего марки HexPly 8552 за шесть последовательных нагревов (термоциклов) от 20 до 240°C. Критерием доотверждения является увеличение температуры стеклования связующего T_c , измеренной методом динамического механического анализа [22, 23]. Зависимости T_c от числа термоциклов одинаковы для исходных и экспонированных в климатических условиях образцов.

Вид кинетических кривых сорбции и десорбции влаги в углепластике также принципиально не изменился. Для примера на рис. 4 показаны стадии увлажнения и сушки для образцов двух различных размеров в исходном состоянии и после климатического старения. Результаты обработки кинетики влагопереноса с помощью моделей (2–6) для всех исследованных образцов представлены в табл. 2. Модели адекватно описывают процесс десорбции, подчиняющейся второму закону Фика, и с хорошей точностью определяют поправочные коэффициенты для расчета предельного влагосодержания M_1 (5) и коэффициента диффузии влаги D_0 (6). Это доказывается тем, что коэффициент детерминации R^2 , определяющий соответствие экспериментальных показателей и функциональной зависимости (2), близок к 1. Оказалось, что предельное влагосодержание M_1 неповрежденной части образца углепластика после 6 мес старения практически не изменилось (1,18 и 1,20% соответственно), но в экспонированных образцах на 65% увеличился коэффициент диффузии влаги D_0 .

Таблица 2

Параметры моделей (2–6) диффузии влаги углепластика в исходном состоянии и после 6 мес климатического старения

Параметр		Значения параметра	
		в исходном состоянии	после 6 мес старения
Коэффициент диффузии неповрежденной части D_0 , мм ² /сут		0,145	0,239
Доля коэффициента диффузии, учитывающая изменение толщины d_h , мм/сут		-0,098	-0,17
Доля коэффициента диффузии, учитывающая влияние поврежденной кромки d_{LW} , мм ³ /сут		0,039	0,042
Предельное влагосодержание неповрежденной части образцов M_1		0,0118	0,0120
Поправочные коэффициенты в предельное влагосодержание (5), учитывающие размеры образцов	длины M_2	-0,001	0,001
	ширины M_3	-0,003	-0,004
	площади M_4	0,142	0,115

Начальная убыль массы C_0	0,0008	0,0009
Коэффициент детерминации модели (2) R^2	0,939	0,964

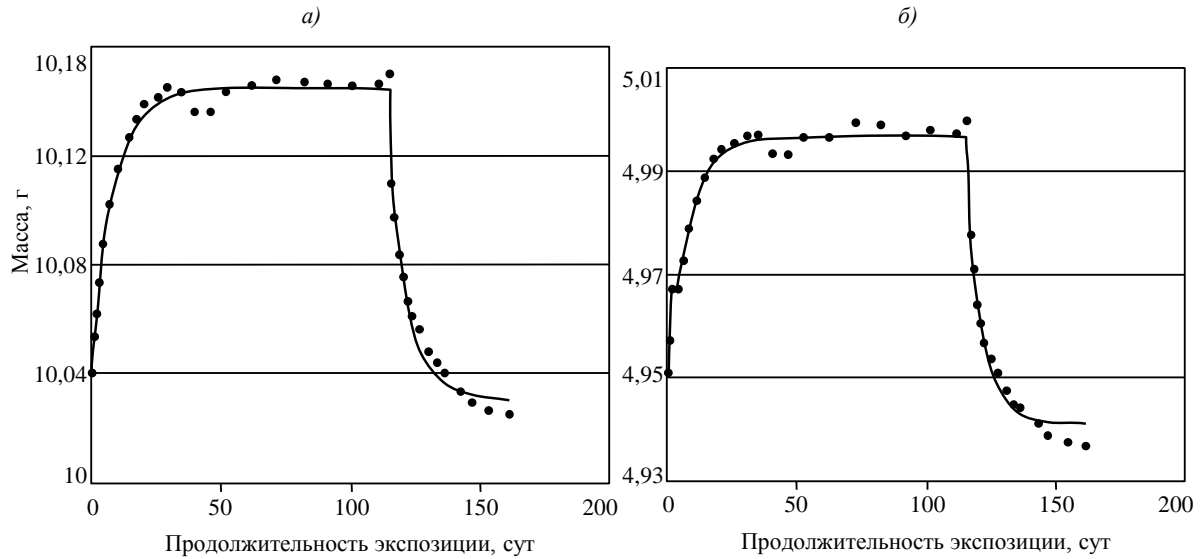


Рисунок 4. Кинетика сорбции и десорбции влаги в образцах углепластика размером 100×50 мм (по оси x и y соответственно) в исходном состоянии (а) и 25×100 мм (по оси x и y соответственно) после 6 мес климатического старения (б): ● – экспериментальные значения; — аппроксимация с помощью моделей (2–8)

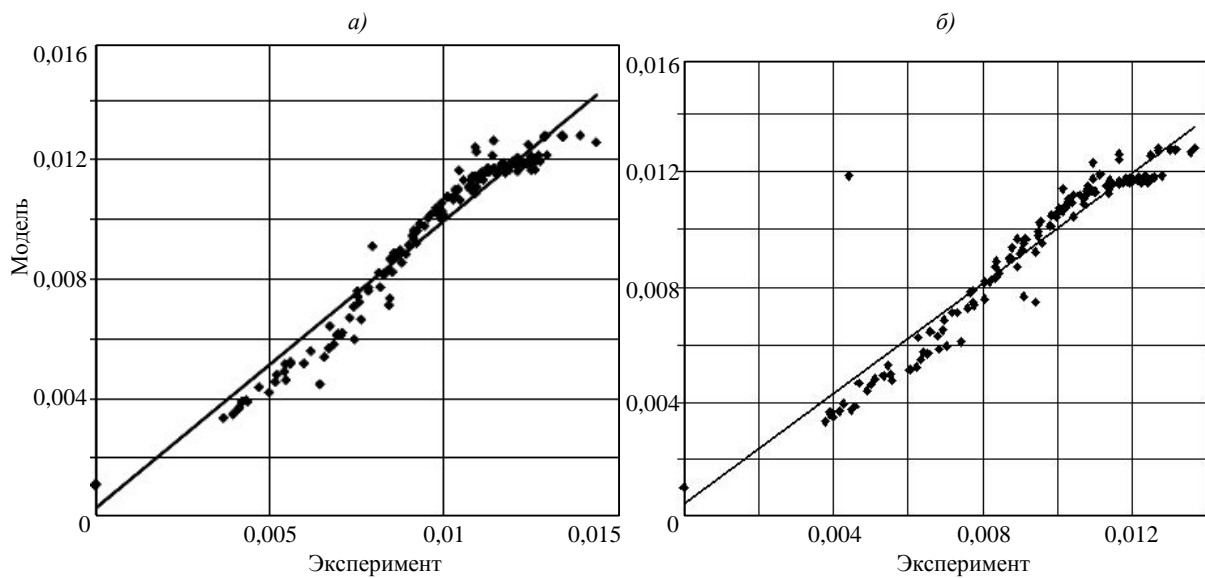


Рисунок 5. Корреляция модели (2) с экспериментальными данными на стадии десорбции для образцов в исходном состоянии (а) и после 6 мес климатических испытаний (б)

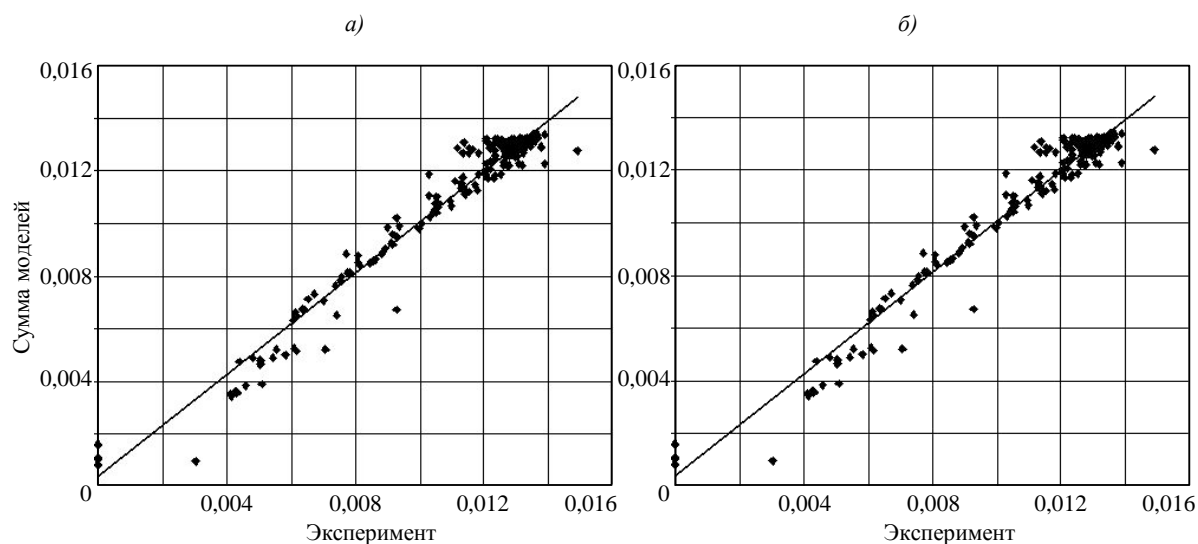


Рисунок 6. Корреляция суммы моделей (2) и (7, 8) с экспериментальными данными на стадии сорбции для образцов в исходном состоянии (а) и после 6 мес климатического старения (б)

Линейные зависимости с близким к 1 коэффициентом пропорциональности между моделируемыми и экспериментальными значениями изменения массы при десорбции (рис. 5) и сорбции (рис. 6) влаги доказывают адекватность использованной модели экспериментальному набору данных для всей совокупности образцов углепластика. Сумма моделей (2) и (7, 8), примененная к сорбционной части, описывает эксперимент на 96,7% для исходных образцов и на 96,1% – для образцов после 6 мес экспозиции.

Предложенный метод может быть использован для уточнения результатов исследований влияния климатических факторов на старение конструкционных материалов [23, 24].

Выводы

1. Углепластик на основе связующего марки HexPly 8552 и однонаправленной углеродной ленты UD134/AS-4-12k характеризуется низким предельным влагопоглощением, которое составляет 1,18% в исходном состоянии и остается неизменным после 6 мес старения в умеренно теплом климате.

2. Сорбция и диффузия влаги в углепластик описываются аддитивной моделью влагопереноса, учитывающей влияние дефектной кромки и активируемых влагой процес-

сов структурной релаксации и химической реакции.

3. За время климатического старения обнаружены признаки деструкции связующего в тонком поверхностном слое глубиной до 10 мкм, которые не влияют на стабильность механических и физических показателей, но увеличивают рельефность поверхности и существенно (на 65%) увеличивают коэффициент диффузии влаги.

4. Коэффициент диффузии влаги является чувствительным индикатором деструктивных процессов в тонком поверхностном слое углепластика на начальной стадии климатического старения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути их решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–423.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–26.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине //Деформация и разрушение материалов. 2010. №12. С. 40–46.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
6. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer Shear Strength of Polymer Composite Materials During Long Term Climatic Ageing //Polym. Degrad. and Stab. 1999. V. 63. P. 183–186.
7. Старцев О.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Сенаторова О.Г. Моделирование влагопереноса в слоистых пластиках и стеклопластиках //Физическая мезомеханика. 2002. Т. 5. №2. С. 109–114.

8. Старцев О.В., Кротов А.С., Сенаторова О.Г., Аниховская Л.И., Антипов В.В., Гращенко Д.В. Сорбция и диффузия влаги в слоистых металлополимерных композиционных материалах типа «СИАЛ» //Материаловедение. 2011. №12. С. 38–44.
9. Lee S., Knaebel K.S. Effects of mechanical and chemical properties on transport in fluoropolymers. I. Transient sorption //Journal of Applied Polymer Science. 1997. V. 64. P. 455–476.
10. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композитных материалов при термовлажностном старении //ДАН. 2009. Т. 428. №1. С. 56–60.
11. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде //Перспективные материалы. 2004. №1. С. 20–26.
12. Старцев О.В., Прокопенко К.О., Литвинов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А. Исследование термовлажностного старения авиационного стеклопластика //Герметики. Клеи. Технологии. 2009. №8. С. 18–22.
13. Антипов В.В., Старцев О.В., Сенаторова О.Г. Закономерности влагопереноса в СИАЛах //Коррозия: материалы, защита. 2012. №3. С. 13–18.
14. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия. 1984. 240 с.
15. Crank J. The mathematics of diffusion. Second edition. Clarendon press. Oxford. 1975. 414 p.
16. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 1967. 600 с.
17. Старцев О.В., Кротов А.С. Сорбция и диффузия влаги в стеклопластиковых стержнях круглого сечения //Материаловедение. 2012. №6. С. 24–28.
18. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
19. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ //Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.
20. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 16–19.

21. Филистович Д.В., Старцев О.В., Суранов А.Я. Автоматизированная установка для динамического механического анализа //Приборы и техника эксперимента. 2003. №4. С. 163–164.
22. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности α -перехода оксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 104–113.
23. Махоньков А.Ю., Старцев О.В. Влияние градиента температуры в измерительной камере крутильного маятника на точность определения температуры стеклования связующего ПКМ //Материаловедение. 2013. №7. С. 47–52.
24. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38.
25. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенков Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков //Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3. С. 44–48.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 7–17.
2. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A. Klimaticheskaja stojkost' i povrezhdaemost' polimernyh kompozicionnyh materialov, problemy i puti ih reshenija [Climatic resistance and defectiveness of polymeric composite materials, problems and their solutions] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. S. 412–423.
3. Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Klimaticheskoe starenie kompozicionnyh materialov aviacionnogo naznachenija. I. Mehanizmy starenija [Climatic aging aviation applications of composite materials. I. Mechanisms of aging] //Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. S. 19–26.
4. Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Klimaticheskoe starenie kompozicionnyh materialov aviacionnogo naznachenija. II. Relaksacija ishodnoj

- strukturnoj neravnovesnosti i gradient svojstv po tolshhine [Climatic aging aviation applications of composite materials. II. Relaxation of the initial disequilibrium and structural properties of the gradient across the thickness] //Deformacija i razrushenie materialov. 2010. №12. S. 40–46.
5. Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Klimaticheskoe starenie kompozicionnyh materialov aviacionnogo naznachenija. III. Znachimye faktory starenija [Climatic aging aviation applications of composite materials. III. Significant factors of aging] //Deformacija i razrushenie materialov. 2011. №1. S. 34–40.
 6. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer Shear Strength of Polymer Composite Materials During Long Term Climatic Ageing //Polym. Degrad. and Stab. 1999. V. 63. P. 183–186.
 7. Starcev O.V., Kuznecov A.A., Krotov A.S., Anihovskaja L.I., Senatorova O.G. Modelirovanie vlagoperenosa v sloistyh plastikah i stekloplastikah [Modelling of moisture transfer in layered plastic and fiberglass] //Fizicheskaja mezomehanika. 2002. T. 5. №2. S. 109–114.
 8. Starcev O.V., Krotov A.S., Senatorova O.G., Anihovskaja L.I., Antipov V.V., Grashenkov D.V. Sorbcija i diffuzija vlagi v sloistyh metalopolimernyh kompozicionnyh materialah tipa «SIAL» [Sorption and diffusion of moisture in layered metal-polymer composite materials type «SIAL»] //Materialovedenie. 2011. №12. S. 38–44.
 9. Lee S., Knaebel K.S. Effects of mechanical and chemical properties on transport in fluoropolymers. I. Transient sorption //Journal of Applied Polymer Science. 1997. V. 64. P. 455–476.
 10. Starcev O.V., Anihovskaja L.I., Litvinov A.A., Krotov A.S. Povyshenie dostovernosti prognozirovanija svojstv polimernyh kompozitnyh materialov pri termovlazhnostnom starenii [Increasing the reliability of predicting the properties of polymeric composite materials under Hygrothermal aging] //DAN. 2009. T. 428. №1. S. 56–60.
 11. Starcev O.V., Filistovich D.V., Kuznecov A.A., Krotov A.S., Anihovskaja L.I., Dement'eva L.A. Deformiruemost' listovyh stekloplastikov na osnove kleevyh prepregov pri sdvigovyh nagruzkah vo vlazhnoj srede [Deformability sheet GRP based adhesive prepreg under shear stress in a humid environment] //Perspektivnye materialy. 2004. №1. S. 20–26.
 12. Stapcev O.V., Ppokopenko K.O., Litvinov A.A., Kpotov A.S., Anihovskaja L.I., Dement'eva L.A. Issledovanie tepmovlazhnostnogo stopenija aviacionnogo stekloplastika

- [Study tepmovlazhnostnogo stepeniya aviation fiberglass] //Germetiki. Klei. Tehnologii. 2009. №8. S. 18–22.
13. Antipov V.V., Starcev O.V., Senatorova O.G. Zakonomernosti vlagoperenosa v SIALah [Laws of moisture transfer in SIAL] //Korrozija: materialy, zashhita. 2012. №3. S. 13–18.
 14. Zaikov G.E., Iordanskij A.L., Markin V.S. Diffuzija jelektrolitov v polimerah [Diffusion of electrolytes in polymers]. M.: Himija. 1984. 240 s.
 15. Crank J. The mathematics of diffusion. Second edition. Clarendon press. Oxford. 1975. 414 p.
 16. Lykov A.V. Teorija teploprovodnosti [Theory of Heat Conduction]. M.: Vysshaja shkola. 1967. 600 s.
 17. Starcev O.V., Krotov A.S. Sorbcija i diffuzija vlagi v stekloplastikovyh sterzhnjah kruglogo sechenija [Sorption and diffusion of moisture in the fiberglass rods of circular cross section] //Materialovedenie. 2012. №6. S. 24–28.
 18. Sokolov I.I., Raskutin A.E. Ugleplastiki i stekloplastiki novogo pokolenija [Carbon and fiberglass new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4 (viam-works.ru).
 19. Kablov E.N., Kirillov V.N., Zhirnov A.D., Starcev O.V., Vapirov Ju.M. Centry dlja klimaticeskikh ispytanij aviacionnyh PKM [Centers for climatic test aircraft PKM] //Aviacionnaja promyshlennost'. 2009. №4. S. 36–46.
 20. Starcev O.V., Medvedev I.M., Kurs M.G. Tverdost' kak indikator korrozii aljuminievyh splavov v morskikh uslovijah [Hardness as an indicator of corrosion of aluminum alloys in marine environments] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №3. S. 16–19.
 21. Filistovich D.V., Starcev O.V., Suranov A.Ja. Avtomatizirovannaja ustanovka dlja dinamicheskogo mehanicheskogo analiza [Automated installation for dynamic mechanical analysis] //Pribory i tehnika jeksperimenta. 2003. №4. S. 163–164.
 22. Starcev O.V., Kablov E.N., Mahon'kov A.Ju. Zakonomernosti α -peregoda jepoksidnyh svjazujushhikh kompozicionnyh materialov po dannym dinamicheskogo mehanicheskogo analiza [Regularities of the transition α -epoxy binder composite materials according to the dynamic mechanical analysis] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №SP2. S. 104–113.
 23. Mahon'kov A.Ju., Starcev O.V. Vlijanie gradienta temperatury v izmeritel'noj kamere krutil'nogo majatnika na tochnost' opredelenija temperatury steklovanija svjazujushhego PKM [Effect of temperature gradient in the measuring chamber of a torsion pendulum to determine the accuracy of the glass transition temperature of the binder PKM] //Materialovedenie. 2013. №7. S. 47–52.

24. Kirillov V.N., Vapipov Ju.M., Drozd E.A. Issledovanie atmosfernoj stojkosti polimernih kompozicionnyh materialov v uslovijah atmosfery teplogo vlazhnogo i umerenno teplogo klimata [Study of atmospheric resistance of polymer composite materials in the atmosphere warm, moist and moderately warm climate] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. C. 31–38.
25. Nikolaev E.V., Kirillov V.N., Skirta A.A., Grashhenkov D.V. Issledovanie zakonornostej vlagoperenosa i razrabotka standartov po opredeleniju koeficienta difuzii i predel'nogo vlagosoderzhanija dlja ocenki mehanicheskikh svojstv ugleplastikov [Study patterns of moisture transfer and development of a standard to determine the diffusion coefficient and moisture content limit to evaluate the mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №3. S. 44–48.