

Материаловедение

УДК 678.6:677.4

DOI 10.31242/2618-9712-2021-26-2-11

Оценка начальной стадии климатического старения базальто- и стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата

И.Г. Лукачевская, А.А. Гаврильева, А.К. Кычкин*, А.А. Кычкин,
Н.Ф. Стручков, А.А. Дьяконов

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

*kychkinplasma@mail.ru

Аннотация. Бурно развивающееся сегодня освоение арктических регионов требует повышенного внимания исследователей к проблеме климатического старения полимерных композитных материалов в условиях экстремально холодного климата. После двухлетнего климатического старения в условиях экстремально холодного климата г. Якутск базальтопластика (БП) на основе базальтовой ткани БТ-ПП-кв-12 и стеклопластика (СП) на основе стеклоткани Ортекс 560, пропитанных трехкомпонентным связующим, состоящим из эпоксидного полимерной матрицы ЭД-22, отвердителя Изо-МТГФА и ускорителя Агидола 53, обнаружены признаки деструкции связующего в поверхностном слое: в виде растрескивания глубиной до 1 мкм в БП и до 4 мкм в СП; в виде оголения волокон и единичных углублений не более 30 мкм. Сравнением морфологии поверхности лицевой и обратной сторон пластиков показано, что СП больше подвержен солнечному излучению, чем БП, в результате чего открытая пористость у СП оказалась в 2 раза больше, чем у БП. Обоснована применимость модели сорбции влаги, состоящей из закона Фика для диффузии при постоянных или релаксационных граничных условиях, при стационарных термовлажностных условиях. Показано, что после старения коэффициент диффузии у пластиков увеличился в 5 раз. При всем этом после 2-летнего изучаемого климатического старения наблюдается увеличение механических показателей пластиков. Таким образом, изменение рассчитанных величин, характеризующих деструкцию поверхностного слоя пластиков, может служить количественной оценкой для диагностики начальной стадии климатического старения пластика.

Ключевые слова: базальтопластик, стеклопластик, климатическое старение, диффузия влаги, открытая пористость, деструкция, доотверждение полимеров, холодный климат.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Тема № 0297-2021-0041).

Введение

Современное научно-техническое развитие новых отраслей машиностроения и промышленности базируется на широком использовании полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе стеклянных, углеродных, базальтовых, органических и другого вида волокон. Преимущество ПКМ проявляется в сочетании их свойств: легкости, начальной высокой прочности, упругости и эластичности. Такое преимущество ПКМ должно сохраняться при длительной эксплуатации материала при тех или иных условиях [1, 2]. Известно, что длительное пребывание ПКМ в открытых климатических условиях вызывает их

старение – совокупность необратимых физико-химических и структурных процессов, происходящих в материалах, под воздействием внешней среды [3–5] и/или ухудшение прочностных, диэлектрических и других свойств [6, 7].

Освоение арктических регионов сегодня требует повышенного внимания исследователей к проблеме старения ПКМ в холодном климате [8–10]. Согласно актуальному аналитическому обзору [11], были выявлены противоречивые результаты по прогнозу механических свойств ПКМ в условиях экстремально холодного климата. Приведены примеры [12–15], показывающие, что ухудшение механических показателей

ПКМ после экспозиции на открытых стендах в умеренно холодном, холодном и экстремально холодном климате соизмеримо или даже более значительно, чем после пребывания в теплых и влажных регионах. В работе [16] был обоснован механизм старения ПКМ в условиях экстремально холодного климата.

Проблема старения ПКМ достаточно многофакторная, поскольку помимо сложной системы превращений, происходящих под влиянием внешних факторов в полимерной матрице, армирующих волокнах и на границе раздела полимер–наполнитель, в большинстве случаев отсутствует простая связь между превращениями и макроскопическими свойствами ПКМ. В связи с этим актуальны исследования, раскрывающие сущность физико-химических и структурных процессов в полимерной матрице, армирующих волокнах и на границе раздела полимер–наполнитель [3–5] при стационарных условиях.

Известно, что под воздействием агрессивных факторов окружающей среды за первые 1–3 года пребывания в образцах ПКМ разрушает сравнительно тонкий поверхностный слой (50–150 мкм) [3]. Далее, после 5–10 лет экспонирования разрушения распространяется на глубину образцов ПКМ до 1–2 мм [16]. При этом поверхностные деструктивные процессы не влияют на величину контролируемых деформационно-прочностных показателей ПКМ. В связи с этим перспективны показатели, обладающие чувствительностью к разрушению в поверхностном слое, такие как параметры линейной профилограммы поверхности, коэффициент диффузии влаги композита [17], а также открытая пористость композита.

Таким образом, цель работы заключается в том, чтобы дать количественную оценку поверхностной деструкции базальто- и стеклопластиков при начальной стадии климатического старения в условиях экстремально холодного климата.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являются образцы базальто- и стеклопластика, изготовленные методом инфузии: путем последовательной укладки армирующего материала слоями на форму, с последующей пропиткой трехкомпонентным эпоксидным связующим, состоящим из ЭД-22, ИзомТГФА, Агидола 53, и завершающим отверждением листа при температуре 160 ± 2 °С в течение 4 ч.

Лист базальтопластика (БП) (BFRP) толщиной 5 мм состоит из 15 слоев базальтовой ткани

БТ-11П-кв-12 и двух слоев (первый и последний) ТБК – 100П-кв-12. Плетение саржа. Содержание эпоксидного связующего в отвержденном образце составило $19 \pm 0,5$ % от массы БП.

Лист стеклопластика (СП) (GFRP) 5 мм состоит из 13 слоев стеклоткани Ортекс 560. Плетение плотняное. Содержание эпоксидного связующего в отвержденном образце составило $17 \pm 0,5$ % от массы СП.

Для определения влияния природных климатических факторов (температуры, влажности, осадков, солнечной радиации) образцы были выставлены на открытых площадках испытательного полигона экспериментальной площадки ИФТПС СО РАН в г. Якутск Республики Саха (Якутия) по ГОСТ 9.708-83 [18]. Испытания проводились по истечении 2 лет.

Для определения физико-механических свойств ПКМ полученные образцы были подвержены серии испытаний на растяжение и изгиб по ГОСТ 32656-2014 [19] и ГОСТ 25.604-82 [20] с применением разрывной машины «Zwick Roel Z600», тип ВРС-F0600TN.R09, серийный номер: 160088-2008 на базе ЦКП ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН.

Разрушение и деструкцию связующего в поверхностном слое образцов определяли изменением рельефа поверхности образцов. Линейный профиль поверхностей образцов и его параметры измеряли с помощью профилометра SurfTest-201P. Анализ поверхности пластиков был проведен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7800F.

Для измерения открытой пористости были изготовлены образцы размерами $500 \times 500 \times 5$ мм. Для определения открытой пористости использовался известный апробированный метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 9.304-87 [21, 22]. В качестве рабочей пропитывающей жидкости открытых пор покрытия был выбран керосин. Применение керосина, обладающего высокой проникающей способностью, позволяет исключить дополнительные операции пропитки, необходимые при использовании других жидкостей. Взвешивание осуществлялось на электронных весах с точностью 0,0001 г.

Открытая пористость определялась по следующей формуле:

$$P_o = \frac{V_{por}}{V_{obr}} = \frac{m_2 - m}{m_2 - m_1} 100 \%, \quad (1)$$

где V_{por} – объем сообщающихся полостей в образце; V_{obr} – объем образца; m – масса сухого образца на воздухе; m_1 – масса пропитанного образца в жидкости; m_2 – масса пропитанного образца на воздухе.

Для проведения исследований влагопоглощения образцы были предварительно высушены в сушильном шкафе ШСВ-65/3,5 ООО «МИУС» (Россия, г. Тула) до постоянной массы. После чего влагонасыщение производилось при температуре 23 °С и относительной влажности 68 % в климатической камере М-75/150-1000 КТВХ ООО «Мир оборудования» (Россия, г. Санкт-Петербург). При этом периодически проводили измерения массы образцов на аналитических весах Ohaus (США) с точностью 0,0001 г., класс точности I, ГОСТ 9.707-81.

Результаты и обсуждение

Оценка изменения физико-механических свойств. Для оценки климатического воздействия экстремально холодного климата на механические свойства БП определяли пределы прочности при растяжении и изгибе исходных образцов и образцов после экспонирования (табл. 1). Изменение механических свойств отражает обобщенный показатель – относительный коэффициент сохраняемости $k_R = R_t/R_0$, где R_t принимает пределы прочности при растяжении, изгибе, измеренные после различных сроков экспонирования, R_0 принимает соответствующие пределы в исходном состоянии.

Анализ результатов экспериментов показывает незначительное уменьшение значения коэффициента сохраняемости при растяжении у БП, связанное с возможной ошибкой измерения, обусловленное взаиморасположением оси растяжения образца и направлением армирования пластика [23]. Остальные коэффициенты сохраняемости механических свойств пластиков увеличились после 2 лет экспозиции на открытых стендах в г. Якутск, характеризуемом экстремально холодным климатом. Известно, что такое увеличение показателей сохраняемости ПКМ обусловлено доотверждением полимерной матрицы и согласуется с результатами работ других исследователей [3–5, 9, 11].

Оценка поверхностной деструкции. Для количественной оценки деструкции поверхности образцов исследуемых материалов были сняты линейные профили поверхности СП (рис. 1) и БП (рис. 2) до и после климатических испытаний в течение 2 лет в экстремально холодном климате г. Якутска.

Поверхность СП (см. рис. 1) в исходном состоянии имеет относительно ровный профиль с единичными углублениями не более 25 мкм. После климатических испытаний профиль имеет более шероховатый характер с более частыми углублениями не более 30 мкм. При этом средняя линия профиля поверхности СП носит плавный характер. Морфология поверхности БП до и после климатических испытаний носит подобный характер, только в более меньших масшта-

Таблица 1

Показатели сохраняемости k_R пластиков после 2 лет экспонирования на открытых атмосферных стендах в г. Якутск

Table 1

Preservation coefficient k_R of textolite after 2 years of exposure at open atmospheric stands in Yakutsk

Вид ПКМ Reinforced plastic	Срок старения t , лет Aging period t , years	Механические показатели R Mechanical properties R	Значение коэффициента сохраняемости k_R Preservation coefficient, k_R
Базальтопластик Basalt-fibre	2	Предел прочности при растяжении Tensile strength	0,86
Стеклопластик Glass-fibre	2	Предел прочности при растяжении Tensile strength	1,11
Базальтопластик Basalt-fibre	2	Предел прочности при изгибе Flexural strength	1,18
Стеклопластик Glass-fibre	2	Предел прочности при изгибе Flexural strength	1,22

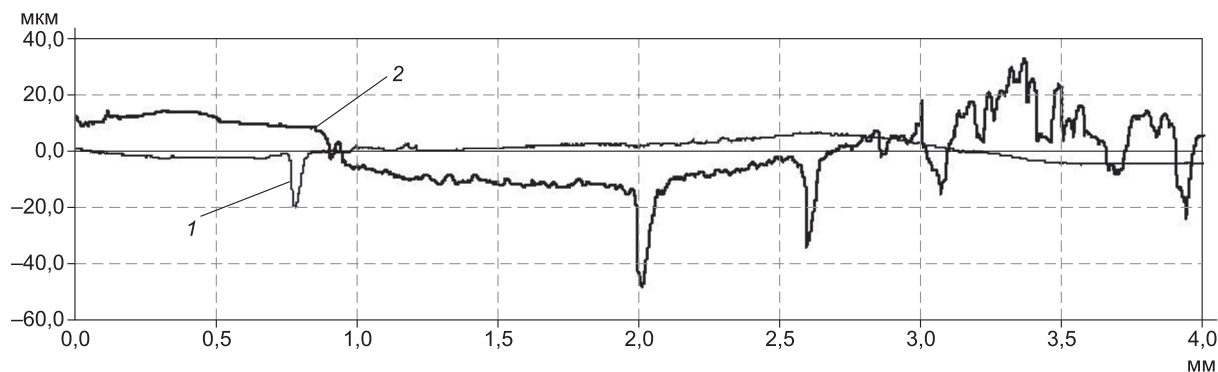


Рис. 1. Линейный профиль поверхности стеклопластика:

1 – хранившийся на складе; 2 – после 2 лет экспонирования в экстремально холодном климате г. Якутск.

Fig. 1. Linear profile of GFRP surface:

1 – was stored in a warehouse; 2 – after 2 years of exposure in extremely cold climate of Yakutsk.

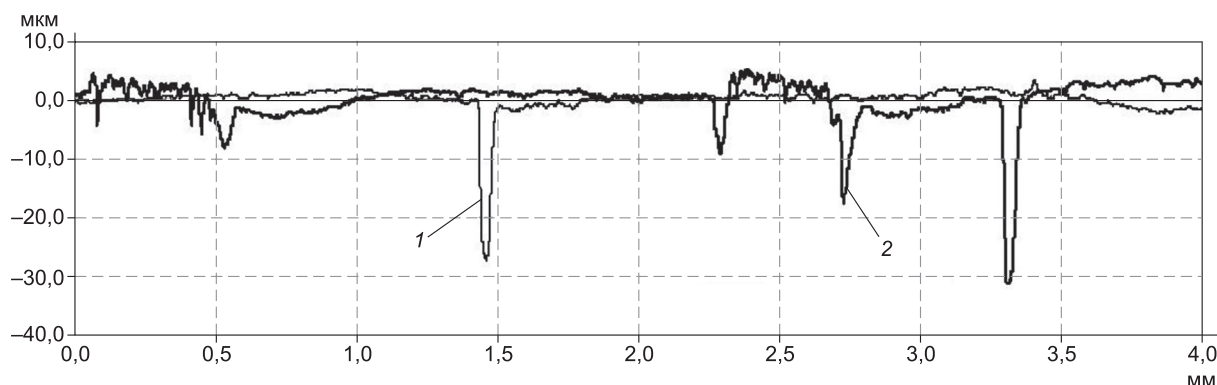


Рис. 2. Линейный профиль поверхности базальтопластика:

1 – хранившийся на складе; 2 – после 2 лет экспонирования в экстремально холодном климате г. Якутск.

Fig. 2. Linear profile of BFRP surface:

1 – was stored in a warehouse; 2 – after 2 years of exposure in extremely cold climate of Yakutsk.

бах. А именно, изменение линейного размера поверхностной деструкции полимерной матрицы пластиков можно оценить изменением значения средней шероховатости профиля. В табл. 2 представлены значения средней шероховатости.

С другой стороны, оценить изменение объема поверхностной деструкции пластиков можно изменением значения открытой пористости поверхности образцов. В табл. 3 приведены результаты измерения открытой пористости по формуле (1).

Таким образом, степень и глубина деструкции поверхности СП выше, чем степень и глубина деструкции поверхности БП после экспонирования в экстремально холодном климате. Такое различие можно объяснить, сравнив микроснимки поверхностей лицевой (обращенной к солнцу) и обратной сторон для БП и СП.

На рис. 3 представлены микроснимки лицевой, обращенной к солнцу, и обратной сторон пластиков после 2 лет экспонирования на открытых стендах в условиях экстремально холодного климата в г. Якутск.

Анализ микроснимков поверхностей показывает, что образование пор (черные точки) и оголение армирующей ткани (в виде штрихов) лицевой и обратной сторон у БП значительно меньше, чем у СП. Несмотря на то что для черной поверхности БП величина локального перегрева больше, деструкция поверхностного слоя в исследуемом СП идет быстрее. Причиной этого, как мы предполагаем, является большая глубина проникновения коротковолновой части солнечного излучения в материал СП, соответственно возникают микротрещины до 4 мкм (см. табл. 2), далее под действием переносимого ветром пе-

Таблица 2

Средние значения показателей
рельефа поверхности
базальтопластика и стеклопластика

Table 2

Average values of indicators of the surface relief
of basalt- and glass-textolite

Вид ПКМ Reinforced plastic	Состояние* Climatic exposure	Средний размах неоднородностей поверхности, мкм Average values of indicators of the surface relief, μm
Базальтопластик Basalt-fibre	И	0,70
	К	1,18
Стеклопластик Glass-fibre	И	1,03
	К	4,08

* И — исходное состояние, К — после 2 лет экспонирования.

* И — in a warehouse, К — after 2 years in extremely cold climate.

ска (пыли, снега) и атмосферных осадков возникают единичные углубления не более 30 мкм (см. рис. 1), а также частичное обнажение стекловолокон ткани (плавный характер средних линий на рис. 1). Как показывают другие исследователи [24], в данном слое под действием УФ излучения образуются участки связующего с повышенной степенью сшивки.

Оценка изменения влагопоглощения. Наличие структурной неоднородности полимера, свободного объема в пластиках приводит к возникновению градиента концентрации влаги, т. е. диффузии влаги. Если сорбция следует закону Фика с постоянными граничными условиями, то количество сорбированной влаги должно увеличиваться линейно с увеличением корня из времени сорбции влаги вплоть до 60–70 % предельного влагонасыщения (фииковская диффузия) [24]. Экспериментальные кинетические кривые сорбции влаги для пластиков до и после экспонирования представлены на рис. 4.

Анализ кинетики сорбции влаги показывает, что, в общем, кинетика сорбции влаги в исходном состоянии и у СП, и у БП фииковская. А вот кинетика после экспонирования идет быстрее, чем фииковская. Это говорит о том, что сорбция влаги протекает по релаксационному механизму. Тогда экспериментальную кинетику сорбции влаги исходных пластиков можно аппроксимировать фи-

Таблица 3

Значения открытой пористости пластиков

Table 3

Textolite open porosity values of textolite

Вид ПКМ Reinforced plastic	Состояние* The climatic exposure	$P_o(1)$, %
Базальтопластик Basalt-fibre	И	0,13
	К	0,21
Стеклопластик Glass-fibre	И	0,27
	К	0,44

* И — исходное состояние, К — после 24 месяцев экспонирования.

* И — in a warehouse, К — after 2 years in extremely cold climate.

ковской кинетикой [25], а экспонированных пластиков — релаксационной [26].

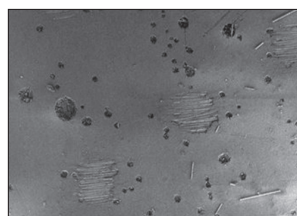
Для фииковской кинетики сорбции влаги исходных образцов количество поглощенной влаги будет описываться следующим образом:

$$M(t) = M_0 - 8M_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\pi^2(2n+1)^2 \frac{D}{l^2} t\right)}{\pi^2(2n+1)^2}, \quad (2)$$

Лицевая сторона образца
Sample front

Оборотная сторона образца
Reverse side of the sample

Базальтопластик / basalt-fibre



Стеклопластик / glass-fibre

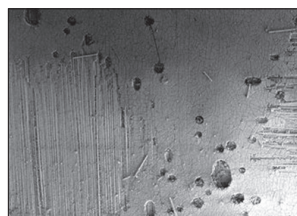


Рис. 3. Поверхность образцов ($\times 35$) пластиков после 2 лет экспозиции в экстремально холодном климате г. Якутск.

Fig. 3. The surface of the samples ($\times 35$) of the plastics after 2 years of exposure in extremely cold climate of Yakutsk.

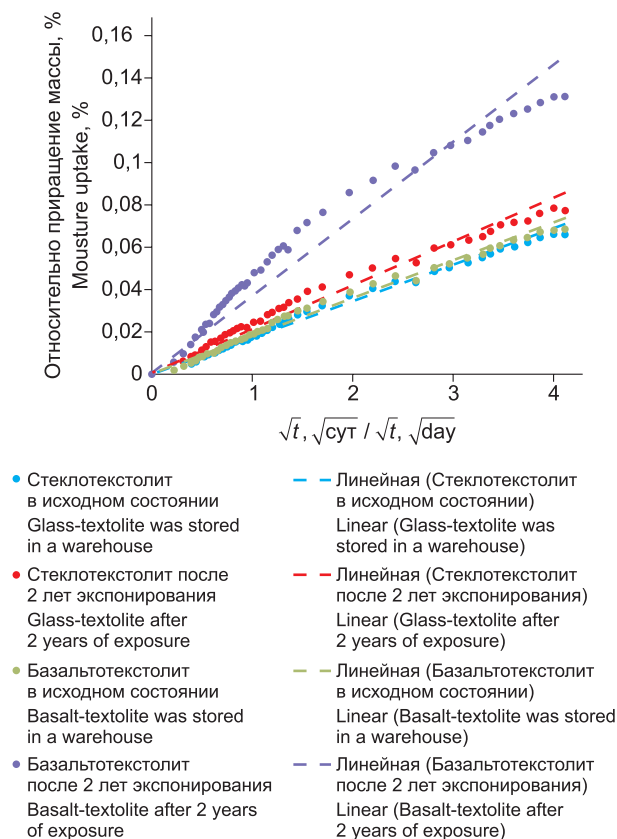


Рис. 4. Кинетика сорбции влаги пластиками при температуре 23 °С и относительной влажности 68 %.

Fig. 4. Kinetics of moisture sorption by the plastics at 23 °C and 68 % relative humidity.

где $M(t)$ – количество поглощенной влаги, M_0 определяет влагопоглощающую способность образца, D – коэффициент диффузии, l – толщина образца. Одной из известных моделей релаксационной кинетики сорбции влаги является диффузия по закону Фика с релаксационными граничными условиями, решение которой имеет вид [27]

$$M(t) = M_1 + (M_0 - M_1)e^{-rt} - 8 \sum_{k=0}^{\infty} S_k, \quad (3)$$

$$S_k = \frac{(M_0 n_k^2 \frac{D}{l^2} - M_1 r) e^{-n_k^2 \frac{D}{l^2} t} + r(M_1 - M_0) e^{-rt}}{n_k^2 (n_k^2 \frac{D}{l^2} - r)},$$

$$n_k = 2\pi(2k + 1),$$

где M_0 – предельное влагосодержание до релаксации напряжений, M_1 – предельное влагосодержание после релаксации напряжений, обусловленной поглощением влаги, r – константа релаксации.

В табл. 3 представлены вычисленные искомые параметры нелинейной регрессии, а также для оценки работоспособности модели вычислен коэффициент детерминированности, показывающий долю экспериментальных данных, описанных аппроксимацией ($R^2 = 1$: данные полностью описываются моделью):

$$R^2 = 1 - \frac{S2R}{S2 - S^2 / N} : S2R = \sum_{i=1}^N (y_i - M(t_i, \mathbf{a}))^2,$$

$$S2 = \sum_{i=1}^N y_i^2, \quad S = \sum_{i=1}^N y_i, \quad (4)$$

где y_i – экспериментальные значения сорбции влаги, $M(t_i, \mathbf{a})$ – зависимость (2) или (3), t_i – время воздействия влаги, $\mathbf{a}$ – вектор искомых параметров.

В исходном состоянии наблюдается незначительное влагопоглощение пластиков на уровне 0,073 %, коэффициенты диффузии пластиков почти равны между собой, диффузия – фиковская, все это свидетельствует о том, что пластики имеют более или менее однородную структуру и в одинаковой степени подвержены пластификации влагой. После климатических воздействий коэффициенты диффузии у пластиков увеличились примерно в 5,7 раза, что говорит о чувствительности коэффициента диффузии к поверхностной деградации пластиков, где наблюдается переменная величина предельного влагосодержания, увеличение предельного влагопоглощения у БП с 0,073 % до уровня 0,174 %, а у СП – с 0,039 % до 0,128 %. Это указывает на то, что надмолекулярная структура БП больше подвержена перестройке, чем надмолекулярная структура стеклопластика. Перестройка может быть связана, например, с образованием дополнительного свободного объема.

Заключение

Начальная стадия климатического старения исследуемых пластиков в условиях экстремально холодного климата проявляется в деструкции связующего в их поверхностном слое, мало влияющей на изменение механических свойств пластиков. Механические свойства пластиков после двухлетнего экспонирования на открытых стендах г. Якутск изменились. Показано, что такие величины, как параметры шероховатости линейного профиля поверхности, открытая пористость, коэффициент диффузии, чувствительны к деструкции поверхностного слоя пластиков. Деструкция поверхностного слоя у СП больше,

Параметры поглощения влаги и адекватности модели (2)–(4)

Table 4

Parameters of moisture absorption and model adequacy (2)–(4)

Вид пластика Reinforced plastic	Состояние* Climatic exposure	Коэффициент диффузии Diffusion coefficient $D \cdot 10^3$ (cm^2/day)	Предельное влагосодержание до релаксации Moisture saturation level before relaxation M_0 (%) in (2) or (3)	Предельное влагосодержание после релаксации Moisture saturation level after relaxation M_1 (%) (3)	Константа релаксации Relaxation constant r in (3) (1/day)	Коэффициент детерминированности Coefficient of determination R^2 (4)
Стекло- Glass-fibre	И	2,89	0,074	–	–	0,996
	К	17,35	0,039	0,128	0,037	0,998
Базальто- Basalt-fibre	И	3,31	0,073	–	–	0,994
	К	18,13	0,073	0,174	0,056	0,998

* И – исходное состояние, К – после 2 лет экспонирования.

* И – in a warehouse, К – after 2 years in extremely cold climate.

чем деструкция у БП, за счет того что СП в экстремально холодном климате подвержен большому влиянию солнечного излучения.

В исходном состоянии наблюдается незначительное влагопоглощение пластиков на уровне массовой доли влаги 0,073 % при стационарных термовлажностных условиях – температура 23 °C и относительная влажность 68 %. При этом релаксационная модель диффузии влаги указывает, что надмолекулярная структура БП больше подвержена перестройке под воздействием поглощения влаги, чем надмолекулярная структура СП. Перестройка может быть связана, например, с образованием дополнительного свободного объема.

Количественная оценка изменения предлагаемых величин, чувствительных к начальной стадии климатического старения пластиков, может являться отправной точкой для дальнейших исследований по выявлению механизмов климатического старения полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9141-2015-0-1-3-33
2. Конструкционные композиционные материалы / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ФГУП «ВИАМ», 2012. 58 с.
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. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 220 с.

7. Манин В.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. М.: Химия, 1980. 248 с.

8. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // Heliyon. 2018. Vol. 4. Article e01060. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01060>

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

10. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Курносоев А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфириной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. № 3(75). С. 105–114.

11. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // Известия АлтГУ. Физика. 2020. № 1(111). С. 41–51. DOI 10.14258/izvasu(2020)1-06
12. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате: Дисс. ... д-ра техн. наук. М., 2018. 308 с.
13. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Т. 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / Е.Н. Каблов. М.: ВИАМ, 2015. 270 с.
14. 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. № 6. С. 93–108.
15. 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: NASA, Sci. a. techn. information branch, 1994. 57 p.
16. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Inter-layer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing // Polym. Degrad. and Stab. 1999. Vol. 63. P. 183–186. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00086-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00086-X)
17. 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.
18. ГОСТ 9.708-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов. М.: Изд-во стандартов, 1983. 12 с.
19. ГОСТ 32656-2014. Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение. М.: Стандартиформ, 2014. 38 с.
20. ГОСТ 25.604-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Изд-во стандартов, 1983. 7 с.
21. ГОСТ 9.304-87. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля. вед. 01.07.89. М.: Изд-во стандартов, 1988. 10 с.
22. Исакаев Э.Х., Мордынский В.Б., Подымова Н.Б., Сидорова Е.В., Школьников Е.И. Определение пористости газотермических покрытий // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 5. С. 71–77.
23. Sasaki I., Nishizaki I. Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests // Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012), Rome, Italy. 13–15 June, 2012. Paper 11-691. P. 1–8.
24. Материаловедение полимеров и композиционных материалов на их основе: моногр. / В.Н. Вернигорова, С.М. Саженко. Пенза: ПГУАС, 2013. 420 с.
25. Crank J. The Mathematics of diffusion. London: Oxford University Press, 1975. P. 414.
26. Вода в полимерах: Пер. с англ. / Под ред. М. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
27. 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.

Поступила в редакцию 16.03.2021
Принята к публикации 12.05.2021

Об авторах

ЛУКАЧЕВСКАЯ Ирина Григорьевна, научный сотрудник, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Россия, Researcher ID: AAV-2000-2020, Scopus ID: 57203801622, mirkin1611@gmail.com;

ГАВРИЛЬЕВА Анна Андреевна, научный сотрудник, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Россия, Researcher ID: ABC-7487-2020, Scopus ID: 57194330692, gav-ann@yandex.ru;

КЫЧКИН Анатолий Константинович, ведущий научный сотрудник, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Россия, Researcher ID: D-9234-2014, Scopus ID: 35300061400, kychkinplasma@mail.ru;

КЫЧКИН Айсен Анатольевич, научный сотрудник, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Россия, Researcher ID: AAO-3471-2020, Scopus ID: 57215690274, icen.kychkin@mail.ru

СТРУЧКОВ Николай Федорович, старший научный сотрудник, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Россия, Scopus ID: 35335217600, struchkov_n@rambler.ru;

ДЬЯКОНОВ Афанасий Алексеевич, научный сотрудник, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, Россия, Researcher ID: E-5710-2014. Scopus ID: 57204699045, afonya71185@mail.ru.

Информация для цитирования

Лукачевская И.Г., Гаврильева А.А., Кычкин А.К., Кычкин А.А., Стручков Н.Ф., Дьяконов А.А. Оценка начальной стадии климатического старения базальто- и стеклопластиков в условиях экстремально холодного климата // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2021, Т. 26, № 2. С. 159–169. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-2-11>

DOI 10.31242/2618-9712-2021-26-2-11

Estimate of the early stage of climatic aging of basalt- and glass-fiber reinforced plastics

I.G. Lukachevskaya, A.A. Gavrilieva, A.K. Kychkin*, A.A. Kychkin,
N.F. Struchkov, A.A. Diakonov

V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North SB RAS, Yakutsk, Russia

**kychkinplasma@mail.ru*

Abstract. *At present, the rapidly expanding development of the Arctic regions requires increased attention of researchers to the problem of climatic aging of polymer composite materials in extremely cold climate. After two years of climatic aging in extremely cold climate of Yakutsk, basalt-fiber reinforced plastic (BFRP) and glass-fiber reinforced plastic (GFRP) based on basalt fabric BT-11P-kv-12 and glass fabric Ortex 560 impregnated with a three-component binder consisting of an epoxy polymer matrix ED-22, a hardener Iso-MTGFA and accelerator Agidol 53, binder destruction was found in the surface layer: in the form of cracking to a depth of up to 1 micron in BFRP and up to 4 microns in GFRP; in the form of bare fibers and single depressions no more than 30 microns deep. Comparison of the surface morphology of the front and back sides of the plastics showed that GFRP is more exposed to solar radiation than BFRP, so that the open porosity of GFRP was 2 times higher than the open porosity of BFRP. Applicability of the moisture sorption and diffusion model consisting of Fick's law for diffusion and constant or relaxation boundary conditions, under stationary thermal and humidity conditions was substantiated. It was shown that the diffusion coefficient of the plastics increased 5 times after climatic aging. With all this, an increase in the mechanical parameters of the plastics is observed after 2 years of climatic aging. Thus, the change in the calculated parameters characterizing the destruction of the surface layer of the plastics can serve as a quantitative estimate for diagnosing the early stage of climatic aging of plastics.*

Key words: basalt-fiber reinforced plastic, glass-fiber reinforced plastic, climatic aging, moisture diffusion, open porosity, destruction, post-curing of polymers, cold climate.

Acknowledgements. *The research was carried out within the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. № 0297-2021-0041).*

References

1. Kablov E.N. Innovacionny'e razrabotki FGUP "VIAM" GNCz RF po realizacii "Strategicheskix napravlenij razvitiya materialov i tekhnologij ix pererabotki na period do 2030 goda" // *Aviacionny'e Materialy i Tekhnologii*. 2015. No. 1 (34). P. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9141-2015-0-1-3-33
2. *Konstrukcionny'e kompozicionny'e materialy* / pod red. E.N. Kablova. Moskva: FGUP «VIAM», 2012. 58 p.

3. *Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N.* Klimaticheskoe starenie kompozicionny'x materialov aviacionnogo naznacheniya. I. Mexanizmy stareniya // *Deformaciya i razrushenie materialov*. 2010. No. 11. P. 19–26.
4. *Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N.* Klimaticheskoe starenie kompozicionny'x materialov aviacionnogo naznacheniya. II. Relaksaciya isxodnoj strukturnoj neravnovesnosti i gradient svojstv po tolshhine // *Deformaciya i razrushenie materialov*. 2010. No. 12. P. 40–46.
5. *Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N.* Klimaticheskoe starenie kompozicionny'x materialov aviacionnogo naznacheniya. III. Znachimye faktory stareniya // *Deformaciya i razrushenie materialov*. 2011. No. 1. P. 34–40.
6. *Pavlov N.N.* Starenie plastmass v estestvenny'x i iskusstvenny'x usloviyax. Moskva: Ximiya, 1982. 220 p.
7. *Manin V.N.* Fiziko-ximicheskaya stojkost' polimerny'x materialov v usloviyax e'kspluatatsii. Moskva: Ximiya, 1980. 248 p.
8. *Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K.* Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // *Heliyon*. 2018. Vol. 4. Article e01060. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01060>
9. *Kablov E.N., Starcev V.O.* Sistemny'j analiz vliyaniya klimata na mexanicheskie svojstva polimerny'x kompozicionny'x materialov po dannym otechestvenny'x i zarubezhny'x istochnikov // *Aviacionny'e materialy i tekhnologii*. 2018. No. 2. P. 47–58. DOI: [10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58)
10. *Andreeva N.P., Pavlov M.R., Nikolaev E.V., Kurnosov A.O.* Issledovanie vliyaniya vozdejstviya atmosfery'x faktorov na svojstva polimernogo konstrukcionnogo stekloplastika na ciane'firnoj osnove v estestvenny'x usloviyax xolodnogo, umerennogo i tropicheskogo klimata // *Trudy VIAM*. 2019. No. 3(75). P. 105–114.
11. *Starcev O.V., Lebedev M.P., Ky'chkin A.K.* Starenie polimerny'x kompozicionny'x materialov v usloviyax e'kstremal'no xolodnogo klimata // *Izvestiya AltGU. Fizika*. 2020. No. 1(111). P. 41–51. DOI [10.14258/izvasu\(2020\)1-06](https://doi.org/10.14258/izvasu(2020)1-06)
12. *Starcev V.O.* Klimaticheskaya stojkost' polimerny'x kompozicionny'x materialov i zashhitny'x pokry'tij v umerenno-teplom klimate: diss. ... d-ra techn. nauk. Moskva, 2018. 308 p.
13. *Aviacionny'e materialy*. Spravochnik v 13 tomax. Tom 13. Klimaticheskaya i mikrobiologicheskaya stojkost' nemetallicheskich materialov / E.N. Kablov. M.: VIAM, 2015. 270 p.
14. *Nikolaev E.V., Barbot'ko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Grashhenkov D.V.* Kompleksnoe issledovanie vozdejstviya klimaticheskix i e'kspluatatsionny'x faktorov na novoe pokolenie e'poksidnogo svyazuyushhego i polimerny'x kompozicionny'x materialov na ego osnove. Chast' 4. Naturny'e klimaticheskie ispy'taniya polimerny'x kompozicionny'x materialov na osnove e'poksidnoj matricy // *Trudy VIAM*. 2016. No. 6. P. 93–108.
15. *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: NASA, Sci. a. techn. information branch, 1994. 57 p.
16. *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. Vol. 63. P. 183–186. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00086-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00086-X)
17. *Starcev O.V., Kuznecov A.A., Krotov A.S., Anixovskaya L.I., Senatorova O.G.* Modelirovanie vlagoperenosa v sloisty'x plastikax i stekloplastikax // *Fizicheskaya mezomexanika*. 2002. Vol. 5, No. 2. P. 109–114.
18. *GOST 9.708-83.* Edinaya sistema zashhity' ot korrozii i stareniya. Plastmassy'. Metody' ispy'tanij na starenie pri vozdejstvii estestvenny'x i iskusstvenny'x klimaticheskix faktorov. M.: Izd-vo standartov, 1983. 12 p.
19. *GOST 32656-2014.* Kompozity' polimerny'e. Metody' ispy'tanij. Ispy'taniya na rastyazhenie. M.: Standartinform, 2014. 38 p.
20. *GOST 25.604-82.* Raschety' i ispy'taniya na prochnost'. Metody' mexanicheskich ispy'tanij kompozicionny'x materialov s polimernoj matricей (kompozitov). Metod ispy'taniya na izgib pri normal'noj, povy'shennoj i ponizhennoj temperaturax. M.: Izd-vo standartov, 1983. 7 p.
21. *GOST 9.304-87.* Pokry'tiya gazotermicheskie. Obshhie trebovaniya i metody' kontrolya. ved. 01.07.89. M.: Izd-vo standartov, 1988. 10 p.
22. *Isakaev E'X., Mordynskij V.B., Pody'mova N.B., Sidorova E.V., Shkol'nikov E.I.* Opredelenie poristosti gazotermicheskich pokry'tij // *Fizika i ximiya obrabotki materialov*. 2010. № 5. S. 71–77.
23. *Sasaki I., Nishizaki I.* Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests // *Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012)*, Rome, Italy. 13–15 June, 2012. Paper 11-691. P. 1–8.
24. *Materialovedenie* polimerov i kompozicionny'x materialov na ix osnove: monogr. / V.N. Vernigorova, S.M. Sadenko. Penza: PGUAS, 2013. 420 p.
25. *Crank J.* The Mathematics of diffusion. London, Oxford University Press, 1975. P. 414.
26. *Voda* v polimerax: Per. s angl./Pod red. M. Roulenda. M.: Mir, 1984, 555 s.
27. *Starcev O.V., Kuznecov A.A., Krotov A.S., Anixovskaya L.I., Senatorova O.G.* Modelirovanie vlagoperenosa v sloisty'x plastikax i stekloplastikax // *Fizicheskaya mezomexanika*. 2002. Vol. 5, No. 2. P. 109–114.

About the authors

LUKACHEVSKAYA Irina Grigoreevna, researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, 1 Oktyabrskaya st., Yakutsk 677980, Russia,

Researcher ID: AAV-2000-2020, Scopus ID: 57203801622, mirkin1611@gmail.com;

GAVRIL'EVA Anna Andreevna, researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, 1 Oktyabrskaya st., Yakutsk 677980, Russia,

Researcher ID: ABC-7487-2020, Scopus ID: 57194330692, gav-ann@yandex.ru;

KYCHKIN Anatolii Konstantinovich, leading researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, 1 Oktyabrskaya st., Yakutsk 677980, Russia,

Researcher ID: D-9234-2014, Scopus ID: 35300061400, kychkinplasma@mail.ru;

KYCHKIN Ajsen Anatoleevich, researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, 1 Oktyabrskaya st., Yakutsk 677980, Russia,

Researcher ID: AAO-3471-2020, Scopus ID: 57215690274, icen.kychkin@mail.ru;

STRUCHKOV Nikolaj Fedorovich, senior researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, 1 Oktyabrskaya st., Yakutsk 677980, Russia,

Scopus ID: 35335217600, struchkov_n@rambler.ru;

DYAKONOV Afanasii Alekseevich, researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North SB RAS, 1 Oktyabrskaya st., Yakutsk 677980, Russia,

Researcher ID: E-5710-2014, Scopus ID: 57204699045, afonya71185@mail.ru.

Citation

Lukachevskaya I.G., Gavrilieva A.A., Kychkin A.K., Kychkin A.A., Struchkov N.F., Diakonov A.A. Estimate of the early stage of climatic aging of basalt- and glass-fiber reinforced plastics // Arctic and Subarctic Natural Resources. 2021, Vol. 26, No. 2. P. 159–169. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2021-26-2-11>