

УДК 629.12.001

М.Э Францев¹, А.В. Кирейнов²
**РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СУДОСТРОИТЕЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ
ВОЛОКОН НА ПОЛИЭФИРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ
НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ**

¹АОЗТ «Нептун-Судомонтаж»²МИЦ МГТУ им. Н.Э. Баумана «Композиты России»

Представлены результаты испытаний на водопоглощение композиционных материалов судостроительного назначения стеклопластика на базе ткани Т11-ГВС9 и базальтопластика на базе ткани БТ11П-ГВС9 на полиэфирном связующем. Проанализированы проблемы и методы внедрения базальтового волокна в продукцию отечественного судостроения. Рассмотрены особенности возникновения осмотических изменений судовых корпусных конструкций из композитов и обоснована важность понижения водопоглощения композитами судостроительного назначения. Приведена методика выполнения испытаний на водопоглощения. Рассмотрены результаты опытов и произведено их обсуждение. На основе анализа результатов исследования сделан вывод: стеклопластик на базе ткани Т11-ГВС9 обладает повышенной стойкостью к водопоглощению по сравнению с базальтопластиком на базе ткани БТ11П-ГВС9 на полиэфирном связующем. Дано объяснение причин этого явления.

Ключевые слова: композиционный материал, водопоглощение, стеклопластик, базальтопластик, методы испытаний, результаты испытаний.

Введение

В настоящее время базальтовое волокно рассматривается в качестве перспективного, в том числе, армирующего материала для судовых корпусных конструкций из композиционных материалов. Известно достаточно большое количество работ, в которых рассматриваются различные характеристики композиционных материалов на основе базальтового волокна, например, в [1,2]. Во всем мире строятся небольшие суда из композиционных материалов на основе базальтового волокна – демонстраторы технологий.

Для внедрения армирующих материалов на основе базальтового волокна в продукцию отечественного судостроения Классификационные общества Российской Федерации, осуществляющие техническое наблюдение и надзор за судами, должны быть обеспечены информацией об особенностях проектирования, конструирования и изготовления судов из композитов на основе этого материала. Они должны быть информированы об особенностях эксплуатационного поведения судовых корпусных конструкций из композитов на основе базальта в штатных эксплуатационных ситуациях. На базе этой информации в Правила Классификационных обществ вносятся изменения и дополнения, регламентирующие процессы проектирования, постройки и эксплуатации судов с корпусами из композитов на основе базальтового волокна.

Для успешного внедрения базальтовых волокон в качестве армирующих материалов для композитного судостроения необходимо вписать их в сложившиеся проектно-технологический и эксплуатационный комплексы судостроительных задач. В рамках процесса внедрения армирующих материалов на основе базальтового волокна в продукцию отечественного судостроения необходимо изучить отличия эксплуатационного поведения судовых корпусных конструкций из композитов на основе базальтового волокна в композиции с полиэфирными, эпоксидными и винилэфирными смолами от эксплуатационного поведения аналогичных конструкций на основе стеклянного волокна [3].

Были выполнены сравнительные испытания стеклопластика на базе ткани Т-11ГВС9 сатинового переплетения и базальтопластика на базе ткани БТ11П-ГВС9 саржевого переплетения на растяжение, на сжатие, на изгиб и на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом [4].



Рис. 1. Осмотические изменения наружной поверхности корпуса судна из композитов

Применение базальтовых волокон в качестве армирующих материалов композиционных материалов судостроительного назначения невозможно без их сертификации в соответствии с нормативными документами отечественных Классификационных обществ. Такая сертификация напрямую связана с исследованием обозначенных выше вопросов.

Известно, что при оценке эксплуатационного поведения композиционного материала судового корпуса в дополнение к внутренним дефектам типа расслоение, возникающим вследствие воздействия динамических нагрузок на судовую корпусную конструкцию из композитов, необходимо рассматривать и внутренние дефекты типа расслоение, возникающие вследствие водопоглощения конструкции [5].

Композиционные материалы имеют тенденцию быстрее поглощать воду вдоль оси армирующих волокон, потому что пучки волокон, как правило, никогда не полностью смачиваются и легко пропускают воду за счет капиллярного эффекта. Водопоглощение матричной фазой является гораздо более медленным процессом, так как сопровождается процессом гидролиза. Различается три стадии данного процесса: инертная, осмотическая и, наконец, вспучивание.

С момента первого спуска на воду корпус судна из композиционных материалов начинает поглощать влагу, которая фильтруется внутрь слоев композита. В дальнейшем, повышенное содержание влаги в судовых корпусных конструкциях из композитов приводит к гидролизу с появлением химически активных веществ (продуктов разложения).

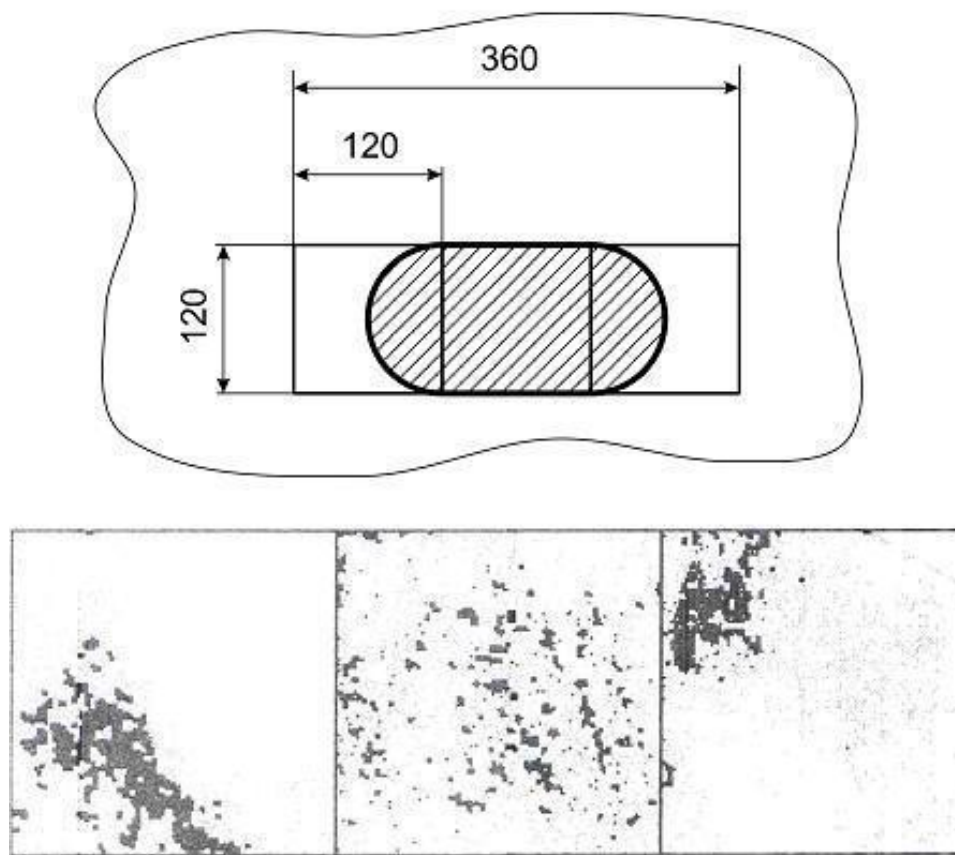


Рис. 2. Изображения внутренних дефектов типа расслоение (повернуто), находящихся под осмотическими изменениями, изображенными на рис. 1

Стадия химической сорбции (абсорбции) характеризуется разложением полимерной матрицы на исходные компоненты и вступлением их в реакции с водой. При этом повышается концентрация продуктов разложения, включая различные кислоты, спирты и другие соединения. Уксусная кислота и другие кислоты образуются в ходе гидролиза эмульсии отвердителя, используемого для полимеризации матрицы. К числу других опасных для корпуса веществ, можно отнести пропилен-гликоль – спирт с высоким молекулярным весом, содержащийся в матрице. Он представляет собой прозрачную вязкую высоко гигроскопичную жидкость со слабым запахом. Пропилен-гликоль поглощает влагу, проникающую через декоративное покрытие. Точка его кипения в два раза выше, чем воды, поэтому при просушивании он не удаляется. Однажды образовавшись, эти продукты разложения способствуют постепенному насыщению корпуса влагой. В целом на этой стадии уже начинаются необратимые изменения, ведущие к дальнейшему постепенному разрушению корпуса. Принудительная сушка корпуса инфракрасными нагревателями или специальными составами обычно не дает желаемого эффекта: временно снижая содержание влаги в композите, она, тем не менее, не удаляет продукты разложения полностью.

Проверка корпуса с помощью соответствующих приборов в конце навигации, как правило, выявляет высокое содержание влаги в судовых корпусных конструкциях из композита. При неоднократной промывке корпуса водой за счет явления обратного осмоса содержание влаги в поверхностных слоях корпусных конструкций несколько снижается. После этого возможна просушка освобожденных от продуктов распада связующего слоев композита. Таким образом, концентрация влаги в судовых корпусных конструкциях из композита существенно снижается спустя первые две-три недели после подъема судна из воды на берег, и в дальнейшем, за шесть-восемь недель концентрация влаги в композите может достичь удовлетворительного уровня.

Содержащиеся в корпусе судна из композитов продукты гидролиза полимерного связующего гигроскопичны. Поэтому при погружении композита в воду, содержащийся в нем раствор продуктов распада полимерной матрицы снова начинает ускоренно поглощать влагу за счет осмоса, увеличивая давление внутри слоев и расширяя зону взаимодействия с неповрежденными участками композиционного материала. На стадии вспучивания процесс поглощения влаги и разрушения композита постепенно ускоряется до состояния, когда влага поглощается быстрее, нежели покидает корпус. На этой стадии и начинается вспучивание декоративного покрытия. Обычно оно происходит медленно и проявляется в виде нескольких пузырей на небольшом участке днища, но затем этот участок быстро, за год-два, расширяется. Первоначально вздутия не нарушают структурной целостности корпуса. Заключительной стадией осмотических изменений корпуса являются внутренние расслоения. Слои армирующих материалов начинают отслаиваться один от другого, подобно слоям шпона в старой фанере, с существенной потерей прочности всей конструкции (рис. 1 и 2).

Скорость водопоглощения судовыми корпусными конструкциями из композитов достаточно высока. Потеря прочности судовых корпусных конструкций из композита типа стеклопластика может достигать при водопоглощении с развитым осмосом 15-55 % от первоначальной величины, в зависимости от гидрофобных качеств армирующих волокон [5,6]. При описании результатов своих исследований эксплуатационного поведения судовых корпусных конструкций из композитов один из авторов данной статьи присвоил внутренним дефектам, возникающим вследствие воздействия динамических нагрузок, название «дефект типа расслоение первого рода», а внутренним дефектам, являющимся заключительной стадией осмотических изменений – «дефект типа расслоение второго рода». Различие между видами дефектов заключается в том, что в первом случае не происходит изменений химического состава матричной фазы композита, а во втором – происходит [5].

Элементы корпуса судна из композитов, изготовленные по технологии напыления, имеют более сильное водопоглощение, чем элементы, изготовленные методом контактного формования из тканых армирующих материалов. По элементам корпусов из композитов, изготовленных методом вакуумной инфузии, результатов исследований по их водопоглощению пока нет. Скорость водопоглощения корпусом из композитов и скорость протекания в нем химических реакций гидролиза прямо пропорционально зависят от температуры окружающей среды [5,6].

Внутренние дефекты типа расслоение технологической и эксплуатационной природы способствуют ускоренному развитию осмотических изменений в корпусе судна из композитов. Изготовленные на основе высококачественных армирующих материалов и полимерного связующего корпуса судов из композитов, имеют меньшую склонность к водопоглощению. Качество декоративного слоя, включая качество его приклейки к последующим слоям композита, в большой степени определяет стойкость корпуса судна из композитов к водопоглощению. Отрицательные низкие температуры окружающей среды, в свою очередь, также дополнительно ускоряют процесс разрушения корпуса судна из композитов при водопоглощении за счет промораживания внутренних полостей конструкции, содержащих жидкие фракции, с одновременным увеличением их в объеме [5,6].

Постановка задачи

В рамках изучения возможности внедрения армирующих материалов на основе базальтового волокна в продукцию отечественного судостроения, в инициативном порядке, по предложению одного из авторов статьи, компанией ООО «Судогодские стеклопластики» была изготовлена опытная партия базальтовой ткани саржевого плетения БТ-11П-ГВС9 на основе базальтовой ткани БТ-11П [7]. Кроме того, было предоставлено необходимое для экспериментов количество ткани сатинового плетения на основе стеклянного волокна Т-11ГВС9 [8]. Выбор базальтовой ткани БТ-11П был сделан на основе близости ее механических характеристик (в первую очередь, поверхностной плотности, а также разрывной нагрузки по основе и утку) механическим характеристикам ткани на основе стеклянного волокна Т-11ГВС, стандартно применяемой в отечественном судостроении на протяжении нескольких десяти-

летий (табл. 1). В качестве прямого замасливателя при выработке обеих тканей был применен винилсилан ГВС-9. Этот замасливатель делает их пригодными для использования в качестве армирующего материала при изготовлении композитов судостроительного назначения на основе полиэфирного связующего. На псковской лодочной верфи методом контактного формования, в соответствии с [9], были изготовлены элементы судовой конструкции: однослойная наружная обшивки судна на полиэфирном связующем Agorol G 101TRV. Были использованы оба вида конструкционных тканей.

В дальнейшем из этих элементов были вырезаны экспериментальные образцы для испытаний на водопоглощение в соответствии с требованиями раздела 6.3 Части X ПКПС, а также раздела 3 Приложения 10 Части X ПКПС Правил Российского Речного Регистра [10] в количестве трех штук, как из стеклопластика, так и базальтопластика.

Таблица 1.

Сравнительные характеристики конструкционных тканей на основе стеклянного и базальтового волокон, использованных для изготовления образцов

№ № п/п	Наименование характеристики	Ткань Т11-ГВС9		Ткань БТ11П-ГВС9	
		ГОСТ	Испытания	СТО	Испытания
1	Ширина, см	100	92,0	100±1	99,6
2	Толщина, мм	0,28	0,29	0,30±0,03	0,36
3	Масса на единицу площади, г/м ²	385±15	382	390±25	370
4	Структура нити (основа)	ЕС7-54х2	ЕС7-54х2	Нет данных	Нет данных
5	Структура нити (уток)	ЕС7-54х2	ЕС7-54х2	Нет данных	Нет данных
6	Количество нитей на 1 см (основа)	22+1	22	20±1	18
7	Количество нитей на 1 см (уток)	13±1	13	9±1	7
8	Разрывная нагрузка (основа), н	1764	3044	1715	2513
9	Разрывная нагрузка (уток), н	931	1872	980	1583
10	Переплетение	Сатин 8/3	Сатин 8/3	Саржа 5/3	Саржа 5/3
11	Массовая доля аппретирующего вещества, %	0,5	0,35	-	0,22

МИЦ МГТУ им. Н.Э. Баумана «Композиты России» были выполнены сравнительные испытания стеклопластика на базе ткани Т-11ГВС9 сатинового переплетения и базальтопластика на базе ткани БТ11П-ГВС9 саржевого переплетения на водопоглощение в соответствии с [11]. Испытание образцов композиционных материалов по данной методике, позволяет сделать заключение об их стойкости к влиянию воды.

Проведение опыта

Сущность опыта заключается в определении массы воды, поглощенной образцом в результате пребывания его в воде в течение установленного времени при определенной температуре. Образцы каждого из композиционных материалов были вырезаны в форме квадрата со стороной, равной (50±1) мм, и толщиной, равной толщине судовой корпусной конструкции. Поверхность срезов выполнена гладкой. Для испытания использовано по три образца каждого из композиционных материалов.

Перед испытанием образцы были высушены при (50±2) °С в течение (24±1) ч, а затем охлаждены в эксикаторе над осушителем при (23±2) °С. После охлаждения образцы были взвешены в течение 5 мин после извлечения из эксикатора.

После этого подготовленные образцы были быстро погружены в дистиллированную воду, где были выдержаны при (23±2) °С в течение (24±1) часов. После этого образцы были извлечены из воды, вытерты фильтровальной бумагой и чистой сухой тканью и в течение 1 минуты после этого взвешены.

Масса воды, поглощенной образцом, в миллиграммах для каждого из образцов была вычислена по формуле:

$$\Delta m = m_2 - m_1,$$

где m_1 – масса образца, измеренная перед погружением в воду; m_2 – масса образца, измеренная после его извлечения из воды.

Массовая доля воды, поглощенная образцом, в процентах была вычислена по формуле:

$$\frac{\Delta m}{m_1} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100$$

За результат испытания принято среднее арифметическое трех параллельных определений для каждого из видов композиционного материала. Допускаемые расхождения между величинами не превысили 10%, и были округлены до четвертого десятичного знака. Результаты представлены в табл. 2 и 3. Результаты испытаний были оформлены протоколом в соответствии с [11].

Таблица 2.

Результаты взвешивания образцов стеклопластика на базе ткани Т-11ГВС9 сатинового переплетения до и после воздействия дистиллированной воды

№ образца	Масса, г		Массовая доля воды, поглощенная образцом, %
	0 ч	24 ч	
1	39,5687	39,6175	0,12
2	39,2138	39,2643	0,13
3	38,9152	38,9609	0,12

Таблица 3.
Результаты взвешивания образцов базальтопластика на базе ткани БТ11П-ГВС9 саржевого переплетения до и после воздействия дистиллированной воды

№ образца	Масса, г		Массовая доля воды, поглощенная образцом, %
	0 ч	24 ч	
1	28,3810	28,5252	0,51
2	24,7511	24,8731	0,49
3	22,6130	22,7252	0,49

Результаты и выводы

В результате испытаний на водопоглощение было установлено, что массовая доля воды, поглощенной образцом стеклопластика на базе ткани Т-11ГВС9 сатинового переплетения составила в среднем 0,12 %, а массовая доля воды, поглощенной образцом базальтопластика на базе ткани БТ11П-ГВС9 саржевого переплетения – в среднем 0,50 %, за одно и то же время (табл. 2). Таким образом, образцы базальтопластика оказались менее стойки к воздействию воды, чем образцы стеклопластика: водопоглощение базальтопластика оказалось в 4 раза больше, чем водопоглощение стеклопластика.

Такие результаты испытаний на водопоглощение могут быть объяснены следующим образом. Как было отмечено ранее, композиционные материалы имеют тенденцию быстрее поглощать воду вдоль оси армирующих волокон, потому что пучки волокон, как правило, никогда не полностью смачиваются и легко пропускают воду за счет капиллярного эффекта. Водопоглощение же полимерной фазой является гораздо более длительным процессом, так как сопровождается процессом гидролиза. Можно предположить, что в результате проведенного опыта зафиксировано водопоглощение именно армирующими материалами без учета водопоглощения полимерной фазой. Необходимо отметить, что базальтовая ткань БТ11П-ГВС9 согласно паспорту предприятия имела характеристики, близкие по массе характеристикам ткани Т11-ГВС9, а по толщине превосходила ее. При этом она имела саржевое плетение 5/3 в отличие от сатинового плетения 8/3 ткани Т11-ГВС9.

Следовательно, базальтовое волокно обеспечило лучшие условия для капиллярного проникновения воды в тело композита по сравнению со стеклянным волокном. Кроме того, по всей видимости, разница в водопоглощении может быть обусловлена более низким качеством выделки базальтового волокна по отношению к стеклянному волокну. Она может быть обусловлена также более низким качеством выделки базальтовой ткани БТ11П-ГВС9 по отношению к стеклоткани Т11-ГВС9, а также ее саржевым плетением, по отношению к сатиновому плетению ткани Т11-ГВС9. Это основные различающиеся параметры рассматриваемых тканей.

Необходимо отметить, что прямой замасливатель, винилсилан ГВС9, изначально был разработан для стеклянных материалов. Поэтому нельзя исключить также различия в обеспечении им адгезии полимерной фазы к стеклу и базальту. В результате выполненного испытания на водопоглощение можно сделать вывод, что преждевременно рассматривать базальтовую ткань БТ11П-ГВС9 в качестве армирующего материала для судостроения, эффективно конкурирующего со стеклотканью Т11-ГВС9 с точки зрения водопоглощения композита. Не исключено, что базальтовая ткань БТ11П-ГВС9 может составить конкуренцию стеклянным матам сопоставимой толщины, но для этого необходимы дополнительные исследования и испытания.

Библиографический список

1. B. Soares, R. Preto, L.Sousa, L. Reis, Mechanical behavior of basalt fibers in a basalt-UP composite, XV Portuguese Conference on Fracture, PCF 2016, 10-12 February 2016, Paço de Arcos, Portugal, pp. 34-46.
2. A. Dorigato, A. Pegoretti, Flexural and impact behaviour of carbon/basalt fibers hybrid laminates, Journal of Composite Materials 2014, Vol. 48(9). pp. 1121-1130.
3. Францев, М.Э. Определение целесообразности использования армирующих материалов на основе базальтового волокна при создании отечественных судов из композитов [Текст] // Транспортные системы. 2018. № 1. С. 15-24.
4. Францев, М.Э. Результаты сравнительных испытаний композитов судостроительного назначения на основе стеклянных и базальтовых волокон на полиэфирном связующем [Текст] // Композитный Мир. 2019. № 1(82). С. 36-40.
5. Францев, М.Э. Эксплуатационное поведение элементов корпуса глиссирующего судна из композиционных материалов в условиях воздействия гидродинамических нагрузок [Текст] // Труды Государственного Крыловского Научного Центра. 2013. Вып. 75(359). С. 192-200.
6. Greene E. Marine composites. Second Edition. Eric Greene Associates, Inc., Annapolis, 1999, 377 p.
7. СТО 59987361-009-2008 Ткани базальтовые конструкционные.
8. ГОСТ 19170-2001 Стекловолокно. Ткань конструкционного назначения. Технические условия [Текст]. – Минск: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, [б.г.]. – 11 с.
9. ОСТ 5.9533-85 Корпуса надводных судов из стеклопластика. Типовые технологические процессы изготовления.
10. Российский Речной Регистр. Правила (в 5-ти томах). М., 2015.
11. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2008. – 6 с.