



СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕИЗБЕЖНЫ

Влияние воды на свойства стеклопластиков

Людмила Корецкая, д. т. н., Тамара Александрова, к. т. н.
Республика Беларусь

Перепечатано из журнала
«Вода Magazine»
№2, октябрь 2007

Одним из важнейших факторов окружающей среды, с которым контактируют материалы, является вода. Установление характера изменения свойств от воздействия воды имеет большое практическое значение для определения обоснованного выбора материалов.

Все полимерные материалы, в том числе и стеклопластики, в большей или меньшей степени гигроскопичны, т.е. обладают способностью поглощать влагу.

В статье рассматриваются прочностные характеристики стеклопластиков, состоящих из матрицы (реактопласта – смолы) и армирующих элементов (стекловолокна, тканей, жгутов и т. д.), изменение их структуры, появление и развитие дефектов при воздействии воды.

Характер повреждений стеклопластиков под действием влаги определяется, с одной стороны, химией поверхности, а с другой – механикой разрушения. Проведенные исследования помогают понять явления, происходящие на атомарном и молекулярном уровнях при повреждениях под воздействием влаги.

Все силикатные стекла представляют собой смесь оксидов металлов, дисперсно распределенных в матрице двуокиси кремния в виде микронеоднородностей размером 15–200 Å [1], которые составляют до 50% массы

объема стекла и занимают примерно такую же часть всей поверхности. Даже в наиболее водостойких стеклах, таких как Е-стекло (16% CaO, 14,5% Al₂O₃, 9,5% V₂O₅, 5% MgO и 55% SiO₂), значительная доля несиликатных компонентов приходится на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов. Эти оксиды гидрофильны, и поэтому адсорбция воды на поверхности стекла определяется, в первую очередь, гидратацией таких окисных микронеоднородностей. На поверхности стекла образуется пленка воды достаточно большой толщины, в виде полимолекулярного слоя, обладающая щелочными свойствами.

Показано, что вода в большой степени влияет на матрицу (смола) вблизи поверхности раздела. В результате диффузии воды к гидрофильным примесям в смоле на поверхности раздела возникает осмотическое давление, что приводит к образованию трещин в смоле вокруг волокна, расслоению материала, разрушению волокна.

Низкая прочность композитов во влажном состоянии может быть также связана с пористостью, образовавшейся в результате попадания воздуха в материал при его изготовлении.

Неоднородность распределения связующего и армирующего материала, их недостаточная связь между собой увеличивает пористость при работе под давлением, что приводит к потере герметичности.

Пластификация (набухание) и замерзание воды в порах приводят к возникновению механических напряжений и являются одной из основных причин трещинообразования. Особое внимание следует обратить на замерзание воды в порах и на поверхности изделия. Чем больше переходов через ноль в данной климатической зоне, тем выше агрессивность климата.

Существование таких воздушных полостей (рис. 1) обуславливает возникновение внутренних напряжений, хорошо видных вокруг этих пузырьков при двойном лучепреломлении линейно поляризованного света, появление трещин (рис. 2), и тем самым создается возможность проникновения влаги в материал. Следует отметить, что образование микрополостей происходит при всех методах изготовления композитов в процессе пропитки связующим прядей волокна или ткани.

Изучение водопоглощения стеклопластиков свидетельствует о значительной его зависимости от времени выдержки (рис. 3).

Выдержка в воде значительно снижает механические свойства стеклопластика. Например, за 5 лет выдержки в воде снижение предела прочности при растяжении составляет 13%, при сжатии – 15%, при изгибе – 17%, модуля нормальной упругости – 6–10% (рис. 4).

Снижение механических свойств и процессы диффузии воды способствуют ослаблению адгезионной прочности стекловолокон с полимерным связующим, в результате чего происходит обнажение волокна (рис. 5, 6),

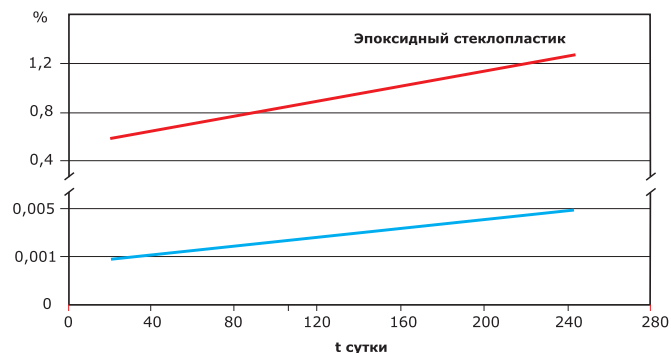


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от времени выдержки в воде при 20°C

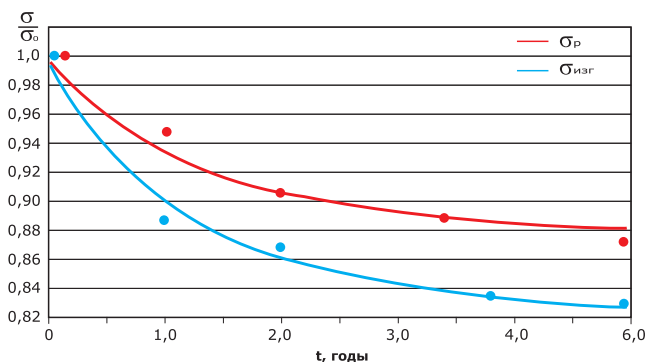


Рис. 4. Изменение относительной прочности влажного стеклопластика

верхний тканевый слой легко отслаивается от изделия, обнажая следующий слой.

На поперечном срезе изделия (рис. 7) можно видеть разрушение верхнего слоя стеклопластика, отслаивание связующего и обломков стекла, образование трещин.

Вода адсорбируется на поверхности гидрофильных оксидов (SiO₂) в виде гидроксильных групп и молекул, кото-

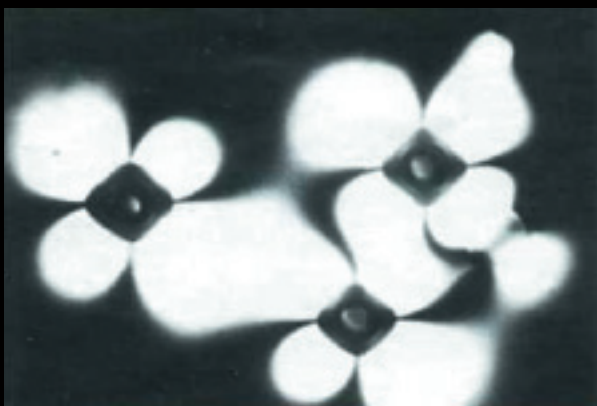


Рис. 1. Внутренние напряжения в области дефекта (x200)



Рис. 2. Начало разрушения, вызванного пузырьком воздуха, и область распространения трещин (x158)

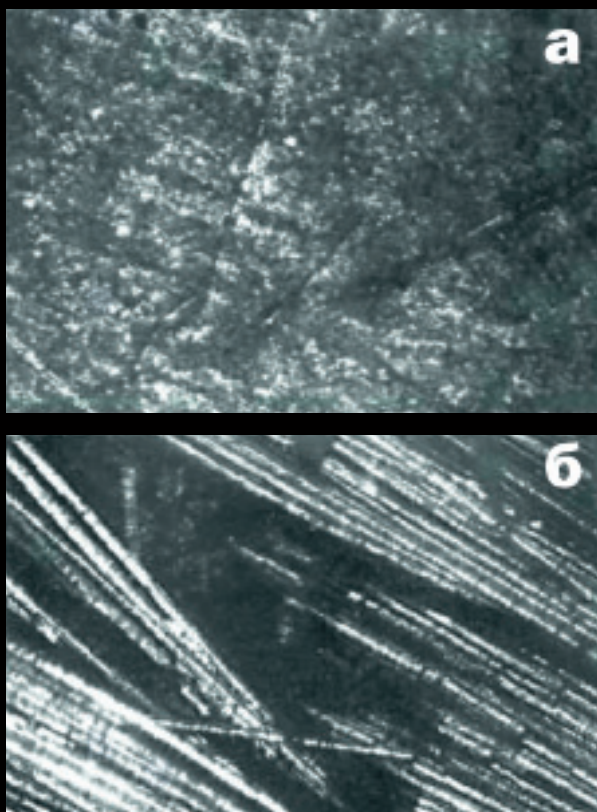


Рис. 5. Изменение поверхности стеклопластиков в процессе старения: а – до испытания; б – после испытания



Рис. 6. Внешний вид образцов стеклопластика после 2,5 лет испытания под действием климатических факторов (УФ-облучение, вода, абразивный износ)



Рис. 7. Разрушение поверхности стеклопластиков при старении

рые удерживаются поверхностными гидроксилами за счет водородных связей, о чем свидетельствуют данные спектроскопических исследований: частота полос поглощения 3750 см^{-1} , 3650 см^{-1} . У вершины трещины или дефекта ионы натрия или другие катионы под действием воды подвергаются гидролизу с образованием гидрооксида металла, который, в свою очередь, вызывает гидролиз силоксановых связей, ослабляя таким образом сетчатую структуру двуокиси кремния. Экспериментально определенная энергия активации ($18,8\text{ ккал/моль}$) отождествлялась с энергией активации диффузии иона натрия в массе стекла ($20\text{--}25\text{ ккал/моль}$). Пластическая деформация стекла в области перед трещиной очень мала, и вместо равномерного распределения напряжения происходит растрескивание материала по ослабленным центрам.

Стеклопластики при силовых воздействиях имеют тенденцию к прогрессирующему и необратимому повреждению. В некоторых случаях нагрузка при возникновении повреждений составляет всего лишь 10% от соответствующего статического предела прочности. В условиях растяжения первый признак поврежденности проявляется в виде отслаивания волокон от матрицы, расслаивания до полного разрушения образца.

К силовым полям внешних факторов следует отнести и влияние абразивных частиц, присутствующих как в воздухе, так и в воде. Исследования этого фактора свидетельствуют о появлении абразивной эрозии, которая вызывается ударами механических частиц, взвешенных в воде или в воздухе. Стеклопластики в значительной степени подвержены абразивному износу. При воздействии воздушной струи с абразивом по величине объемного разрушения стеклопластики превосходят углеродистую сталь и капрон в $15\text{--}20$ раз. Испытания показывают, что износостойкость полимерных материалов определяется их эластичностью: чем меньше модуль упругости и больше коэффициент Пуассона, тем лучше материал сопротивляется ударам абразивных частиц (рис. 8, 9).

При рассмотрении поведения материала в воде следует сказать и о кавитации. Кавитация – одна из основных причин эрозионного разрушения стеклопластика. Явление кавитации заключается в образовании в водном потоке разрывов, несплошностей в виде отдельных пузырей, полостей, «мешков», наполненных воздухом, газами, выделившимися из воды, и водяными парами, давление которых снижается до давления насыщенного пара. В месте замыкания кавитационной области частые гидравлические удары вызывают механическое разрушение материала, его эрозию.

Низкая кавитационная стойкость характерна для всех стеклопластиков.

Таким образом, взаимодействие воды с материалом представляет собой сложную совокупность различных физических и химических процессов.

Перенос воды на поверхность и внутрь материала приводит не только к растворению воды в нем, но и вызывает изменение структуры материала. Обычно это пластификация материала и заполнение его микро- и макропор водой, что снижает физико-механические свойства и обуславливает разрушение материала.

Таблица 1. Кавитационная стойкость полимерных материалов при испытаниях на магнитострикционном стенде в течение 6 часов

Материал	Потери веса, мг	Потери объема, см ³	Коэффициент кавитационной стойкости
Полиэтилен	8,5	0,0091	15,3
Стеклопластик	28	0,014	1,0

Таблица 2. Кавитационная стойкость полимерных материалов при испытаниях на интенсифицированной установке типа трубы Вентури

Материал	Состояние поверхности			
	через 10 ч.	через 20 ч.	через 30 ч.	через 50 ч.
Стеклопластик (эпоксифенольный)	Поверхность разрушена на глубину 0,25 мм	Поверхность разрушена на глубину 0,5 мм	Поверхность разрушена на глубину 0,75 мм	-
Термопласты (фторопласт, ПЭ)	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Поверхность разрушена на глубину 0,05 мм

ВЫВОДЫ:

- Вода снижает пределы длительной прочности стеклопластиков.
- Характер разрушения стеклопластика в воде такой же, как на воздухе, при воздействии различных климатических факторов (УФ-излучения, абразива, силовых и температурных полей).
- Вызываемые водой физико-химические процессы диффузии и набухания, гидролиз начинаются в стеклопластике с момента контакта его с водой.
- Стеклопластики, в основном, используются как конструкционные материалы, минимально контактирующие с водой, а также в химической промышленности, когда происходит замена металла при изготовлении емкостей, труб, воздухопроводов, аппаратуры, эксплуатирующихся в агрессивных средах, к которым устойчив стеклопластик. По имеющемуся опыту эксплуатации химического оборудования срок эксплуатации стеклопластика – 2–8 лет в зависимости от условий.

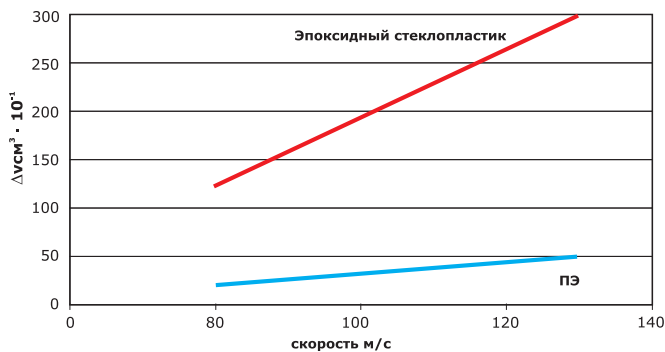


Рис. 8. Абразивный износ полимерных материалов в зависимости от скорости потока

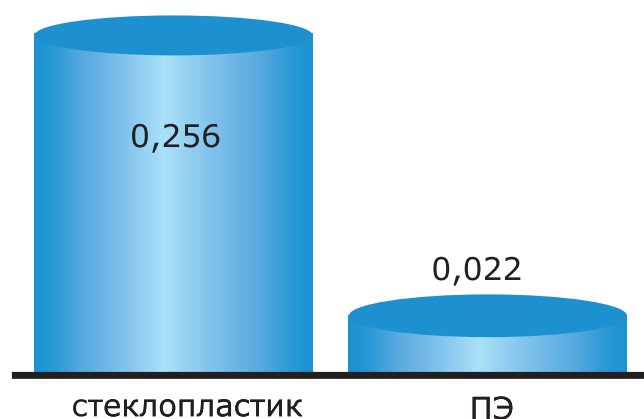


Рис. 9. Потери объема см³ через 6 часов испытаний на гидроабразивный износ в среде вода-песок

