



МАТЕРИАЛЫ И СВАРКА

УДК 621.64, 678.07

РАЗРАБОТКА ПРАВИЛ РЕГИСТРА ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ЕМКОСТЕЙ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

В.В. Платонов, канд. физ.-мат. наук, начальник лаборатории, ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, e-mail: viktorplatonov@yandex.ru

Н.Н. Федонюк, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, e-mail: fednik46@yahoo.com

М.С. Бойко, канд. техн. наук, начальник отдела, ФАУ «Российский морской регистр судоходства», Санкт-Петербург, e-mail: boyko.ms@rs-class.org

С.А. Сотсков, главный специалист, ФАУ «Российский морской регистр судоходства», Санкт-Петербург, e-mail: sotskov.sa@rs-class.org

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в промышленности, строительстве и транспорте. Одной из относительно новых областей применения ПКМ является создание конструкций, эксплуатируемых при криогенных температурах. К таким конструкциям, в первую очередь, следует отнести баки для жидкого ракетного топлива, элементы конструкций космических аппаратов, ракет и спутников. В связи с этим перспективным может являться применение ПКМ в конструкциях емкостей для хранения и транспортировки сжиженного природного газа на судах-газовозах. Для применения таких емкостей на перспективных судах-газовозах следует разработать специальные требования Правил Российского морского регистра судоходства к ПКМ для конструкций емкостей. Для этого необходимо выполнить анализ научно-технической литературы, описывающей опыт применения ПКМ для конструкций, работающих при криогенной температуре, провести комплекс испытаний. В работе формализованы особенности изменения характеристик ПКМ при воздействии криогенной температуры на основе опыта их практического применения и лабораторных исследований. В результате выявлены существенные характеристики ПКМ, требования к которым необходимо учесть в нормативных документах, приведена структура новых требований Правил по применению ПКМ для емкостей для транспортировки сжиженного природного газа.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, сжиженный природный газ, емкости для хранения СПГ, Правила РС.

DEVELOPMENT OF THE REGISTER RULES TO THE APPLICATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR THE CONSTRUCTION OF LIQUEFIED NATURAL GAS TANKS

V.V. Platonov, PhD, head of laboratory, Krylov State Research Centre, Saint Petersburg, e-mail: viktorplatonov@yandex.ru
N.N. Fedonyuk, PhD, leading researcher, Krylov State Research Centre, Saint Petersburg, e-mail: fednik46@yahoo.com
M.S. Boyko, PhD, head of department, Russian Maritime Register of Shipping, Saint Petersburg, e-mail: boyko.ms@rs-class.org
S.A. Sotskov, principal specialist, FAI Russian Maritime Register of Shipping, Saint Petersburg, e-mail: sotskov.sa@rs-class.org

Polymer composite materials (PCM) are widely accepted in general industry applications, civil construction and transportation of goods. One of the relatively new areas where PCM become accepted are the structures subjected to cryogenic temperatures. The examples of such structures are primarily as follows: tanks for liquid rocket fuel, structural elements of spacecraft, rockets and satellites. In relation to that, the promising area of PCM application would be the construction of ship tanks intended for the storage and transportation of liquefied natural gas tanks. To facilitate the application of such tanks on future gas tankers it is necessary to develop the specific Russian Maritime Register of Shipping rules that would cover the application of such materials. In order to do that it is necessary to perform the analysis of research papers that cover the practical application of PCM under cryogenic temperatures, and to perform laboratory tests. The paper gives the specifics of PCM characteristics behavior under cryo temperatures based on practical application and results of such tests. As a result, the most critical PCM characteristics are identified that should be covered in rule requirements. The structure of new rule requirements have been developed and presented in the paper.

Keywords: *polymer composite materials, liquefied natural gas, tanks for LNG, RS Rules.*

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются во многих отраслях промышленности: транспортном машиностроении, авиации, ракетной технике, судостроении, ветроэнергетике. В судостроении конструкционные ПКМ применяются при изготовлении корпусов и надстроек кораблей и судов, а также элементов судового машиностроения и систем: гребные валы, винты, виброизолирующие соединительные муфты, опорные фундаменты, трубы, арматура и т. д. Постоянное увеличение объемов применения ПКМ обусловлено целым рядом их преимуществ по сравнению с традиционными металлическими материалами:

- низкая плотность;
- высокие удельные прочностные и жесткостные характеристики;
- коррозионная стойкость;
- низкие теплопроводность и термическое расширение;
- повышенные вибродемпфирующие характеристики.

Возможность создания из ПКМ полифункциональных конструкций на основе разных армирующих материалов, связующих и наполнителей позволяет обеспечить звуко-радиопоглощение (или звуко-радиопрозрачность), а также еще больше повысить демпфирующие свойства. Эксплуатация композитных конструкций и изделий позволяет заметно снизить затраты на их обслуживание и содержание, что делает применение ПКМ экономически выгодным, если учитывать жизненный цикл объекта, несмотря на более высокие первоначальные затраты на их изготовление.

Одной из относительно новых областей применения ПКМ является создание конструкций, эксплуатируемых при криогенных температурах. К таким конструкциям, в первую очередь, следует отнести баки для жидкого ракетного топлива, элементы конструкций космических аппаратов, ракет и спутников. В связи с этим перспективным является применение ПКМ в конструкциях емкостей для хранения и морской транспортировки сжиженного природного газа (СПГ) на судах-газовозах.

В настоящее время Правила Российского морского регистра судоходства (РС) [1] допускают применение ПКМ в конструкциях емкостей для хранения СПГ, но специальных требований к их использованию в этих конструкциях не содержат. На ПКМ в данном случае распространяются требования к неметаллическим материалам Кодекса МКГ, приведенные в дополнении 4 [2]. Требования этого дополнения содержат преимущественно перечень необходимых испытаний неметаллических материалов, применяемых в конструкциях емкостей для хранения СПГ, который ориентирован на использование различных стандартов ISO.

Поэтому целью настоящей статьи является разработка специальных требований РС к применению ПКМ при изготовлении емкостей для хранения СПГ, предназначенных для включения в Правила классификации и постройки судов для перевозки сжиженных газов наливом [1].

1. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Интерес к использованию ПКМ, работающих при температурах ниже $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, проявляют во многих странах. Наиболее широкое применение ПКМ нашло при изготовлении резервуаров жидкого топлива космических ракет, а также конструкций самих ракет, спутников и других элементов космической техники (антенны, экраны, корпуса телескопов и т. д.).

Так, в работе [3] приведены результаты разработки компанией McDonnell Douglas (США) нескольких типов топливных резервуаров для жидкого водорода и жидкого кислорода из углепластика, что обеспечивает значительное снижение их веса по сравнению с резервуарами из алюминиевых сплавов. Один из композитных резервуаров DC-XA имеет диаметр 2,43 м и длину 4,88 м, изготовлен из углепластика на основе углеродных волокон марки IM7/8552 фирмы Hexcel Co (США) и эпоксидного связующего (рис. 1). Он имеет внутри легкую внутреннюю изоляцию, и его изготовление производилось методом автоматизированной выкладки волокон (AFP) [4]. Вес резервуара на 33 % меньше по сравнению с весом аналога из алюминивно-литиевого сплава [3].



Рис. 1 Топливный резервуар DC-XA для жидкого водорода компании McDonnell Douglas (США)

Активная позиция NASA способствовала разработке целого ряда композитных резервуаров трехслойной конструкции, состоящих из несущих углепластиковых слоев на основе углеродных волокон марки IM7/977-2 (Hexcel Co) и эпоксидного связующего, а в качестве заполнителя использовался сотовый заполнитель Kogex (рис. 2).

В резервуаре, разработанном компанией Northrop Grumman (США), для обеспечения герметичности резервуара от утечки водорода была использована алюминиевая фольга, слой которой располагался между внутренним несущим слоем и сотовым заполнителем. Одна из трехслойных конструкций резервуара, длиной 4,8 м и диаметром 1,8 м, успешно прошла все испытания и была запущена в серийное производство (рис. 3).

Для изготовления резервуаров, помимо метода автоматизированной выкладки волокон (AFP), применяется технология с использованием препрегов на основе углеродного ровинга и эпоксидного связующего марки Cytac CYCOM 5320-1 компании Cytac (США) [4]. Этот препрег позволяет обходиться без дорогостоящего автоклавного оборудования благодаря применению нового типа эпоксидной смолы, что дает возможность проводить отверждение при относительно низкой температуре, где требуется относительно недорогое оборудование, в том числе с применением вакуумного мешка аналогично технологии VARTM.

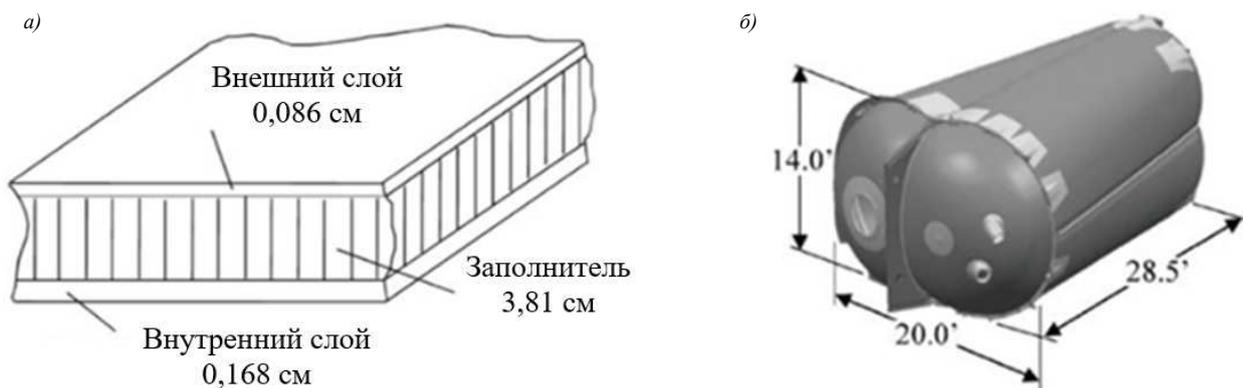


Рис. 2 Криогенный резервуар трехслойной конструкции компании Lockheed Martin Space Systems (США):
а) — структура обшивки; *б)* — внешний вид



Рис. 3 Криогенный резервуар трехслойной конструкции компании Northrop Grumman (США)

Самый большой криогенный резервуар для жидкого кислорода был разработан и изготовлен американской компанией Space X для межпланетной транспортной системы. Резервуар имеет диаметр и длину 12 м и успешно прошел гидравлические испытания в 2016 году. Для его изготовления применялся углеродный ровинг T800 фирмы Toray SA (Япония) (рис. 4) [4].



Рис. 4 Композитный криогенный резервуар компании Space X (США)

Проведенный анализ информации говорит о том, что ПКМ, в основном углепластики, широко применяются в криогенных резервуарах топлива ракет, а также в других конструкциях и изделиях космической техники.

В судостроении использование ПКМ в емкостях для хранения и транспортировки СПГ рассматривается в настоящее время только на уровне проектов. Исключение составляют пенопласты, являющиеся термопластичными материалами, которые в больших объемах применяются в этих емкостях в качестве теплоизоляции.

В качестве одного из таких проектов можно привести опубликованное в [5] решение фирмы Babcock Schulte Energy (США) об установке на своем судне снабжения СПГ топливных баков из композита (рис. 5). Баки в виде оболочек вращения будут хранить сжатый выпарной газ из емкостей СПГ и выпарной газ от грузовых операций и подавать его в качестве топлива к двухтопливным двигателям судна.



Рис. 5 Судно снабжения СПГ фирмы Babcock Schulte Energy (США)

Второй проект, который стоит рассмотреть, связан с разработкой проекта газовоза, выполненного полностью из ПКМ [6]. В качестве прототипа был выбран газовоз «Coral Methane» грузоподъемностью 7500 м³. В этом проекте заслуживает внимания предложение об изготовлении емкостей для СПГ из ПКМ на основе полиэфирного стеклопластика и эпоксидного углепластика. Так как емкости цилиндрической формы на судне-прототипе не позволяют эффективно использовать пространство грузовых отсеков, в проекте рассматривались другие формы емкостей: двухцилиндрические, трехцилиндрические и призматические (рис. 6). Наиболее эффективными по занимаемому пространству являются призматические емкости: при замене цилиндрических емкостей на призматические грузоподъемность может быть увеличена с 7500 м³ до 9750 м³.

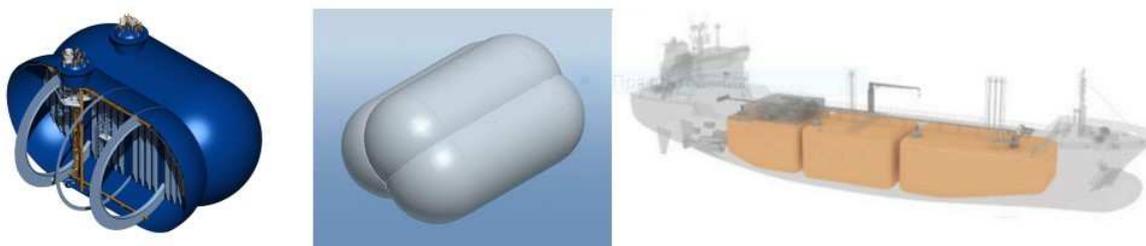


Рис. 6 Различные формы композитных емкостей для СПГ

Еще одним концептуальным проектом танкера-газовоза с вкладными танками типа «В» из ПКМ является проект 10070 [7], предложенный АО «Атомэнергомаш». В качестве материала вкладной емкости типа В был выбран углепластик. В соответствии с имеющейся в открытом доступе информацией, в рамках концептуального проекта была разработана принципиальная конструкция вкладного призматического танка из углепластика и сделаны предварительные оценки прочности и теплоизоляции конструкции танка.

Разработчиками проекта справедливо отмечен ряд преимуществ использования углепластика для изготовления конструкции танка, таких как снижение массы танка, возможность раздельного строительства танка и корпуса судна, сокращение за счет этого общего срока строительства газовоза. Особый интерес при дальнейшей проработке проекта с точки зрения его возможной практической реализации представляет конструктивное оформление первичного и вторичного барьера, расположение элементов набора внутри конструкции емкости.

Одним из преимуществ изготовления призматической вкладной емкости из металлических материалов является установка отбойных переборок, которые снижают нагрузку при слошинге. Поэтому особый научный и практический интерес представляют решения авторов проекта по снижению нагрузок от слошинга в емкости из углепластика.

В статье [8] приведены результаты исследования прочности и температурной проводимости нового теплоизоляционного блока мембранной изоляции. Блок имел трехслойную структуру, состоящую из стеклопластиковых слоев на основе тканей из волокна Е-стекла и эпоксидного связующего и среднего слоя из пенопласта низкой плотности, заключенного в композитную коробчатую структуру для обеспечения его вспенивания при заливке полимерной массы.

Композитная структура топливного бака для СПГ рассматривалась в работе [9] с целью замены конструкции с двойными стенками из нержавеющей стали. Предлагаемая конструкция бака имела однослойную обшивку из стеклопластика толщиной 15 мм и внутреннюю теплоизоляцию из пенополиуретана, защищенного изнутри также слоями стеклоткани.

Результаты этих работ показывают, что применение ПКМ в виде стеклопластика в конструкциях криогенных емкостей обеспечивает требуемые теплоизоляционные характеристики при заметном снижении веса, повышении надежности и увеличении срока эксплуатации.

Стеклопластик также применялся в качестве основного конструкционного материала при разработке новой конструкции теплоизоляционных блоков системы мембранной изоляции ФГУП «Крыловский государственный научный центр». Основу разработанной конструкции емкости составляют типовые теплоизоляционные блоки, выполненные с применением стеклопластика, пенопласта и герметизирующих слоев, показанные на рис. 7 [10, 11]. Разработанные конструктивно-технологические решения проходили апробацию путем испытаний образцов материалов в заданном температурном диапазоне и макетов блоков на прочность, герметичность и теплопроводность, а также испытаний на статическую и циклическую прочность узла крепления блоков к обшивке и соединения между собой. Результаты проведенных испытаний подтвердили возможность реализации разработанных решений при создании емкостей мембранного типа для транспортировки и хранения СПГ.

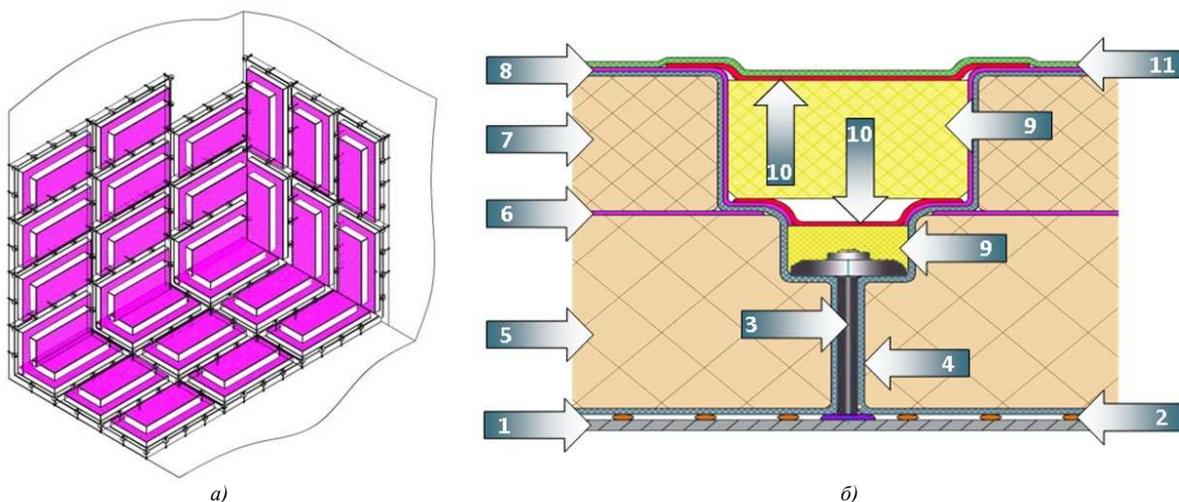


Рис. 7 Конструктивная схема емкости мембранного типа из ПКМ со снятыми первичным герметизирующим слоем и защитным слоем из стеклопластика (а) и узел соединения типовых блоков между собой и с обшивкой газовоза (б):
 1 — корпус грузового танка; 2 — выравнивающие прокладки; 3 — крепление (шпилька и прижимная планка);
 4 — корпус блока (стеклопластик); 5 — вторичная термоизоляция (пенопласт); 6 — вторичная мембрана (фольга);
 7 — первичная термоизоляция (пенопласт); 8 — первичная мембрана (фольга); 9 — закладные монтажные блоки (пенопласт);
 10 — монтажные мембраны (фольга); 11 — защитная обформовка (стеклоткань)

Выполненный на основе имеющейся информации анализ композитных конструкций и изделий, применяющихся в криогенной технике, показывает, что номенклатура этих конструкций и изделий ограничивается космической техникой. Тем не менее наблюдается интерес к созданию композитных топливных цистерн и емкостей для хранения и транспортировки СПГ. Основными ПКМ, применяющимися в этих конструкциях, являются стекло- и углепластики на основе винилэфирных и эпоксидных связующих, а также термопластов. Свойства этих материалов будут рассмотрены ниже.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка конструкций криогенной техники из ПКМ должна опираться на результаты исследований свойств этих материалов при температурах ниже $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые относятся к области криогеники. Исследования на эту тему начали проводиться относительно давно, в 60-х годах прошлого века, и сегодня накоплен значительный по объему материал, касающийся влияния низких температур как на характеристики армирующих волокон и матрицы и их взаимодействие между собой, так и на структуру, физико-механические, химические и технологические свойства самих ПКМ.

Изменение свойств стекловолокон и полимерных связующих при понижении температуры рассмотрено в монографии [12]. Прочностные свойства стеклянных волокон зависят от состава стекла и от состояния их наружной поверхности. На поверхности волокон имеются, как известно, микродефекты, которые при нагружении растут медленнее при понижении температуры. Поэтому прочностные характеристики волокон возрастают в области криогенных температур (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики отдельных марок отечественных стекловолокон при нормальной и криогенной температурах
(d — диаметр волокна)

Марка стекловолокна	Температура	Предел прочности при растяжении, ГПа	Модуль упругости, ГПа
ВМП	+20 °C	4,28	91,0
	-196 °C	6,02	104,0
ВМ-1	+20 °C	3,62	86,3
	-196 °C	5,2	105,7
Е-стекло ($d=9$ мкм)	+20 °C	2,99	78,1
	-196 °C	4,7	82,7
Е-стекло ($d=14$ мкм)	+20 °C	2,47	75,0
	-196 °C	4,3	81,1

Углеродные волокна при воздействии криогенных температур меняют свою внутреннюю структуру и морфологию наружной поверхности, что приводит к изменению свойств при растяжении. Медленное охлаждение до температуры $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает усадку диаметра волокна на 3 % и его расширение в осевом направлении. Увеличивается шероховатость поверхности волокна, что приводит к повышению прочности на сдвиг на границе «волокно — эпоксидное связующее» на 30 %. Этот фактор одновременно с повышением прочности самого волокна объясняет увеличение прочностных характеристик углепластика [13].

В области криогенных температур также меняются и свойства полимерных матриц, что выражается в увеличении их упругих и прочностных характеристик. Это обусловлено тем, что при понижении температуры уменьшается подвижность молекулярных цепей, в результате чего увеличиваются силы сцепления между молекулами. Такой характер изменения свойств матриц проиллюстрирован в табл. 2 [14].

Таблица 2

Свойства эпоксидного связующего марки ЭДТ-10 при нормальной и криогенной температурах

Характеристика, размерность	Температура	
	-196 °C	+20 °C
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	145	75,0
Модуль упругости при растяжении, ГПа	8,32	3,0

Для оценки влияния криогенных температур на физико-механические характеристики ПКМ, проводились испытания образцов, в первую очередь на основные виды нагружения: изгиб, растяжение, сжатие, межслойный сдвиг. На эту тему опубликовано большое количество работ. Так, в работе [15] приведены результаты испытаний на изгиб эпоксидных стеклопластиков с разной структурой армирования (табл. 3). Как видно из табл. 3, увеличение упругих и прочностных характеристик стеклопластика может достигать при температуре $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ более, чем в 2 раза в зависимости от структуры армирования.

Таблица 3

Изгибные свойства эпоксидных стеклопластиков с разной структурой армирования при температурах 295 К и 4,2 К

№ п/п	Структура армирования	Модуль упругости, ГПа		Предел прочности, МПа	
		+22 °С	-269 °С	+22 °С	-269 °С
1	Перекрестная ($0^{\circ}/90^{\circ}$)	19	30	430	1000
2	Диагональная ($\pm 45^{\circ}$)	11	24	270	770
3	Однонаправленная (0°)	46	56	1600	3100
4	Косоугольная (45°)	16	52	150	610
5	Однонаправленная (90°)	16	45	83	450
6	Эпоксидное связующее	3,1	7,4	69	130

Аналогичные результаты испытаний по влиянию криогенной температуры на характеристики стеклопластиков при изгибе были получены в работе [16]. Испытаниям подвергались образцы на основе эпоксидного связующего марки Aradite GY 282 фирмы Huntsman (США), изготовленные методом инфузии. В качестве армирующих материалов использовались несколько видов стеклотканей из волокон Е-стекла. Результаты испытаний обобщены на рис. 8, из них следует, что прочность стеклопластиков практически не изменяется при криогенной температуре, а модуль упругости увеличивается в 1,5 раза.

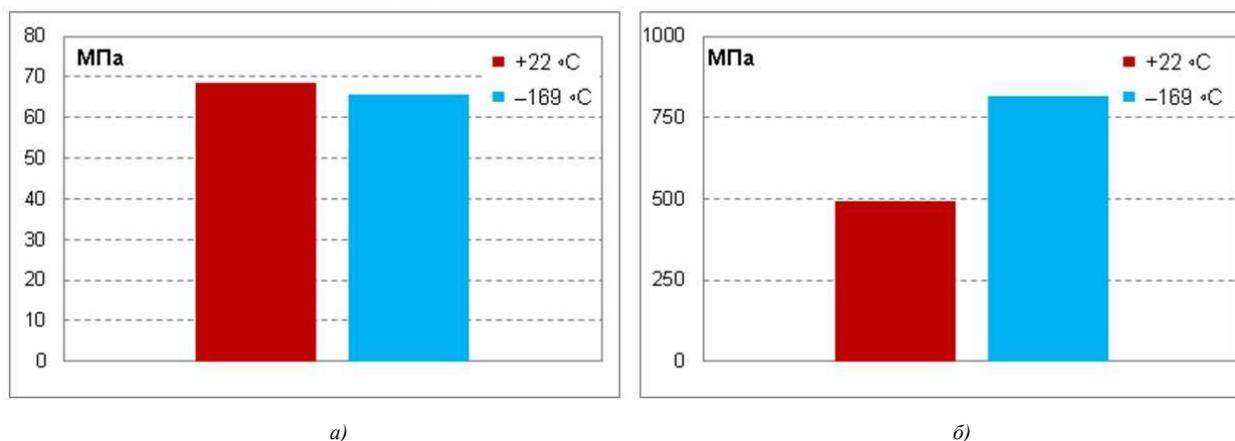


Рис. 8. Прочность (а) и модуль упругости (б) стеклопластиков при изгибе при нормальной и криогенной температурах

Большой объем публикаций посвящен исследованиям свойств углепластиков при криогенных температурах. В отчете [17] рассматриваются различные ПКМ для применения их в области хранения и транспортировки криогенных жидкостей. Исследовались два типа эпоксидных углепластиков при нормальной температуре и температуре $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$: тип 1 на основе биаксиальной ткани ($0^{\circ}/90^{\circ}$) на растяжение (рис. 9) и тип 2 на основе однонаправленной ленты на сжатие (рис. 10).

Как видно из рис. 9, снижение температуры до $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению прочности при растяжении, а жесткость незначительно увеличивается. При испытаниях на сжатие углепластика (рис. 10) наблюдается обратная картина: прочность и модуль упругости растут с понижением температуры. По мнению авторов работы, неоднозначность поведения углепластиков при криогенной температуре связана с существенной разницей в коэффициентах термического расширения (КТР) углеродного волокна и полимерной матрицы.

Результаты исследований поведения углепластиков в условиях действия различных температур при термоциклировании приведены в [18]. Объектами исследований являлись два типа углепластиков с эпоксидной матрицей на основе однонаправленного ровинга из высокопрочных углеродных волокон T700, а также ткани из этих волокон, и ткани из высокомодульных углеродных волокон M40 фирмы Toray SA (Япония).

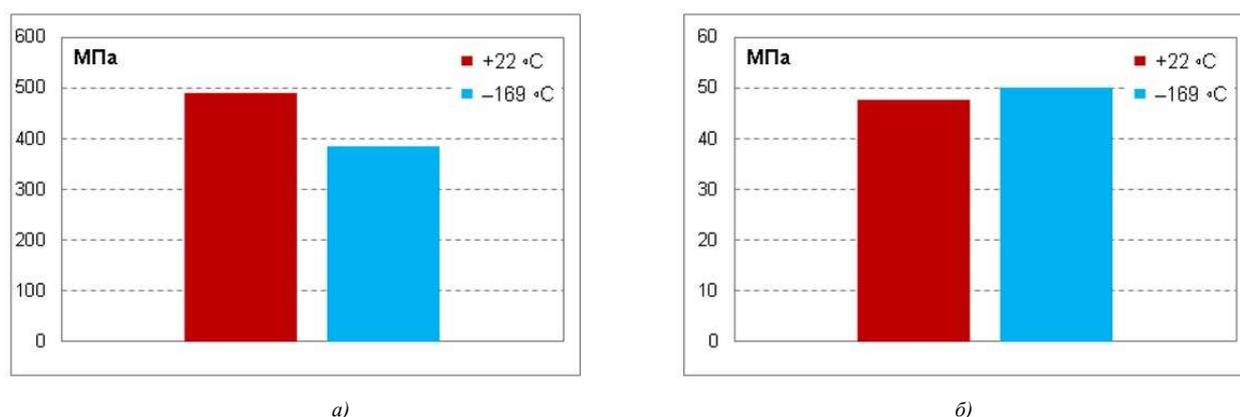


Рис. 9 Прочность (а) и модуль упругости (б) при растяжении в направлении 0° эпоксидного углепластика на основе биаксиальной ткани (0°/90°)

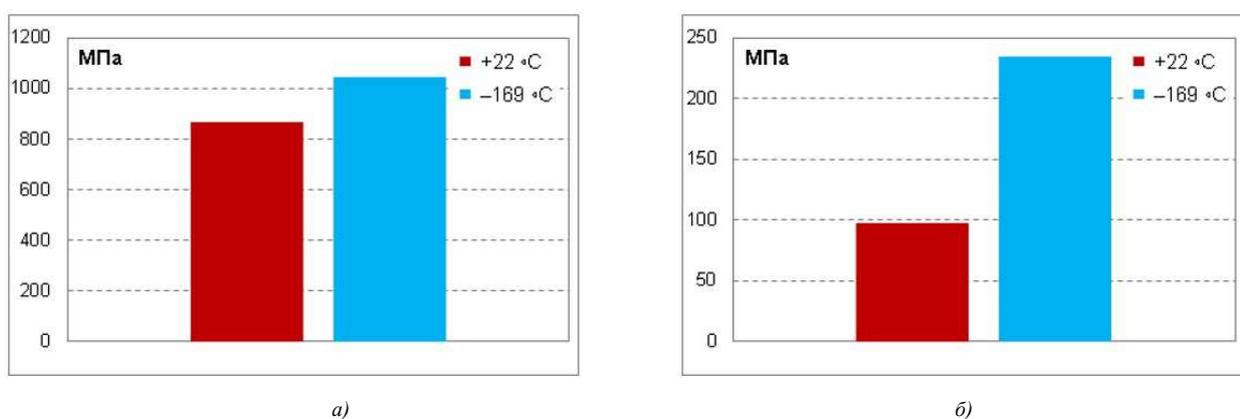


Рис. 10. Прочность (а) и модуль упругости (б) при сжатии в направлении 0° эпоксидного углепластика на основе однонаправленной ленты (0°)

Испытания образцов материалов проводились при температурах +80 °С, -196 °С и при нормальной температуре, после многократного термоциклирования на базе 300 циклов (табл. 4).

Из полученных результатов следует, что термоциклирование мало сказывается на характеристиках испытанных углепластиков. Прочность при изгибе, сжатии и межслойном сдвиге у тканевого углепластика немного снижается с увеличением количества циклов. Материал на основе ровинга практически не меняет своих характеристик при этих видах испытаний, и у обоих материалов прочность при растяжении остается достаточно стабильной.

Таблица 4

Характеристики углепластиков после термоциклирования

Марка материала	Количество циклов	Прочность, МПа, при			
		растяжении	изгибе	сжатии	межслойном сдвиге
Ткань М40/эпоксидное связующее	0	745	1050	566	57,8
	100	760	879	552	54,9
	300	745	906	499	51,4
Ровинг Т700/эпоксидное связующее	0	2110	2020	1210	103
	100	2280	2080	1250	115
	300	2010	2100	1280	103

Несколько отличная картина получена в работе [19]. Испытания при различных температурах с термоциклированием на растяжение и изгиб проводились на образцах углепластика, изготовленных из однонаправленного препрега на основе углеродного волокна T700 и эпоксидного связующего, с тремя структурами армирования: 0° s, 90° s и $(0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ)$ s, которая называется квазиизотропной. Полученные результаты показывают, что прочность при растяжении образцов с однонаправленной (0°) s и квазиизотропной $(0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ)$ s структурами армирования снизилась при понижении температуры. Такое падение прочности авторы объясняют разрушением волокон при температуре -196°C , которые в основном определяют прочность материала, особенно со структурой (0°) s. Прочность на изгиб и модуль нормальной упругости увеличились для всех трех структур армирования, что связано с уплотнением молекулярной структуры матрицы и, соответственно, усилением ее связи с волокнами при криогенных температурах.

Большой объем испытаний стеклопластиков на основе разных типов связующих при криогенных температурах был проведен в ФГУП «Крыловский государственный научный центр» при разработке мембранной изоляции из ПКМ. Испытаниям подвергались четыре типа материалов на основе одной марки ровинговой ткани полотняного переплетения ORTEX-560 фирмы ЗАО «Бау Текс» (Россия) и трех марок связующих: винилэфирного связующего марки DION FR9300 фирмы Reichhold (Швеция), винилэфирного связующего марки Derakane Momentium 510C-350 фирмы Ashland (США), эпоксидного связующего марки ХТ-116 фирмы ООО «Химэкс» (Россия).

Результаты испытаний на сжатие, межслойный сдвиг и изгиб приведены на рис. 11. Анализ полученных данных показал, что в процессе статических испытаний все исследованные стеклопластики на основе стеклоткани ORTEX 560 вне зависимости от марки связующего показали увеличение пределов прочности после однократного охлаждения до -163°C в основном пределах 25 — 40 % по сравнению с теми же характеристиками при нормальной температуре порядка $+20^\circ\text{C}$. При дальнейшем термоциклировании увеличение показателей прочности незначительное, а разница в величинах разрушающих нагрузок между 10 и 50 циклами находится границах точности эксперимента.

Обобщая приведенные здесь результаты исследований, можно отметить, что влияние криогенных температур на свойства и характеристики ПКМ носит разнонаправленный характер. Это связано со множеством факторов, влияющих на поведение материала. К ним относятся: свойства волокон и матрицы и прочность их адгезионных связей, тип армирующего материала (ровинг, плетеная или мультиаксиальная ткань), структура армирования, масштабный фактор, технология формования, уровень остаточных технологических напряжений, наличие микродефектов и т. п.

Определяющую роль в процессе изменения деформативности ПКМ при понижении температуры играет различие в КТР волокон и матрицы. Поскольку КТР матрицы на порядок выше, чем у волокон, происходит ее сжатие (уплотнение), что увеличивает силы молекулярного взаимодействия и, соответственно, повышает ее прочность. В свою очередь усадка связующего вокруг волокна повышает в той или иной степени прочность их адгезионного взаимодействия. На эту картину накладывается разница в КТР волокон в продольном и поперечном направлениях. В направлении оси волокна большинство углеродных и арамидных волокон расширяются при охлаждении, а стеклянные и базальтовые волокна сокращаются. В поперечном направлении стеклянные, арамидные и базальтовые волокна сокращаются, а углеродные волокна так же расширяются. В результате наблюдается достаточно сложный процесс взаимодействия волокон и матрицы, учитывая, что КТР волокон и матрицы зависит от температуры.

На основании выполненного анализа опыта применения ПКМ в криогенной технике и особенностей изменения характеристик ПКМ при криогенных температурах с учетом требований действующих нормативных документов [1], [2] и [20] был разработан проект требований РС к применению ПКМ для изготовления емкостей для хранения СПГ, предполагающий включение отдельным приложением в [1].

Разработанные требования распространяются на ПКМ, которые используются в конструкции емкостей для обеспечения их прочности и надежности при заданных условиях эксплуатации и дополнительно для обеспечения функции теплоизоляции. Другими словами, применение ПКМ в конструкции предполагает выполнение силовой функции с дополнительной функцией теплоизоляции.

Результаты, представленные в настоящей статье, получены на основе выполненной по заказу Российского морского регистра судоходства научно-исследовательской работы. Данная работа является продолжением цикла системных исследований Регистра, посвященных развитию нормативных документов по применению конструкционных материалов при низкой расчетной температуре [21] и развитию требований к судам, предназначенным для транспортировки сжиженного природного газа [22].

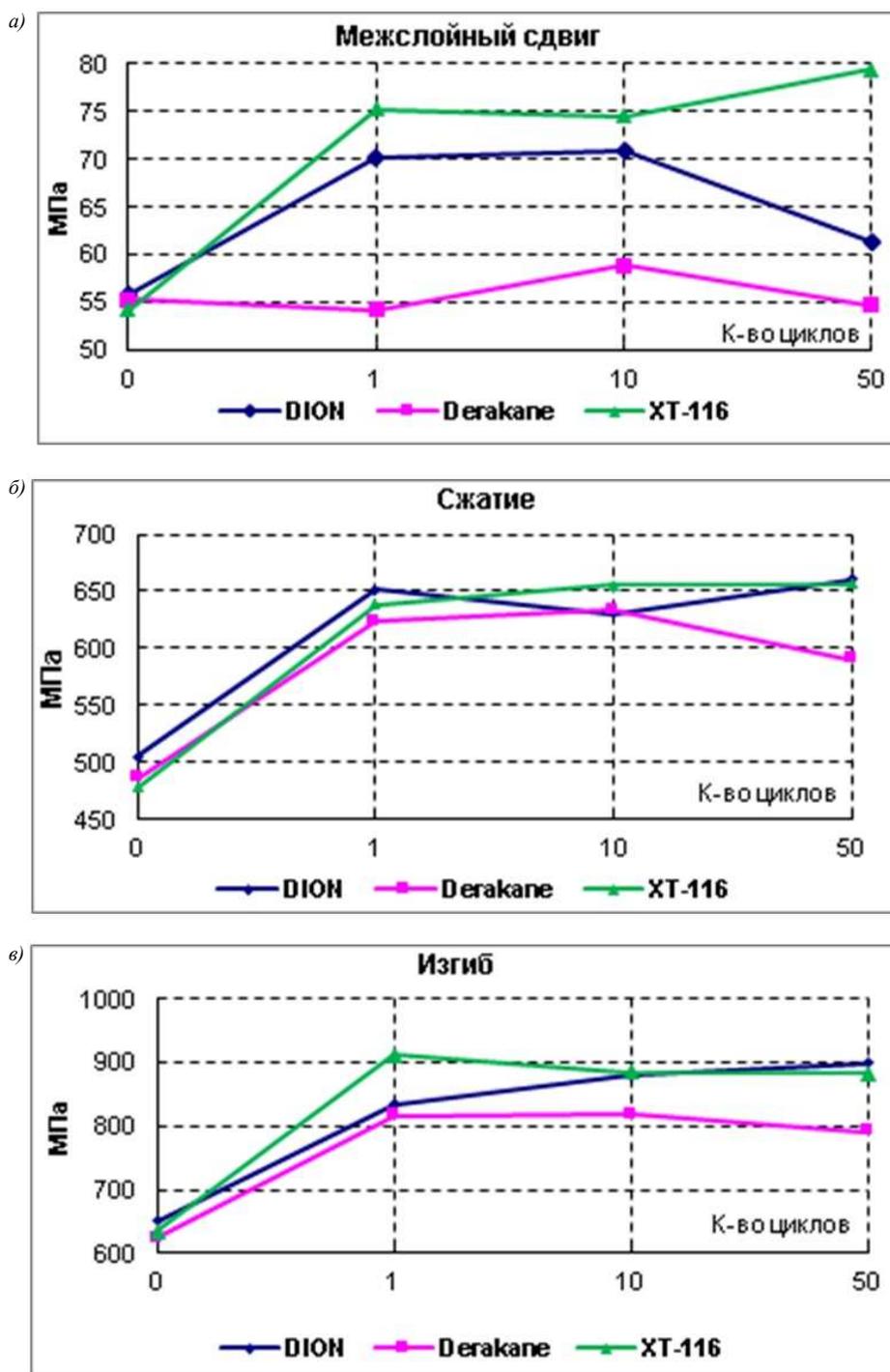


Рис. 11 Графики изменения пределов прочности стеклопластиков при межслойном сдвиге (а), сжатии (б) и изгибе (в) после n — кратного термоциклирования на базе (+20 °С; -163 °С)

Разработанный проект требований содержит следующие подразделы.

1. Общие положения, включающий
 - определение области распространения;
 - классификацию исходных компонентов — армирующих наполнителей и связующих;
 - классификацию ПКМ по составу и структуре.
2. Требования к исходным компонентам ПКМ, содержащий требования к
 - стеклянным и углеродным волокнам армирующих материалов;
 - стекло-, и углеармирующим материалам;
 - связующим;
 - условиям поставки исходных компонентов для производства ПКМ и конструкций из них.
3. Требования к ПКМ, содержащий требования к
 - характеристикам ПКМ и его стойкости к воздействию эксплуатационных факторов;
 - проведению контроля качества изготовления конструкций из ПКМ.
4. Требования к предприятиям-изготовителям исходных компонентов и ПКМ, содержащий требования к
 - документации, предъявляемой предприятиями — изготовителями исходных компонентов и ПКМ;
 - порядку выдачи СТО на изготовление исходных компонентов и ПКМ.
5. Требования к объему и порядку технического наблюдения за изготовлением ПКМ и емкостей из этих материалов и их освидетельствования, содержащий требования к
 - перечню и составу документации, предъявляемой Регистру;
 - к объему освидетельствования;
 - к порядку технического наблюдения.
6. Перечень испытаний и типовых проверок ПКМ и изготовленных из этих материалов емкостей, содержащий требования к испытаниям:
 - по определению физико-механических характеристик ПКМ в исходном состоянии;
 - по определению физико-механических характеристик ПКМ при воздействии факторов среды эксплуатации, в том числе при действии криогенных температур;
 - по определению технологических характеристик ПКМ;
 - по определению показателей степени пожароопасности ПКМ;
 - опытных конструкций емкости.
7. Требования к методам изготовления емкостей, включающий
 - общие требования к технологии изготовления емкостей из ПКМ;
 - перечень методов изготовления, допущенных к применению, и области их использования.
8. Требования к составу документации, представляемой на одобрение Регистра.
9. Требования к методам расчета прочности и устойчивости емкостей и методам нормирования допускаемых напряжений и деформаций, содержащий
 - требования к нагрузкам и их комбинациям;
 - требования к методам расчета, которые должны учитывать особенности ПКМ;
 - нормы опасных и допускаемых напряжений и деформаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы.

1. В настоящее время ПКМ широко применяются в изделиях космической техники, в судостроении использование ПКМ в емкостях для хранения и транспортировки СПГ рассматривается исключительно на уровне проектов.

2. Влияние криогенных температур на свойства и характеристики ПКМ носит разнонаправленный характер. Определяющую роль в процессе изменения деформативности ПКМ при понижении температуры играет различие в коэффициенте теплового расширения волокон и матрицы и его зависимость от температуры:

- при растяжении жесткость матрицы и ее прочность, а также адгезия к волокнам увеличиваются, поэтому при растяжении ПКМ определяющим фактором является прочность волокон: стеклянных — повышается, углеродных может как повышаться, так и снижаться;

- при сжатии и сдвиге определяющую роль играет матрица и ее соединение с волокнами, поэтому упругие и прочностные характеристики ПКМ увеличиваются в области криогенных температур;

• термоциклирование ПКМ в диапазоне от нормальной до криогенной температуры сказывается на характеристике материалов в основном на первых циклах, при дальнейшем термоциклировании механические свойства ПКМ практически не меняются, либо в начале они увеличиваются, а затем выходят на плато.

3. Разработан проект требований РС к применению ПКМ при изготовлении емкостей для хранения СПГ. Требования распространяются на конструкционные ПКМ, применяемые в конструкции емкостей для обеспечения их прочности и надежности при заданных условиях эксплуатации, а также дополнительно для обеспечения функции теплоизоляции.

Разработанный проект требований предполагает включение отдельным приложением в Правила классификации и постройки судов для перевозки сжиженных газов наливом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила классификации и постройки судов для перевозки сжиженных газов наливом. Часть IV. Хранение груза. 2023. Российский морской регистр судоходства. [Электронный ресурс]. URL: <https://lk.rs-class.org/regbook/getDocument2?type=rules3> заяв. и патентооблад. Минпромторг России. — № 2013108513/11; заявл. 26.02.2013; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24. — 10 с.
11. Пат. 2566588 Российская Федерация, МПК B63B25/16, F17C3/02, B32B37/00 Способ изготовления блоков термоизоляционной герметичной стенки емкости нового типа из полимерных композиционных материалов для сжиженного природного газа / М.Н. Бирюкова, А.В. Блинов, А.В. Задумов, А.Е. Рыжкин, Д.Ю. Соосаар, Н.Н. Федонюк, В.М. Шапошников; заяв. и патентооблад. Минпромторг России. — № 2013152659/11; заявл. 28.11.2013; опубл. 27.10.2015, Бюл. № 16. — 8 с.
12. Трофимов Н.Н. Физика композиционных материалов: в 2-х т. / Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, Э.М. Карташов и др. — М.: Мир, 2005. — Т. 2. — 344 с.
13. Zhang Y. Tensile and interfacial properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber after different cryogenic treated condition / Y. Zhang, F. Xu, Ch. Zhang, J. Wang et al. // *Composites*. — 2016. — Vol. 99. Part B. — Pp. 358 — 365.
14. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. — СПб.: Научные основы и технологии (НОТ), 2009. — 380 с.
15. Буров Л.А. Применение полимерных композиционных материалов в криогенном оборудовании / Л.А. Буров — М.: ЦНИТИХИМНЕФТЕМАШ, 1987. — 50 с.
16. Reed R.P. Low-temperature mechanical properties of glass/epoxy laminates / R.P. Reed, M. Madhukar, B. Thaicharoenporn et al. // *Joint Conference of the Transactions of the Cryogenic Engineering*. — 2014. — Vol. 1574. — Pp. 109 — 116.
17. Perez N.S. Mechanical Testing of Fibre-reinforced Polymer Matrix Composites at Cryogenic Temperatures / N.S. Perez, R.M. Shaw, M.R.L. Gower // *National Physical Laboratory*, 2022. — Report MAT 112. — P. 31.
18. Shi H. Effects of Cryogenic Temperature on Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites / H. Shi, Q. Lei, X. He, K. Yang, B. Sun, H. Sun // *18th European Conference on Composite Materials*. — 2018. — Vol. 24. — P. 6.
19. Meng J. Mechanical Properties and Internal Microdefects Evolution of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites: Cryogenic Temperature and Thermocycling Effects / J. Meng, Y. Wang, H. Yang, P. Wang et al. // *Composite Science and Technology*. — 2020. — Vol. 191. — P. 14.
20. Правила классификации и постройки морских судов. Часть XVI. Конструкция и прочность судов из полимерных композиционных материалов. 2023. Российский морской регистр судоходства. [Электронный ресурс]. URL: <https://lk.rs-class.org/regbook/getDocument2?type=rules3&d=43A718B7-356C-4B37-8FCC-624DAADFEA70&f=2-020101-174-16> (дата обращения 13.08.2024).
21. Филин В.Ю., Ильин А.В., Ларионов А.В., Назарова Е.Д. Обоснование требований МАКО и Регистра к выбору материалов корпусных конструкций, эксплуатируемых при низких климатических температурах. Часть 1 — сопротивление старту трещины // Научно-технический сборник Российского морского регистра судоходства. — 2023. — № 72 — 73. — С. 48 — 58. — EDN AJUOKJ.
22. Бойко М.С. Расчет теплового потока в корпусе судна-газовоза на основе аналитических методов теории теплообмена / М.С. Бойко // Научно-технический сборник Российского морского регистра судоходства. — 2023. — № 70 — 71. — С. 88 — 100. — EDN DIFTRC.

REFERENCES

1. *Pravila klassifikatsii i postroyki sudov dl'a perevozki szhizhenykh gazov nalivom. Chast' IV. Khranenie gruzha. 2023. Rossiyskiy morskoy registr sudokhodstva*. URL: <https://lk.rs-class.org/regbook/getDocument2?type=rules3&d=D007A440-65B1-4CBE-B1C5-40FF92874B86&f=2-020101-176-4> (accessed 13.08.2024).
2. Resolution MSC.370(93). Amendments to the International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk (IGC Code), 2014. URL: [https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MSCResolutions/MS370\(93\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MSCResolutions/MS370(93).pdf) (accessed 13.08.2024).
3. The Application of Carbon Fiber Composites in Cryotank. Chapter 6. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/58970> (accessed 13.08.2024).
4. Fedonyuk N.N., Maslich E.A. *Primenenie polimernykh kompozitsionnykh materialov v zarubezhnom sudostroenii* [Application of polymer composite materials in foreign shipbuilding]. SPb.: Krylovskiy gosudarstvennyy nauchnyy tsentr, 2024.
5. BSE's LNG Bunker Tanker to Utilise Composite Fuel Tanks. URL: <https://www.manifoldtimes.com/news/bses-lng-bunker-tanker-to-utilise-composite-fuel-tanks/> (accessed 13.08.2024).

6. Ceuster S.R. de. Composite Gas Carrier. Exploring the Technical and Financial Aspects Associated with the Production and Design of a Composite Gas Carrier: thesis for the degree MSc in Marine Technology in the specialization Ship Design. SDPO.17.007.m. TU Delft, 2017. URL: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:5ba37b27-1b0f-4014-b8e2-00527a1d799d> (accessed 13.08.2024).
7. *Na forume «Arktika — Regiony» Rosatom predstavil proekt pervogo rossiyskogo gazovoza* [Rosatom presented the design of the first Russian gas carrier at the 'Arktika — Regiony' forum]. URL: <https://rosatom.ru/journalist/news/na-forume-arktika-regiony-rosatom-predstavil-proekt-pervogo-rossiyskogo-gazovoza/> (accessed 13.08.2024).
8. Choi I., Yu Y.H., Lee D.G. Cryogenic sandwich-type insulation board composed of E-glass/epoxy composite and polymeric foams. *Composite Structures*. — 2013. — Vol. 102. — Pp. 61 — 71.
9. Kutz P.W., Werner J., Otremba F. Testing of Composite Material for Transport Tanks for LNG. *Key Engineering Materials*. — 2019. — Vol. 809. — Pp. 625 — 629.
10. Ryzhkin A.E., Zadumov A.V., Fedonyuk N.N., Shaposhnikov V.M. RU 2526870, IPC B63B25/16, F17C3/02. *Termoizolyatsionnaya germetichnaya stenka emkosti iz polimernykh kompozitsionnykh materialov dl'a szhizhennogo prirodnogo gaza* [Thermo-insulating hermetic wall of the liquefied natural gas tank made of polymeric composite materials]. Russian Federation, assignee Publ. 27 Aug 2014.
11. Biryukova M.N., Blinov A.V., Zadumov A.V., Ryzhkin A.E., Soosaar D.Yu., Fedonyuk N.N., Shaposhnikov V.M. RU 2566588, IPC B63B25/16, F17C3/02, B32B37/00. *Sposob izgotovleniya blokov termoizolyatsionnoy germetichnoy stenki emkosti novogo tipa iz polimernykh kompozitsionnykh materialov dl'a szhizhennogo prirodnogo gaza* [Method of manufacturing of blocks of thermo-insulating hermetic wall of a new type of liquefied natural gas tank made of polymeric composite materials]. Russian Federation, assignee Publ. 27 Oct 2015.
12. Trofimov N.N., Kanovich M.Z., Kartashov E.M. et al. *Fizika kompozitsionnykh materialov* [Physics of composite materials]. Vol. 2. M.: Mir, 2005.
13. Zhang Y., Xu F., Zhang Ch., Wang J. et al. Tensile and interfacial properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber after different cryogenic treated condition. *Composites. Part B. Engineering*. — 2016. — Vol. 99. — Pp. 358 — 365.
14. Perepelkin K.E. *Armirusushchie volokna i voloknistye polimernye kompozity* [Reinforcing fibers and fibrous polymeric composites]. — SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009.
15. Burov L.A. *Primenenie polimernykh kompozitsionnykh materialov v kriogenom oborudovanii* [Application of polymeric composites in cryogenic equipment]. M.: TsNITIKhIMNEFTEMASH, 1987.
16. Reed R.P., Madhukar M., Thaicharoenporn B. et al. Low-temperature mechanical properties of glass/epoxy laminates. *Joint Conference of the Transactions of the Cryogenic Engineering*. — 2014. — Vol. 1574. — Pp. 109 — 116.
17. Perez N.S., Shaw R.M., Gower M.R.L. Mechanical Testing of Fibre-reinforced Polymer Matrix Composites at Cryogenic Temperatures. *National Physical Laboratory Report MAT 112*, 2022.
18. Shi H., Lei Q., He X., Yang K., Sun B., Sun H. Effects of Cryogenic Temperature on Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites. *18th European Conference on Composite Materials*. — 2018. — Vol. 24. — P. 6.
19. Meng J., Wang Y., Yang H., Wang P. et al. Mechanical Properties and Internal Microdefects Evolution of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites: Cryogenic Temperature and Thermocycling Effects. *Composite Science and Technology*. — 2020. — Vol. 191. — P. 14.
20. *Pravila klassifikatsii i postroyki morskikh sudov. Chast' XVI. Konstruktsiya i prochnost' sudov iz polimernykh kompozitsionnykh materialov, 2023* [Rules for the classification and construction of sea-going ships. Part XVI. Structure and strength of fiber-reinforced plastic ships]. Rossiyskiy morskoy registr sudokhodstva. URL: <https://lk.rs-class.org/regbook/getDocument2?type=rules3&d=43A718B7-356C-4B37-8FCC-624DAADFEA70&f=2-020101-174-16> (accessed 13.08.2024).
21. Filin V. Yu., Il'in A.V., Larionov A.V., Nazarova E.D. *Obosnovanie trebovaniy MAKO i Registra k vyboru materialov korpusnykh konstruksiy, ekspluatiruemyykh pri nizkikh klimaticeskikh temperaturakh. Chast' 1 — soprotivlenie startu treshchiny* [Substantiation of IACS and RS requirements for the selection of hull materials for structures operated at low climatic temperatures. Part 1 — crack start resistance]. *Nauchno-tekhnicheskyy sbornik Rossiyskogo morskogo registra sudokhodstva*. — 2023. — Vol. 72 — 73. — Pp. 48 — 58.
22. Boyko M. S. *Rashchet teplovogo potoka v korpuse sudna-gazovoza na osnove analiticheskikh metodov teorii teploobmena* [Calculation of heat flow in gas carrier structure based on analytical methods of heat exchange theory]. *Nauchno-tekhnicheskyy sbornik Rossiyskogo morskogo registra sudokhodstva*. — 2023. — Vol. 70 — 71. — Pp. 88 — 100.