



УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-3-3

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ НИЗКОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ
В СЛАБО- И СРЕДНЕНАГРУЖЕННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ**

А.В. Борщев

А.В. Хрульков

Д.С. Халтурина

Июль 2014

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

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

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

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

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-3-3

А.В. Борщев¹, А.В. Хрульков¹, Д.С. Халтурина¹

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НИЗКОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СЛАБО- И СРЕДНЕНАГРУЖЕННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

В настоящее время использование технологии пропитки под вакуумом для производства изделий из ПКМ освоено рядом зарубежных компаний и находит применение в серийном производстве ответственных деталей. Для реализации такой технологии в серийном производстве авиационных конструкций необходимо разработать ПКМ, не уступающий по свойствам аналогу, изготовленному автоклавным методом, а также технологию, обеспечивающую гарантированное получение конструкции с заданными свойствами.

Ключевые слова: *композиционные материалы, вакуумная инфузия, безавтоклавные методы формования.*

A.V. Borshchev, A.V. Hrulkov, D.S. Halturina

MANUFACTURING POLYMER COMPOSITE MATERIAL WITH LOW POROSITY FOR USE IN LOW- AND MEDIUMLOADED STRUCTURES

Currently, the use of vacuum impregnation techniques for the production of PCM utilized a number of foreign companies and finds application in mass production of critical parts. To implement this technology in mass production of aircraft structures is necessary to develop PCM is not inferior to the properties of analog, manufactured by autoclave method, as well as technology that provides guaranteed obtaining of constructions with specified properties.

Keywords: *composite materials, vacuum infusion, out-of-autoclave technologies.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Динамичное развитие рынка изделий из композитов в последние несколько лет значительно изменило подход к изготовлению изделий и, как результат, – к качеству продукции [1, 2].

Предприятия по изготовлению ПКМ в настоящее время – это не только однотипное, серийное и отлаженное производство. Современное предприятие должно быть готово к выполнению новых сложных задач, оптимально подбирая материалы и технологии в соответствии с поставленными задачами [3, 4].

Для того чтобы оставаться конкурентоспособным, предприятие должно разрабатывать технологии более низкзатратного производства, которое менее трудоемкое и капиталоемкое, а также более компьютеризированное, чем традиционные методы [5, 6].

Для повышения ликвидности заказчики все чаще переходят на материал, произведенный с помощью безавтоклавных технологий, в том числе изготовленный методом вакуумной инфузии.

Среди основных преимуществ технологии пропитки под вакуумом (инфузия) можно выделить следующие:

- экономичность (небольшие затраты на организацию производства; отсутствие сложного технологического оборудования; гораздо меньший расход смолы, чем при использовании контактного формования);
- экологичность (система закрытая, поэтому снижается выброс мономера и других вредных летучих веществ в воздух рабочей зоны);
- неограниченная продолжительность укладки (возможность изготовления габаритных изделий).

В процессе инфузии воздух с помощью насоса удаляется из изделия практически полностью, что обеспечивает низкую пористость и благоприятно влияет на прочность изделия [7]. В настоящее время с помощью этой технологии можно изготавливать различные изделия для таких секторов промышленности, как кораблестроение и судостроение, энергетика, авиация, автомобилестроение и других (рис. 1).

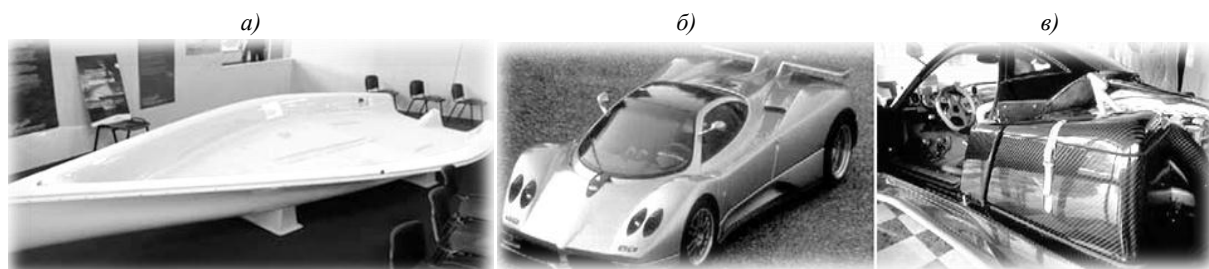


Рисунок 1. Готовые изделия, произведенные методом вакуумной инфузии: спортивный катер (а) и автомобиль Pagani Zonda (б, в)

Для российских предприятий остро стоит проблема выбора наполнителя, так как отечественные заводы по производству тканых наполнителей пока не способны выпол-

нить две главные задачи – уменьшение стоимости и повышение прочностных характеристик, поэтому приходится налаживать контакты с иностранными производителями. За последнее время для разработки ПКМ в ВИАМ синтезированы новые маловязкие смолы [8–10], а также использованы высокопрочные зарубежные наполнители – Porcher артикулов 3673, 3101 и т. д.).



Рисунок 2. Технологический пакет для пропитки

Технологический процесс вакуумной инфузии достаточно прост, также как и сборка пакета. Создание вакуума происходит пока наполнитель еще сухой. Затем смола всасывается за счет вакуумного давления. В отличие от традиционных способов нанесения смолы, процесс вакуумной инфузии исключает необходимость откачивания лишнего связующего. В итоге вводится требуемое количество смолы, необходимое для пропитки материала. Это в какой-то степени уменьшает затраты на производство изделия, снижает массу, повышает прочность и улучшает объемное соотношение волокна к смоле. Регулирование содержания связующего в наполнителе играет немаловажную роль для готового изделия. Это возможно и в данной технологии путем вариации вакуумного давления. Для равномерного распределения смолы по поверхности армирующего материала применяют различные варианты укладки распределительной ленты, зависящие от площади и формы пропитываемого изделия. Широко используется также спиральная трубка, которая располагается по периметру пакета – приблизительно на расстоянии 5 см от кромки ткани (рис. 2).

Толщина изделия пропорциональна величине вакуума, что помогает, основываясь на множестве экспериментов, построить кривую зависимости, с помощью которой можно определить (до пропитки) толщину монослоя уже готового пластика [11, 12].

Одним из главных факторов достижения низкой пористости является технология сборки пакета для вакуумной пропитки, при которой дегазация связующего играет не последнюю роль в конечном результате. Без этого невозможно получить пластик, удовлетворяющий требованиям заказчика, одним из которых является низкая стоимость, поэтому необходимо развивать безавтоклавные технологии.

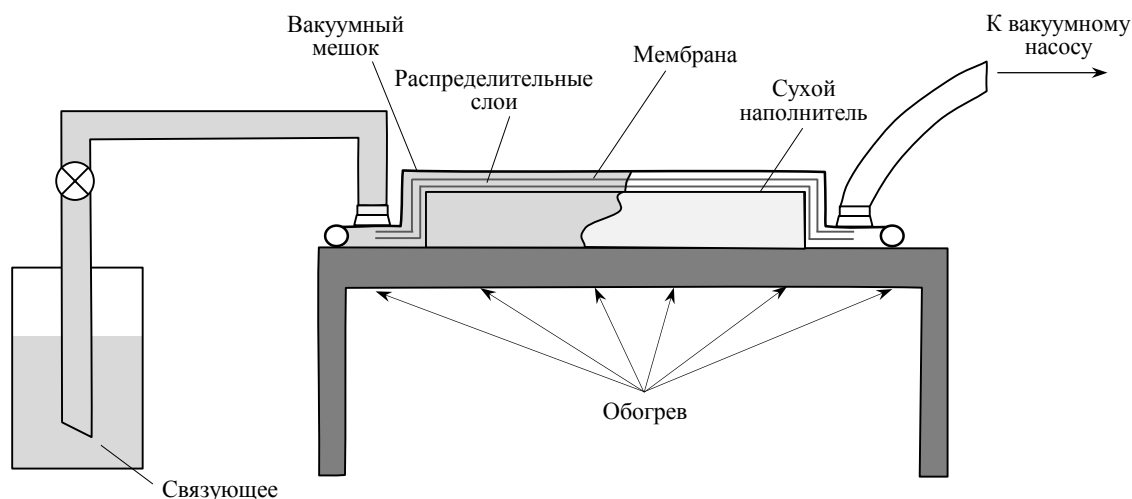


Рисунок 3. Схема сборки пакета с применением воздухопроницаемой мембраны

Исследования по разработке материала, изготовленного методом пропитки под вакуумом и обладающего низкой пористостью, в ВИАМ ведутся давно. Проведено множество экспериментов по технологии сборки вакуумного пакета, что позволило выявить оптимальный набор вспомогательных материалов, с помощью которых остатки воздуха в смоле (после дегазации) удаляются практически полностью. Это помогает добиться низкого содержания пор в пластике (<2%), что сопоставимо с пористостью материала, полученного автоклавным методом. Для этого применяется технология, в которой укладка материалов образует две вакуумные полости. Первая, где смола заполняет капилляры материала. Вторая, через которую осуществляется вакуумирование, отделена от первой воздухопроницаемой мембраной, которая, в свою очередь, пропускает газы и не пропускает смолу. При этой технологии вероятность брака ниже, так как вследствие равномерного распределения вакуумного давления по поверхности пропитываемого материала из-за применения системы двух вакуумных полостей, разнотолщинность готового изделия будет минимальной (рис. 3). Тем не менее применение мембраны ограничивает видимость пропитки, что усложняет весь процесс. Для этого желательно контролировать количество связующего, поступающего в пакет. С этой целью возможно использование во время пропитки обычных промышленных весов с точ-

ностью, зависящей от массы пропитываемого изделия. Основным недостатком воздухопроницаемой мембраны является ее цена, что ограничивает область ее применения.

Часто главной проблемой, возникающей при пропитке крупногабаритного изделия, является фактор нехватки времени. Многие смолы имеют жизнеспособность ~30 мин, хотя возможно применение связующих с жизнеспособностью >2 ч, например, такие как синтезированное в ВИАМ эпоксидное связующее [13]. Тем не менее это не может гарантировать нужного количества времени для какого-либо крупного объекта, так как дегазация связующего играет важную роль в качестве конечного изделия – время, затраченное на вакуумирование связующего, может составлять >1 ч. Как правило, связующие, имеющие низкую вязкость, легче проникают в наполнитель, но это не ограничивает разработчиков в выборе смол, имеющих вязкость >1 Па·с. Потребуется более тщательный анализ, большее количество входов смолы в пропитываемый пакет наполнителя, больше линий для быстрого распределения смолы.

В таблице приведен пример, как можно получить низкопористый пластик, изготовленный методом вакуумной инфузии на основе двухкомпонентного эпоксидного связующего и французской ткани Porcher арт. 3673. При этом данный материал способен выдержать высокие нагрузки при температуре >100°C.

Физико-механические свойства материала на основе разработанного эпоксидного связующего, полученного методом вакуумной инфузии

| Характеристики | Условия испытаний (температура, °C) | Значения свойств | Сохранение свойств, % от исходных значений |
|---|---|------------------|--|
| Температура стеклования связующего в пластике, °C | В исходном состоянии (после формования) | 150,9 | – |
| Температура стеклования связующего в пластике после влагопоглощения, °C | После кипячения в течение 24 ч | 105,8 | – |
| Предел прочности при растяжении [0°; 90°], МПа | 20 | 854 | – |
| | 80 | 770 | – |
| | 120 | 743 | – |
| Модуль упругости при растяжении [0°; 90°], ГПа | 20 | 71 | – |
| | 80 | 73 | 102 |
| | 120 | 70 | 98,6 |
| Предел прочности при сжатии [0°; 90°], МПа | 20 | 638 | – |
| | 80 | 566 | 89 |
| | 120 | 431 | 67 |
| Предел прочности при сдвиге в плоскости листа (по ASTM D3518), МПа | 20 | 87 | – |
| | 80 | 74 | 85 |
| | 120 | 62 | 71 |
| Модуль упругости при сдвиге в плоскости листа (по ASTM D3518), ГПа | 20 | 5,4 | – |
| | 80 | 3,6 | 67 |
| | 120 | 2,2 | 41 |
| Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа | 20 | 90 | – |
| | 60 | 70 | 77,8 |
| | 80 | 60 | 66,7 |
| | 100 | 60 | 66,7 |
| | 120 | 45 | 50 |

В авиастроении каждая деталь авиалайнера имеет различные прочностные характеристики. Достоинством пропитки под вакуумом является получение ПКМ с наилучшим соотношением волокна к смоле, что играет немаловажную роль для решения этих проблем. В мировой практике ставилось много экспериментов, которые показали, что применение автоклавной технологии не дает больших преимуществ по сравнению с вакуумным формованием. Единственное преимущество, выявленное в ходе этих экспериментов, – это увеличение модуля упругости на 2%. Прочность и пористость остались на одном и том же уровне.

На основании зарубежных и отечественных экспериментов можно сделать выводы, что будущее за применением безавтоклавных технологий, в том числе и за комбинированием различных методов пропитки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
4. Борщев А.В., Гусев Ю.А. Особенности формования композиционных изделий с применением высокого давления в RTM-технологии для производства автомобильных деталей //Композитный мир. 2013. №5. С. 40–44.
5. Нелюб В.А., Гращенков Д.В., Коган Д.И., Соколов И.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков //Химическая технология. 2012. Т. 13. №12. С. 17–23.
6. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
7. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.

8. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
9. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Термореактивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформативных свойств //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 19–24.
10. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПМК нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 260–265.
11. Deleglise M. Modeling of high speed RTM injection with highly reactive resin with on-line mixing //Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42(10). P. 1390–1397.
12. Graf M., Fries E., Renkl J., Henning F., Chaudhari R., Thoma B. High-Pressure Resin Transfer Molding – Process Advancements /In: 10-th SPE ACCE. 2010. P. 15–16.
13. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemistry aviation materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. С. 3–4.
3. Gunjaev G.M., Kablov E.N., Aleksashin V.M. Modificirovanie konstrukcionnyh ugleplastikov uglevodnymi nanochasticami [Modification of structural carbon fiber with carbon nanoparticles] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. С. 5–11.
4. Borshhev A.V., Gusev Ju.A. Osobennosti formovanija kompozicionnyh izdelij s primeneniem vysokogo davlenija v RTM-tehnologii dlja proizvodstva avtomobil'nyh detalej [Features molded composite products using high-pressure RTM-technology for the production of automotive parts] //Kompozitnyj mir. 2013. №5. С. 40–44.
5. Neljub V.A., Grashhenkov D.V., Kogan D.I., Sokolov I.A. Primenenie prjamyh metodov formovanija pri proizvodstve krupnogabaritnyh detalej iz stekloplastikov [Application of direct methods for molding large parts in the production of fiberglass] //Himicheskaja tehnologija. 2012. T. 13. №12. С. 17–23.

6. Hrul'kov A.V., Dushin M.I., Popov Ju.O., Kogan D.I. Issledovanija i razrabotka avtoklavnyh i bezavtoklavnyh tehnologij formovanija PKM [Research and development of the autoclave and non-autoclave molding technologies RMB] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 292–301.
7. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PKM metodom propitki pod davleniem [Features manufacture of RMB by pressure impregnation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 18–26.
8. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija konstrukcionnyh voloknistyh PKM [New polymeric binders for advanced manufacturing techniques of structural fibrous PKM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.
9. Muhametov R.R., Merkulova Ju.I., Chursova L.V. Termoreaktivnye polimernye svjazujushhie s prognoziruemym urovnem reologicheskikh i deformativnyh svojstv [Thermoset polymer binders with projected levels of rheological and deformation properties] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2012. №5. S. 19–24.
10. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Rasplavnye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija PMC novogo pokolenija [Melt binders promising methods of manufacturing a new generation of PMC] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 260–265.
11. Deleglise M. Modeling of high speed RTM injection with highly reactive resin with on-line mixing //Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42(10). P. 1390–1397.
12. Graf M., Fries E., Renkl J., Henning F., Chaudhari R., Thoma B. High-Pressure Resin Transfer Molding – Process Advancements /In: 10-th SPE ACCE. 2010. P. 15–16.
13. Babin A.N. Svjazujushhie dlja polimernyh kompozicionnyh materialov novogo pokolenija [Binders for polymer composite materials of new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4 (viam-works.ru).