



УДК 667.621

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-6-6

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ
ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ ПОД
ДАВЛЕНИЕМ**

А.В. Коваленко

Январь 2015

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.

*A.V. Kovalenko*¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Одним из относительно новых методов изготовления изделий из полимерных композиционных материалов является технология формования пропиткой под давлением (RTM-технология). Основной принцип метода – инжекция смолы под давлением в полость формы, содержащей пакет-заготовку из «сухого» армирующего волокна. В процессе инжекции смола растекается по всему объему полости формы, вытесняя находящийся там воздух, и пропитывает волокно. Метод пропитки под давлением подразумевает использование жесткой герметичной формы, состоящей из матрицы и пуансона. В статье рассматривается исследование свойств связующего для формования изделий методом пропитки под давлением.

Ключевые слова: композиционные материалы, пропитка под давлением, RTM, автоклав, самолетостроение.

A.V. Kovalenko

STUDY OF RESIN PROPERTIES FOR FORMING OF ARTICLES BY RESIN TRANSFER MOLDING

One of relatively new methods of articles manufacture from polymer composite materials is a resin transfer molding technology (RTM -technology). Basic principle of the method is an injection of molding resin into a mold cavity, the preform contains a packet of «dry» reinforcing fiber. During injection resin is spreading throughout an entire volume of the mold cavity, displacing the air located there, and impregnates fibers. Resin transfer molding involves a usage of a rigid sealed form, consisting of a matrix and punch. Study of properties of the binder for articles forming by resin transfer molding method is considered in the present article.

Keywords: composite materials, resin transfer molding, RTM, autoclave, aeronautical engineering.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

Введение

За последние два десятилетия использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) для изготовления несущих и второстепенных конструкций летательных аппаратов (ЛА) значительно возросло. Современные самолеты состоят из ПКМ на 50%. Весовая эффективность, получаемая благодаря использованию ПКМ вместо металлических, стала одним из основных факторов, обусловивших их широкое применение. Однако в настоящее время все более важным становится сокращение стоимости изготовления и технического обслуживания композитных конструкций. Решение этой задачи заключается в сочетании новых концепций проектирования конструкций из ПКМ и экономичных методов их производства. Одним из таких относительно новых методов является технология формования пропиткой под давлением (RTM-технология). Основной принцип метода – инъекция смолы под давлением в полость формы, содержащей пакет-заготовку из сухого армирующего волокна [1]. В процессе инъекции смола растекается по всему объему полости формы, вытесняя находящийся там воздух, и пропитывает волокно. Метод пропитки под давлением подразумевает использование жесткой герметичной формы, состоящей из матрицы и пуансона. Хотя подобные формы являются сложными в производстве и весьма дорогими инструментами, а сам метод – все еще относительно малоизучен, освоение и применение данной технологии вместо традиционного процесса автоклавного формования дает следующие преимущества [2]:

- возможность более высокой интегральности конструкций – вплоть до уровня «агрегат за одно формование», что позволяет сократить стоимость сборки конечных конструкций;
- возможность повысить размерную точность изготавливаемых конструкций, что означает сокращение используемых при сборке конечных конструкций различных компенсаторов и прокладок;
- исключение ряда процессов из технологического цикла – например процесса изготовления препрегов;
- снижение затрат на приобретение и эксплуатацию оборудования и инфраструктуру цехов;
- уменьшение сложности технологического процесса, что означает снижение требований к квалификации рабочих;
- снижение энергозатрат и трудоемкости;
- уменьшение продолжительности цикла изготовления;
- экономию материалов.

Как видно из вышеперечисленного, использование метода пропитки под давлением для изготовления изделий авиационной техники может дать существенную суммарную экономию при их производстве [3].

Материалы и методы

В процессе впрыска смолы в закрытую форму связующее фильтруется сквозь волокнистый наполнитель и заполняет межволоконное пространство, поэтому большое значение имеет вязкость связующего. Этот показатель в совокупности с коэффициентом проницаемости армирующего наполнителя влияет на скорость технологического процесса, качество пропитки, а также на давление, необходимое для получения качественных изделий.

Связующее применяют при такой температуре, когда его вязкость минимальна, т. е. при разработке режимов пропитки учитывают время его жизнеспособности (гелеобразования). Время гелеобразования – это период, по истечении которого связующее из вязкотекучего состояния переходит в состояние эластичного нетекучего геля. Определение времени гелеобразования связующего необходимо для того, чтобы исходя из этих данных разрабатывать наиболее оптимальные температурно-временные режимы пропитки изделий по технологии RTM [4, 5].

Следует учитывать также тот факт, что температура связующего при пропитке армирующего материала не должна быть выше температуры начала реакции отверждения, иначе начинается неконтролируемая реакция полимеризации и связующее может начать отверждаться, не успев равномерно распределиться по армирующему материалу. В худшем случае – может выйти из строя пропиточная установка. Поэтому температура начала отверждения связующего является еще одним важным технологическим параметром, который всегда учитывают при разработке режимов изготовления изделий.

Таким образом, для разработки оптимального технологического режима пропитки изделия необходимо знать следующие свойства связующего:

- температуру минимальной вязкости;
- время гелеобразования при заданной температуре переработки;
- температуру начала отверждения.

Целью данной экспериментальной работы является определение реокинетических свойств связующего и анализ полученных данных. Исследования связующего проводили методами термического анализа – с помощью динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии [6].

Термический анализ – это группа методов исследования физических, физико-химических и химических свойств материалов, основанных на регистрации различных параметров (изменение механических характеристик и линейных размеров, тепловые эффекты, изменение массы и др.) в условиях программирования температуры и заданной атмосферы измерений [7].

Метод динамического механического анализа (ДМА) применяется для исследования вязкоупругих свойств материалов (модуля упругости E' , модуля вязкости E'' , тангенса угла механических потерь δ) в зависимости от продолжительности экспозиции, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках. С помощью метода получают информацию об изменении механических характеристик (E' , E'' и $\text{tg}\delta$) под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и при контролируемой температуре (рис. 1). На основании этих данных можно определить температурный диапазон максимальной текучести связующего в препреге, время гелеобразования связующего при отверждении его в изотермическом режиме, температуру стеклования (T_c) отвержденного связующего, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) ПКМ в определенном температурном диапазоне [8].

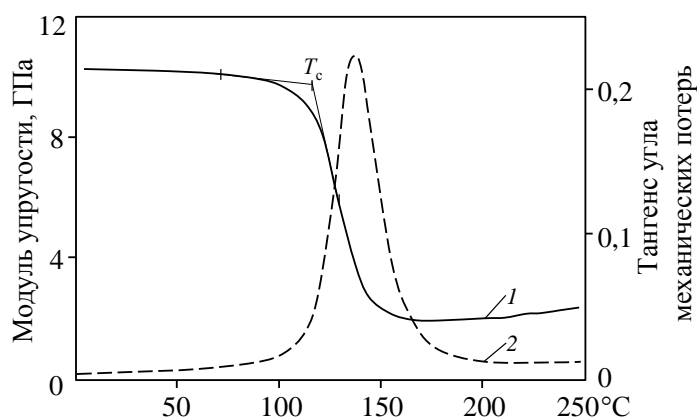


Рисунок 1. Температурная зависимость модуля упругости (1) и тангенса угла механических потерь (2) полимерного композиционного материала, содержащего углеродные волокна

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) применяется при исследовании реокинетических процессов и физических переходов (плавление, кристаллизация, стеклование), происходящих внутри материалов и сопровождающихся либо выделением, либо поглощением тепла. Метод позволяет также моделировать температурно-временные режимы переработки материалов и впоследствии оптимизировать их [9]. Метод ДСК основан на нагревании (или охлаждении) исследуемого образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру образца в преде-

лах заданной программы [8]. Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (в Вт/г) или удельной теплоемкости (в Дж/(г·К)) от температуры (в изотермических опытах – от времени) (рис. 2) [10]. На основании этих измерений можно определить: пиковую температуру и выделяемую теплоту при отверждении связующих, температуру стеклования отвержденного связующего и ПКМ, температуру и теплоту плавления полимеров, температуру и теплоту кристаллизации полимеров, а также смоделировать температурно-временной режим процесса отверждения ПКМ [11].

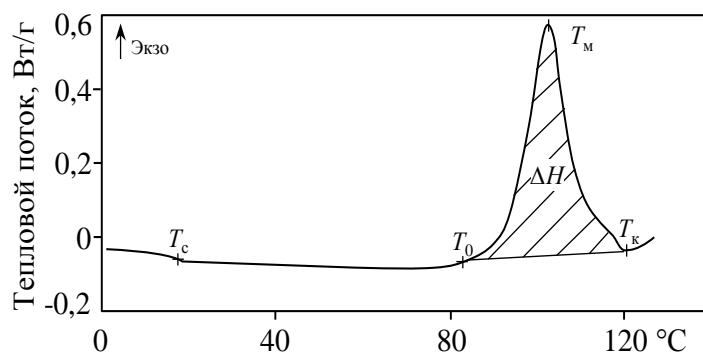


Рисунок 2. Термограмма отверждающегося препрега: T_c – температура стеклования препрега; T_0 – температура начала активной реакции; T_m – температура пика реакции отверждения; T_k – конечная температура реакции; ΔH – тепловой эффект реакции

Для проведения ДМА использовали прибор TA Instruments DMA Q800, который позволяет определять:

- механические параметры вязкоупругих материалов, т. е. получать температурные или частотные зависимости модуля упругости E' и модуля потерь $G_{\text{потерь}}$;
- температурные переходы и температуру стеклования;
- вторичные температурные переходы и др. [12].

Исследование времени гелеобразования образцов производили методом ДМА на приборе TA Instruments DMA Q800 – при постоянной температуре выдержки (120, 140, 160, 180 и 200°C) снимали показания величины модуля упругости. Время гелеобразования вычисляли с помощью диаграмм зависимости модуля упругости от продолжительности выдержки при заданной температуре. По точке перегиба кривой определяли время гелеобразования связующего (τ_n) от начала эксперимента, затем на кривой зависимости температуры от времени определяли время τ_T , когда температура достигала требуемого значения [11]. Итоговое время гелеобразования связующего $\tau_{\text{гелеобр}}$ вычисляли по разности значений τ_n и τ_T [13].

Определение температуры отверждения связующего проводили методом ДСК на приборе TA Instruments DSC Q800 [14]. Скорость поднятия температуры для всех образцов была одинаковой и составляла 2°C/мин.

Результаты

Определение температуры минимальной вязкости

В результате проведения эксперимента получена диаграмма зависимости динамической вязкости (модуля упругости) от температуры (рис. 3). Из диаграммы видно, что вязкость связующего для RTM-технологии минимальна в диапазоне от 120 до 140°C [15].

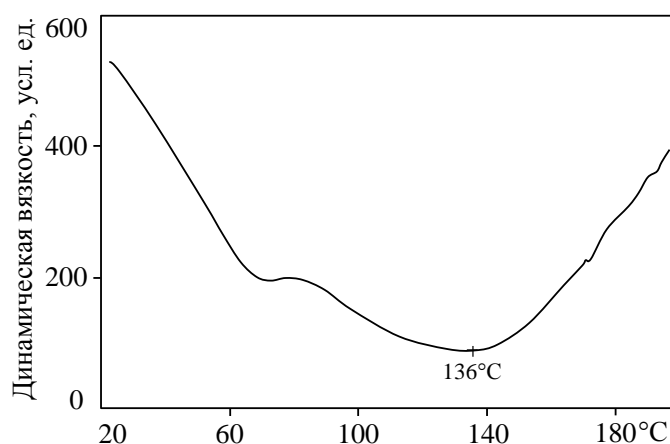


Рисунок 3. Определение температуры минимальной вязкости связующего для RTM-технологии

Определение времени гелеобразования

В результате проведения динамического механического анализа (ДМА) получены диаграммы и вычислено соответствующее время гелеобразования связующего — $\tau_{\text{гелеобр}} = \tau_{\text{н}} - \tau_{\text{т}}$ (рис. 4) [16].

Экспериментальные данные сведены в таблицу и построена диаграмма зависимости времени гелеобразования связующего для RTM-технологии от температуры выдержки (рис. 5) [17].

Время гелеобразования связующего для RTM-технологии

Температура, °C	Время гелеобразования, мин
120	240
140	90
160	40
180	19
200	9

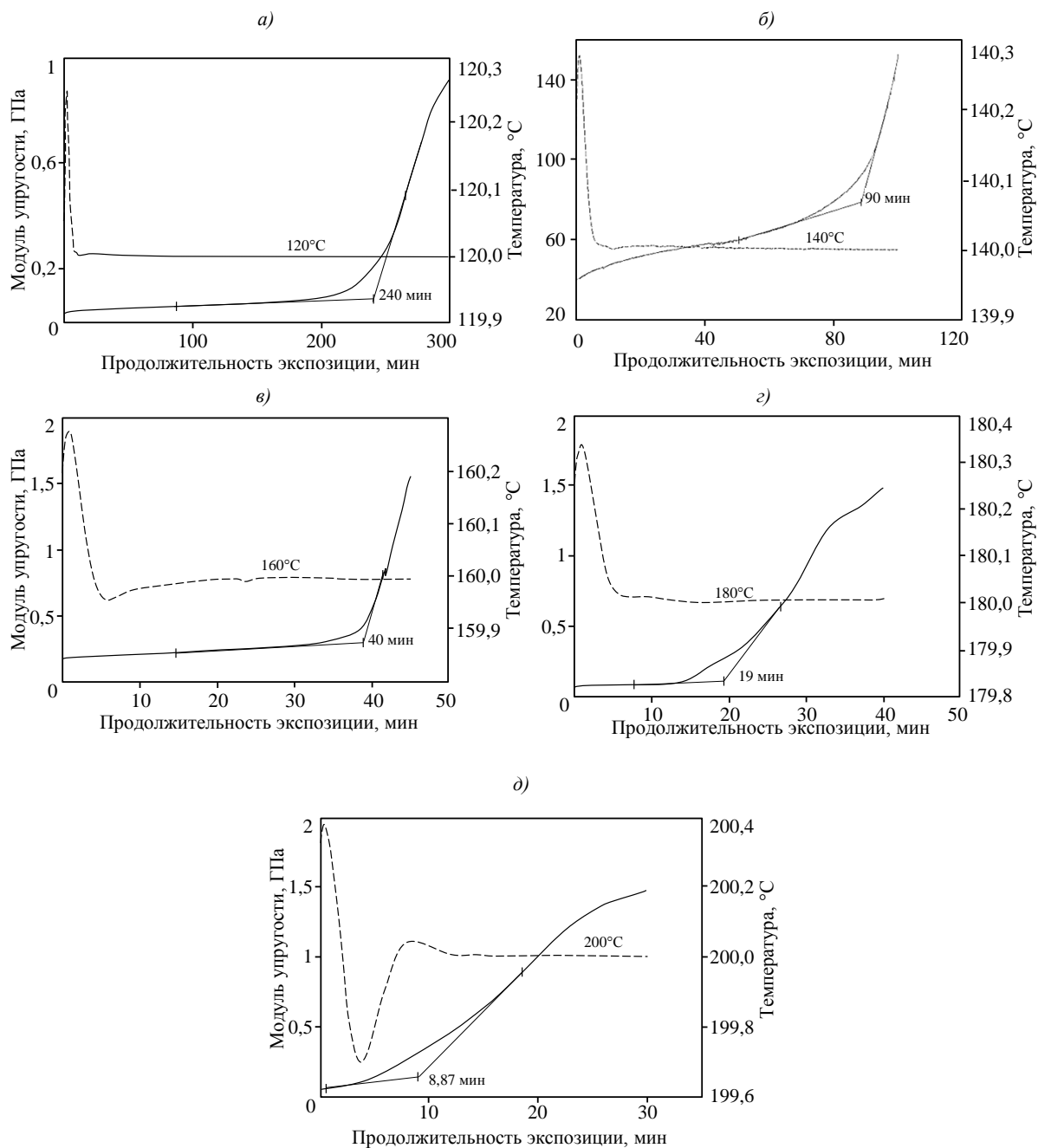


Рисунок 4. Определение времени гелеобразования связующего для RTM-технологии при температуре 120 (а), 140 (б), 160 (в), 180 (г) и 200°С (д)

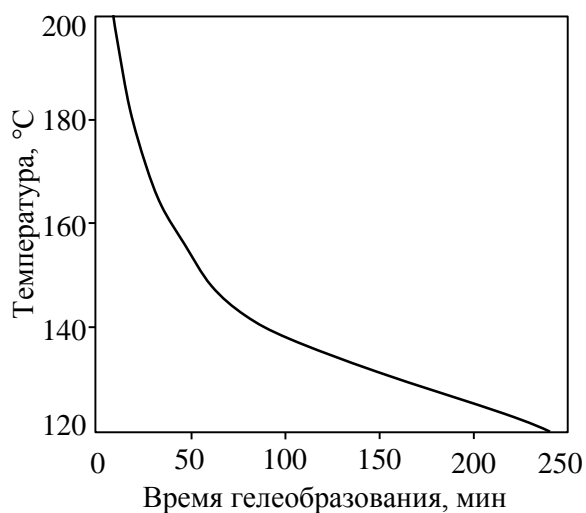


Рисунок 5. Зависимость времени гелеобразования связующего для RTM-технологии от температуры выдержки

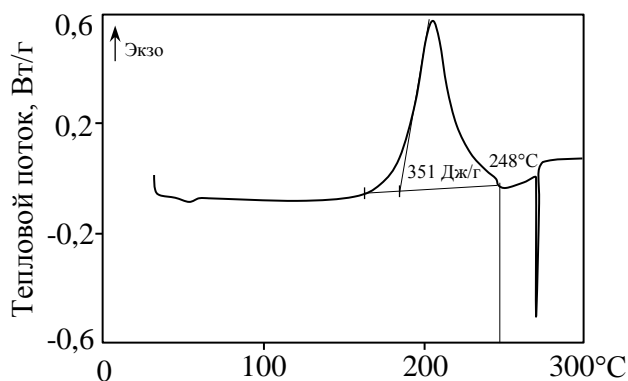


Рисунок 6. Определение температуры начала отверждения связующего для RTM-технологии

Определение температуры начала отверждения

В результате эксперимента получена диаграмма зависимости теплового потока от температуры (рис. 6). Резкое увеличение теплового потока после температуры 160°C показывает начало реакции сшивания линейных макромолекул в полимерной матрице, так как процесс отверждения эпоксидных смол, как правило, экзотермический и сопровождается выделением теплоты. Поэтому эту температуру принимают за температуру начала отверждения связующего.

Обсуждение и заключения

С использованием современных методов и приборов – динамического механического анализатора (ДМА) и дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) – исследованы основные технологические свойства связующего, влияющие на процесс формирования методом пропитки под давлением [18].

Установлено, что вязкость связующего минимальна в диапазоне температур от 120 до 140°C. При этом время гелеобразования при данных температурах равно 240 и 90 мин соответственно. На основании этих данных – в зависимости от габаритов изготавливаемого изделия – выбирается оптимальная температура инъекции. В данном случае в связи с небольшими габаритами изготавливаемого изделия температура инъекции выбрана равной 130°C [19].

Определена также температура начала реакции отверждения, которая равна 160°C (пропитку нельзя проводить при температурах выше этого значения).

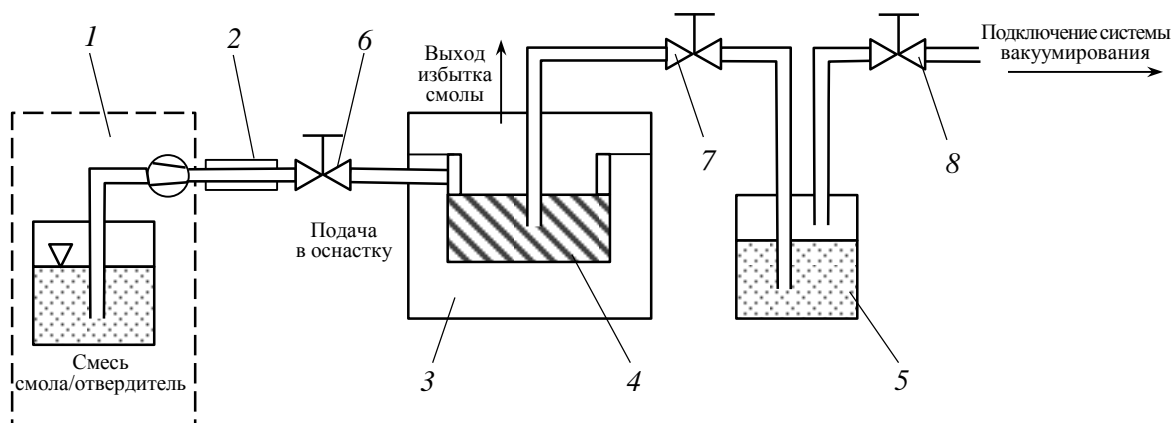


Рисунок 7. Схема процесса формирования методом пропитки под давлением: 1 – система подачи смолы; 2 – обогреваемая труба; 3 – обогреваемая оснастка; 4 – заготовка изделия; 5 – ловушка для смолы; 6 – инжекционный вентиль; 7 – выпускной вентиль; 8 – вакуумный вентиль

Процесс формирования изделия методом пропитки проходит следующим образом (рис. 7). В жесткую форму 3, состоящую из матрицы и пуансона, закладывается предварительно собранная из сухого армирующего наполнителя заготовка изделия 4. Форма герметично зарывается и в ней с помощью вакуум-насоса создается вакуум, при этом вентиль 6 закрыт, а вентили 7 и 8 открыты [20]. После того как из формы удален воздух, вакуумный насос отключается перекрытием вентиля 8, открывается инжекционный вентиль 6, и система подачи смолы 1 под избыточным давлением подает связующее в оснастку. Во время инъекции связующее растекается по всему объему формы и полностью пропитывает армирующий наполнитель. Выделяющееся из оснастки избыточное количество связующего сливается в вакуумную ловушку 5. После окончания пропитки выходной 7 и инжекционный 6 вентили перекрывают и производят отверждение детали [21].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделия, выполненные из него: пат. 2424259 Рос. Федерация; опубл. 22.10.2009.
3. Christian F. Lightweight automotive design with HP-RTM //Reinforced Plastics. 2011. P. 29–31.
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
5. 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.
6. Chensong Dong. A modified rule of mixture for the vacuum-assisted resin transfer moulding process simulation //Composites Science and Technology. 2008. V. 68. №9. P. 2125–2133.
7. Simacek P., Suresh G., Stanley A. Modeling Flow in Compression Resin Transfer Molding for Manufacturing of Complex Lightweight High-Performance Automotive Parts //Journal of Composite Materials. 2008. №42. P. 2523–2545.
8. 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.
9. Хоробрых М.А., Каширский Д.А. Методы изготовления деталей из композиционных материалов пропиткой под давлением в оснастке //Молодой ученый. 2013. №5. С. 116–122.
10. Mouton S., Teissandier D., Sebastian P., Nadeau J.P. Manufacturing requirements in design: The RTM process in aeronautics //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. V. 41. №1. P. 125–130.
11. 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.

12. 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.
13. ASTM Standard D790. Standard Test Method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM International. 2003.
14. ГОСТ 25.601–80. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах.
15. ASTM Standard D3039. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. ASTM International. 2002.
16. 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.
17. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology //Glass and Ceramics. 2012. P. 1–4.
18. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ //Труды ВИАМ. 2014. №4. Ст. 06 (viam-works.ru).
19. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 03 (viam-works.ru).
20. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 07 (viam-works.ru).
21. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.

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 processing technologies for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Jepoksidnoe svjazujushhee, prepreg na ego osnove i izdelija, vypolnennye iz nego [Epoxy binder prepreg on the basis thereof and articles made therefrom]: pat. 2424259 Ros. Federacija; opubl. 22.10.2009.

3. Christian F. Lightweight automotive design with HP-RTM //Reinforced Plastics. 2011. P. 29–31.
4. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Jurkov G.Ju. Perspektivy ispol'zovaniya uglerod-soderzhashhikh nanochastich v svjazujushhikh dlja polimernyh kompozicionnyh materialov [Prospects for the use of carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites] //Rossijskie nanotehnologii. 2013. T. 8. №3–4. S. 24–42.
5. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PKM metodom propitki pod davleniem [Especially the manufacture of PCM by pressure impregnation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. C. 18–26.
6. Chensong Dong. A modified rule of mixture for the vacuum-assisted resin transfer moulding process simulation //Composites Science and Technology. 2008. V. 68. №9. P. 2125–2133.
7. Simacek P., Suresh G., Stanley A. Modeling Flow in Compression Resin Transfer Molding for Manufacturing of Complex Lightweight High-Performance Automotive Parts //Journal of Composite Materials. 2008. №42. P. 2523–2545.
8. Neljub V.A., Grashhenkov D.V., Kogan D.I., Sokolov I.A. Primenenie prjamyh metodov formovaniya pri proizvodstve krupnogabaritnyh detalej iz stekloplastikov [The application of direct methods of molding in the production of large parts of fiberglass] //Himicheskaja tehnologija. 2012. T. 13. №12. S. 17–23.
9. Horobryh M.A., Kashirskij D.A. Metody izgotovlenija detalej iz kompozicionnyh materialov propitkoj pod davleniem v osnastke [Methods for manufacturing parts made of composite materials by impregnation under pressure in a snap] //Molodoj uchenyj. 2013. №5. S. 116–122.
10. Mouton S., Teissandier D., Sebastian P., Nadeau J.P. Manufacturing requirements in design: The RTM process in aeronautics //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. V. 41. №1. P. 125–130.
11. 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 methods of structural fiber PCM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.
12. Muhametov R.R., Merkulova Ju.I., Chursova L.V. Termoreaktivnye polimernye svjazujushhie s prognoziruemym urovnem reologicheskikh i deformativnyh svojstv [Thermosetting polymeric binders with the projected level of rheology and deformation properties] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2012. №5. S. 19–24.

13. ASTM Standard D790. Standard Test Method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM International. 2003.
14. GOST 25.601–80. Metody mehanicheskikh ispytanij kompozicionnykh materialov s polimernoj matricej (kompozitov). Metod ispytaniya ploskih obrazcov na rastjazhenie pri normal'noj, povyshennoj i ponizhennoj temperaturah [Methods of mechanical testing of composite materials with a polymer matrix (composites). Method of testing flat tensile specimens at normal, low and high temperatures].
15. ASTM Standard D3039. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. ASTM International. 2002.
16. 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.
17. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology //Glass and Ceramics. 2012. P. 1–4.
18. Postnova M.V., Postnov V.I. Opyt razvitija bezavtoklavnykh metodov formovaniya PKM [Experience in the development of methods of forming RMB bezavtoklavnogo] //Trudy VIAM. 2014. №4. St. 06 (viam-works.ru).
19. Grigor'ev M.M., Kogan D.I., Tverdaja O.N., Panina N.N. Osobennosti izgotovleniya PKM metodom RFI [Peculiarities of PCM by RFI] //Trudy VIAM. 2013. №4. St. 03 (viam-works.ru).
20. Tkachuk A.I., Grebeneva T.A., Chursova L.V., Panina N.N. Termoplastichnye svjazujushhie. Nastojashhee i budushhee [Thermoplastic binders. Present and Future] //Trudy VIAM. 2013. №11. St. 07 (viam-works.ru).
21. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A. Klimaticheskaja stojkost' i povrezhdaemost' polimernykh kompozicionnykh materialov, problemy i puti reshenija [Weather resistance and defectiveness of polymer composite materials, problems and solutions] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 412–423.