

УДК 678.8

П.Н. Тимошков¹, А.В. Хрульков¹**АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА
ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕПРЕРЫВНО АРМИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
БЕЗАВТОКЛАВНЫМИ СПОСОБАМИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-8-8

Рассмотрены основные безавтоклавные технологии производства деталей из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе стекло- и угленополнителей и расплавных термореактивных связующих для применения в конструкциях авиационной и автомобильной промышленности, а также их преимущества и недостатки. Представлены принципиальные схемы сборки пакетов для различных видов формования с использованием соответствующей оснастки и аппаратного оформления.

Ключевые слова: безавтоклавные способы формования, пропитка под давлением, вакуумная инфузия, пропитка наполнителя пленочным связующим, препрег, связующее.

The main non-autoclave technologies for the production of parts made of polymer composite materials (PCM) based on glass and carbon fillers and melt thermosetting binders for use in the aviation and automotive industry, as well as their advantages and disadvantages are considered. Basic schemes of assembling packages for various types of molding are presented, with the use of appropriate equipment and hardware design.

Keywords: non-autoclave molding methods, impregnation under pressure, vacuum infusion, impregnation of the filler with a film binder, prepreg, binder.

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

Введение

Начиная с 70–80-х годов прошлого века, полимерные композиционные материалы (ПКМ) начали применять для производства деталей авиационной техники. В настоящее время объемы и области их применения увеличились многократно и продолжают расти. Существенный вклад в этот процесс внесли работы ФГУП «ВИАМ» [1, 2].

До недавнего времени основными способами получения крупногабаритных изделий из непрерывно армированных ПКМ являлись автоклавное формование и горячее прессование [3, 4]. Однако для производства крупногабаритных высоконагруженных деталей для аэрокосмической техники использовались только препреги, представляющие собой полуфабрикаты, состоящие из армированных наполнителей в виде однонаправленных лент или равнопрочных тканей, пропитанных связующим по растворной или расплавной технологиям [5, 6]. Препреги обеспечивают легкость фиксации слоев заготовки при выкладке пакета к оснастке и между слоями. Для формования деталей из препрегов используют специальную оснастку. Формование изделия производится в автоклаве при температуре 140–180°C и давлении 0,2–0,8 МПа. Другим способом формования таких изделий является формование в гидравлическом

прессе. Изделия из ПКМ, полученные автоклавным способом формования, обеспечивают высокое качество готового изделия (пористость – до 1%, стабильность физико-механических свойств и геометрических размеров) [7]. Высокая однородность температурного поля внутри автоклава позволяет также минимизировать температурные напряжения в изделии. Однако оборудование для автоклавного и прессового формования является дорогостоящим. Кроме того, использование этих технологий требует значительных энерго- и трудозатрат [8].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [9].

Безавтоклавные технологии. Преимущества и недостатки

Стремление к расширению сферы использования композиционных материалов при производстве деталей для различных видов авиационной и другой техники, желание снизить себестоимость их изготовления за счет отказа от использования дорогостоящего автоклавного и прессового способов формования, а также стремление к сокращению продолжительности производственного цикла привели к возрождению разработанной в 60-х годах прошлого века технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением (RTM) и к разработке новых технологий, таких как: VaRTM (пропитка под вакуумом или вакуумная инфузия), RFI (поперечная пропитка пленочным связующим), вакуумное формование препрегов и др. [10].

Общий принцип RTM и VaRTM процессов заключается в следующем: в оснастку набирают необходимое количество слоев сухого армирующего наполнителя, который помещают между оснасткой и жестким пуансоном (при RTM) или гибкой пленкой, которая играет роль пуансона. После этого в пространство между матрицей и пуансоном подается связующее, содержащее полимерную смолу и отвердитель (или комбинацию смол и отвердителей). При этом необходимо добиться полного заполнения связующим пространства, которое занимает армирующий наполнитель, располагающийся между пуансоном и матрицей и избежать недопропитанных мест или мест содержания избытка смолы.

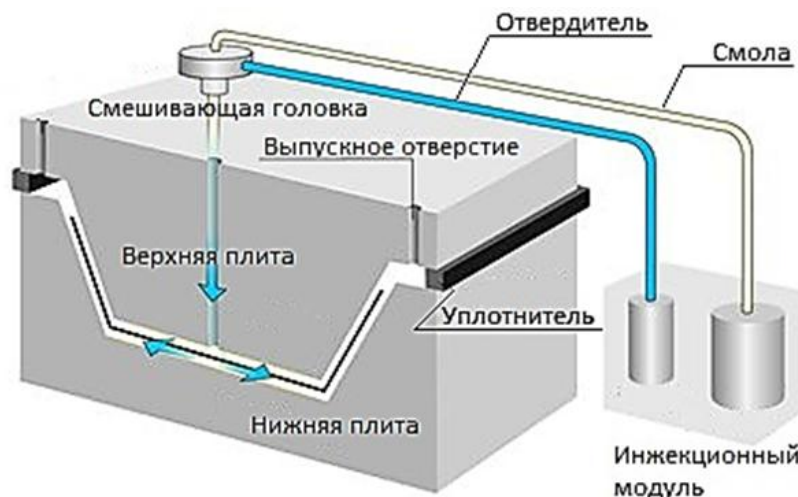


Рис. 1. Схема технологии пропитки под давлением – процесс RTM

Суть процесса RTM (Resin Transfer Moulding – пропитка под давлением) (рис. 1) состоит в следующем: между матрицей и пуансоном укладывается сухой, предварительно раскроенный пакет армирующего наполнителя, далее пуансон смыкается с матрицей и под давлением впрыскивается связующее в виде смеси смолы с отвердителем [11]. Под действием вакуума или перепада давления связующее перемещается, пропитывая наполнитель и заполняя рабочее пространство. Когда наполнитель полностью пропитан, со стороны создания вакуума появляется связующее и процесс пропитки считается завершенным. После этого осуществляется нагрев и происходит отверждение связующего. Процесс формования может идти без нагрева, если используют смолы и отвердитель холодного отверждения. Если используются смолы и отвердитель горячего отверждения, необходимо осуществлять нагрев в печи либо использовать обогреваемую форму.

Достоинство процесса RTM заключается в том, что нет необходимости применения дорогостоящего автоклавного оборудования, процесс проходит в более экологически чистых условиях труда (нет непосредственного контакта работающего со смолами и отвердителями), а также в возможности формования деталей относительно сложной формы, в том числе с трехмерной схемой армирования [12].

Однако при использовании RTM способа имеются такие недостатки, как длительность технологического процесса и, конечно, сложность изготовления оснастки, так как пуансон и матрица должны быть эквидистантными, что приводит к высокой стоимости применяемой оснастки.

В настоящее время процесс RTM используется для формования таких деталей, как лопасти турбовинтовентиляторных двигателей, лопасти ветрогенераторов, обтекатели и зализы крыла, элементы крыши автомобилей и др.

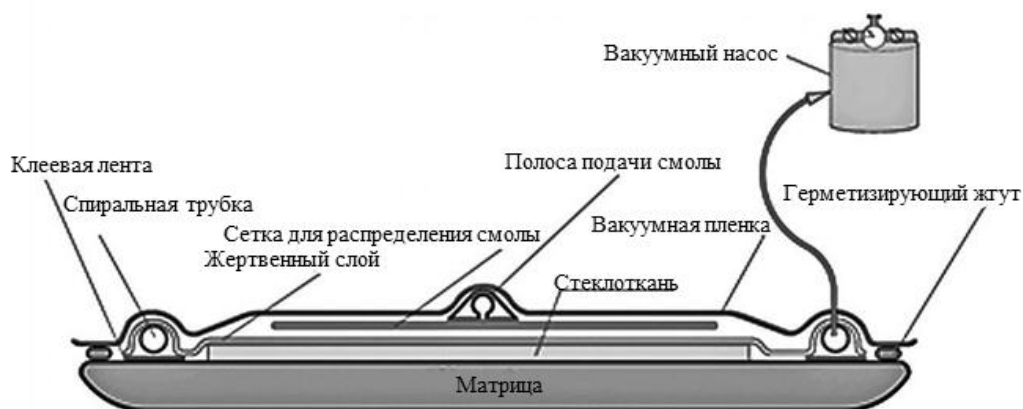


Рис. 2. Технологическая схема изготовления детали VaRTM методом

Метод инфузии VaRTM (Vacuum Assisted RTM – процесс вакуумной инфузии) предусматривает пропитку связующим армирующего наполнителя с использованием вакуума, который создается в рабочем пространстве между оснасткой, на которую выложен пакет заготовки и вакуумным мешком (рис. 2).

Под действием вакуума создается разность давлений между внутренним объемом оснастки и линией подачи связующего, которое перемещается от емкости к месту подсоединения с распределительной системой связующего в оснастке. Связующее пропитывает стеклоткань (рис. 2) за счет перепада давления [12]. Величина разности давления в полости оснастки и снаружи оснастки составляет 0,09–0,1 МПа.

При этом давление действует как со стороны вакуумной пленки, так и со стороны оснастки, причем величина его одинаковая. Благодаря этому при конструировании оснастки не требуется применять массивные полуформы, как при реализации процесса пропитки под давлением, когда оснастка должна сохранять свою форму при давлении, пропорциональном площади детали и величине давления впрыска связующего. Благодаря этому снижается масса оснастки и обеспечивается снижение потребляемой энергии на ее разогрев. При этом роль второй половины оснастки выполняет гибкая мембрана из термопластичной пленки. Благодаря этому можно значительно упростить конструкцию оснастки, так как отсутствует высокое требование по эквидистантности, которая требуется для оснастки, используемой для технологии пропитки под давлением, а также снизить стоимость как оснастки, так и процесса в целом. При этом имеют место такие недостатки формируемой детали, как отсутствие качественной поверхности со стороны эластичной мембраны. Количество попавшего в наполнитель связующего будет зависеть от партии применяемых смол, атмосферного давления в день пропитки, уровня герметичности собранного технологического пакета, уровня связующего в емкости, в которой находится связующее и т. д. При этом количество впрыскиваемого связующего в свою очередь влияет на содержание его в пластике и на толщину изготавливаемой детали. В связи с тем, что связующего больше, прочностные свойства материала оказываются ниже. Невзирая на эти недостатки технология формования деталей методом инфузии находит все более широкое применение как за рубежом, так и в России. В конструкциях, где отсутствуют требования по высоким механическим свойствам и нет высоких требований к качеству поверхности детали с обеих сторон, этот метод формирования может быть с успехом применен. Одновременно фирмы, изготавливающие детали из композитов для товаров повседневного применения, ведут как работы по совершенствованию связующих, так и по применению вспомогательных материалов и специальных приемов, обеспечивающих получение деталей с пористостью до 1% и более стабильной толщиной. Для обеспечения удаления остатков воздуха и летучих веществ применяют предварительное вакуумирование связующего, многостадийное уплотнение наполнителя, используют специально разработанные мембраны, которые пропускают воздух и летучие вещества. За счет этого происходит дегазация пакета в поперечном направлении и путь выхода летучих на два порядка меньше, чем при обычной технологии. Это позволяет в будущем надеяться на применение этой технологии не только для неотчетственных деталей, но и для средненагруженных конструкций – например, воздухозаборников, створок дверей и капотов двигателей, а со временем возможно изготовление силовых конструкций самолетов, таких как детали механизации крыла, хвостового оперения и др.

Одним из других перспективных методов производства деталей из ПКМ может быть метод поперечной пропитки расплавом связующего – RFI (Resin Film Infusion), который реализуется с использованием связующего в виде пленки при выкладке [13]. Во время нагрева связующее расплавляется и пропитывает армирующий наполнитель (рис. 3).

В отличие от препрегового способа, когда связующее уже нанесено на наполнитель, пленочное связующее помещается при выкладке между слоями непропитанного наполнителя. При нагреве связующее переходит в вязкотекучее состояние и перемещается в поперечном направлении, при этом происходит пропитка наполнителя. Для производства изделий большой толщины пленки связующего чередуются при выкладке с требуемым количеством слоев армирующего наполнителя.

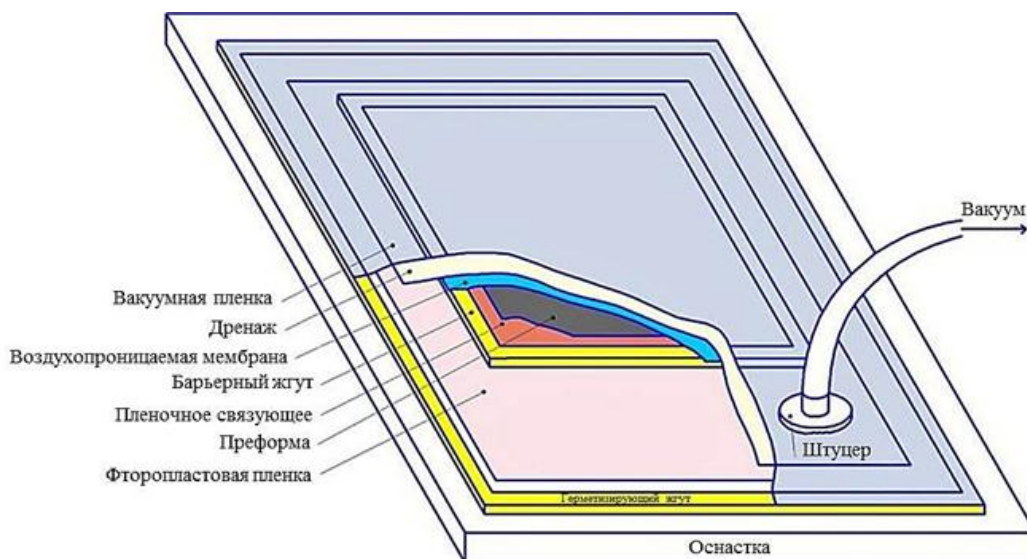


Рис. 3. Схема изготовления детали RFI способом

Скорость процесса пропитки наполнителя зависит от реологии связующего (его вязкости) и проницаемости наполнителя. При этом структура плетения или ткачества определяют проницаемость армирующего наполнителя, а реологические свойства (вязкость) связующего и глубина вакуума – скорость и полноту пропитки. Наибольшее влияние на процесс пропитки оказывает уровень вязкости связующего при различных температурах и ее изменение при проведении процесса пропитки, жизнеспособность полимерной матрицы при пропитке, а также активность отвердителей, входящих в состав связующего [14].

Главной сложностью RFI технологии являются противоречивые требования к пленочному расплавному связующему. В самом начале процесса, при температуре цеха вязкость связующего должна быть высокой и оно должно представлять собой пленку с длительной жизнеспособностью – для удобства хранения и выкладки заготовок при формовании. При температуре формования вязкость связующего должна снизиться до уровня 1 Па·с или ниже, чтобы обеспечить качественную пропитку наполнителя. Жизнеспособность расплава связующего также важна, так как жидкий расплав связующего должен успеть полностью пропитать заготовку до наступления гелеобразования.

При использовании способа RFI благодаря обеспечению нужной массы пленки связующего обеспечивается требуемое соотношение массы наполнителя и связующего в материале детали. При этом получают детали с необходимыми физико-механическими характеристиками материала.

Способ Quickster предусматривает использование пресс-формы, состоящей из двух половин с гибкими эластичными формирующими емкостями с каждой из сторон формируемой детали, что обеспечивает подачу в них теплоносителя необходимой температуры и передачу тепла к заключенной в пресс-форму заготовке для формования (рис. 4).

Эластичные баллоны наполняются жидким гликолем (НТГ), который является одновременно и теплоносителем, и средством передачи давления на прессуемую деталь (рис. 5).



Рис. 4. Пресс-форма Quickstep

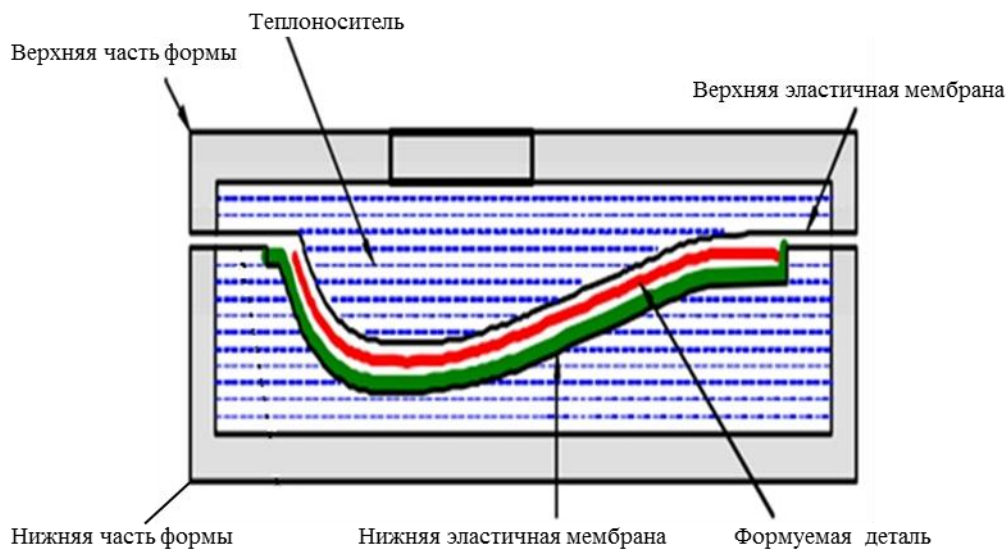


Рис. 5. Принципиальная схема процесса Quickstep

При реализации этого процесса используются несколько отдельных емкостей с теплоносителем (например, гликолем НТФ), нагретым до нужной температуры. После нагрева заготовки до температуры отверждения далее поддерживают эту температуру требуемое время для формования, а затем в емкости подается теплоноситель с температурой, обеспечивающей охлаждение детали с требуемой скоростью. Такое решение позволяет при необходимости остановить, а затем возобновить цикл отверждения – например, для процесса соотверждения или склеивания элементов. Технология позволяет использовать пресс-формы, в которых возможно отверждать заготовки с площадью поверхности от 1 до 20 м². С помощью данной технологии можно изготавливать детали из препрегов (термореактивных или термопластичных), а также заготовки, состоящие из слоев сухого наполнителя и слоев связующего (аналогично технологии RFI).

К преимуществам способа Quickstep можно отнести следующие:

– изделия, созданные по технологии Quickstep, практически соответствуют по качеству и уровню свойств материала изделий свойствам материала изделий, изготовленных с помощью автоклава;

– цикл технологического процесса Quickstep короче по времени за счет возможности более быстрого нагрева и охлаждения по сравнению с автоклавным процессом;

– поскольку не требуется строительство автоклавного комплекса, обеспечивается сокращение капитальных и эксплуатационных затрат (до 70%) по сравнению с затратами при применении автоклавного способа.

Данная технология позволяет формировать ответственные детали из композитов для аэрокосмической техники, а также в одном цикле осуществлять отверждение и соотверждения или соединять элементы при формировании сложных интегральных конструкций.

Недостатком такой технологии является относительно высокая стоимость аппаратного оформления (относительно метода инфузии и других безавтоклавных способов), а также сложность или порой невозможность формовки по данной технологии деталей сложной конфигурации двойной кривизны.

При реализации технологии вакуумного формирования препрегов не требуется создания избыточного давления на заготовку детали в процессе формирования [15]. Процесс формирования детали из ПКМ происходит под действием вакуума, что дает возможность отказаться от применения дорогостоящего автоклава. Для отверждения заготовки может быть использована печь. Реализация технологии стала возможна за счет применения связующих с особой реологией (требования к вязкости связующего в процессе формирования схожи с таковыми для технологии RFI) и оптимизации режимов формирования. К преимуществам процесса вакуумного формирования деталей из препрегов можно отнести удобство раскроя и выкладки заготовки детали (в том числе возможность использования технологий автоматизированной выкладки); равномерность требуемого содержания связующего в объеме материала заготовки; возможность использования как тканых, так и безуточных однонаправленных препрегов с широкими возможностями применения различных схем армирования. К недостаткам процесса можно отнести относительно высокую стоимость самих препрегов.

Рассмотренные ранее технологические процессы безавтоклавного формирования и отверждения деталей из ПКМ характеризуются своими особенностями, достоинствами и недостатками. При этом выбор того или иного способа зависит от технологических возможностей производителя, габаритных размеров и конфигурации изделий, а также от требований, предъявляемых к прочностным свойствам, и прочих специфических требований к получаемым изделиям.

Ключевым условием для возможности внедрения безавтоклавных методов производства деталей из ПКМ является разработка новых типов расплавных связующих с необходимой жизнеспособностью при температуре переработки и вязкостью, оптимальной для пропитки армирующего наполнителя, при этом обладающих требуемым уровнем физико-механических свойств.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан ряд связующих нового поколения с повышенной прочностью для формирования деталей из ПКМ. Так, для процесса безавтоклавной технологии производства деталей из углепластиков методами инфузии или с использованием вакуумного формирования пакета препрега предлагаются безрастворные связующие марок ВСЭ-21 и ВСЭ-22 и технологические режимы формирования и отверждения углепластиков на их основе.

Связующее марки ВСЭ-21, предназначенное для изготовления углепластиков методом пропитки армирующего наполнителя под действием вакуума (инфузия), обладает кажущейся вязкостью при температуре впрыска 0,15–0,38 Па·с. Время желатинизации при температуре $120 \pm 2,0^\circ\text{C}$ составляет ~21 мин. Связующее отверждается при воздействии вакуума при температуре 160°C в течение 4 ч с промежуточной выдержкой при 100°C в течение 1 ч.

Расплавное связующего марки ВСЭ-22, предназначенное для изготовления заготовки деталей из препрега и последующего вакуумного формования, также обладает необходимой жизнеспособностью и технологическими свойствами. Сравнительные характеристики свойств связующих, разработанных во ФГУП «ВИАМ» для безавтоклавных технологий, представлены в таблице.

**Свойства связующих, разработанных во ФГУП «ВИАМ»,
для безавтоклавных технологий**

Связующее	Температура эксплуатации, °С	Температура отверждения, °С	Вязкость, Па·с	Жизнеспособность	Плотность отвержденного связующего, г/см ³
Связующие для метода инфузии					
Требования к связующему	100	Не выше 180	Не более 1,0 (при температуре переработки)	Не менее 2 ч	–
Разработанное ВСЭ-21 (ТУ1-595-1195-12-2011)	100	160	0,1–0,2	2 ч	1,25
Аналоги:					
Сусом 977-20 (Cytec)	135	177	0,2	–	1,31
RTM6 (Hexcel)	180	180	0,02	–	1,14
Связующие для метода вакуумного формования пакета препрега					
Требования к связующему	100	Не выше 180	–	Не менее 20 сут	–
Разработанное ВСЭ-22 (ТУ1-595-1197-12-2011)	100	180	40–45	60 сут	1,23
Аналоги:					
HexPly M56	–	180	–	35 сут	1,17
X5320 (Cytec)	–	177	–	21 сут	1,31
MTM44-1 (Advanced Composites Group)	–	180	–	21 сут	1,18

Разработанные связующие по основным технологическим свойствам находятся на уровне зарубежных аналогов, а по жизнеспособности срок хранения связующего для метода вакуумного формования превышает жизнеспособность аналогов в 2–3 раза, что позволит свободно транспортировать и осуществлять сборку пакета из препрега на оснастке без потери его технологических свойств.

Промышленное освоение безавтоклавных технологий формования обусловлено также появлением новых типов вспомогательных материалов (различные типы вакуумных мешков, разделительных пленок, мембран, дренажных и жертвенных материалов, распределительных сеток и др.), способных обеспечить лучшее распределение связующего в сборочном пакете, избежать появления непропитанных участков, снизить отклонения по толщине и содержанию связующего в готовом изделии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. В истории ВИАМ Петр Дементьев занимает особое место // Крылья Родины. 2017. №1. С. 1–2.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №4. С. 41–46.
4. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // Пермские авиационные двигатели: информ. бюл. 2014. №31. С. 43–47.
5. Каблов Е.Н. О настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения: интервью // Российская академия наук. 2015. 19 января.
6. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
7. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6
8. Тимошков П.Н., Платонов А.А., Хрульков А.В. Пропитка пленочным связующим (RFI) как перспективная безавтоклавная технология получения изделий из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №5. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-9-9.
9. 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.
10. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Петрова А.П. Полимерные композиционные материалы, полученные путем пропитки пленочным связующим // Композиционные материалы. 2011. №11. С. 2–6.
11. 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.
12. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.06.2017).
13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
14. Чурсова Л.В., Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Особенности технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением // Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении: сб. тез. докл. межотрас. науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2009. С. 17.
15. Раскутин А.Е., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Полимерное пленочное покрытие для конструкций из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №2 (50). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-5-5.