

УДК 678.8

*П.Н. Тимошков¹, А.В. Хрульков¹, М.Н. Усачева¹, К.Э. Пурвин¹***ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ТОЛСТОСТЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПКМ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67

Толстостенные детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ) применяются в авиационной, железнодорожной, строительной и других отраслях промышленности. Их изготовление имеет особенность – при формовании конструкции могут возникнуть зоны с повышенной температурой из-за резкого скачка экзотермического эффекта, что может привести к появлению остаточных напряжений, приводящих к трещинам и расслоениям, разрушению материала и даже возгоранию детали. В представленном обзоре рассмотрены различные способы снижения данного эффекта при формовании конструкции.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, толстостенные детали, экзотермический эффект, вакуумно-автоклавное формование, технологические особенности, математическое моделирование.

*P.N. Timoshkov¹, A.V. Khrulkov¹, M.N. Usacheva¹, K.E. Purvin¹***TECHNOLOGICAL FEATURES OF THE MANUFACTURE
OF THICK-WALLED PARTS OF THE PCM (review)**

Thick-walled parts made of polymer composite materials (PCM) are used in the aviation, railway, construction and other industries. Their manufacture has a special feature – when forming a structure, zones with elevated temperature may appear due to a sharp jump in the exothermic effect, which can lead to residual stresses leading to cracks and delamination, destruction of the material, and even ignition of the part. This review discusses various ways to reduce this effect when forming a structure.

Keywords: polymer composite materials, thick-walled parts, exothermic effect, vacuum-autoclave molding, technological features, mathematical modeling.

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

Древние финикийцы и египтяне впервые сумели сделать стекло, детали из него и волокна, но они практически не использовались, так как были некачественными. Джон Плэер в 1870 г. разработал технологию получения стеклянного волокна с применением большой подачи пара и изобрел так называемую минеральную вату. Первое стекловолокно случайно получил Дэйли Клейстом. При сварке двух стеклянных блоков для получения затвора, струя сжатого воздуха ударила в поток расплава стекла и создала фонтан стеклянных нитей. Так он открыл простой метод производства стеклопакетов. В 1942 г. уже изготавливали стекловолоконные и полиэфирные части для военных самолетов: это были пластиковые листы из запатентованной ткани, пропитанной смолой. Первую лодку из композитов изготовил в 1937 г. Рэй Грин из материалов компании Owens Corning [1].

Применение композиционных материалов, а точнее – стеклопластиков, в СССР началось в 1960-х годах. Из стеклопластика изготавливались крышки, зализы крыла, закрылки и другие неотъемлемые элементы летательных аппаратов. Уже в 1970-х годах стали широко изучаться и разрабатываться углепластики, которые обладали хорошей жесткостью при низкой плотности, что являлось достоинством по сравнению с металлическими деталями. Для системного и планомерного развития и использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) были разработаны «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [2]. По мере их внедрения возникали вопросы применения композиционных материалов, которые отвечали бы требованиям эксплуатации и выбору оптимальных технологий. Особенность отверждения толстостенных деталей состоит в том, что при их формовании из-за экзотермического эффекта могут возникать зоны с повышенной температурой, приводящие к деструкции и даже возгоранию конструкции. В связи с этим необходимо использовать различные способы формования, которые обеспечат исключение этого эффекта. Например, послойное отверждение нескольких слоев не до конца, а затем наслаивание и совмещение в одну конструкцию. Возможно также применять ступенчатый нагрев, когда температура в течение некоторого промежутка времени остается постоянной, чтобы снизить теплоту выделяемой энергии при реакции. Существуют также и другие методы, которые будут рассмотрены в данном обзоре. Снижение экзотермического эффекта при изготовлении толстостенных деталей и заданный режим охлаждения обеспечат снижение остаточных напряжений, которые могут привести к трещинам или расслоениям, поэтому при изготовлении таких деталей нужно уделять внимание устранению указанных ранее проблем.

Данный аналитический обзор выполнен в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2–5].

Особенности отверждения толстостенных ПКМ

В настоящее время ПКМ сочетают множество ценных эксплуатационных и технологических свойств: высокую удельную прочность, жесткость, легкость, долговечность [6]. Они являются незаменимыми в авиационной и космической промышленности, машиностроении, судостроении и т. д. Повышенный интерес к освоению Арктики вызывает необходимость разработки композитов, пригодных для арктических условий [7]. Сейчас создается множество материалов на основе эпоксидных и цианоэфирных связующих, так как полученные композиты обладают высокими механическими, диэлектрическими и теплофизическими свойствами и стабильностью свойств при повышенных влажности и температуре [8]. Применение композиционных материалов также перспективно в строительной индустрии – в виде конструктивных элементов для мостов и шпунтовых ограждений [9]. Толстостенные конструкции применяются в авиации – для сильно нагруженных крупногабаритных деталей частей крыла, фюзеляжа, центроплана. Такие детали также используются для железнодорожного, высоковольтного оборудования и баллистически защитных конструкций [10].

В настоящее время одним из наиболее применяемых способов изготовления деталей является технология вакуумно-автоклавного формования.

Основные свойства композиционных материалов зависят от режимов отверждения, свойств и соотношения исходных компонентов связующего и наполнителя, их взаимодействия на границе раздела и свойств межфазных слоев, степени их активности по отношению к компонентам связующих, от макро- и микроструктуры армирующего наполнителя [11].

Наполнитель существенно влияет на теплофизические характеристики и сильно зависит от структуры композита. Кроме того, теплофизические и реологические свойства композитов влияют на выбор давления прессования и возможность удаления газообразных продуктов [12].

В последнее время встает вопрос о необходимости производства авиационных конструкций из толстостенных ПКМ. В связи с этим при разработке технологии изготовления можно столкнуться с определенными проблемами на этапе производства: перегрев внутренних слоев композита, отсутствие монолитности изделия, необходимость выбора правильного режима формования.

Во время отверждения композитов происходит процесс интенсивного выделения теплоты (иногда значительной) из-за проходящей реакции полимеризации связующего. Поскольку полимер имеет низкую теплопроводность (из-за чего отток тепла затруднен) и большую толщину стенки детали, это может привести к резкому скачку температуры. По толщине детали эта температура неоднородна, что может вызвать образование дефектов [13].

Микроструктурные параметры ПКМ сильно влияют на свойства толстостенных изделий. Газы, образующиеся при отверждении толстостенной детали, медленнее и хуже выходят из внутренних слоев материала, чем у тонкостенной детали. Это приводит к повышенной пористости. Избавиться от этого дефекта помогает отверждение при повышенном давлении, однако это провоцирует вытекание неотвержденного связующего [14].

Для тонкостенных изделий режим отверждения подбирают экспериментально, для толстостенных – этот режим более трудоемкий и дорогостоящий.

Существуют разные методы производства толстостенных панелей из композиционных материалов. Препрег пропитывают связующим, сматывают с рулона и нарезают на шаблоны, а затем их настилают в пакет в требуемом порядке. Полученный пакет, находясь в формовочной оснастке, отверждается в автоклаве или прессе при нужной температуре и давлении с применением дренажей и впитывающих слоев. Главным недостатком этого метода при производстве толстостенных конструкций из ПКМ (если толщина пакета >3 мм) является сложность обеспечения уплотнения пакета со стороны оснастки из-за существования градиента температур, вследствие чего связующего из верхних слоев убывает намного больше по сравнению с уменьшением связующего из нижних слоев [15].

Способ изготовления деталей панельного типа, у которых свойства одинаковы по всей конструкции, описан в патенте [16]. Такие толстостенные детали могут применяться для производства, например, панелей крыла и киля самолета. Рассчитанное количество слоев препрега разделяют на пакеты, выкладывают, уплотняют, частично отверждают пакеты по отдельности, а затем их объединяют и снова отверждают. Поскольку связующее под действием градиента давления перераспределяется, то получается однородный материал.

Один из методов изготовления толстостенных стеклопластиковых изделий описан в патенте [17]. Суть этого метода изготовления заключается в защите внешней поверхности формируемой детали замкнутым объемом воздуха, который снижает теплопередачу и эффект от теплового взаимодействия. В данном случае передача тепла от горячей камеры осуществляется через формовочную оснастку. Таким образом, отверждение полимерной матрицы происходит по направлению от слоев, находящихся на оснастке, к наружным слоям. При такой технологии производства обеспечивается более свободный выход газообразных выделений при реакции отверждения, что позволяет получить монолитное изделие без пор. Недостатком данного метода является сложность в достижении нагрева изделия без скачков температуры, когда его толщина имеет различные значения по длине или ширине.

Известен также патент, который описывает механизм формования и отверждения ПКМ под давлением и при повышенной температуре [18]. В представленном аппарате предусмотрен вариант формуемого пакета с воздухонепроницаемым чехлом, куда укладывают многослойную заготовку будущей детали. Автоклав содержит: множество теплонагревательных элементов, которые расположены вдоль поверхности детали; датчики для управления этими элементами и термопары для определения температуры в детали; устройство для повышения давления и датчики, фиксирующие величину давления при формовании в пакете. Затем пакет вакуумируют, постепенно нагревают определенные зоны материала, при этом величина давления формования должна регулироваться так, чтобы обеспечить равномерный нагрев конструкции. На всех участках постоянно регистрируется температура. Деталь выдерживают при требуемой температуре необходимое время, а затем охлаждают под давлением с определенной скоростью.

Данный способ имеет следующие недостатки:

- применение автоклавной технологии требует больших финансовых затрат и энергоемкости;
- изготовление деталей ограничено по размеру из-за габаритов автоклава;
- нерационально используется тепловая энергия при формовании, так как большая часть расходуется на обогрев оборудования и оснастки;
- нагревом и формированием детали невозможно управлять оперативно;
- существует градиент температуры при полимеризации детали и последующем охлаждении, что приводит к образованию остаточных напряжений в частях детали и, как следствие, к короблению конструкции.

Толстостенные конструкции можно изготавливать методом RTM (Resin Transfer Molding), который позволяет получить деталь с небольшими внутренними остаточными напряжениями и высокими механическими свойствами. Детали, изготовленные данным способом, применяются в электроэнергетике, авиации, строительстве судов и транспортных средств [19].

Для снижения остаточных напряжений при производстве крупногабаритных деталей предложен способ [20], при котором достигаются хорошие механические свойства. Препрег для последующего формования содержит известное количество летучих веществ в связующем. Материал формируют при отсутствии давления в негерметичной форме, в результате чего образуется микропористость. Затем будущую деталь обрабатывают и стабилизируют при некоторой температуре. В процессе производства в материал можно встраивать различную арматуру.

Толстостенные детали также используются в качестве оболочки для баллонов высокого давления [21]. Вначале препрег наматывают на металлический корпус, предварительно отверждают, затем укладывают оставшиеся слои и формируют, используя многоступенчатый режим отверждения. Таким образом, металлический корпус не деформируется, а многоступенчатый режим отверждения позволяет провести равномерную полимеризацию связующего. При изготовлении таким способом продолжительность процесса уменьшается на 25%.

На качество толстостенных ПКМ влияют многие технологические факторы: температурно-временной режим отверждения, способ формования, величина давления, оснастка, используемое сырье, выбор способа контроля и анализа параметров процесса, а также квалификация персонала [13]. Например, перегрев внутренних слоев заготовки детали приводит к изменению структуры материала, деструкции связующего и, как следствие, к снижению механических свойств и образованию дефектов в готовом материале. Уменьшение продолжительности режима отверждения, получение однородной структуры, а также обеспечение полного отверждения связующего – одни из главных задач для подбора оптимального температурно-временного режима отверждения [22].

Особенно важно подобрать оптимальный температурно-временной режим для крупногабаритных толстостенных изделий. Для предварительного решения данных проблем используют в основном математическое моделирование.

В работе [23] исследовали математическую модель отверждения ПКМ, которая описывает температурные поля в толстостенной детали из стеклопластика. По результатам эксперимента можно сделать вывод, что в середине плиты находится область с максимальной температурой. При этом физико-механические свойства оказались неодинаковыми в различных частях детали. Температура стеклования отличается незначительно, но значение модуля упругости в 2 раза меньше во внутренних слоях по сравнению с внешними слоями. Это можно объяснить перегревом внутренних слоев (в том числе из-за экзотермической реакции), в результате чего происходит деструкция материала. Перегрев влияет на структуру материала, отчего изменяются механические свойства.

Для деталей стеклопластика толщиной до 10 мм необходим двухступенчатый регламентированный режим отверждения, при полимеризации по которому не происходит образования каких-либо дефектов. Этот же режим для детали толщиной 30 мм приводит к деструкции связующего, изменению внутренней структуры материала (появление пористости), образованию и росту остаточных напряжений. В итоге снижаются механические свойства материала. Таким образом, лабораторные условия отверждения пригодны для деталей с толщиной 10 мм, для более толстых деталей следует оптимизировать регламентированный режим. Для получения качественной детали, у которой в процессе отверждения происходили меньшие колебания температуры по толщине и более плавное отверждение, изменяли следующие параметры: время отверждения увеличивали в 1,5–2 раза, время выдержки – в 2–4,5 раза, а температуру выдержки снижали в 1,5–2 раза. Чем толще была деталь, тем больше увеличивали время отверждения и время выдержки, при этом температуру снижали. Благодаря таким преобразованиям количество тепловыделения заметно снизилось, количество остаточных напряжений минимизировалось, продолжительность процесса уменьшилась, энергозатраты снизились, а следовательно, снизилась и себестоимость [22].

Во ФГУП «ВИАМ» запатентован способ изготовления толстостенных слоистых изделий из ПКМ [24], обеспечивающий нужное содержание связующего во всем изготавливаемом материале. Метод используется для производства конструкций панельного типа. Сначала в автоклаве отверждают несколько пакетов-образцов с содержанием слоев препрега как в детали. Рассчитывают количество связующего, требуемое для пропитки сухих слоев наполнителя, чтобы обеспечить необходимое содержание связующего в пластике.

В другом патенте [25] приоритетным направлением было снижение продолжительности термообработки пакета и уменьшение тепловыделения из его центральной части. Метод подходит для создания деталей панельного типа. Вначале формируют предварительный пакет, производят подформовку для монолитизации и частичной полимеризации, затем собирают на технологической оправке пакет для формования и отверждают его.

В работе [26] затронута проблема остаточных напряжений в толстостенных конструкциях из намоточного органопластика. Поскольку механические свойства зависят не только от свойств связующего и наполнителя, но и от температурно-временного режима термоотверждения, целью работы являлось исследование оптимального режима термообработки. Деталь толщиной 30 мм выполнили из намоточного органопластика. Неравномерное поле температур, распределенное по сечению детали, из-за небольшой теплопроводности материала, приводит вначале к отверждению более нагретых слоев, в которых накапливаются макроскопические напряжения. Для того чтобы уменьшить эти напряжения, выбран многоступенчатый режим отверждения, что уменьшило перепад температур по толщине детали, поэтому процесс протекал равномерно и, следовательно, структура детали получалась монолитной.

В работе [27] рассмотрена задача математического моделирования формирования конструкции из ПКМ. Такая модель необходима для выбора правильного режима изготовления и получения качественных изделий крупногабаритных конструкций. Описанные теплофизические процессы, происходящие при отверждении, и построенная модель позволяют определить зависимость скорости отверждения полимерной матрицы при формировании, а также оптимальный профиль температуры, который необходим для проведения процесса, что позволит получать качественные детали.

Математическая модель, в которой учитывается неравномерность прогрева по толщине тканевого композита, представлена в работе [14]. Использован метод конечных элементов для численного решения локального распределения температур. Показано, что возрастание пористости с 1 до 5% уменьшает прочность материала на 8–10%. Модель может применяться для определения оптимального процесса отверждения материала.

Заключения

Анализ методов решения проблем, рассмотренных ранее, показывает, что повышение качества деталей из ПКМ, изготовленных вакуумно-автоклавным формированием, возможно при строгом выполнении рекомендованных приемов, представленных в данной работе.

Следует отметить, что при полимеризации матрицы толстостенных деталей экзотермический эффект приводит к повышению температуры внутри формируемой детали вплоть до деструкции и даже возгорания. Поэтому при формировании таких изделий необходимо выбрать оптимальный способ их изготовления:

- ступенчатый подъем температуры, не допускающий перегрева детали;
- послойное отверждение с постепенным набором требуемой толщины;
- выбор связующего с оптимальной системой отвердителей, которые не приводят к перегреву;
- защиту наружной поверхности формируемой детали замкнутым объемом воздуха, который снижает теплопередачу и эффект от теплового взаимодействия;
- использование предварительного математического моделирования процесса;
- проведение оптимизации регламентированного режима отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. СтеклоТехнология [Электронный ресурс]. URL: <http://www.steklo-tech.ru> (дата обращения: 16.01.2019).
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. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // *Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002*. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
5. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
6. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: НОТ, 2010. 822 с.
7. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Павлов М.Р., Столянков Ю.В. Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-86-94.
8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.

9. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Цыбин А.И., Вешкин Е.А., Михалдыкин Е.С. Конструкционный стеклопластик для изготовления элементов шпунтовых ограждений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-56-64.
10. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Дмитриев А.О. Расчет и анализ оптимальных режимов отверждения изделий из стеклопластиков в зависимости от их толщины // *Пластические массы*. 2011. №10. С. 21–27.
11. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнителя полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
12. Шут Н.И., Сичкарь Т.Г., Возный П.А. Влияние структуры граничного слоя на теплоперенос и молекулярную подвижность наполненных эпоксидных полимеров // *Композиционные полимерные материалы*. 1985. №24. С. 18–21.
13. Дмитриев А.О. Проблемы разработки технологии и организации производства толстостенных изделий из полимерных композитов // *Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты*. 2016. №7. С. 8–10.
14. Дмитриенко Ю.И., Захарова Ю.В., Сборщиков С.В. Моделирование процесса отверждения толстостенных конструкций из полимерных композиционных материалов // *Инновационная наука*. 2016. №12–4. С. 31–36.
15. Справочник по композиционным материалам в 2-х кн. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 2. 448 с.
16. Способ изготовления толстостенных слоистых изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2271928 Рос. Федерация. №2004124281/12; заявл. 09.08.04; опубл. 20.03.06.
17. Способ полимеризации толстостенных стеклопластиковых изделий: пат. 505572 СССР. №1938854/23-5; заявл. 06.07.73; опубл. 05.03.76.
18. Apparatus for molding and solidifying a resinous composite structure: pat. US 4828472A USA. No. B29C 33/02; field 16.12.83; publ. 09.05.89.
19. Способ изготовления крупногабаритных толстостенных полимерных композиционных деталей методом rtm (resin transfer molding): пат. 2376140 Рос. Федерация. №2008114728/12; заявл. 02.07.08; опубл. 20.12.09.
20. Способ изготовления крупногабаритных толстостенных полимерных композитных деталей: пат. 2301148 Рос. Федерация. №2005130459/12; заявл. 30.09.05; опубл. 20.06.07.
21. Способ формования толстостенных оболочечных конструкций на основе полимерных композиционных материалов: пат. 2634446 Рос. Федерация. №2015156879; заявл. 30.12.15; опубл. 30.10.17.
22. Дмитриев О.С., Худяков В.В., Дмитриев А.О. Технологические проблемы производства толстостенных изделий из конструкционных стеклопластиков // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета*. Сер.: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. №2 (9). С. 32–40.
23. Баринов Д.Я., Майорова И.А., Мараховский П.С., Зуев А.В., Куцевич К.Е., Лукина Н.Ф. Математическое моделирование температурных полей при отверждении толстостенной плиты стеклопластика // *Перспективные материалы*. 2015. №4. С. 5–14.
24. Способ изготовления толстостенных слоистых изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2424115 Рос. Федерация. №2009139775/05; заявл. 28.10.09; опубл. 20.07.11.
25. Способ изготовления толстостенных слоистых изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2286253 Рос. Федерация. №2005112423/12; заявл. 25.04.05; опубл. 27.10.06.
26. Соколов В.В., Гусев С.А., Сидоров О.И., Лункина Г.В. Особенности температурно-временного режима отверждения толстостенного органопластика // V Междунар. конференция-школа по химической технологии: сб. тез. докл. сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: ВГТУ, 2016. Т. 1. С. 568–570.
27. Тюков Н.И., Даутов А.И., Закурдаева Е.А. Математическая модель управления процессом разогрева автоклава при производстве изделий из композиционных материалов // *Вестник УГАТУ*. 2008. Т. 10. №2 (27). С. 159–163.