

М.И. Душин<sup>1</sup>, А.В. Хрульков<sup>1</sup>, А.А. Платонов<sup>1</sup>, К.Р. Ахмадиева<sup>1</sup>

## БЕЗАВТОКЛАВНОЕ ФОРМОВАНИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПРЕПРЕГОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Приводятся данные исследования свойств углепластиков, изготовленных двумя методами формования из препрегов, полученных по растворной технологии. Даны рекомендации по использованию сухих армирующих наполнителей, чередующихся с препрегами, для повышения физико-механических свойств и снижения пористости пластиков.*

**Ключевые слова:** формование, давление, вакуум, летучие продукты (летучие), прочность, плотность, пористость, наполнитель.

M.I. Dushin<sup>1</sup>, A.V. Khrulkov<sup>1</sup>, A.A. Platonov<sup>1</sup>, K.R. Akhmadieva<sup>1</sup>

## AUTOCLAVE – FREE MOLDING OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS BASED ON PREPREGS, PRODUCED AGAINST THE SOLUTION TECHNOLOGY

*The study results of carbon fiber reinforced plastics, made by two molding methods of prepregs, produced against the solution technology are given in the present paper. The recommendations for the use of dry reinforcing fillers, alternating with prepregs are also applied for the purpose of increasing the physico-mechanical, properties and decreasing the porosity of plastics.*

**Keywords:** molding, pressure, vacuum, volatiles, strength, density, porosity, filler.

---

<sup>1</sup> Федеральное 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

Вакуумное формование деталей из композиционных материалов на основе препрегов из непрерывных стеклянных, углеродных или органических волокон известно давно и широко применяется ввиду простоты процесса. Однако при производстве ответственных деталей не учитывают соотношение волоконо/связующее и наличие пористости в готовых изделиях. Композиционные материалы на основе углеродных волокон из-за малого диаметра волокна (7–8 мкм) очень чувствительны к степени пористости [1]. Поэтому в настоящее время элементы авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) изготавливаются в основном методом автоклавного формования с использованием препрегов. Причем в автоклаве изготавливаются как высоконагруженные, так и средне- и слабонагруженные изделия. Поэтому с увеличением объемов применения ПКМ необходимо снижать энергозатраты, особенно при энергоемком автоклавном формовании. За рубежом для этих целей разработаны расплавные связующие и технология получения на их основе однонаправленных препрегов со строго заданным содержанием связующего, а также технология формования изделий из таких препрегов с помощью только вакуумного давления.

Новое в этой технологии формования – это возможность получения материалов с содержанием пор <1%. Механические свойства у них аналогичны свойствам пластика, полученного с помощью автоклавного формования. Фирма «Боинг» разработала так называемые ООА-препреги (Out of autoclave prepregs), которые обеспечивают распреде-

ление смолы без образования непропитанных участков или участков, насыщенных смолой, что присуще процессам инфузии. По данным разработчиков ООА-препрегов, продолжительность цикла формования с помощью вакуума может быть больше, чем при автоклавном формовании, так как для получения изделий с низкой пористостью при вакуумировании необходимо более длительное время.

Отечественная авиационная промышленность изготавливает изделия из ПКМ в основном автоклавным формованием из препрегов, полученных по растворной технологии [2, 3]. Следует отметить, что в последнее время при производстве изделий из ПКМ начали использовать клеевые препреги, разработанные в ВИАМ, получаемые по безрастворной технологии, но их переработка требует обязательного автоклавного формования с давлением не менее 0,7 МПа ввиду высокой вязкости связующего.

При формовании с помощью вакуума углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии, необходимо было ответить на следующие вопросы:

- возможно ли уплотнить пакет заготовок препрегов до объемного содержания наполнителя в пластике, аналогичного содержанию наполнителя в изделии, полученном при автоклавном формовании;
- обеспечит ли давление вакуума удаление летучих продуктов (остатков растворителей и паровоздушных включений) и излишков связующего в препрегах;
- насколько различаются свойства пластиков, полученных по двум разным технологиям.

В качестве объекта исследования выбраны препреги на основе углеродной ткани фирмы «Porcher Ind.» (арт. 3692) и связующего эпоксидного типа ЭДТ-69Н(М) как наиболее часто используемого в отечественной авиационной промышленности. Изменение вязкости связующего (после удаления летучих выпариванием) в зависимости от температуры представлено на рис. 1.

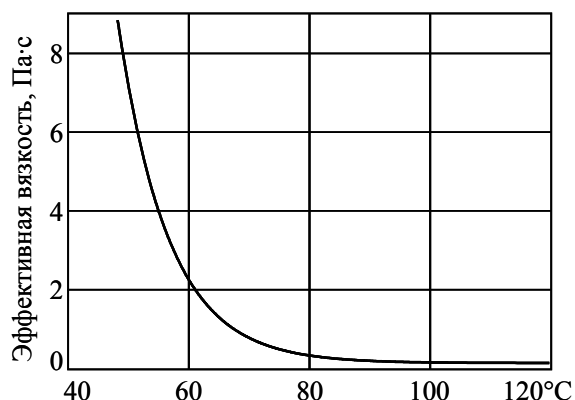


Рис. 1. Изменение вязкости связующего ЭДТ-69Н(М) в зависимости от температуры

условия, такие как низкая вязкость связующего, температура (выше комнатной) и наличие перепада давления в формируемом пакете, преодолеть который могли бы выходящие газы, а также связующее, т. е. должна быть подобрана величина проницаемости препрега, заполненного вязким связующим. Процесс удаления летучих продуктов должен сопровождаться процессом заполнения связующим образующихся пустот. Заполнение пустот будет осуществляться благодаря давлению при вакуумировании, а также за счет капиллярного давления. При этом удаление летучих прежде всего начнется с первого верхнего слоя препрега, прилегающего к разделительной пористой воздухопроницаемой пленке, затем – из прилегающего к нему второго слоя и т. д. до последнего слоя.

При вакуумном формовании изделий на основе препрегов, полученных из расплава или раствора связующих, для получения монолитной, беспористой структуры необходимо: во-первых, чтобы содержание связующего в препреге было в пределах 1% к содержанию связующего в пластике; во-вторых, режим формования должен быть подобран таким образом, чтобы до начала желирования связующего были удалены все паровоздушные включения и летучие продукты, а также излишки связующего в препрегах. При этом для удаления летучих и газовых включений должны быть созданы соответствующие

При автоклавном формовании до начала процесса прессования пакет препрега закрыт герметизирующей пленкой, соединенной с вакуумной системой. Давление на препрег нулевое, а температура соответствует температуре помещения (20–25°C). С момента начала формования система «композит–впитывающий слой» находится под давлением, создаваемым вакуумом, температура постепенно (за 25–30 мин) поднимается до 80–90°C (для связующего ЭДТ-10) и выдерживается в течение ~30 мин. Затем в автоклаве создается давление заданного значения, вакуум отключается, а температура поднимается по режиму, соответствующему режиму отверждения связующего. В этом случае остатки летучих, не удаленные вакуумированием, будут с помощью создаваемого давления заформованы в пластике в виде пузырьков, и будут тем меньше, чем больше давление формования, так как величина произведения объема газа на давление – величина постоянная. Если же формование проводить только за счет вакуумного давления, то те летучие, которые останутся в препрегах, увеличат свой объем тем больше, чем выше разрежение.

Для получения материала с минимальной пористостью необходимо добиться 100%-ного удаления летучих с помощью соответствующих технологических приемов. При этом летучие, находящиеся в верхних слоях пакета препрега, удаляются первыми и достаточно легко, так как для них малое сопротивление небольшой толщины вязкого связующего. Летучие же, находящиеся в нижних слоях пакета, должны преодолеть значительное сопротивление давления, созданного вакуумом, и связующего, обладающего вязкостью, во много раз превосходящую вязкость газообразных летучих.

Согласно закона Дарси, скорость фильтрации  $V$  прямо пропорциональна проницаемости и перепаду давления и обратно пропорциональна вязкости жидкости или газа и толщине пакета:

$$V = \frac{K \cdot \Delta P}{\mu \cdot h}, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент проницаемости структуры, Д (дарси);  $\mu$  – вязкость жидкости, Па·с;  $\Delta P$  – перепад давления, МПа;  $h$  – толщина пакета, см.

Из формулы (1) видно, что чем больше вязкость и толщина пакета, тем меньше скорость фильтрации; чем меньше проницаемость, тем меньше скорость.

Удаление летучих производится при повышенной температуре, когда вязкость связующего уменьшается, а летучие, такие как остатки ацетона и спиртов, переходят в газообразное состояние. Вязкость ацетона при температуре 75°C составляет 0,228 мПа·с, спирта: 0,471 мПа·с, а воздуха при 200°C: 0,018 мПа·с. Вязкость же связующего при температуре 80–90°C составляет 0,4–0,6 Па·с (см. рис. 1), что естественно будет тормозить движение выходящих газовых включений. Плотность газа – функция давления  $P$ , определяемая характеристическим уравнением  $d=f(P, T)$ , связывающая плотность  $d$  с давлением  $P$  и абсолютной температурой  $T$ , а также величины  $K$  и  $\mu$ . Плотность удаляемого газа определяется из уравнения Бойля–Мариотта.

Таким образом, чем больше толщина изделия и чем меньше коэффициент проницаемости, тем труднее удалить летучие из нижних слоев препрега.

Одним из технологических приемов является так называемая поэтапная сборка пакета препрегов с вакуумированием при температуре после сборки нескольких слоев, что позволяет удалить основную часть летучих до окончательного формования. Таким методом фирма «Боинг» изготовила панель стабилизатора из углеродных препрегов на связующем Sусот 5320, получив при этом пористость материала <1%. Однако этот способ предполагает равное содержание связующего в препреге и изделии, а этого

можно достичь на установках, обеспечивающих дозированный нанос. При изготовлении же КМ на основе препрегов, получаемых по растворной технологии, весовое содержание связующего в препреге, как правило, больше, чем должно быть в изделии. Поэтому для удаления излишков связующего при автоклавном формовании используют так называемые впитывающие слои. При изготовлении толстостенных конструкций иногда в структуру пакета препрегов вводят сухие слои ткани, чередуя с несколькими слоями препрега в зависимости от исходного содержания связующего в препреге и требуемого содержания в изделии (защищено патентом Российской Федерации). Такие слои, являясь хорошим дренажным материалом, обеспечивают удаление летучих из близлежащих слоев препрегов и впитывают излишки связующего из них.

С помощью испытательной машины «Тиратест» на 40-слойных образцах определили изменение толщины монослоя углеродной ткани фирмы «Porcher Ind.» (арт. 3692) в зависимости от приложенного давления (до 0,1 МПа), имитирующего давление вакуумного формования. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что для уплотнения тканых наполнителей до объемного содержания волокна в них 60–62% достаточно приложить давление порядка 0,05–0,06 МПа.

Для определения времени удаления летучих продуктов из препрегов проведено исследование на двух образцах, состоящих из 40 слоев препрегов. Формировали два пакета препрега, закрытых перфорированной пленкой, сверху которой укладывались нетканый материал (для удаления летучих) и металлический лист. На собранный пакет помещался груз, имитирующий вакуумное давление.

Испытания проводились в вакуумном сушильном шкафу марки SNOL серии LT-VO при степени вакуумирования 0,09–0,10 МПа и температурах 50 и 80°C. Уменьшение массы образцов (два параллельных определения) измерялось с помощью аналитических весов марки AND серии GR-200 (0,0001 г) через определенные промежутки времени. В течение первого часа испытания определение массы образцов проводилось каждые 15 мин, в дальнейшем – каждый час. Испытания проводились до полного удаления газообразных веществ из пакета. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

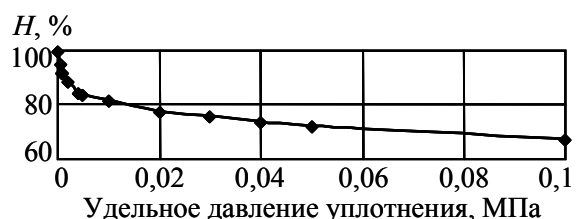


Рис. 2. Изменение толщины монослоя  $H$  ткани фирмы «Porcher Ind.» (арт. 3692) в зависимости от приложенного давления уплотнения

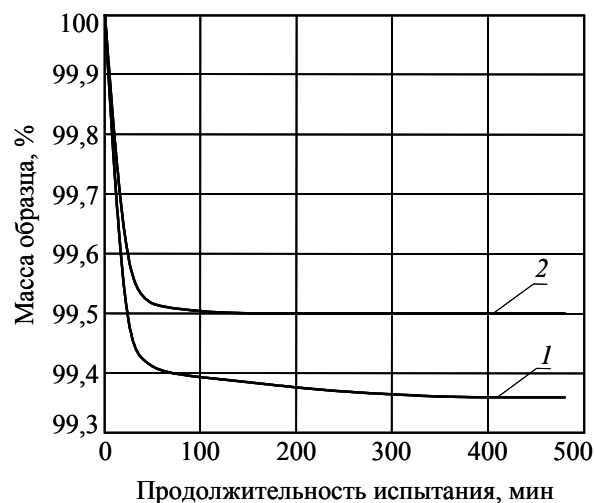


Рис. 3. Зависимость изменения потери массы образцов от продолжительности испытания при температурах 50 (1) и 80°C (2)

Проведенные исследования показали, что выделение газообразных веществ в вакууме при температуре 80°C протекает значительно быстрее, чем при температуре

50°C. Для полного удаления летучих веществ из пакета при температуре 80°C требуется 2 ч. Видно (см. рис. 3), что удаление основной массы летучих происходит в первые 15 мин (0,4–0,5% – потеря массы), остаток (0,1%) удаляется приблизительно за 45 мин.

Чтобы уплотнить препрег до заданной толщины монослоя, необходимо удалить излишки связующего в нем, что можно сделать при помощи давления и температуры и использования впитывающих слоев. С этой целью из препрегов собирались по 2 вида образцов, из которых первые два образца формовались под вакуумом, а два других – в автоклаве. Образцы состояли из 17 слоев каждый, причем первый образец собирался из 17 слоев препрега, а второй – из препрегов, чередующихся с сухими слоями ткани фирмы «Porcher Ind.» (арт. 3692). В качестве впитывающих слоев использовали стеклоткань Т-45(п)-76. Два первых образца формовали в автоклаве по режиму, рекомендованному разработчиками материала, а два других – под вакуумным мешком в термошкафу по режиму, отличающемуся от режима автоклавного формования. Для исключения вытекания связующего со стороны торцов, последние защищались слоем герметизирующей ленты.

Образцы и впитывающие слои взвешивались до и после формования – для определения содержания связующего. Замерялись толщина, ширина и длина готовых панелей пластика; рассчитывались плотность пластика и толщина монослоя. Затем из них вырезались образцы и определялась плотность с помощью гидростатического метода, а также пределы прочности при изгибе и сдвиге, водопоглощение – с помощью кипячения и прочность после кипячения. Определение водопоглощения углепластиков осуществлялось в соответствии с ГОСТ 4650–80 «Методы определения водопоглощения». Сущность метода заключается в определении массы воды, поглощенной образцом в результате пребывания его в воде в течение установленного времени при определенной температуре. По результатам гидростатического взвешивания определяли плотность и рассчитывали теоретическую плотность, исходя из толщины монослоя пластика, затем рассчитывалась пористость полученных образцов по формуле:

$$V_n = \left(1 - \frac{d_{ис}}{d_T}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $d_{ис}$  и  $d_T$  – истинная и теоретическая плотность пластика соответственно, г/см<sup>3</sup>.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

**Свойства углепластиков на основе ткани фирмы «Porcher Ind.» (арт. 3692) и связующего ЭДТ-69Н(М), изготовленных методами вакуумного и автоклавного формования**

Вид образца	Содержание связующего, % (по массе)		Толщина монослоя, мм	Плотность пластика, г/см <sup>3</sup>		Пористость	Водопоглощение	Предел прочности при изгибе/сдвиге, МПа	
	в препреге	в пластике		истинная	теоретическая			%	в исходном состоянии
Вакуумное формование									
Без сухих слоев	40	33,3	0,196	1,55	1,59	2,391	0,23	947/58,9	869/51,95
С сухими слоями	40	32,4	0,189	1,57	1,60	1,68	0,21	1060/58,9	956/56,13
Автоклавное формование									
Без сухих слоев	39,3	31,5	0,189	1,57	1,60	1,189	0,24	1030/59,6	928/59,6
С сухими слоями	39,3	31,5	0,194	1,58	1,59	1,239	0,23	1030/56,9	978/56,9

Из данных таблицы видно, что по толщине монослоя, содержанию связующего, плотности пластика, пористости и водопоглощению – значения показателей образцов при вакуумном формовании (без сухих и с сухими слоями) близки между собой. Таким образом, формование под вакуумом возможно как из препрегов, так и в комбинации с сухими слоями. Также и при автоклавном формовании – разницы в значениях показателей между образцами из препрегов и препрегов с сухими слоями практически не наблюдается.

Прочность при изгибе, содержание связующего и плотность углепластиков, изготовленных в автоклаве, близки к соответствующим характеристикам образцов, полученных вакуумным формованием. Но следует отметить, что введение сухих слоев привело к незначительному увеличению прочности и плотности и снижению содержания связующего: происходит более интенсивное удаление излишков связующего в сухие слои.

Изготовленные вакуумным формованием образцы показали высокую прочность при изгибе пластика с сухими слоями. Плотность этого пластика, однако, немного ниже, чем у образцов, отпрессованных с помощью автоклавного формования. Поэтому при изготовлении изделий методом вакуумного формования необходимо строго подбирать количество впитывающих слоев, в которые впитывается часть излишков, а остальное связующее заполняет пустоты, образованные при удалении паровоздушных и летучих продуктов. Но лучше в этом случае использовать введение сухих слоев, точно рассчитав их количество.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мочалов Б.И., Чукаловский П.А., Варшавский В.Я. Углепластики. М.: Химия. 1985. С. 67.
2. 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.
3. 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. 2011. №4. С. 24–33.

#### REFERENCES LIST

1. Mochalov B.I., Chukalovskij P.A., Varshavskij V.Ja. Ugleplastiki [Carbon composites]. М.: Himija. 1985. S. 67.
2. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov P.P. Vybor tehnologicheskikh parametrov avtoklavnogo formovanija detalej iz polimernyh kompozicionnyh materialov [Selection of process parameters autoclave molding parts made of polymer composites] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 20–26.
3. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov P.P., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PKM metodom propitki pod davleniem [Features manufacture of RMB by pressure impregnation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 24–33.