

## Лабораторная работа № ...

### ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КМ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО (ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА ЭД-20)

**Цель работы:** Ознакомиться с основами технологического процесса получения изделий из композитов на основе терморепактивной и термопластичной матрице.

#### 1. Теоретическая часть:

Технология изготовления изделия из КМ (композиционные материалы) существенно зависит от материала связующего.

#### Классификация КМ по материалу связующего:

1. Композиты на **полимерной** матрице

1.1. КМ на **термопластичной** матрице (может расплавляться и отверждаться неограниченное количество раз).

1.2. КМ на **терморепактивной** матрице (при воздействии температуры происходит необратимый переход из жидко-вязкого в твердое состояние.)

При воздействии высоких температур на терморепактивное связующее начинается его деструкция (разрушение межатомных связей с образованием новых химических соединений).

2. КМ на **металлической** матрице.

#### Классификация технологических методов изготовления изделий из КМ:

1. Для КМ на **металлической** матрице:

- **инфузия** (пропитка армирующего каркаса жидким металлом)

- **диффузионная сварка** (напыление матричного материала на волокна с последующей диффузионной сваркой получившихся слоев-полуфабрикатов между собой)

2. Для КМ на **терморепактивном** связующем:

• «**сухое**» формование с использованием **препрега**.

• «**мокрое**» формование (с пропиткой волокон связующим непосредственно перед совмещением компонентов)

3. Для КМ на **термопластичной** матрице

• **волоконная** технология (использование комплексной нити)

• **пленочная** технология

**Препрег** – это волокна армирующего материала предварительно пропитанные терморезистивным связующим, слегка отвержденные и подсушенные. Преимущества использования препрегов состоит в повышенной технологичности формования изделий и их высоком качестве. Недостатки – ограниченный срок хранения и высокая стоимость.

### **Некоторые технологические особенности формования композитов:**

Режимы формования композитов включают в себя следующие **основные технологические параметры**:

1. Давление
2. Температура
3. Время

**Давление** должно быть таким, чтобы обеспечить требуемую плотность композита, максимально уменьшить его пористость, однако давление не должно повреждать волокна композита (для углеродных волокон предельное давление составляет около 2,5 МПа).

**Температура** должна быть выше температуры плавления связующего, обеспечивать необходимую текучесть (вязкость) связующего, однако одновременно с этим температура должна быть ниже температуры его деструкции.

Все три параметра являются **взаимосвязанными**, и увеличение одного из них позволяет уменьшить другие.

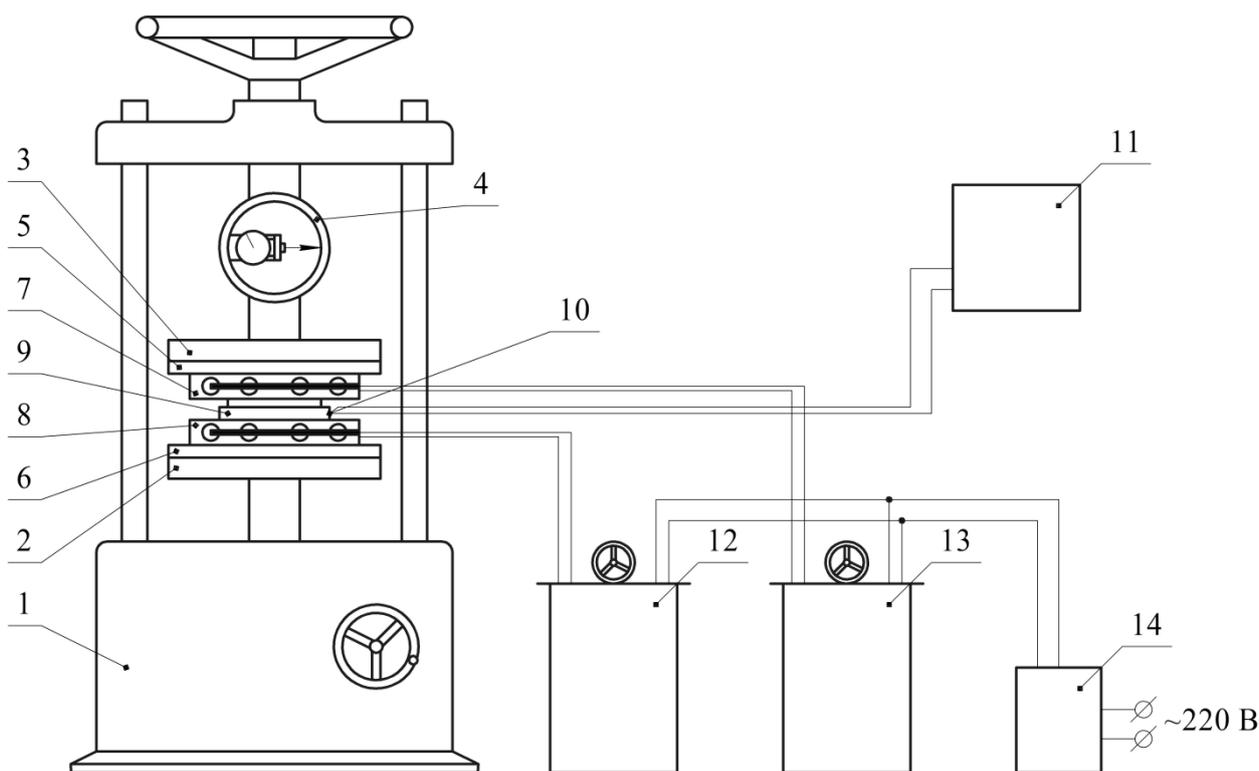
**Скорость охлаждения** должна быть не более чем 1°С в минуту. Быстрое охлаждение не допустимо, так как в результате быстрого охлаждения в композите образуются значительные остаточные напряжения, которые могут привести к существенному короблению композитной конструкции или даже к разрушению вследствие появления трещин в матрице.

(!) Пресс-форма обязательно должна быть покрыта **фторопластовой пленкой** для исключения прилипания композита к пресс-форме.

### **Основы технологии формования изделий из композитов**

Принципиальная схема установки для формования композитов представлена на рис.

1.1.



**Рис. 1.1.** Установка для прессования малогабаритных изделий

1 – ручной пресс; 2 – нижняя плита прессы; 3 – верхняя плита прессы; 4 – измеритель усилия; 5,6 – прокладки из теплоизоляционного материала; 7 – верхняя нагревательная плита; 8 – нижняя нагревательная плита; 9 – пресс-форма; 10 – термопара; 11 – цифровой вольтметр типа TR 1652-2; 12,13 – регулятор напряжения РНО-250-10, 14 – силовой трансформатор

Установка для прессования малогабаритных изделий собрана на базе прессы 1 (см. рис. 1.1) с подвижными нижней 2 и верхней 3 плитами, позволяющего создавать сжимающие усилия до 1 тонны. Для контроля над усилием прессования пресс оснащен измерителем усилия 4, представляющим собой упругое стальное кольцо с индикатором перемещений часового типа имеющим цену деления шкалы 0,01 мм.

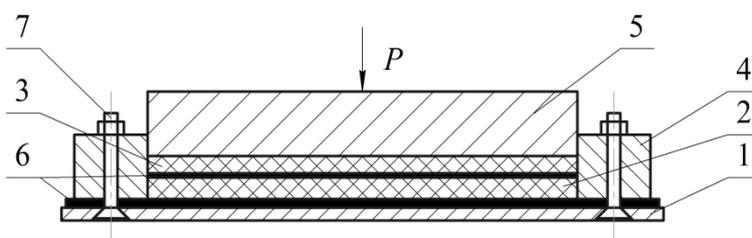
Между нижней 2 и верхней 3 плитами прессы устанавливаются пресс-форма 9, верхняя 7 и нижняя 8 нагревательные плиты, отделенные от плит 2 и 3 прокладками 5 и 6 из жесткого теплоизоляционного материала, например, керамики. Контроль над температурным режимом прессования производится по показаниям термопары 10, установленной между нижней нагревательной плитой 8 и пресс-формой 9. Сигнал с термопары регистрируется на цифровом вольтметре типа TR 1652-2.

Питание нагревательных плит осуществляется от однофазной сети переменного тока через трансформатор 14, предназначенный для гальванической развязки с сетью. Для поддержания необходимого температурного режима при прессовании применяется отдельное

регулирование питания нагревательных плит. С этой целью используются два регулятора напряжения 12 и 13 типа РНО-250-10, представляющие собой мощные автотрансформаторы. Регулятор напряжения 12 используется для регулирования напряжения питания нижней нагревательной плиты, регулятор напряжения 13 – для верхней нагревательной плиты.

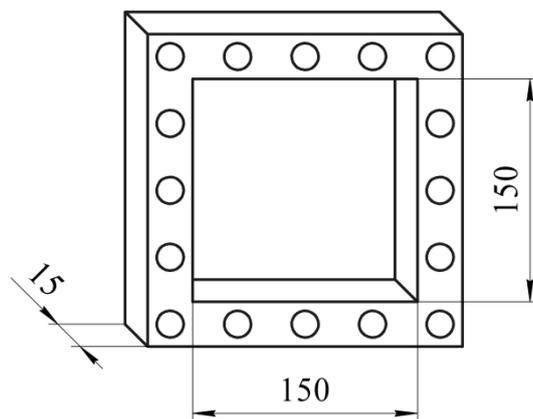
Нагревательные плиты имеют размеры  $40 \times 200 \times 80$  мм и позволяют осуществлять прессование при температурах до  $300^\circ\text{C}$ . Напряжение питания нагревательных плит в соответствии с правилами техники безопасности не превышает 35 вольт. Нагревательные элементы плит рассчитывались таким образом, чтобы при номинальном напряжении питания 30 вольт каждая плита потребляла ток равный 40 ампер.

Пресс-форма для изготовления изделия представляет собой сборный узел формообразующих элементов и показана на рис. 1.2.



**Рис. 1.2.** Пресс-форма для изготовления плоской квадратной пластины композита  
1 – основание; 2 – пакет полуфабриката; 3 – уплотняющая прокладка; 4 – формообразующая деталь; 5 – пуансон; 6 – антиадгезионные прокладки; 7 – крепежные изделия

Основание 1 пресс-формы, контактирующее с одной из нагревательных плит, изготовлено из листа алюминиевого сплава и является поверхностьобразующей деталью. Применение алюминиевого сплава для основания пресс-формы обусловлено необходимостью обеспечить достаточно хороший подвод тепла к прессуемому изделию. Основание пресс-формы соединено с формообразующей деталью 4 с помощью крепежных изделий 7. Формообразующая деталь 4 показана на рис. 1.3.



**Рис. 1.3.** Формообразующая деталь

Пакет полуфабриката 2 для прессования плоской пластины композита размещен внутри пресс-формы между основанием 1 и подвижным элементом – пуансоном 5. Пуансон 5 в плане представляет собой квадратную плиту из алюминиевого сплава, устанавливаемую внутрь формообразующей детали с минимально допустимыми зазорами, позволяющими осуществлять свободное перемещение пуансона в процессе прессования.

Уплотняющая прокладка 3 из термостойкой резины предназначена для предотвращения протекания связующего при прессовании через зазоры между пуансоном и формообразующей деталью. Под действием давления прессования, определяемым усилием  $P$  уплотняющая прокладка деформируется и перекрывает зазоры между пуансоном и формообразующей деталью. В целях облегчения разборки пресс-формы после прессования, предотвращения прилипания связующего к пресс-форме и тем самым обеспечения высокого качества поверхности готового изделия пакет полуфабриката размещен между антиадгезионными прокладками 6 из фторопластовой пленки.

Пресс-форма позволяет изготавливать изделия в виде квадратных пластинок с размерами  $150 \times 150$  мм в плане. Толщина получаемых пластинок зависит от толщины пакета полуфабриката и давления прессования.

## **2. Экспериментальная часть:**

В данной лабораторной работе армирующим компонентом является углеродная ткань полотняного переплетения, связующим – эпоксидная смола ЭД-20. Смола является двухкомпонентной, для ее отверждения используются отвердители типов ПЭПА или ТЭТА. Рекомендуемое соотношение между смолой и отвердителем указывается в паспорте связующего, для данного связующего и отвердителя ПЭПА можно принять  $f_v = 1:10 = 0,1$ .

Данная связка «смола+отвердитель» может отверждаться при комнатной температуре, однако для более благоприятного протекания релаксационных процессов рекомендуемая температура отверждения находится в интервале от 60 до 80°С.

Давление создается с помощью автоматически регулируемого гидравлического пресса (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Гидравлический пресс с нагревательными плитами

Нагрев осуществляется с помощью специальных нагревательных плит, оснащенных трубчатыми электрическими нагревателями (ТЭН), питающимися от сети переменного тока 220В.

### **2.1. Выбор давления прессования**

Для выбора соответствующего усилия следует воспользоваться результатами тарировки пресса 1,3 МПа=1500 кг (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Нагрузка, кг.	Показания манометра прессы, МПа
0	0
50	0,05
100	0,09
150	0,13
200	0,17
250	0,22
300	0,26
400	0,35
500	0,43
600	0,52
700	0,61
800	0,69
900	0,78
1000	0,87
2000	1,74
3000	2,6
4000	3,47
5000	4,34
6000	5,21
7000	6,07
8000	6,94
9000	7,81
10000	8,68
11000	9,55
12000	10,41

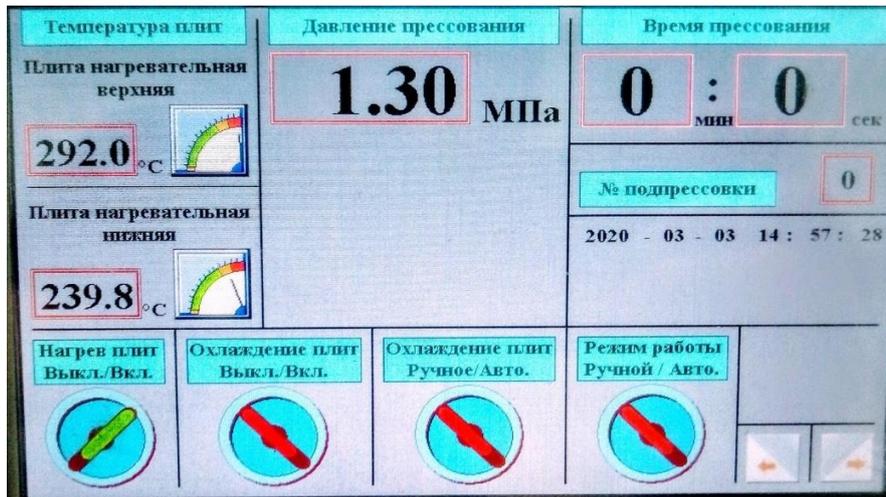
Рабочее давление в пресс-форме является полуэмпирическим параметром, зависящим от конкретного сочетания связующего и армирующего материала. При работе с углеродными волокнами, а тем более тканью, величина давления должна быть как можно меньше вследствие низкой поперечной прочности армирующего компонента. В данной работе рекомендуется использовать давление  $p_{п.ф.} = 0,4 \div 0,5$  МПа.

Размеры пресс-формы в данном случае соответствуют вышеуказанным (см. рис. 1.3)

Усилие в пресс-форме:

$$F_{п.ф.} = p_{п.ф.} * a * b = 0,5 * 150 * 150 = \dots \text{ Н.}$$

Усилие в пресс-форме равно усилию, развиваемому прессом, т.е.  $F_{п.ф.} = F_{п.}$ . Однако на прессе задается не усилие, а давление (см. рис. 2.2), которое нужно определить.



**Рис. 2.2.** Панель контроля температуры и давления.

Давление на прессе определяется по формуле, исходя из рабочей площади создающего давление поршня в гидравлической системе установки. Диаметр поршня  $d_{\text{п}} = 120$  мм.

$$p_{\text{п}} = \frac{F_{\text{п}}}{S_{\text{п}}},$$

где  $S_{\text{п}}$  – площадь поршня,  $S_{\text{п}} = \frac{\pi d_{\text{п}}^2}{4}$ .

Для рассматриваемого прессы марки «ЯБИР» формулу можно преобразовать в следующий вид:

$$p_{\text{п}} = F_{\text{п.ф.}} \cdot 8,84 \cdot 10^{-5} \text{ [МПа]}.$$

Усилие в вышеуказанной формуле должно подставляться в Н.

## 2.2. Выбор температуры прессования

Параллельно с приложением давления включаются нагревательные плиты, происходит нагревание пресс-формы. Нагрев контролируется с помощью термопар, установленных в верхней и нижней нагревательных плитах.

Рекомендуемая температура отверждения смолы в интервале от 60 до 80°C. Из данного интервала выбираем температуру прессования  $T_{\text{п}}$ .

### 2.3. Выбор времени формования

При достижении температуры равной  $T_{II}$  начинается отсчет времени формования, по истечению которого нагрев выключается, происходит плавное остывание композита вместе с пресс-формой и установкой до комнатной температуры (весь процесс занимает порядка 8÷10 часов). Контроль температуры происходит на мониторе установки (см. рис. 2.2).

Рекомендуемое время формования при действии температуры  $t_{II} = 1$  ч. Для полной полимеризации термореактивного связующего же необходимо выдержка изделия под нагрузкой в течение 24 ч.

### 2.4. Подбор необходимого количества компонентов для формования композита

Выберем следующие параметры структуры композита: количество слоев армирующего материала  $n_{сл} = 7$ , желаемый коэффициент армирования  $\psi_{в,теор} = 0,6$ . Определим, какое количество связующего необходимо для этого взять (см. п. 3).

## 3. Методика изготовления слоистого композита с заданным объемным содержанием волокон

На практике часто встречается задача, когда по известному количеству слоев наполнителя (армирующей компоненты) необходимо определить количество матричного материала (связующего), которое необходимо взять для обеспечения требуемого коэффициента армирования (коэффициента объемного содержания волокон).

Коэффициент армирования композиционного материала определяется по формуле:

$$\psi_{в} = \frac{V_{в}}{V_{км}} = \frac{V_{в}}{V_{в} + V_{м}}, \quad (3.1)$$

где  $V_{в}$  – объем, занимаемый армирующей компонентой (волокнами);  $V_{км}$  – объем всего композита;  $V_{м}$  – объем, занимаемый матричным материалом.

Для определения количества матричного материала, обеспечивающего требуемый коэффициент армирования, можно воспользоваться формулой:

$$V_M = \frac{V_B(1-\psi_B)}{\psi_B} = V_B \left( \frac{1}{\psi_B} - 1 \right). \quad (3.2)$$

Таким образом, чтобы найти необходимый объем матричного материала, нужно сначала определить объем волокон и задать коэффициент армирования.

Реальные значения коэффициентов армирования в волокнистых КМ варьируются в диапазоне  $\psi_B = 0,3 \div 0,7$ . Нижний порог значения обусловлен рациональностью изготовления композита, т.к. при коэффициентах армирования  $\psi_B \leq 0,25$  свойства такого композита мало отличаются от свойств матрицы. Верхний порог значения обусловлен технологическими возможностями обеспечения качественной пропитки армирующей компоненты связующим.

Определить объем волокон можно по результатам взвешивания одного слоя армирующей ткани или ровницы по формуле:

$$V_B = \frac{m_{\text{сл.В}}}{\rho_B} \cdot n_{\text{сл}}, \quad (3.3)$$

где  $m_{\text{сл.В}}$  – масса одного слоя армирующей ткани или ровницы;  $\rho_B$  – плотность армирующих волокон (см. табл. 3.1);  $n_{\text{сл}}$  – количество слоев армирующей ткани или ровницы в композите.

**Таблица 3.1**

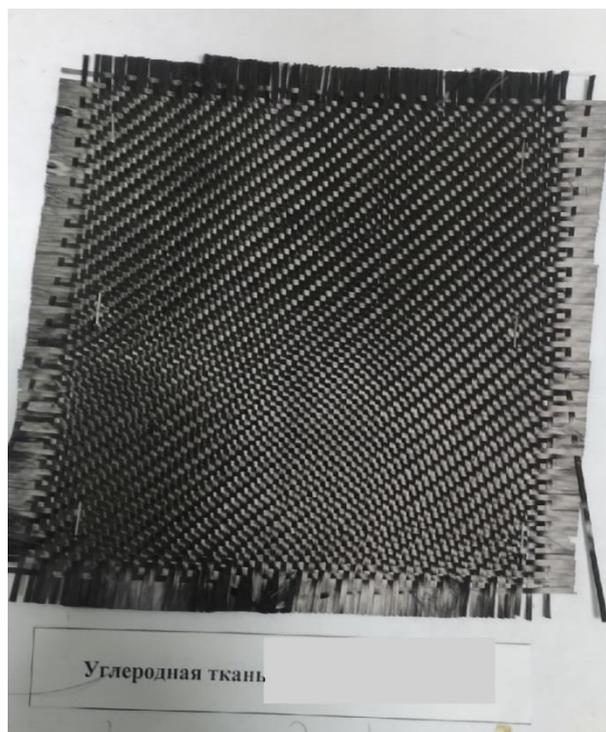
Средняя плотность основных видов армирующих материалов

Материал	Углеволокно	Стекловолокно	Органоволокно	Борное волокно
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,75	2,5	1,45	2,3÷2,6

В данной работе определенная путем взвешивания (рис. 3.1) масса одного слоя армирующего материала (рис. 3.2)  $m_{\text{сл.В}} = 4,08$  г;



**Рис. 3.1.** Взвешивание армирующего слоев перед формованием



**Рис. 3.2.** Вырезанный по размеру пресс-формы слой углеродной ткани

В результате по формуле (3.2) будет определен объем матричного материала. Далее, в случае работы с **термореактивными двухкомпонентными матрицами** имеем следующие соотношения:

$$V_M = V_{CM} + V_{OTB} = V_{CM} \cdot (1 + f_v), \quad (3.4)$$

где  $V_{CM}$  – объем смолы, который необходимо взять;  $V_{OTB}$  – объем отвердителя, необходимый для отверждения заданного объема смолы;  $f_v$  – коэффициент пропорции между отвердителем и смолой (паспортная величина для отвердителя);

$$f_v = \frac{V_{OTB}}{V_{CM}} \text{ или } f_m = \frac{m_{OTB}}{m_{CM}}. \quad (3.5)$$

Если рассматривать через массы:

$$m_M = m_{CM} + m_{OTB} = m_{CM} \cdot (1 + f_m) = V_{CM} \cdot \rho_{CM} \cdot (1 + f_m). \quad (3.6)$$

Здесь  $\rho_{CM}$  – плотность связующего материала (см. табл. 3.2).

**Таблица 3.2**

Средняя плотность основных видов связующих

Материал	Эпоксидная смола	Полипропилен	Полиэтилентерeftалат (лавсан)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,2	0,86÷0,91	1,38÷1,4

В итоге, имея объем матрицы, определенный по формуле (3.2) на основе объема волокон, определенного по формуле (3.3), определяем необходимое объемное количество смолы и отвердителя:

$$V_{CM} = \frac{V_M}{(1 + f_v)}, \quad V_{OTB} = V_{CM} \cdot f_v, \quad (3.7)$$

или

$$m_{\text{см}} = \frac{V_{\text{м}} \cdot \rho_{\text{см}}}{(1 + f_{\text{в}})}, \quad m_{\text{отв}} = m_{\text{см}} \cdot f_{\text{м}}. \quad (3.8)$$

Т.к. при формировании неизбежны утечки связующего через зазоры пресс-формы, то реальное количество смолы, которое необходимо взять и смешать с отвердителем, нужно больше, чем определено по формуле (3.8):

$$V_{\text{см,ф}} = V_{\text{см,теор}} \cdot k_{\text{ут}} \quad \text{или} \quad m_{\text{см,ф}} = m_{\text{см,теор}} \cdot k_{\text{ут}}. \quad (3.9)$$

Здесь  $k_{\text{ут}}$  – коэффициент утечки связующего. Он определяется на основе экспериментального подбора технологических параметров формирования, а также он зависит от величины зазоров в пресс-форме. В рамках данной работы рекомендуется принять  $k_{\text{ут}} = 1,5 \div 2$ .

В итоге фактические количества смолы и отвердителя, необходимые для формирования композита, определяются по формулам:

$$V_{\text{см,ф}} = V_{\text{см,теор}} \cdot k_{\text{ут}}; \quad V_{\text{отв,ф}} = V_{\text{см,ф}} \cdot f_{\text{в}}. \quad (3.10)$$

#### 4. Дополнительные операции для формирования изделий из КМ

В состоянии поставки волокна обычно покрываются замасливателем для обеспечения их неповреждения при транспортировке, хранении и подготовительных раскройных операций. Перед формированием замасливатель необходимо удалить.

По технологии удаления замасливателя нужно перед формированием выдержать слои углеродной ткани в печи при температуре 300°C в течение 30 минут. Печь показана на рис. 4.1.

В табл. 4.1 представлены рекомендуемые технологические параметры формирования КМ.



**Рис. 4.1.** Печь для удаления замазливателя с углеродной ткани

**Таблица 4.1**

Технологические параметры формования КМ

Композит	Температура выдержки, °С, (в скобках указана температура плавления)	Время выдержки при температуре, ч	Давление в пресс-форме $P_{п.ф.}$ , МПа	Режим охлаждения
Углепластик на основе эпоксидной матрицы	60÷80	1	0,5	Охлаждение вместе с установкой в течение 24 ч
Углепластик на основе пре-прегов	120 180	1 0,5	0,5	Охлаждение вместе с установкой в течение 24 ч
Углепластик на основе лавсана	300 (260)	0,5	0,5÷1	Охлаждение вместе с установкой в течение 24 ч
Углепластик на основе полипропилена	200 (176)	0,5	0,5÷1	Охлаждение вместе с установкой в течение 24 ч

После формования необходимо определить реальный коэффициент армирования полученной плиты. Для этого можно воспользоваться следующей формулой:

$$\Psi_{в,факт} = \frac{V_B}{V_{КМ}} = \frac{V_B}{a \cdot b \cdot h_{КМ}}, \quad (4.1)$$

Здесь  $a, b, h_{\text{км}}$  – длина, ширина и толщина отформованной композитной плиты. Толщину композита рекомендуется замерить в четырех точках и взять для дальнейших расчетов

осредненное значение  $h_{\text{км}} = \frac{\sum_{i=1}^4 h_i}{4}$  .

Разница между заданным и реальным коэффициентом армирования определяется по формуле

$$\delta = \left| \Psi_{\text{в,теор}} - \Psi_{\text{в,факт}} \right| \quad (4.2)$$

и должна составлять не более 5%. В этом случае качество формования композита можно считать удовлетворительным.

#### **Требования к отчету:**

- 1) Цель работы.
- 2) Краткие теоретические сведения о методах изготовления изделий из КМ.
- 3) Эскизы пресс-формы и схемы формования, используемых в данной работе.
- 4) Сведения об основных технологических параметрах режима формования.
- 5) Порядок проведения эксперимента.
- 6) Определение значений основных технологических параметров процесса (температура, давление, время выдержки и охлаждения), а также расчет структурных параметров композита (коэффициенты армирования, количество связующего и т.д.)
- 7) Выводы.

#### **Контрольные вопросы:**

- 1) Разница между термопластичными и термореактивными полимерами
- 2) Что такое препрег? В чем преимущества композитов на основе препрегов?
- 3) Понятие анизотропии. Является ли анизотропия негативным явлением?
- 4) Основные технологические параметры формования изделий из КМ, назначение и связь их между собой.
- 5) Чем вызвана необходимость соблюдать столь невысокую скорость охлаждения композита ( $\leq 1$  °C/мин)?

- 6) Чем ограничиваются предельное давление и максимальная температура при формовании композита?
- 7) Чем ограничен срок жизни препрегов?
- 8) Зачем необходим замасливатель на армирующем волокне? Для чего и как его нужно удалять?
- 9) Почему реальный коэффициент армирования композита отличается от заданного? Какова величина допустимого расхождения между ними?
- 10) Что характеризует коэффициент утечки  $k_{ут}$ ? Как он определяется и от чего зависит?