и компрессора до 1–1,5%, при этом исключается риск поломки деталей уплотнительных узлов при их контактном взаимодействии.

Для полного представления о свойствах принципиально новых истираемых материалов и эффективности их применения необходимо проводить испытания в реальных условиях на технологическом двигателе. Такие испытания готовятся.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мигунов В.П. Материалы для уплотнений проточной части ГТД // Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы. Вып. Уплотнительные материалы для проточной части ГТД. М.: ВИАМ. 1993. С. 5–8.
2. Мигунов В.П., Ломберг Б.С. Пористоволокнистые металлические материалы для звукопоглощающих и уплотнительных конструкций //В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ. 2007. С. 270–275.

УДК 678.027.7:678.8

М.И. Душин, А.В. Хрульков, Р.Р. Мухаметов

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АВТОКЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлены результаты исследования процесса удаления излишков связующего из образцов с разным количеством слоев препрега при вакуумно-автоклавном формовании стеклопластиков, приведены данные изменения толщины наполнителя и его проницаемости в зависимости от величины приложенного давления формования, даны рекомендации по режиму формования толстостенных образцов.

Ключевые слова: *автоклавное формование, содержание связующего, проницаемость, давление, продолжительность*.

Приступая к автоклавному формованию деталей из полимерных композиционных материалов, необходимо правильно выбрать параметры режима формования (вакуум, температура, давление, продолжительность их воздействия) для получения качественного материала, отвечающего заданным требованиям по соотношению «армирующий наполнитель–связующее» и имеющего наименьшую пористость. Предполагается, что к моменту завершения процесса отверждения должен быть полностью удален избыток связующего из каждого слоя препрега и максимально удалены летучие продукты, к которым относятся остатки растворителя в связующем и парогазовые включения, оставшиеся в армирующем наполнителе в процессе получения препрега.

В настоящее время режим отверждения выбирается в основном опытным путем по результатам отверждения небольших образцов и на основе оценки свойств этих образцов. Для тонкостенных конструкций такой подход приемлем, так как при их формировании успевают удалиться как летучие продукты, так и излишки связующего. Однако это не всегда может быть приемлемо для толстостенных изделий, поскольку большая толщина и малая жизнеспособность связующего при повышенной температуре могут привести к удалению излишков связующего только из части слоев препрега. Во избежание этого необходимо провести предварительный расчет давления формования и продолжительности процесса удаления излишков связующего из всех слоев пакета препрега. В этом случае необхо-

димо иметь данные о величине коэффициента проницаемости армирующего наполнителя в поперечном к укладке слоев направлении, о заданной толщине изделия и монослоя армирующего наполнителя в пластике, вязкости и жизнеспособности связующего при температурах технологических выдержек и формования.

Процесс удаления излишков связующего при автоклавном формовании аналогичен процессу пропитки под давлением армирующих наполнителей с той лишь разницей, что при пропитке под давлением связующее закачивается в сухой пакет армирующего наполнителя, а при автоклавном формовании излишки связующего отжимаются во впитывающий слой за счет приложенного давления. Оба эти процесса подчиняются закону фильтрации Дарси. При этом скорость заполнения впитывающих слоев равна скорости удаления излишков связующего из пакета препрега.

Согласно закону Дарси, продолжительность удаления излишков рассчитывается по формуле

$$\tau=\frac{m\cdot\eta\cdot H^{2}}{2K\cdot\Delta P}, \qquad (1)$$

где τ – продолжительность отжима излишков связующего, с; m – пористость армирующего наполнителя; H – общая толщина пакета препрега и впитывающих слоев, см; η – вязкость связующего при повышенной температуре, при которой производится отжим, мПа·с; ΔP – перепад давления, действующий на пакет препрега, МПа; K– коэффициент проницаемости, дарси (1 Д≈1 мкм^2). Проницаемость – это проводимость жидкости под влиянием приложенного давления, т. е. мера подачи жидкости через пористую среду, измеренная во внесистемных единицах – дарси (Д) или в системе СИ: 1 Д≈1 мкм^2≈10^{-12} м^2.

Следует отметить, что формула Дарси выводилась для пористых структур, не изменяющих своей пористости в зависимости от приложенного давления (песчаники, керамика и т. п.). Пористость же армирующих наполнителей – величина переменная и зависит от прикладываемого давления, т. е. является функцией этого давления, что необходимо учитывать при проведении расчетов.

Для установления изменения толщины, а следовательно, и пористости тканых наполнителей в зависимости от приложенного давления были проведены эксперименты на образцах стеклоткани Э-3-250. Измерение проводили на пакете заготовок ткани из 42 слоев. Пакет помещали в испытательную машину «Тиратест» и после выбора люфта в соединениях машины проводили измерения толщины пакета при удельном давлении от 0,01 до 1 МПа. По результатам эксперимента построена зависимость изменения толщины ткани от величины приложенного давления (рис. 1).

Расчет пористости ткани проводился по формуле:

$$m=\left(1-\frac{\gamma_н}{\gamma_в}\right)\cdot 100\%, \qquad (2)$$

где $\gamma_в$ – плотность стекловолокна, г/см^3; $\gamma_н$ – плотность монослоя стеклоткани, г/см^3.

Зная заданное содержание связующего в пластике, пользуясь графиком на рис. 1, определяем величину давления формования для достижения требуемой толщины монослоя и, используя формулу (1), рассчитываем время, необходимое для удаления излишков связующего. Связь весового содержания связующего с толщиной монослоя в пластике рассчитываем по формуле

$$V_в=\frac{\left(\frac{b}{n}-\frac{G}{\gamma_в}\right)\cdot 100\%}{\frac{G}{\gamma_{св}}+\left(\frac{b}{n}-\frac{G}{\gamma_в}\right)}, \qquad (3)$$

где b – толщина изделия, см; n – количество слоев ткани; G – масса единицы площади ткани, г/см^2; $\gamma_{св}$, $\gamma_в$ – плотность связующего и волокна, г/см^3.

Перерасчет весового содержания в объемное проводится по формуле

$$V_o = \frac{V_в \cdot \gamma_в \cdot 100\%}{V_в \gamma_в + (1 - V_в)\gamma_{св}}, \quad (4)$$

где V_o – объемное содержание связующего; $\gamma_в$, $\gamma_{св}$ – плотность волокна и связующего, г/см^3.

Для выбора оптимальной температуры, при которой производится удаление излишков связующего, было проведено исследование динамической вязкости и жизнеспособности связующего ВСО-200М в интервале температур от 60 до 90°С на приборе Полимер РПЭ-1М.2. Использовались образцы связующего, из которых растворитель был предварительно удален под вакуумом при температуре 40–50°С. Скорость нагрева при определении вязкости связующего составляла 2–3°С/мин. Результаты исследований представлены на рис. 2. Видно, что после 75°С изменение вязкости связующего происходит по линейной зависимости с малым наклоном к оси абсцисс, разница вязкости при температурах 80 и 90°С незначительная. Поэтому наиболее приемлемая температура для удаления излишков связующего – температура в интервале 80–90°С.

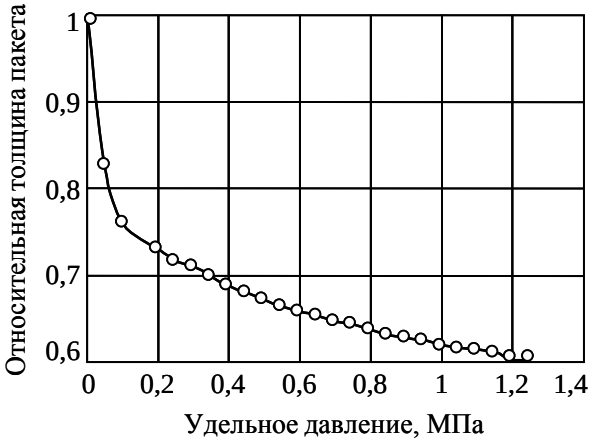


Рис. 1. Изменение толщины пакета ткани в зависимости от величины приложенного давления

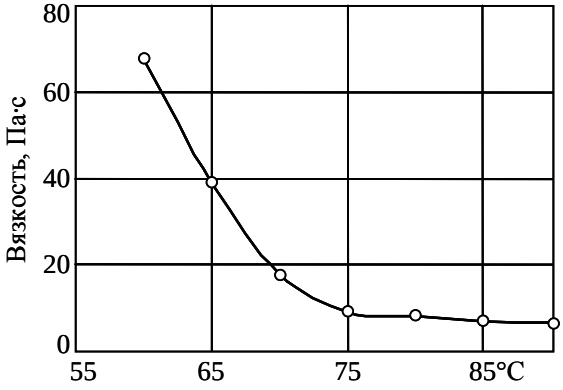


Рис. 2. Температурная зависимость изменения вязкости связующего ВСО-200М

Для проведения расчетов продолжительности отжима связующего из пакета препрегов по формуле (1) необходимо иметь данные по коэффициенту проницаемости *K* армирующих наполнителей.

Принцип измерения проницаемости пористой среды в лабораторных условиях состоит в непосредственном измерении расхода жидкости определенной вязкости, протекающей через единицу площади образца, и градиента давления ΔP, вызывающего это течение, а также в подсчете значения *K* из выражения [1]:

$$K = \frac{Q \cdot \eta \cdot H}{S \cdot \Delta P}, \quad (5)$$

где Q – объем расхода жидкости, см^3/с; S – площадь сечения образца, см^2; H – толщина образца, уложенного в рабочий зазор формы, см; η − вязкость жидкости, мПа·с.

Для определения коэффициента проницаемости тканых наполнителей в перпендикулярном к плоскости тканей направлении сконструировано и изготовлено специ-

альное приспособление, в котором перепад давления создается за счет разряжения с помощью вакуумного насоса. Таким образом исключается возможность наличия большого объема воздуха в пакете наполнителя, который может снизить его пропускную способность. В качестве фильтрующейся жидкости использовалась вода. Исследования проводились при комнатной температуре (20°С), продолжительность заполнения определенного объема водой фиксировалась с помощью секундомера. Определялись коэффициенты проницаемости пакетов стеклоткани Э-3-250 с количеством слоев от 28 до 42, уложенных в фиксированный зазор приспособления, что позволяло менять их пористость (толщину монослоя), подсчитываемую по формуле (2). Результаты измерения проницаемости в зависимости от пористости стеклоткани представлены на рис. 3.

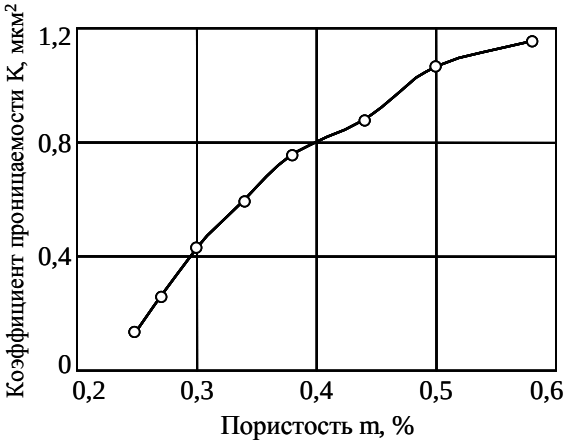


Рис. 3. Зависимость проницаемости стеклоткани от ее пористости

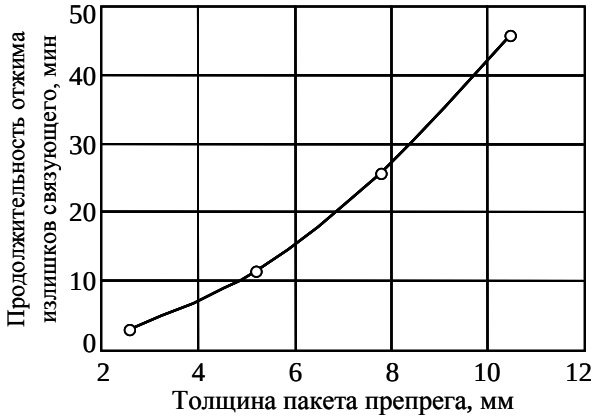


Рис. 4. Изменение продолжительности удаления излишков связующего в зависимости от количества уложенных слоев препрега (расчетные данные)

При определении коэффициента проницаемости в трансверсальном направлении необходимо было обеспечить доступ фильтрующейся жидкости (воды) – во-первых, по всему поперечному сечению формы, а во-вторых, исключить образование обходного канала течения по периметру укладываемых заготовок тканей. Для этих целей использовались, во-первых, металлические сетки, укладываемые сверху и снизу пакета заготовок тканей, что обеспечивало растекание воды по всей площади заготовок, а во-вторых, по периметру снизу и сверху заготовок укладывались дополнительные уплотнительные резиновые прокладки шириной 5 мм, что обеспечило увеличение уплотнения заготовок в зоне торца и тем самым закрывался обходной канал течения. При этом диаметр металлических сеток был равен внутреннему диаметру уплотнительных колец, и это позволило предотвратить течение воды в зоне уплотнительных прокладок.

Основываясь на полученных данных по величине проницаемости пакета стеклоткани Э-3-250, были произведены расчеты необходимой продолжительности процесса удаления излишков связующего ВСО-200М из четырех пакетов препрегов, кратных 14 слоям: 14; 28; 42 и 56 (толщиной от 2 до 10 мм) при давлении 0,3 МПа. На рис. 4 представлены полученные расчетные данные.

Расчет продолжительности отжима связующего ВСО-200М при автоклавном формовании образцов стеклопластиков производили по формуле (1). Для установления количества удаляемых излишков связующего в процессе автоклавного формования проведены исследования на двух группах образцов из партии препрега с тем же количеством слоев (14; 28; 42 и 56). Образцы препрегов, уложенные на рабочий стол автоклава, для исключения вытекания связующего с торцевых сторон по периметру защи-

щались герметизирующими ограничителями. На пакет препрегов через перфорированный разделительный слой укладывались впитывающие слои в соответствии с расчетом. Далее собирался пакет для автоклавного формования и проводилось формование с выдержкой 30 мин под вакуумом при 80°С, – далее процесс проводится в соответствии с режимом переработки материала ВСО-200М. Первую партию образцов извлекли из автоклава после проведения режима вакуумирования. Вторая партия прошла цикл автоклавного формования. Пакеты препрегов, впитывающие слои, готовые пластины стеклопластиков взвешивали как до, так и после автоклавного формования. Кроме того, готовые пластины стеклопластика замеряли по толщине и рассчитывали толщину монослоя в пластике. Данные эксперимента по количеству удаленного связующего представлены в таблице.

Экспериментальные данные процесса автоклавного формования стеклопластика на основе связующего ВСО-200М

Количество слоев препрега в пакете	Масса пакета препрега до формования	Масса пластика после формования	Количество вытекшего связующего	Количество вытекшего связующего к массе исходного, %	Толщина, мм	
	г				плиты	монослоя
14	188	162	26	13,83	2,57	0,184
28	384	330	54	14,06	5,19	0,185
42	536	470	66	12,31	7,8	0,186
56	688	616	72	10,47	10,47	0,187

Однако после проведения автоклавного формования всех четырех образцов было установлено, что полностью были удалены излишки связующего лишь из первых двух образцов (с 14 и 28 слоями препрега), что составляло 0,005 г/см^2 из каждого слоя препрега. Для 42-слойного образца количество вытекшего связующего на каждый слой составило 0,004 г/см^2, а для 56-слойного: 0,003 г/см^2. Видно, что вытекание связующего из образцов, состоящих из 42 и 56 слоев, произошло только из части слоев. Если из каждого слоя препрега удалить 0,005 г/см^2 связующего, то получается, что из образцов, состоящих из 42 и 56 слоев, связующее удалили только из 37 слоев – для 42-слойного и из 39 слоев – для 56-слойного. Полученные результаты показывают, что использованный режим формования – повышение температуры до 120°С (после отключения вакуума) со скоростью 2°С/мин – привел к увеличению вязкости связующего в составе препрега, что и послужило препятствием для удаления связующего из толстостенных образцов в 42 и 56 слоев. Поэтому, если количество слоев препрега >36, необходимо изменить режим формования. Например, при подаче давления не повышать сразу температуру какое-то время (~25–30 мин) или увеличить давление формования, но это может привести к уменьшению толщины монослоя в пластике. В этом случае должно быть четко рассчитано количество впитывающего материала, который должен отобрать только рассчитанное количество отжимаемого связующего. Можно использовать в качестве впитывающего материала также слои сухой ткани, закладываемые между определенным количеством слоев препрега (с учетом содержания связующего в препреге и в готовом изделии).

Для определения количества отжимаемого связующего в период вакуумирования при автоклавном формовании первую партию образцов извлекали из автоклава после проведения процесса вакуумирования при 80°С перед подачей избыточного давления, а вторую партию отформовали в автоклаве при давлении 0,3 МПа.

Предположение о том, что при вакуумировании происходит в основном удаление лишь летучих продуктов в силу их значительно меньшей вязкости по сравнению со

связующим и малого градиента давления, действующего на пакет препрегов, подтвердилось. Количество вытекшего связующего составляло 0,55–1,07% к массе пакета препрегов. Поскольку летучие продукты при повышенной температуре в газообразном состоянии стремятся в направлении уменьшения градиента давления, то они тем самым перекрывают каналы пор, через которые происходит и вытекание связующего, а следовательно, уменьшается «рабочая» пористость стеклонаполнителя, через которую происходит удаление связующего. Вследствие этого уменьшается и проницаемость стеклонаполнителя для связующего при вакуумировании.

Следует отметить, что интенсивное удаление связующего начинается только после создания давления на пакет. Первоначально при создании вакуума и температуры в автоклаве происходит в основном удаление летучих продуктов ввиду низкой вязкости газообразных составляющих. Вязкость ацетона при температуре 60°С составляет 0,0228 Па·с, а при 100°С: 0,00093 Па·с. Небольшой градиент давления при создании вакуума не позволяет отжать излишки связующего при его высокой вязкости (7 Па·с при 80°С). Поэтому отжим происходит тогда, когда создается давление в автоклаве, но при этом вязкость связующего должна быть достаточно низкой для обеспечения проникновения связующего через уплотняемый пакет препрегов.

Продолжительность повышения температуры при автоклавном формовании от 80 до 120°С составляла ~20–25 мин, а так как жизнеспособность связующего при этом резко уменьшается, то, вероятно, продолжительность удаления связующего в таком случае не превышала 20–25 мин, после чего вязкость сильно возросла и вытекание прекратилось. Исходя из указанной продолжительности определим среднюю вязкость связующего в препрегах при формовании с учетом того, что связующее удалялось только из 38 слоев. В данном случае вязкость связующего составляет 12,5 Па·с при продолжительности его удаления в течение 20 мин, а для удаления в течение 25 мин: 15,6 Па·с. В среднем вязкость составляет ~14,05 Па·с, т. е. в два раза больше той, которая была заложена в расчет без учета времени жизнеспособности связующего. Если эту вязкость заложить в расчет продолжительности удаления излишков связующего из 39 слоев, то получится 23,7 мин, т. е. это и есть реальная продолжительность удаления излишков.

Следует отметить, что при подготовке к автоклавному формованию необходимо обратить внимание на используемые препреги: тип армирующего наполнителя и связующего, вязкость и жизнеспособность связующего при повышенных температурах, вид используемой перфорированной пленки, количество связующего в препреге и в пластике. Дело в том, что при автоклавном формовании с использованием впитывающих слоев при подаче давления связующее в препрегах будет перемещаться (течь), в первую очередь, по линии наименьшего сопротивления – по межнитяным зазорам тканей, в сторону впитывающих слоев. Движение же связующего вдоль и поперек моноволокон в нитях ткани будет встречать значительное сопротивление ввиду малого диаметра межволоконного пространства, так как проницаемость пропорциональна квадрату «гидравлического» радиуса поперечного сечения пóрового межволоконного пространства, и чем он меньше, тем меньше проницаемость. Как показали расчеты [2], коэффициент проницаемости межволоконного пространства в зависимости от пористости находится в пределах 10^{-13}–10^{-14} м^2, а по данным исследования проницаемости стеклоткани Э-3-250, коэффициент проницаемости находится в пределах 0,2–1,2 мкм^2. Поэтому при создании давления излишки связующего вытекают в направлении впитывающих слоев, если нет сопротивления со стороны разделительной пленки.

В результате проведенных исследований:

Определена зависимость толщины стеклопластика от приложенного давления; построены зависимости пористости армирующего наполнителя от его толщины; уста-

новлено, что оптимальное удельное давление формования стеклопластика на основе стеклоткани Э-3-250 составляет 0,3 МПа.

Выявлена зависимость величины вязкости связующего ВСО-200М от температуры и определено время жизнеспособности связующего при температурах 80−90°С.

Рассчитана продолжительность отжима излишков связующего при формовании стеклопластика толщиной от 2 до 10 мм в автоклаве; экспериментально подтверждена и уточнена расчетная продолжительность формовки, а также уточнены характеристики вязкости связующего ВСО-200М в процессе формования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. М.: Гостоптехиздат. 1949. С. 77.
2. Душин М.И., Хрульков А.В., Раскутин А.Е. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов. Авиационные материалы и технологии. 2005. №2. С. 29–36.

УДК 620.179.14

Н.Е. Уварова, Л.А. Орлова, Ю.Е. Лебедева, Д.В. Гращенков

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Рассмотрены основы метода электронного парамагнитного резонанса. Представлены результаты исследования процессов структурообразования, протекающих в процессе переходов «раствор (золь)→гель→кристаллическая фаза» на примере систем $RO–Al_2O_3–SiO_2$ (RO*: SrO, CaO), методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).*

Ключевые слова: *золь-гель технология, гелеобразование, стеклокерамика, структурообразование, электронный парамагнитный резонанс.*

В процессе получения высокотемпературных материалов на основе керамики и стеклокерамики с использованием золь-гель технологии, отличающейся от традиционных методов варки стекла и получения керамики из оксидных материалов более низкими температурами синтеза, большое значение имеет процесс гелеобразования, поскольку именно на этом этапе формируется структура геля, включающего в себя фрагменты структуры будущего материала, и во многом обусловливается протекание последующих процессов [1–4].

Для исследования структурных изменений, протекающих в гелях в процессе термической обработки, применяют такие методы, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

Методом ЭПР проведены исследования структурообразования в золях высокотемпературных силикатных систем $RO–Al_2O_3–SiO_2$ (RO: SrO, CaO).

Электронный парамагнитный резонанс представляет собой резонансное поглощение высокочастотного излучения неспаренными электронами в постоянном магнитном поле [5, 6]. Парамагнетизм наблюдается в тех случаях, когда система зарядов имеет отличающийся от нуля результирующий момент количества движения. Электронный