шение размера областей когерентного рассеяния алюминиевого твердого раствора: после 45 ч обработки размер этих областей может составлять ~43 нм.

4. Установлено, что процесс измельчения частиц карбида кремния является контролирующим при формировании гранул КМ.

5. Оценочные расчеты показали, что использование крупных частиц карбида кремния позволяет снизить затраты на исходное сырье для получения КМ и тем самым снизить себестоимость КМ в 1,2 раза.

М.И. Душин, А.В. Хрульков, А.Е. Раскутин

К ВОПРОСУ УДАЛЕНИЯ ИЗЛИШКОВ СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ АВТОКЛАВНОМ ФОРМОВАНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Соотношение армирующего наполнителя и связующего при прочих равных условиях определяет физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) и изделий на их основе. Поэтому при изготовлении изделий из ПКМ необходимо обеспечивать заданное соотношение компонентов. При автоклавном формовании используются препреги, в которых содержание связующего колеблется в пределах ±2,0÷±2,5% от среднего номинала. В этом случае возникает необходимость удалить излишки связующего из собранного пакета препрегов. Удаление может происходить по двум направлениям: вдоль слоев препрегов к краям формуемых изделий и в поперечном к ним направлении, т. е. в направлении толщины изделия.

Удалить излишки связующего в направлении укладки слоев в случае, когда габаритные размеры изделия значительно превосходят его толщину, нереально, так как удаление произойдет только вблизи кромок изделия, что может привести затем к его короблению. Поэтому, если необходимо обеспечить равномерное распределение армирующего наполнителя и связующего по всему объему изделия, надо осуществлять удаление излишков в поперечном направлении. При этом, для исключения вытекания связующего в направлении укладки слоев, по периметру изделия укладываются ограничители типа герметизирующего жгута. А при использовании однонаправленных препрегов на основе жгутовых наполнителей эти ограничители обязательны для предотвращения расползания слоев вместе с потоком отжимаемых излишков связующего.

Для сбора излишков связующего используются так называемые впитывающие слои (блидеры) (Проспект материалов для автоклавного формования фирмы «Airtech», 1993), обладающие большой впитывающей способностью. Фирма «Hexcel» (Проспект фирмы «Hexcel», «Prepreg Technology», 1997) предлагает формулу расчета количества слоев блидера, необходимого для получения заданного содержания волокна V_f в пластике:

$$N_b = \frac{\left[W_r - \left(\frac{W_f \cdot \quad p_r \cdot V_r}{p_f \cdot \quad V_f} \right) \right] N_p}{A}, \qquad (1)$$

где N_b – количество слоев блидера; A – поглощающая способность блидера, г/м^2; W_r – поверхностная плотность смолы в препреге, г/м^2; W_f – поверхностная плотность волокна в препреге, г/м^2; V_f – заданное (выбранное) объемное содержание волокна, %; V_r – объемное содержание смолы, %; p_r – плотность смолы, г/см^3; p_f – плотность волокна, г/см^3; N_p – количество слоев в пакете ламината.

Там же (в проспекте) приводится предлагаемый порядок проведения опытов по оценке впитывающей способности материала блидера, поверхностной плотности смолы и наполнителя в препреге.

Как показывает практика, впитывающий слой играет важную, но не главную роль в удалении излишков связующего, так как процесс удаления требует значительных усилий и времени и зависит от многих факторов: структуры армирующего напол-

нителя, количества слоев препрега, количества излишков связующего, его жизнеспособности, величины давления формования и т. д.

Для установления необходимых времени и давления формования для удаления излишков связующего, необходимо провести предварительные экспериментальные исследования на небольших образцах, имитирующих реальные изделия по количеству слоев препрега из того же материала, что и изделие, при разных давлениях и скоростях нагрева пакета. Таким путем можно подобрать режимы формования, обеспечивающие получение изделий с заданным содержанием связующего. Но для изделий с другим соотношением связующего и наполнителя или же с другим количеством слоев препрега придется снова прибегать к трудоемким экспериментальным исследованиям.

Однако если знать так называемые фильтрационные характеристики наполнителя и связующего, то можно предварительно рассчитать время, которое потребуется для удаления излишков связующего из пакета препрега, состоящего из определенного количества слоев. Дело в том, что процесс удаления излишков связующего подобен процессу пропитки под давлением, используемому в авиации для изготовления антенных обтекателей. Процесс пропитки стеклонаполнителей подчиняется закону фильтрации, называемому законом Дарси – в честь французского инженера, заложившего основы теории фильтрации, – и выражается функцией:

$$v = \frac{K}{\eta} \cdot \mathrm{d}p / \mathrm{d}n, \qquad (2)$$

где v – скорость фильтрации; K – коэффициент проницаемости, характеризующий пористую среду, Д (дарси); η – коэффициент динамической вязкости жидкости; $\mathrm{d}p/\mathrm{d}n$ – градиент давления в направлении «n».

Этот закон, как показано в работе [1], хорошо подтверждается экспериментальными данными, полученными при изготовлении изделий различных геометрических форм на основе стеклонаполнителей.

Время пропитки (в нашем случае время отжима) определяется зависимостью:

$$\tau = \frac{m \cdot \eta \cdot H^2}{2K \cdot \Delta P}, \qquad (3)$$

где τ – продолжительность пропитки, с; m – пористость наполнителя; H – протяженность пути в направлении пропитки, см; ΔP – перепад давления, действующего на связующее, МПа; K – коэффициент проницаемости, Д (дарси).

Как показывает формула (3), скорость пропитки зависит от фильтрационных характеристик наполнителя, к которым относятся коэффициент проницаемости K и величина пористости m, а также – от вязкости связующего η. Кроме того, продолжительность пропитки (в нашем случае – отжима связующего) пропорциональна квадрату пути течения и обратно пропорциональна перепаду давления.

Проницаемость представляет собой проводимость пористой среды под влиянием перепада давления и является мерилом подачи жидкости через эту среду под действием проталкивающего давления. Коэффициент проницаемости определяется экспериментальным путем из соотношения:

$$K = \frac{Q \cdot \eta}{S \cdot \dfrac{\Delta P}{L}}, \qquad (4)$$

где Q – объемный расход жидкости, см^3/с; S – площадь сечения пропитываемого образца, см^2; ΔP – перепад давления, действующего на жидкость, МПа; L – длина пути в направлении пропитки образца, см.

Проницаемость определяется в единицах «дарси» (Д). За единицу «дарси» принимается проницаемость такого материала, в котором перепад давления в 1 ат (~98 кПа)

поддерживает расход жидкости в 1 $см^3/с$ при вязкости, равной 1 сантипуазу (сП), через куб с длиной ребра в 1 см. Таким образом в системе СИ

$$[K] = \frac{м^3}{с} \cdot \frac{Н \cdot с \cdot м}{м^2} \Big/ \frac{м^2 \cdot Н}{м^2} = м^2 .$$

Следовательно, 1 Д = $9{,}87 \cdot 10^{-9}$ $см^2$ = $9{,}87 \cdot 10^{-13}$ $м^2$ ≈ 10^{-12} $м^2$.

По Б.В. Дерягину [2], определение коэффициента проницаемости можно производить и по методике, основанной на измерениях объема жидкости, впитавшейся в образец за единицу времени:

$$K = \frac{(в_2 - в_1)}{2S \cdot m \cdot \Delta P}, \qquad (5)$$

где $в_1 = \frac{V_1^2}{t_1}$; $в_2 = \frac{V_2^2}{t_2}$; V_1 – объем жидкости, впитавшейся в пористое тело за время t_1 под воздействием только капиллярного давления; V_2 – объем жидкости, впитавшейся в пористое тело за время t_2 при наличии добавочного давления ΔP; S – поперечное сечение образца; m – пористость (отношение объема пор ко всему объему).

Из уравнения (5) следует, что скорость пропитывания (впитывания блидером в нашем случае) тем больше, чем меньше давление воздуха внутри пористого тела, и что пропитывание (впитывание) с наложением внешнего давления должно протекать быстрее и тем лучше, чем больше пористость материала и выше давление. Наибольшая скорость отжима (впитывания в блидер) должна осуществляться при одновременном наложении вакуума и внешнего давления. Кроме того, ясно, что крупнопористое тело (впитывающий слой) пропитывается быстрее (быстрее и отдает жидкость), чем мелкопористое. Пористость, определяющая насыщенность наполнителя связующим, есть отношение объема пор ко всему объему тела.

Армирующие наполнители, особенно тканые, имеют два типа пористости: крупную (макро-) и мелкую (микро-) пористость. Макропористость – это поры между отдельными нитями или жгутами, а микропоры (капилляры) – между элементарными волокнами в нитях и жгутах. Как макро-, так и микропористость носят направленный характер вдоль нитей и жгутов, причем размер как макро-, так и микропор и их доля от общей пористости различны в зависимости от направления (вдоль основы, утка, по высоте).

Следовательно, армирующие наполнители представляют собой сложную пористую структуру с выраженной направленностью пор (капилляров), размеры которых колеблются от нескольких микрометров (внутри нитей и жгутов) до долей миллиметра (между нитями и жгутами). Следовательно, величина проницаемости K определяется как структурной пористостью материала, так и ее направленностью.

Не существует и не следует ожидать общей закономерности между пористостью и проницаемостью. Отсюда вполне очевидно, что любая деформация армирующего наполнителя, которая создает уменьшение пористости, влечет за собой в результате и уменьшение проницаемости. Уменьшение пористости заключается в уменьшении размеров пор, а отсюда в значительно большей степени уменьшается проницаемость, что было показано автором работы [3] для разных структур стеклотканей. В работе [3] определение проницаемости проводилось в направлении плоскости тканей вдоль основы и утка. При формовании изделий из ПКМ в автоклаве отжим связующего производится в основном в направлении, перпендикулярном плоскости композита, т. е. течение происходит поперек плоскости укладки препрега – в направлении убывания градиента давления. В этом направлении упаковка волокон имеет наибольшее уплотнение, особенно это относится к структурам из однонаправленных жгутов и лент на их основе или близких к ним (углеродных лент типа «Элур», УОЛ, кордных стеклоструктур и др.). Движение связующего должно преодолеть сопротивление плотно упакованных моноволокон, диаметр которых составляет всего несколько микрометров (7–10 мкм).

Конечно, связующее будет перемещаться и в направлении плоскости укладки, отчего может произойти смещение слоев друг относительно друга, поэтому при формовании изделий из однонаправленных структур по краям обязательно выкладываются ограничительные жгуты. Однако следует заметить, что движение связующего в направлении торца изделия, при облегании его герметизирующей пленкой, в процессе вакуумирования и создания давления будет остановлено, так как давление на композит со всех сторон одинаково. Таким образом, удаление излишков связующего может быть осуществлено в этом случае в основном только в направлении впитывающего слоя (блидера), укладываемого на пакет наполнителя (препрега). Для исключения прилипания блидера к изделию между ними прокладывается фторопластовая пористая ткань или перфорированная антиадгезионная пленка.

В работе [4] показано, что процесс вытекания смолы в перпендикулярном к плоскости оснастки направлении происходит по следующему механизму. После создания давления первый (верхний) слой препрега двигается по направлению ко второму слою. При этом связующее вытесняется из пространства между этими слоями и просачивается между волокнами первого слоя. Когда волокна первого слоя подходят к волокнам второго слоя, то уже два слоя двигаются в сторону третьего слоя, вытесняя связующее из пространства между вторым и третьим слоями. Эта последовательность событий повторяется для последующих слоев. Таким образом, взаимодействие волокон распространяется вниз по слоям препрегов в волнообразной форме. Причем при создании давления на препрег слои, из которых удалены излишки связующего, уплотняются и объем пористости и размеры пор уменьшаются, так же, но в еще большей степени уменьшается проницаемость, о чем говорилось выше, и течение вязкой композиции (связующего) проходит через поперечно расположенные капиллярные микропоры. При этом с увеличением количества уплотненных слоев время истечения, согласно формуле (3), растет пропорционально квадрату расстояния, т. е. когда уплотняется второй слой, время истечения возрастает в 4 раза, а когда уплотняется третий слой, то время истечения увеличивается уже в 9 раз, и так далее. Поэтому, при прочих равных условиях, сократить время отжима связующего можно и, очевидно, нужно как путем использования препрега с незначительным превышением заданного содержания его, или же при значительном увеличении перепада давления, или же за счет того и другого одновременно. Если взять, например, ленту углеродную ЭЛУР-П марки «А», имеющую по техническим условиям (ГОСТ 28006–88) поверхностную плотность 30±5 г/м при ширине 245±30 мм, плотность нити 1,71±0,04 г/см^3, толщину монослоя по пластику 0,11÷0,13 мм (в исходном состоянии при замере микрометром лента такой марки имеет толщину 0,14÷0,15 мм), можно подсчитать, какова исходная и конечная (по пластику) пористость наполнителя. При толщине 0,15 мм и массе 30 г/м, средней ширине 245 мм, пористость составляет 52,3%, а при толщине 0,11 она будет равна уже 34,9%. Таким образом, при уплотнении ленты происходит уменьшение пористости на 17,4%, что, в свою очередь, влечет за собой изменение проницаемости. Если предположить, что этот объем занят связующим, то в процессе формования его необходимо удалить во впитывающий слой, чтобы получить толщину монослоя пластика 0,11 мм. Если плотность отвержденного связующего составляет 1,237 г/см^3, как у связующего ЭДТ-69Н(М), то из каждого квадратного сантиметра поверхности одного слоя препрега необходимо удалить

$$0{,}004\times1{,}237=0{,}004948\approx0{,}00495 \text{ г.}$$

Для того чтобы можно было предварительно рассчитать время удаления излишков связующего из заданного пакета препрегов, необходимо, исходя из формулы (3), знать коэффициент проницаемости K, который определяется, как правило, экспериментальным путем.

Однако в работе [5] предлагается определение коэффициента проницаемости K производить путем расчета структуры со взаимопроникающими компонентами, используя метод сочетания теории протекания (теории перколяции и приведения к эле-

ментарной ячейке). Как следует из теории протекания [6], при малых значениях пористости m_1, в материале появляются одиночные поры или в виде небольших изолированных скоплений или «кластеров». По мере возрастания m_1 появляются и большие скопления пор, которые вместе с малыми скоплениями образуют так называемые изолированные кластеры (ИК). Когда пористость становится равной критической m_c, ИК сливаются и образуют так называемый бесконечный кластер (БК), – система становится проводящей. При дальнейшем возрастании $m_1>m_c$ БК увеличивается и поры пронизывают всю систему, образуя структуру с взаимопроникающими компонентами. Значение $m_1=m_c$ называется порогом протекания. Рассматривая параллелепипед длиной L, шириной l и высотой h (рис. 1), к торцам которого приложена разность давления, а боковые стенки непроницаемы для потока жидкости, описывают сопротивление фильтрации $R_ф$, которое может быть представлено по аналогии с электрическим сопротивлением в виде

$$R_ф = \frac{L}{h \cdot l \cdot k'}; \quad k' = K/\eta. \tag{6}$$

Уравнение (6) использовалось авторами при расчете фильтрационных сопротивлений различных пористых систем. Рис. 1 представляет собой модель структуры со взаимопроникающими компонентами.

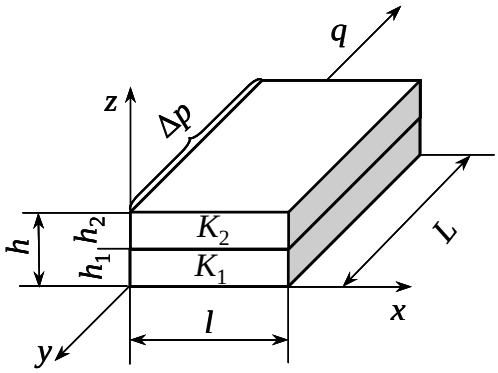


Рис. 1. Структура со взаимопроникающими компонентами (K_1 и K_2 – коэффициент проницаемости поры и материала соответственно; q – поток жидкости)

Для расчета коэффициента проницаемости K пористых материалов, в которых каркас и поры образуют структуру со взаимопроникающими компонентами (к которым относятся тканые структуры), рекомендуется использовать формулу

$$K/K_1 = c^2 + \nu(1-c)^2 + 2\nu \cdot c(1-c)(\nu \cdot c + 1 - c)^{-1}; \quad \nu = K_2/K_1, \tag{7}$$

где c – положительный корень кубического уравнения

$$2c^3 - 3c^2 + 1 = m_1, \tag{8}$$

$c = 0{,}5 + B\cos\varphi/3$; $270° \le \varphi \le 360°$; K_1 и K_2 – проницаемость поры и каркаса соответственно; m_1 – пористость. При $0 \le m_1 \le 0{,}5$ $B=-1$ и $\varphi=\arccos(1-2m_1)$; при $0{,}5 \le m_1 \le 1$ $B=1$ и $\varphi=\arccos(2m_1-1)$.

На рис. 2 приведено графическое выражение зависимости (8): c от m_1, которой удобно пользоваться при расчетах. По данным [6], сопоставление расчетов по формуле (7) с результатами многочисленных экспериментов для систем с $\nu \neq 0$ приводит к хорошему результату (расхождение не более 6,5%, т. е. сопоставимо с погрешностью численных расчетов).

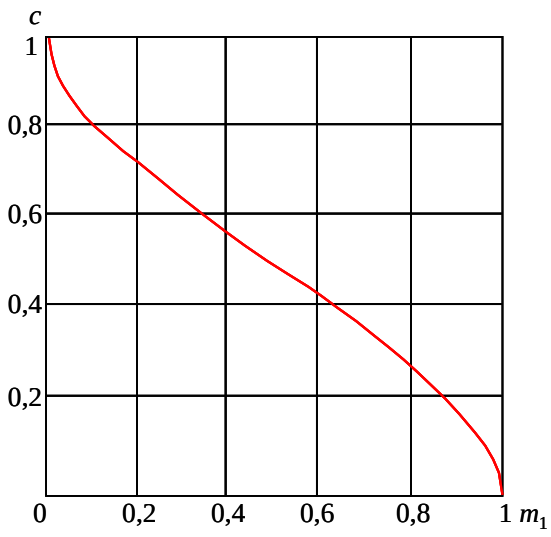


Рис. 2. Зависимость $c=f(m_1)$:
c – см. уравнение (8); m_1 – пористость материала со взаимопроникающими компонентами

При условии, что проницаемость каркаса (волокон) K_2=0, а проницаемость поры K_1, формула (7) примет вид

$$K=K_1\cdot c^2. \qquad (9)$$

Неизвестной величиной в этой формуле остается проницаемость поры K_1, которую определим из следующих соображений. Расход жидкости через капилляр дается законом Гагена–Пуазейля

$$q=\frac{S_1\cdot\delta^2\cdot\Delta P}{32\eta\cdot L_1}, \qquad (10)$$

где δ, $S_1=l^2$ − диаметр и площадь поперечного сечения капилляра (БК); L_1 − длина капилляра (БК) или длина траектории жидкой части в элементарной ячейке (см. рис. 1, где l берется равной h_1).

С другой стороны, расход жидкости через элементарную ячейку может быть найден из закона Дарси:

$$q=K\cdot\frac{S}{\eta}\cdot\frac{\Delta P}{L}. \qquad (11)$$

В этом случае h, $S=l^2$ − толщина и площадь поперечного сечения элементарной ячейки (см. рис. 1, где $h=l$). Приравнивая (10) и (11), получим выражение для K элементарной ячейки:

$$K=(\delta^2/32)\cdot(L/L_1)\cdot(S_1/S)=(\delta^2/32)\cdot(l^2/L^2)\cdot(L/L_1)=\delta^2/32\xi\cdot c^2, \qquad (12)$$

где $\xi=L_1/L$ − извилистость поры (БК).

Из сравнения уравнений (9) и (12) видно, что проницаемость поры

$$K_1=\delta^2/32\xi. \qquad (13)$$

Проницаемость определяется геометрией пористой структуры материала. На коэффициент проницаемости пористых материалов существенное влияние оказывает извилистость пор ξ, равная отношению средней длины траектории жидкой частицы в образце к длине образца. В этом случае формула (13) запишется в виде:

$$K=\frac{\delta^2}{32\cdot\xi}\cdot c^2, \qquad (14)$$

где ξ – отношение длины траектории жидкости в образце к длине образца.

Для расчета проницаемости K предлагаются зависимости:

при $m_c<m_1\le 0{,}5$ (m_c − пористость границы проницаемости) $c=0{,}5\left(\frac{m_1-m_c}{0{,}5-m_c}\right)^{0,8}$;

при $0{,}5<m_1\le 1{,}0$ $\quad 2c^3-3c^2+m_1=0$.

Извилистость пор оценивается по формуле

$$\xi=\left(\frac{1-m_c}{m_1-m_c}\right)^{0,4} \quad \text{при } m_1\ge 0{,}2. \qquad (15)$$

Графическая зависимость ξ от пористости представлена на рис. 3.

Наибольшую неопределенность при расчетах по формуле (15) вносит выбор диаметра пор δ. Для волокнистых структур этот размер предлагается оценивать по формуле:

$$\delta=0{,}89d[1/(c\text{-}1)]^{-1}, \qquad (16)$$

где d − диаметр волокна, а c определяется из рис. 2.

Графическая зависимость δ от m_1 представлена на рис. 4.

На основании предлагаемых методик, авторами проведен расчет изменения коэффициента проницаемости в зависимости от пористости m_1 жгутового наполнителя в

пределах 30–55%. В расчете диаметр волокна принят 7 мкм. Результаты расчета представлены в виде графика (рис. 5).

Полученная зависимость относится только к структурам типа однонаправленных жгутовых наполнителей, в которых при качественной укладке (без пропусков) жгутов отсутствуют межжгутовые зазоры, а пористость определяется межволоконным пространством. Пористость же, а следовательно и проницаемость, тканых структур определяется межнитяными зазорами, размеры которых на 2 и более порядка больше межволоконных зазоров.

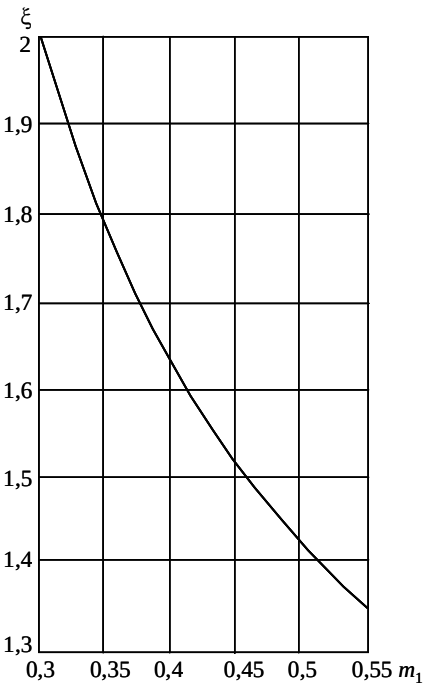


Рис. 3. Связь коэффициента извилистости ξ с пористостью m_1

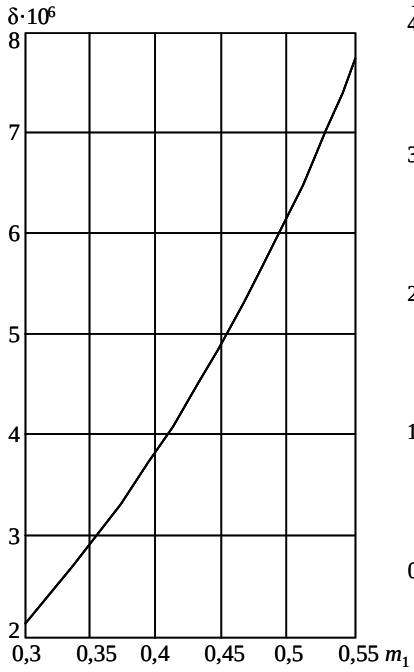


Рис. 4. Зависимость δ от пористости m_1 (δ – диаметр поры)

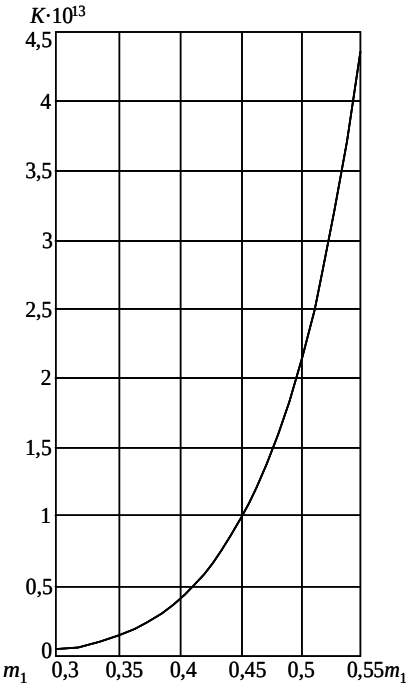


Рис. 5. Зависимость проницаемости от пористости материала (волокнистая структура с диаметром волокна 7 мкм)

Пользуясь полученными данными, можно проводить предварительный расчет времени, необходимого для удаления излишков связующего из пакета препрега при автоклавном формовании с использованием впитывающего материала (блидера).

Второй составляющей в формуле (3) расчета времени отжима связующего является вязкость связующего. В любой момент времени исходя из требования динамического равновесия скорость вытекания связующего из композиции равна скорости поступления ее во впитывающий материал. Температура, а следовательно, и вязкость связующего внутри впитывающего слоя предполагаются не зависящими от положения, но не от времени. Время как раз имеет большое значение, так как связующее при повышенных температурах обладает ограниченной жизнеспособностью, причем чем температура выше, тем меньше жизнеспособность. Поэтому для достижения максимальной скорости удаления связующего из композита необходимо найти оптимальные его свойства, к которым относятся наименьшая вязкость η при максимальной жизнеспособности.

Формула (3) показывает, что время удаления излишков связующего пропорционально вязкости связующего. Поэтому желательно, чтобы в процессе формования (отжима) связующее, во-первых, имело минимальную вязкость, во-вторых, она (вязкость) сохранялась бы постоянной в период отжима излишков.

Определение вязкости и жизнеспособности эпоксидного связующего в зависимости от времени проводилось на реоспектрометре фирмы «Инстрон» модели 3250.

Определялись динамические характеристики связующего*. Для этих целей использовались образцы связующего, из которого был удален растворитель путем вакуумирования при температуре 40–50°С. Скорость нагрева при определении вязкости и жизнеспособности связующего составляла 2–3°С в минуту. Оценка проводилась в интервале температур 80–100°С. Результаты оценки представлены на рис. 6. На рис. 6 видно, что минимальная вязкость связующего при жизнеспособности его ~110 мин приходится на температуру 80°С, которая и рекомендуется для расчета времени отжима связующего из пакета препрегов. Пользуясь данными, полученными при определении оптимальных показателей вязкости связующего при повышенных температурах, и коэффициентами проницаемости армирующих наполнителей, можно произвести расчет времени отжима связующего в зависимости от толщины пакета наполнителей при постоянном или изменяемом давлении.

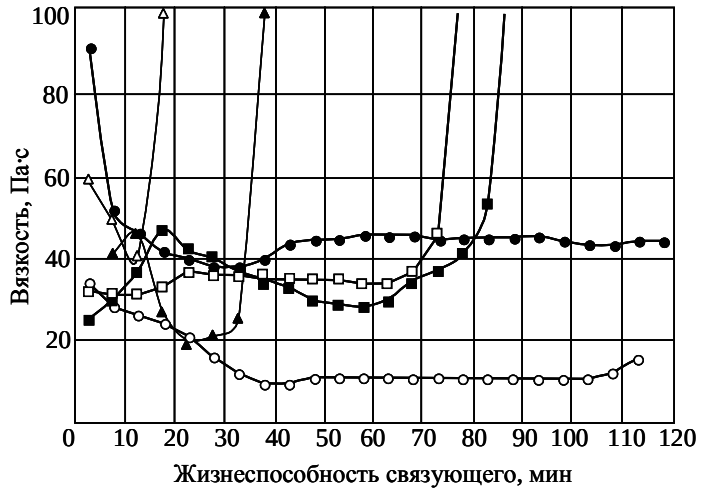


Рис. 6. Динамическая вязкость эпоксидного связующего при температуре 60 (●), 80 (○), 90 (■), 100 (□), 110 (▲) и 120°С (△)

ЛИТЕРАТУРА

1. Душин М.И. Фильтрационные характеристики многослойных стеклотканей и связующих //В сб.: Авиационные материалы.– М.: ВИАМ, 1978, с. 124–130.
2. Дерягин Б.В., Захаваева Н.Н., Лопатина А.М. Исследование фильтрации растворов электролитов в высокодисперсных порошках //В кн.: Исследование в области поверхностных сил.– М.: АН СССР, 1961.
3. Душин М.И. Автореф. дис. на соиск. степени канд. техн. наук, ВИАМ, 1971, 32 с.
4. Springer G.S. Resin Flow During the Cure of Fiber Reinforced Composites //Journal of Composite Materials, 1982, v. 16, p. 400–410.
5. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах.– М.: Энергоатомиздат, 1991, 224 с.
6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред //УФН, 1975, т. 117, вып. 3, с. 401−407.

* Исследования проводились С.И. Литовченко.