

УДК 678.8

*М.И. Душин¹, К.И. Донецкий¹, Р.Ю. Караванов¹***УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИЧИН ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПКМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8

Известно, что пористость в полимерных композиционных материалах (ПКМ) оказывает значительное влияние на прочностные свойства изделий, работающих в условиях изгибающих, сжимающих и сдвиговых нагрузок. В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» работы по созданию беспористых ПКМ, получаемых методами автоклавного и безавтоклавного формования, ведутся в соответствии со «Стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на долгосрочный период вплоть до 2030 года» (13.2. «Конструкционные ПКМ») [1]. Цель данной работы – выявление основных источников образования пористости при изготовлении ПКМ различными методами. На плоских испытанных образцах, собранных из увлажненных препрегов и отформованных в автоклаве или под вакуумом, установлено, что основным источником образования пористости является влага, содержащаяся в связующем и в армирующих наполнителях. Приводятся данные исследования возможности получения углепластиков вакуумным формованием из препрегов, полученных по растворной технологии, с физико-механическими свойствами, равными свойствам препрегов, полученных при автоклавном формовании, в том числе и по пористости. Даны рекомендации и способы избавления от влаги при подготовке и изготовлении изделий.

Ключевые слова: пористость, безавтоклавное формование, инфузия, влага.

It is known that porosity in polymeric composite materials (PCM) exerts a considerable impact on strength properties of the products working in the conditions of bending, compression and shearing load. Now in Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» the works on creation of pore-free PCM produced by methods of autoclave and out-of-autoclave molding are conducted according to the strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period up to 2030 (13.2. «Structural PCM») [1]. The purpose of this work is the identification of main sources of porosity formation when manufacturing PCM by different methods. It is established on the tested flat samples collected from humidified prepregs molded in the autoclave or under vacuum that the main source of porosity formation is the moisture containing in binding and reinforcing fillers. Results of the study of feasibility of carbon plastics production by vacuum molding from prepregs manufactured by solution technology with physical-mechanical properties equal to those which are received by autoclave molding, including on porosity are provided. Recommendations and ways of the disposal of moisture when preparing and manufacturing products are given.

Keywords: porosity, out-of-autoclave molding, infusion, moisture.

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

Структура полимерных композиционных материалов (ПКМ) состоит из трех составляющих: армирующий наполнитель, связующее (матрица) и поры. Армирующий наполнитель воспринимает действующие на изделие нагрузки, связующее связывает

воедино отдельные волокна наполнителя и перераспределяет нагрузки внутри изделия, а поры «вредят» совместной работе двух других составляющих композита, снижая сопротивление сжимающим и сдвиговым нагрузкам и тем самым уменьшая работоспособность конструкции [2–4]. Изготовление изделий из ПКМ методом вакуумного формования известно давно и применяется широко ввиду простоты и дешевизны процесса – однако только при изготовлении несилевых деталей, при этом изготовители не обращали внимание на соотношение «волокно–связующее» и наличие пористости в готовых изделиях. Использование автоклава при формировании изделий из ПКМ позволило снизить содержание пор до 1–2% за счет давления в 6–7 ат (0,6–0,7 МПа), поэтому изготовители и в данном случае не особо обращали внимание на образующуюся при этом пористость, поскольку свойства изделий соответствовали заданным требованиям. Однако с переходом на безавтоклавные (без использования высокого давления) методы формирования для обеспечения такой же пористости (1–2%) необходимо проведение дополнительных исследований и разработок:

- потребовалось разобраться в причинах образования пористости;
- найти решение для получения беспористых композитов.

Существует множество источников образования пор в композитах. Механизм образования пор зависит от используемой технологии. При изготовлении изделий методом автоклавного формования поры, образующиеся в процессе отверждения при формировании под высоким давлением, остаются в материале в незначительном количестве. При вакуумном формировании препрегов при существенно меньшем давлении, чем в автоклаве, получение деталей с низкой пористостью (1–2%) становится непростой задачей. Для ее решения необходимо прежде всего понять механизм образования пор. С точки зрения экономики переход от автоклавного формования к вакуумному позволяет в значительной степени уменьшить капитальные вложения, увеличить энергоэффективность, избавиться от необходимости использования дорогостоящего азота. При этом также снимаются ограничения по размеру изготавливаемых деталей [5–8].

С момента создания стеклонанополнителей (с 1946 г.), а затем угле-, боро- и органо-волокон (с 1970 г.) во ФГУП «ВИАМ» ведутся работы по разработке и внедрению в авиационную и ракетную технику ПКМ на их основе. В настоящее время работы ведутся в соответствии со стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на долгосрочный период вплоть до 2030 г. [9–15].

Разные авторы трактуют причины образования пористости в композитах по-разному: одни считают, что пористость образуется от остатков захваченного при изготовлении препрегов воздуха и летучих продуктов, другие объясняют это наличием влаги, находящейся в связующих и наполнителях, а третьи предполагают, что поры образуются и от того, и от другого [16–22].

Данная статья посвящена вопросу рассмотрения причин образования пористости в ПКМ и поиску решений по получению беспористых пластиков.

Материалы и методы

Автоклавное и вакуумное формирование препрегов

Для лучшего понимания причин образования пор в препрегах и контроля за образованием дефектов в деталях, изготавливаемых за рубежом из ООА-препрегов (out-of-autoclave), в работе [23] изучали механизм образования пор в зависимости от содержания влаги в связующем. Неотвержденный ООА-препрег на основе эпоксидного связующего марки МТМ 44-1 и углеродного наполнителя марки CF 5804А фирмы Advanced Composites Group (Великобритания) предварительно увлажняли при относительной влажности 70; 80 и 90% и температуре 35°C. Выложенные из данного препрега 16-слойные плиты размером 203×292 мм с квазиизотропной структурой армирования

были отформованы: один набор – под вакуумом, а другой – в автоклаве при давлении 5 ат (0,5 МПа). Изготовили также контрольные образцы, выдержанные при той же температуре, но без влагонасыщения для исключения возможности образования пор от нагрева. Один набор этих плит был также отформован в автоклаве под давлением 5 ат (0,5 МПа), а другой – только под вакуумом. Чистые пленки связующего насыщались влагой для последующего исследования на потерю массы при помощи термогравиметрического анализа (скорость отслеживания 15°С/мин). Эта потеря массы связывалась с содержанием влаги в связующем, которое измеряли при кулонометрическом анализе по методу Фишера на установке Mettler Toledo C-20 с сушильным шкафом марки DO308.

Из-за природы препрегов для вакуумного формования влагу в связующем рассматривали как главную причину образования пор. Теоретическая основа модели образования пор следует из предположения, что поры растут посредством диффузии воды из окружающего их связующего. Движущими силами данного процесса являются температура и давление, и диффузия может способствовать как росту пор, так и их растворению в зависимости от растворимости влаги в связующем и градиента концентрации. Рост пор начинается тогда, когда давление внутри поры превосходит гидростатическое давление в окружающем связующем. Поры, содержащие воздух, разрушаются под воздействием давления, но когда в них содержится вода, давление водяных паров при повышении температуры будет возрастать по экспоненте, что вызовет стабилизацию и рост пор. Основные уравнения для выбранной масс-диффузии роста пузырьков определяют диаметр пор d мм и движущую силу роста пор β :

$$d=4\beta\sqrt{Dt}; \quad (1)$$

$$\beta=\frac{C_{\text{bulk}}-C_{\text{void}}}{P_g}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии воды в связующем, мм²/ч; t – продолжительность процесса, с; C_{bulk} – концентрация воды внутри связующего, г/мм³; C_{void} – концентрация воды на поверхности пор, г/мм³; P_g – плотность газа, кг/м³.

В работе [24] приводится расчет роста диаметра пор в зависимости от относительной влажности, который возрастает по экспоненте (рис. 1). Видно, что из-за повышенного давления при автоклавном формовании условие $C_{\text{void}} < C_{\text{bulk}}$ не выполняется и поры не должны формироваться и расти.



Рис. 1. Диаметр пор для вакуумного и автоклавного формования в зависимости от относительной влажности (расчетные значения) [24]

Для того чтобы сравнить данные, полученные с помощью предсказанной модели, с экспериментально определенным содержанием пор, рассчитанные по модели диаметры пор пересчитали в объемное содержание пор. Используя диаметры пор, полученные с помощью модели, и измеренное содержание пор, получили объем связующего, необходимый для образования одной поры заданного диаметра. Он должен оставаться постоянным для заданного связующего:

$$V = \frac{\pi d^3}{6V_m} = \frac{\pi(4\beta\sqrt{Dt})^3}{6V_m} \quad [\% \text{ (объемн.)}], \quad (3)$$

где V_m – объем единичной матрицы, используемый для масштабирования результатов, полученных с помощью модели, мм^3 .

На рис. 2 показана зависимость измеренного содержания пор от относительной влажности вместе с рассчитанными значениями по диффузионной модели.

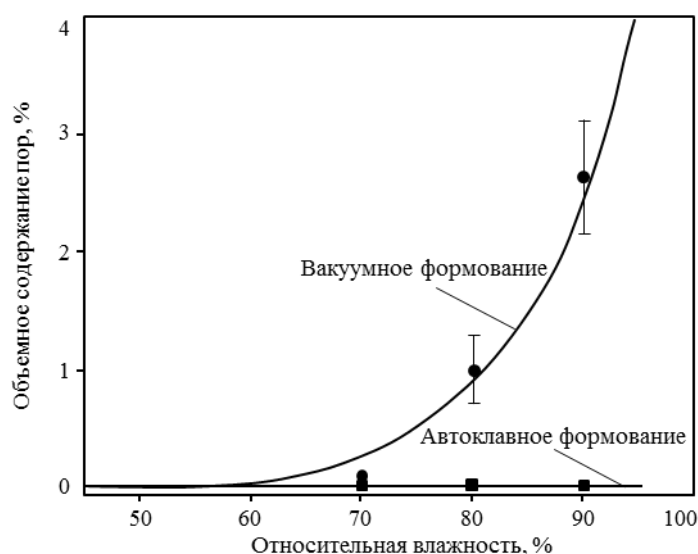


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения объемного содержания пор [24]

Для проверки влажностной модели результаты термогравиметрического анализа сравнивали с содержанием влаги в связующем, измеренным титрованием по методу Фишера. Значения массового содержания влаги в связующем эквивалентны значениям полной потери массы при проведении термогравиметрического анализа. Это подтвердило предположение о том, что в данном случае летучие вещества не оказывают существенного влияния на рост пор, влияет только влага в связующем. Таким образом, любые летучие вещества содержатся в связующем в пренебрежимо малом количестве, и их вкладом в образование пор можно пренебречь. К тому же вакуумные каналы эффективно удаляют воздух из исследованного препрега, и отсутствуют признаки того, что обнаруженные поры можно приписать «запертому» воздуху и летучим веществам. Исключаем эти два потенциальных источника пор, единственным источником оставляем растворенную влагу, что оправдывает использование рассмотренной модели для прогнозирования образования пор.

Хотя количество влаги в препреге кажется относительно малым, когда выражается в массовом содержании, ее молярная доля гораздо выше, а водяной пар потенциально может занимать большой объем. Это указывает на то, что растворенная влага может быть источником образования пор [25, 26], так как 1 л воды под вакуумом превращается в 1000 л пара. Поэтому, чтобы получить беспористые изделия вакуумным

формованием препрегов, необходимо тщательно контролировать влажность помещения в процессе выкладки слоев для предотвращения набирания влаги связующим. В работе [23] показана чувствительность вакуумного метода к содержанию влаги. Относительная влажность 45% соответствует массовому содержанию влаги в связующем $\sim 0,25\%$. Обычно поставляемое связующее содержит $(0,24 \pm 0,03)\%$ влаги, что несколько выше, чем количество влаги, которое можно контролировать при формировании при атмосферном давлении.

Если связующее находится в распакованном виде в течение 24 ч в помещении при относительной влажности $(50 \pm 5)\%$, то содержание влаги в нем вырастает до $(0,30 \pm 0,01)\%$. Производство крупногабаритных деталей часто требует нескольких дней для нарезки и выкладки препрега. Следовательно, для получения качественных деталей безавтоклавным методом необходим контроль за влажностью внутри рабочего помещения. Сборку необходимо проводить в помещении, в котором задается и поддерживается не только температура, но и относительная влажность воздуха.

Авторами проведена работа по исследованию возможности использования вакуумного формования препрегов, полученных по растворной технологии, с целью изготовления ПКМ с содержанием связующего, аналогичным содержанию, получаемому при автоклавном формировании и получения при этом минимальной пористости. Для этого использовали препреги на основе равнопрочной ткани фирмы Porcher (арт. 3692) с поверхностной плотностью 200 г/м^2 , пропитанной раствором эпоксидным связующим ЭДТ-69Н(М) на установке УПСТ-1000М, с содержанием связующего 39–40% и летучих $2 \pm 0,3\%$. Растворителем для связующего являлась смесь спирта с ацетоном в соотношении 2:1. Для достижения поставленной цели необходимо было получить содержание связующего в пластике аналогичное содержанию, получаемому при автоклавном формировании [27]. Собрали по два вида плоских панелей размером $300 \times 300 \text{ мм}$, из которых два образца формировали под вакуумом, а два других – в автоклаве. Каждый образец состоял из 17 слоев, причем первый образец собирали из 17 слоев препрега, а второй – из препрегов, чередующихся с сухими слоями ткани фирмы Porcher (арт. 3692). В качестве впитывающих слоев использовали стеклоткань Т-45(п)-76. Два образца формировали в автоклаве по режиму, рекомендованному разработчиками материала, а два других – под вакуумным мешком в термошкафу по режиму, отличающемуся от автоклавного режима. Для исключения вытекания связующего со стороны торцов, последние защищались слоем герметизирующей ленты.

При этом режим формирования 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 условия, такие как низкая вязкость связующего, температура и наличие перепада давления формируемого пакета, преодолеть которые могли бы выходящие газы, а также связующее. Сюда же относится и величина проницаемости препрега, заполненного вязким связующим. Процесс удаления летучих продуктов должен сопровождаться процессом заполнения связующим пустот, имеющихся и образующихся за счет удаленных летучих. Заполнение пустот связующим будет осуществляться за счет как созданного при вакуумировании давления, так и за счет капиллярных сил. 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 автоклавном формировании остатки летучих, не удаленные вакуумированием, будут заформованы в пластике в виде пузырьков с помощью созданного давления и будут тем меньше, чем больше давление формирования. Если же формирование проводить

только за счет вакуумного давления, то те летучие, которые останутся в препрегах, увеличат свой объем и тем больше, чем выше разрежение и температура. Поэтому для получения материала с минимальной пористостью необходимо добиться полного 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 мало сопротивление небольшой толщины вязкого связующего. Летучие же, находящиеся в нижних слоях пакета, должны преодолеть значительное сопротивление, во-первых, давления, созданного вакуумом, и, во-вторых, связующего, обладающего вязкостью во много раз большей вязкости газообразных летучих.

Результаты

Согласно закона Дарси, для пористых материалов, к которым относятся армирующие материалы, скорость фильтрации v прямо пропорциональна проницаемости и перепаду давления и обратно пропорциональна вязкости жидкости или газа и толщине пакета:

$$v = \frac{K \cdot \Delta P}{\eta \cdot H}, \quad (4)$$

где K – коэффициент проницаемости структуры, Д (Дарси); η – вязкость жидкости или газа, Па·с; ΔP – перепад давления, МПа; H – толщина пакета, см.

Для удаления излишков связующего и летучих продуктов из пакета препрега использовали сухую (непропитанную) ткань той же марки, которую закладывали между слоями препрега и обеспечивали дренаж летучих продуктов при вакуумировании. При создании давления и температуры сухая ткань в момент формования заполнялась связующим из близлежащих слоев препрега. Готовые панели углепластика разрезали на образцы для определения физико-механических характеристик. Из той же партии препрегов собрали аналогичные панели, отформованные в автоклаве, образцы из которых также испытали.

Из формулы (4) видно, что чем больше вязкость и толщина пакета, тем меньше скорость фильтрации, а также 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 20°C: 0,018 мПа·с. Вязкость же связующего при температуре 80–90°C составляет 0,4–0,6 мПа·с, что естественно будет тормозить движение выходящих газовых включений.

Из вышесказанного следует, что 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 выкладки нескольких слоев, что позволяет удалить основную часть летучих до окончательного формования. Таким методом фирма «Боинг» изготовила панель стабилизатора из углеродных препрегов на связующем Sусом 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 расплава связующего. При изготовлении ПКМ 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 пористые впитывающие слои. При изготовлении толстостенных

конструкций иногда в структуру собираемого пакета препрегов вводят сухие слои ткани, чередуя с несколькими слоями препрега в зависимости от исходного содержания связующего в препреге и требуемого содержания связующего в готовом изделии. Такие слои, являясь хорошим дренажным материалом, обеспечивают удаление летучих из близлежащих слоев препрегов и впитывают излишки связующего из них.

Из готовых пластин углепластика вырезали образцы для определения плотности методом гидростатического взвешивания, а также прочности при изгибе и сдвиге, водопоглощения кипячением и прочности после кипячения. По результатам гидростатического определения плотности и расчета теоретической плотности, исходя из толщины монослоя пластика, рассчитывали пористость полученных образцов по формуле:

$$V_{п} = \left(1 - \frac{\gamma_{ис}}{\gamma_{т}} \right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где $\gamma_{ис}$ и $\gamma_{т}$ – истинная и теоретическая плотность пластика соответственно, г/см³.

По толщине монослоя, содержанию связующего, плотности пластика, пористости и водопоглощению (см. таблицу) показатели образцов без сухих и с сухими слоями ткани при вакуумном формовании близки между собой. Из этого следует, что формование под вакуумом возможно как из препрегов, так и в комбинации с сухими слоями. При автоклавном формовании разницы между образцами из препрегов и препрегов с сухими слоями ткани также практически не наблюдается.

Особо следует отметить, что использование впитывающих слоев и особенно сухих слоев позволило обеспечить получение ПКМ с низкой пористостью, близкой к пористости, полученной при автоклавном формовании (см. таблицу).

Свойства углепластиков на основе ткани фирмы **Porcher** (арт. 3692) и связующего **ЭДТ-69Н(М)**, изготовленных вакуумным формованием и в автоклаве

Вид образца	Содержание связующего, % (по массе)		Толщина монослоя, мм	Плотность пластика, г/см ³		Пористость %	Водопоглощение	Предел прочности при изгибе/сдвиге, МПа	
	в препреге	в пластике		истинная	расчетная			в исходном состоянии	после кипячения
Вакуумное формование (средние значения)									
Без сухих слоев	40,0	33,3	0,196	1,55	1,59	2,391	0,23	947/58,9	869/51,95
С сухими слоями	40,0	32,4	0,189	1,57	1,60	1,68	0,21	1060/58,9	956/56,13
Автоклавное формование (средние значения)									
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

Прочность при изгибе, содержание связующего и плотность углепластиков, изготовленных в автоклаве, близки, но следует отметить, что введение сухих слоев привело к незначительному увеличению прочности и плотности и снижению содержания связующего. Это указывает на то, что введение сухих слоев способствует более интенсивному удалению излишков связующего в сухие слои.

Изготовленные вакуумным формованием образцы показали высокую прочность при изгибе пластика с сухими слоями. Однако плотность этого пластика немного ниже, чем у таких же образцов, изготовленных автоклавным формованием. Что касается прочности при изгибе, плотности и содержания связующего образцов, состоящих из одних препрегов, то можно предположить, что наличие впитывающих слоев, обладающих высокой проницаемостью и впитыванием, привело к удалению излишков связующего в эти слои больше чем требуется, а образованные пустоты в пластике не были заполнены связующим, что подтверждается большей пористостью в них. Поэтому при

изготовлении изделий методом вакуумного формования необходимо строго подбирать количество впитывающих слоев, в которые впитывается часть излишков, а остальная часть пойдет на заполнение пустот, образованных при удалении паровоздушных и летучих продуктов. Но в этом случае лучше использовать введение сухих слоев, строго рассчитав их количество.

Инфузионное формование сухих преформ

Переход на безавтоклавные методы формования посредством пропитки пакета сухого армирующего наполнителя, находящегося в герметично закрытой форме, жидкими связующими под давлением потребовал, также как и формование препрегов под вакуумом, проведения исследований механизма образования пор в получаемых пластиках. При автоклавном или вакуумном формовании препрегов зарождение и рост пор происходит во время цикла отверждения, а в методах жидкого формования основным источником пористости считается «запертый» воздух [28–30]. Микроструктура текстильных форм содержит два вида пор с сильно отличающимися размерами: микропоры (внутри пучков волокон) между отдельными волокнами наполнителя и макропоры, представляющие собой пустое пространство между отдельными нитями.

Гетерогенность структуры обуславливает неравномерность течения связующего при пропитке: по крупным порам связующее движется в соответствии с законом Дарси под действием градиента давления, а по мелким порам (капиллярам) – под действием капиллярных сил. Неравномерность скорости движения связующего по двум разным каналам приводит к образованию двойного течения и двух видов пор в структуре полученных пластиков. Быстрое течение связующего по крупным порам приводит к образованию пористости внутри пучков волокон, где скорость движения за счет капиллярного давления отстает от скорости движения внутри крупных пор. Если скорость движения связующего мала, то пузырек воздуха «запирается» в макропорах, откуда связующее после их заполнения отводится за счет капиллярных сил в микропоры внутри волокон [31].

В работах [32–36] экспериментально установлено, что формирование пор во фронте течения коррелирует с безразмерной величиной, называемой капиллярным числом (C_a), которое является отношением вязкости связующего к его поверхностному натяжению:

$$C_a = \frac{\mu \cdot u}{m \cdot \gamma \cdot \cos Q}, \quad (6)$$

где μ – вязкость связующего; u – скорость течения связующего; γ – поверхностное натяжение связующего; Q – угол смачивания; m – пористость армирующего наполнителя.

В работе [29] исследовали влияние скорости подачи связующего на порообразование, связывая их с получаемым капиллярным числом. Исследованы три вида армирующих наполнителей на основе стеклянного волокна: маты из рубленных волокон, двунаправленная и однонаправленная ткани. Работу проводили на образцах размером $350 \times 250 \times 3$ мм при инъекции эпоксидного связующего с поверхностным натяжением, равным 35 мН/м и вязкостью 0,1 Па·с. Скорость инъекции варьировали в пределах от 6 до 18 мл/с. Обнаружили, что при низких скоростях подачи связующего капиллярные силы становятся доминирующими, затягивая поток жидкости через пучки волокон ткани, в которых, если и образуется, то минимальное количество пустот. При этом макропустоты образуются в местах переплетения пучков волокон ткани основы с утком. При больших скоростях потока связующее проходит в основном через пересечения основы с утком, образуя большое количество микропустот в межволоконных зазорах.

На образование пор в полимерных материалах, изготавливаемых инфузионными методами [26, 28, 29, 37] или пропиткой под давлением, влияет не только воздух,

оставшийся в наполнителе, но и влага, содержащаяся в них и в связующих, о чем упоминалось ранее, при вакуумном формовании из препрегов. Ткани, используемые для изготовления изделий по технологии жидкого формования, если они находятся в обычных цеховых условиях, всегда содержат так называемую капиллярную влагу в зонах переплетения моноволокон в жгутах, где радиус поры $<10^{-5}$ см. Удалить капиллярную влагу, удерживаемую тканью, тем труднее, чем меньше радиус капилляра. На удаление ее требуется дополнительный расход энергии, поэтому необходимо от нее избавиться до процесса пропитки с помощью сушки при повышенной температуре [38]. Воздух, находящийся в тканях, удаляется вакуумом, а для удаления капиллярной влаги требуется нагрев до 70°C для превращения ее в пар под вакуумом. Поэтому перед проведением процесса пропитки ткань должна быть просушена до сборки пакета, а затем подвергнута вакуумированию под герметизирующей пленкой. Дегазировать связующее для удаления влаги и летучих веществ необходимо до начала пропитки.

На метод вакуумной инфузии имеется большое количество патентов, направленных на повышение качества получаемых изделий [39–42]. Известен способ изготовления изделий по технологии вакуумной инфузии, разработанной фирмой EADS, согласно которому рабочая полость, куда помещена преформа, сообщается с емкостью для связующего и вакуумным насосом. Рабочая полость образована полупроницаемой мембраной, прикрепленной к оснастке с помощью герметичных уплотнителей. Поверх мембраны расположена газонепроницаемая пленка, также прикрепленная к оснастке при помощи герметизирующих уплотнителей, в результате чего между мембраной и герметичной пленкой образуется герметично отделенная от внешнего пространства вторая полость, также как и первая (рабочая) полость, связанная с вакуумным насосом. При этом за счет полупроницаемой мембраны создается воздушное сообщение между первой и второй полостями. Во второй полости между мембраной и газонепроницаемой пленкой находится вентиляционная ткань, предназначенная для направленного перемещения воздуха и других летучих компонентов, проходящих из рабочей полости через мембрану во вторую полость к вакуумному насосу.

Обсуждение и заключения

На основании многочисленных использованных научных литературных источников установлены причины образования пористости при формовании изделий из ПКМ как автоклавным, так и безавтоклавным методами. Основным источником образования пористости является влага, содержащаяся в связующих и армирующих наполнителях, превращающаяся в пар при нагреве. Образующиеся поры при автоклавном формовании за счет избыточного давления уменьшаются в размере и, как правило, пористость не превышает 2–3% (объемн.). При вакуумном формовании препрегов для получения беспористых пластиков требуется тщательный контроль влажности помещений хранения и сборки пакетов сухих армирующих наполнителей и препрегов, а также использование препрегов с односторонним нанесением связующего. При инфузионных методах формования на пористость пластиков также влияет влага и летучие вещества в связующих, которые в обязательном порядке должны быть тщательно дегазированы до пропитки, а также влага, содержащаяся в наполнителях. Поэтому перед сборкой пакета наполнители должны быть просушены, а сборка пакета должна проводиться в помещениях с влажностью не более 45–50%, в процессе пропитки должен использоваться более глубокий вакуум для отведения газообразных продуктов, оставшихся в собранных преформах, с использованием полупроницаемых мембран. Кроме того, для получения беспористых пластиков необходимо обеспечить равномерность течения связующего как по крупным каналам между нитями, так и по зазорам-капиллярам между волокнами нитей для исключения образования так называемого «двойного течения».

ЛИТЕРАТУРА

1. 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
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
3. Браутман Л. Разрушение и усталость. М.: Мир, 1978. 153 с.
4. Void Content of Reinforced Plastic: ASTM D 2734-09. Standard by ASTM International. 2009. 3 p.
5. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Through thickness air permeability of prepregs during cure // *Composites: Part A*. 2009. V. 40. P. 1587–1596.
6. Thomas S., Nutt S.R. In situ estimation of through-thickness resin flow using ultrasound // *Compos. Sci. Technol.* 2008. 68:3093-8.
7. Tavares S.S., Michaud V., Manson J.A.E. Assessment of semi-impregnated fabrics in honeycomb sandwich structures // *Composites: Part A*. 2010. V. 41. P. 8–15.
8. Jackson K., Crabtree M. Autoclave quality composites tooling for composite from vacuum bag only processing // *47th International SAMPLE symposium*. 2002. P. 800–807.
9. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
10. Донецкий К.И., Коган Д.И., Хрульков А.В. Свойства полимерных композиционных материалов, изготовленных на основе плетеных преформ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №3. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-2-2.
11. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 35–39.
12. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
13. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Ерасов В.С., Анчевский И.Э., Ильин В.В., Вальтер Р.С. Стенд для испытания на климатической станции ГЦКИ крупногабаритных конструкций из ПКМ // *Сб. докл. IX Междунар. науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2012»*. 2012. С. 122–123.
14. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 292–301.
15. 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.
16. Wood J.R., Bader M.G. Void control for polymer-matrix composites (1) theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles // *Compos. Manuf.* 1994. V. 5 (3). P. 139–147.
17. Wood J.R., Bader M.G. Void control for polymer-matrix composites (1) theoretical and experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles // *Compos. Manuf.* 1994. V. 5 (3). P. 149–158.
18. Liu L., Zhang B., Wang D., Wu Z. Effects of cure cycle on void content and mechanical properties of composite laminates // *Compos. Struct.* 2006. V. 73. P. 303–309.
19. Liu L., Zhang B., Wu Z., Wang D. Effects of cure pressure induced voids on the mechanical strength of carbon/epoxy laminates // *J. Mater. Sci. Technol.* 2005. V. 21 (1). P. 87–91.
20. Olivier P., Cottu J.P., Ferret B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates // *Composites*. 1995. V. 26 (7). P. 509–515.
21. Huang H., Talreja R. Effects of void geometry on elastic properties of unidirectional fiber reinforced composites // *Composites Science and Technology*. 2005. V. 65. P. 1964–1981.
22. Costa M.L., Almeida S.F.M., Rezende M.C. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates // *Composites Science and Technology*. 2001. V. 61. P. 2101–2108.

23. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Void formation in composite prepregs – effect of dissolved moisture // *Composites Science and Technology*. 2010. V. 70. P. 2304–2309.
24. Kardos J.L., Dudukovic M.P., Dave R. Void growth and resin transport during processing of thermosetting-matrix composites // *Adv. Polym. Sci.* 1986. V. 80. P. 102–123.
25. Boey F.Y.C., Lye S.W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites part 1: high pressure effects on void reduction // *Composites*. 1992. V. 23 (4). P. 261–265.
26. Hayward J.S., Harris B. Effect of process variables on the quality of RTM mouldings // *SAMPE J.* 1990. V. 26 (3). P. 39–46.
27. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 43–48.
28. Lundstrom T.S., Gebart B.R., Lundemo C.Y. Void formation in RTM // *The 49th annual conference. Session 16-F. Composite Institute of the Society of the Plastics Industry*. 1992.
29. Patel N., Lee L.J. Effect of fiber mat architecture on void formation and removal in liquid composite molding // *Polym. Compos.* 1995. V. 16 (5). P. 386–399.
30. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Modeling of void formation and removal in liquid composite molding. Part II. Model development // *Polym. Compos.* 1996. V. 17 (1). P. 104–114.
31. Chen Y.T., Davis H.T., Macosko C.W. Wetting of fiber mats for composite manufacturing: I. Visualization experiments. *AIChE // J. Polym. Compos.* 1995. V. 41 (10). P. 2261–2273.
32. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass mat // *Polym. Eng. Sci.* 1995. V. 35 (10). P. 837–851.
33. Rohatgi V., Patel N., Lee L.J. Experimental investigation of flow induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat // *Polym. Compos.* 1996. V. 17 (2). P. 161–170.
34. Ruiz E., Achim V., Bread J., Chatel S., Troughu F. A fast numerical approach to reduce void formation in liquid composite molding // *The 8th International Conference on Flow Processes in Composite Materials (FPCM8). Douai*. 2006. P. 251–260.
35. Bread J., Henzel Y., Troughu F., Gauvin R. Analysis of dynamic flow through porous media. Part I: Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements // *Polymer Composites*. 2003. V. 24. №3. P. 409–421.
36. Lee G.W., Lee K.J. Mechanism of void formation in composite processing with woven fabrics // *Polymer and Polymer Composites*. 2003. V. 11. №7. P. 563–570.
37. Hayward J.S., Harris B. Effect of vacuum assistance in resin transfer moulding // *Compos. Manuf.* 1990. V. 1 (33). P. 161–166.
38. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.
39. High-performance infusion system for VARTM fabrication: pat. 6964561 США; publ. 15.11.05.
40. Method for making composite structures: pat. 6630095 US; publ. 07.10.03.
41. Method and device for producing fibre-reinforced components using an injection method: пат. 1181149 EU; publ. 10.12.03.
42. Способ изготовления волокнистых композитов вакуумной инфузией и устройство для осуществления способа: пат. 2480335 PU; опубли. 27.04.13.