

УДК 678.8

*К.И. Донецкий¹, М.И. Душин¹, М.И. Мищун¹, Д.В. Севастьянов¹***НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ СЕМИПРЕГОВ
ДЛЯ ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ ПКМ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-8-8

Рост спроса на конструкции из полимерных композиционных материалов (ПКМ) потребовал снижения их себестоимости и, как следствие, поиска замены достаточно дорогому и ресурсоемкому автоклавному формованию, которое в настоящее время является основным способом изготовления высоконагруженных изделий. Использование вакуумного формования препрегов не показало удовлетворительных результатов ввиду получения пластиков с высоким содержанием пор. В качестве одного из решений данной проблемы предложено перейти к разработке других материалов – семипрегов, состоящих из сухой (не пропитанной) части ткани и связующего. Многие фирмы-производители материалов включают в номенклатуру своих материалов широкую линейку семипрегов. Семипреги рассматриваются крупными разработчиками и потребителями ПКМ при изготовлении перспективных (в том числе и силовых) элементов ракетной и авиационной техники военного и гражданского назначения. Давление и температура являются важными параметрами переработки таких ПКМ, поэтому вопросам по удалению воздуха из семипрегов, заполнению образовавшихся пустот расплавом связующего и отверждению ПКМ посвящается данный обзор.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, препреги, семипреги, волокно, пропитка, проницаемость, пористость.

Increase in demand for designs from polymeric composite materials (PCM) has demanded decrease from cost value and as a result, search of replacement to rather expensive and autoclave formation which is now the main way of manufacturing of the high-loaded products. Use of vacuum formation of prepregs has not shown satisfactory results in view of receiving plastics with the high maintenance of time. As one of solutions of this problem, it was offered to pass to development of other materials – semi-pregs, consisting of the dry (not impregnated) part of fabric and binding. Many manufacturing firms of materials include in the nomenclature of the materials wide ruler semi-pregs. Semi-pregs are considered by large developers and consumers of polymeric composite materials when manufacturing perspective elements of rocket and aviation engineering of military and civil assignment. Pressure and temperature are important parameters of processing of such PCM, to questions on air removal from semi-pregs, binding and to curing of PCM the present overview is devoted to filling of the formed emptiness.

Keywords: polymeric composite materials, prepregs, semi-pregs, fiber, impregnation, permeability, porosity.

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

Расширение объемов, и особенно увеличение габаритов изготавливаемых из полимерных композиционных материалов (ПКМ) элементов конструкций, потребовало поиска более дешевых, альтернативных автоклавному методов их формования. На заре

применения в авиации сначала стеклопластиков, а затем и углепластиков для изготовления слабонагруженных деталей основными методами формования были: пропитка под давлением сухого пакета армирующего наполнителя и формование собранной заготовки препрегов (в основном трехслойных сотовых конструкций) с помощью вакуумного давления. Свойства получаемых изделий были невысокие, поскольку материалы содержали большое количество пор. Применение автоклава, позволяющего создавать высокое давление формования, в сочетании с предварительным вакуумированием собранного пакета препрегов, позволило получать изделия с низкой пористостью – не более 2%. Автоклавное формование на долгие годы стало основным методом изготовления изделий из ПКМ для высоконагруженных конструкций. Попытки использования вакуумного давления для формования препрегов показали, что пластики с высоким содержанием пор получаются из-за воздуха и влаги, улавливаемых слоями ткани и между волокнами, которые не могут быть удалены, а низкое атмосферное давление не может достаточно уплотнить образуемые пустоты. Поэтому в качестве одного из решений данной проблемы было предложено перейти к разработке других материалов – семипрегов (зарубежное название – ООА препреги (out of autoclave)), состоящих из сухой (непропитанной) части ткани и связующего. В настоящее время многие фирмы-производители материалов, в том числе и такие как Hexcel, Cytec, Tencate, включают в номенклатуру своих материалов широкую линейку семипрегов.

В настоящее время появляется много информации об активном внедрении таких материалов в производство различной авиационной техники как военного, так и гражданского назначения. Так, фирма Advanced Composite (США) изготовила с использованием семипрега марки МТМ-45-1 элемент перспективного фюзеляжа грузового транспортного самолета (рис. 1).



Рис. 1. Изготовление с использованием семипрега марки МТМ-45-1 элемента фюзеляжа грузового транспортного самолета (компания Advanced Composite, США)

Семипреги рассматриваются такими крупными разработчиками и потребителями ПКМ как NASA, Boeing, Lockheed Martin, участниками различных проектов DARPA при изготовлении перспективных (в том числе и силовых) элементов ракетной и авиационной техники военного и гражданского назначения. К сожалению, в России это направление не развито, основные исследования и разработки происходят лишь в области препреговых и жидкостных технологий.

Во ФГУП «ВИАМ» работы по разработке связующих и технологий их переработки автоклавным и безавтоклавными методами ведутся в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–4].

Отказавшись от высокого автоклавного давления формования, используя только давление атмосферы, необходимо было найти такие материалы и такие технологии их переработки, чтобы получать изделия из материалов с минимальной пористостью и свойствами на уровне автоклавного формования. Для достижения этой цели были предложены и разработаны соответствующие расплавные связующие и технологии их нанесения на армирующие наполнители для получения семипрегов, состоящих из пленки связующего, с одной стороны, и сухого армирующего наполнителя, имеющего каналы в волокнистой структуре непропитанной части наполнителя для удаления воздуха перед формованием (рис. 2), – с другой.

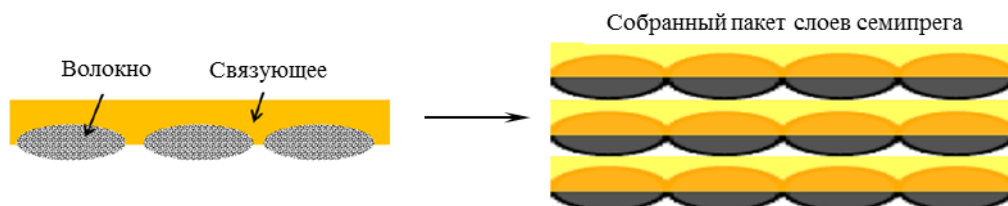


Рис. 2. Схематическое изображение семипрега и собранного из него пакета с каналами в волокнистой структуре непропитанной части наполнителя

Семипреги укладывают на оснастку (также как и препреги для автоклавного формования), закрывают герметично пленкой, из под которой вакуумом удаляют воздух, находящийся в сухой части семипрегов, затем нагревают для расплавления связующего, которое под атмосферным давлением заполняет пустоты, в которых был удаленный воздух [5, 6]. Давление и температура являются двумя важными параметрами переработки ПКМ, с помощью которых контролируют уплотнение, отверждение и конечное качество изделий. Этим вопросам – удалению воздуха из семипрегов, заполнению образовавшихся пустот расплавом связующего и отверждению ПКМ для получения высококачественных изделий – и посвящается данный обзор.

Используемые материалы и методы исследования

В качестве основы для производства семипрегов используют тканые или жгутовые наполнители, которые дублируются пленкой связующего. Они имеют частично пропитанные микроструктуры, состоящие как из сухих, так и из заполненных связующим, областей. Сухие зоны образуют взаимосвязанную и относительно проницаемую сеть, которая позволяет удалять газы при вакуумировании. Затем, по мере увеличения температуры, освобожденные от газов пространства между волокнами заполняются расплавом связующего. Динамика пропитки жгутов и нитей тканей зависит от свойств составляющих материалов и условий производства и, вероятно, влияет на качество деталей. Однако это соотношение свойств и качества в настоящее время однозначно не установлено. Каждый изготовитель новых семипрегов по-своему выбирает уровень пропитки по отношению к сухому участку, который считается оптимальным для эффективного удаления газа. Существует несколько технологий, смежных с препреговой. В случае производства семипрега – пленка связующего прикатывается горячими вальцами только с одной стороны, а в случае изготовления дублированного препрега – пленка связующего приклеивается непосредственно к ткани и прикатывается холодными

валками, в результате чего пропитки практически не происходит. Этот процесс аналогичен методу изготовления ПКМ с использованием пленочного связующего, отличительной чертой которого является метод сборки детали, когда выкладка производится путем чередования отдельных слоев волокнистого материала и отдельных слоев пленки связующего (процесс RFI). Применение дублированного препрега и процесса RFI позволяет получать изделия с низкой пористостью даже для толстостенных конструкций в связи с легкостью их вакуумирования и переходу связующего в волокнистый материал при его плавлении [7–9].

При формовании семипрегов пропитка происходит в неизотермических условиях (в отличие от процесса жидкостного формования). Нагревание вызовет изменение вязкости связующего, которое обычно не наблюдается в процессах жидкостного формования, что делает цикл отверждения важным фактором. Кроме того, вязкость связующего в семипрегах значительно выше, чем в случае проведения жидкостного формования, а давление в обоих процессах – не более одной атмосферы (101,3 кПа), поэтому скорость проникновения связующего в семипрегах значительно ниже, что, естественно, усложнит и удлинит процесс формования для получения беспористых изделий. Цель создания частично пропитанных препрегов состоит в том, чтобы сначала легко удалить воздух, влагу и летучие вещества из набранного пакета до повышения температуры для размягчения связующего, уплотнения набранного пакета и отверждения. Воздух, захваченный связующим при его изготовлении, удалить можно только тогда, когда связующее будет иметь низкую вязкость при нагреве.

Тканые и жгутовые наполнители состоят из тонких (7–10 мкм) моноволокон, собираемых в нити или жгуты, из которых ткнут или плетут армирующие наполнители для ПКМ, используемых для изготовления элементов конструкций методами формования высококачественных изделий в автоклаве или вакуумным формованием. Для автоклавного формования используются препреги, полностью наполненные или переполненные связующим, а имеющаяся в них влага и захваченный воздух, не удаленные в процессе вакуумирования, уплотняются до минимальных значений пористости за счет высокого давления (6–7 ат (0,6–0,7 МПа)).

Для понимания процессов, происходящих в собранном пакете из заготовок семипрегов, исследователи в Университете Делавера (США) пытаются установить, как воздух, связующее и волокнистый наполнитель взаимодействуют между собой в процессе формования, а также понять, при каких условиях удаляются воздух и воздушные пузырьки из сухой части наполнителя и связующего до начала его отверждения – для получения пористости <1%. Ввиду отсутствия понимания, какое соотношение связующего и наполнителя является оптимальным для эффективного удаления газа, в эксперименте использовались три типа тканей с различным содержанием связующего, %: 0; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 70 и 90. Использовались препреги фирм Gurit ST94PC200T (поверхностная плотность $S=200$ г/м², из жгутов 3К, переплетение – саржа), Gurit ST94 RC303T ($S=303$ г/м², из жгутов 12К, переплетение – саржа) и Cytec VTM264 CF0100 ($S=283$ г/м², из жгутов 3К, переплетение – саржа) [8]. Дополнительная сложность переработки частично пропитанного препрега заключается в том, что связующее необходимо перераспределить из его исходного состояния, чтобы полностью пропитать все пустое пространство в ткани под вакуумным давлением и нагревом. Один из способов пропитки связующим частично пропитанных препрегов продемонстрирован в работах [8, 9], в которых проводили наблюдение за пропиткой под вакуумным мешком и изменение плотности пластика сопоставляли со степенью насыщения его связующим. В работе [10] как раз и использовали метод микровизуализации для построения трехмерного изображения распределения волокон, связующего и пустот в изготовленном пластике. В данном подходе микроизображения взяты при дискретных состояниях пропитки, чтобы определить, как происходит пропитка во времени [11]. Этот метод может

обеспечить оценку процесса пропитки в зависимости от температуры, давления и времени отверждения связующего.

Пропитка связующим ткани происходит в соответствии с двумя видами его движения: межжгутовое движение и поток в жгуте между отдельными волокнами. Существует много публикаций, описывающих такое «двойное» движение связующего, связанное с жидкостным формованием тканых материалов [12–16]. Когда полимер пропитывает тканый материал, он сначала течет через пустое пространство между жгутами, где ткань наиболее проницаема. По мере протекания потока связующее насыщает все свободное пространство и затем поступает в зоны между волокнами.

Установлено, что при заполнении межжгутовых зазоров ткани связующим (~75% поверхности) становится намного сложнее удалять газы, и таким образом увеличивается вероятность того, что захваченные газы станут пузырьками и затвердеют во время отверждения [8]. Изображения и видеоматериалы о процессе образования пузырьков и их движении оказались ценными данными для понимания того, какие именно условия облегчают удаление пузырьков, а какие препятствуют этому. Экспериментально показано, что пузырьки движутся в 2–4 раза быстрее, чем поток связующего в каналах между волокнистыми жгутами. Это позволяет пузырькам достичь фронта потока и выйти из пропитываемого материала. Результаты исследования показывают, что семипрег должен иметь начальную долю пропитки наполнителя связующим не более 30%, потому что тогда потребуются больше времени для дегазации собранного пакета через жгуты с плотно уложенными моноволокнами.

Важным аспектом процесса формования изделий из семипрегов является необходимость понимания характера течения связующего как между жгутами, так и внутри самих жгутов. Пропитка тканей связана с понятием «проницаемости двойной длины» (или «двойного течения») для потока жидкости. В процессах пропитки под давлением или вакуумной инфузии сухая заготовка наполнителя предварительно дегазируется с помощью вакуума и жидкое связующее заполняет все пустоты [17, 18]. Оказалось, что если на пути движения воздуха находится область, заполненная вязким связующим, то удалить весь воздух из материала не удастся и образуются зоны повышенной пористости в пластике.

В работе [19] исследована проницаемость препрега и семипрега, пропитанных одной и той же смолой. Семипрег с содержанием связующего 40% (по массе) представлял собой материал, в котором линии пропитанных связующим областей чередуются с сухими, непропитанными областями ткани из углеродного волокна T700 фирмы Toray, уложенной под углами ± 45 град, с поверхностной плотностью 400 г/м^2 . Препрег с содержанием связующего 34% (по массе) и поверхностной плотностью 160 г/м^2 изготовлен из углеродного волокна Rapex 35. Для измерения проницаемости использовали заготовку из алюминиевых сот высотой 3 см с ячейкой 0,4 см и поверхностной плотностью 1785 г/м^2 . Показано, что семипрег имеет начальную воздухопроницаемость в ~1,5 раза выше, чем препрег, что делает его перспективным для использования в обшивках трехслойных конструкций, поскольку это позволяет уменьшить давление в сотах и, как следствие, увеличить эффективное давление для уплотнения обшивок.

В работе [20] разработана методика определения продолжительности пропитки и отверждения толстостенной детали (40 мм) из заготовок семипрега для неизотермических условий вакуумирования. Методика составлена с привлечением закона Дарси для двойного течения в сочетании с теплопередачей. С помощью моделирования как потока связующего по толщине, так и теплопередачи процесса пропитки стало возможным спроектировать из семипрега толстые ветровые и приливные лопасти толщиной до 80 мм.

Процесс пропитки и его моделирование рассмотрены в ряде работ, относящихся к жидкостному формованию композитов [21–28]. В основном эти исследования

направлены на то, чтобы понять роль нескольких факторов при импрегнации рулона ткани семипрега, которая выполнялась следующим образом. Во-первых, была разработана типичная модель для проведения процесса пропитки. Эта модель движения потока связующего основана на законе Дарси и предполагает, что радиальная пропитка полимеризующегося связующего проходит по жестким круглым моноволокнам при незначительном захвате пузырьков воздуха. Во-вторых, требуемые параметры модели, такие как объемное содержание и сечение жгута, кинетика отверждения связующего и профили вязкости, граничные условия давления и проницаемости для пропитки, определяли для трех имеющихся в продаже на открытом рынке препрегов на основе тканей с различной укладкой волокна. Разработанные модели использовали для параметрического исследования, при котором для каждого материала оценивают цикл отверждения и первоначальную степень отверждения связующего при пропитке волокон при заданной температуре, а также потенциальное образование микропузырьков.

При разработке моделей введены несколько упрощений и предположений. Предполагается, что при приложении давления с использованием вакуума сухие моноволокна воспринимают эффективное напряжение и немедленно сжимаются до соответствующей объемной доли, при которой они жестко остаются на месте во время пропитки. Предполагается также, что волокна и жгуты являются круглыми, фронт потока равномерен вдоль длины жгута и осесимметричен в радиальной плоскости, а пропитанные области за фронтом потока полностью насыщены связующим.

Параметрами для решения этой модели являлись объемная доля и радиус волокна, вязкость связующего, поток его движения, влияющий на давление, и поперечная проницаемость. Все параметры определены посредством формования квадратных образцов из пластика на электромеханической испытательной раме, оборудованной плоскими, хорошо выровненными нагретыми плитами. Машина удерживала их при заданной толщине в течение приблизительно 24 ч. Изготовили по 9–10 образцов каждого вида использованных тканей до конечной толщины от 1,3 до 2 мм. После изготовления каждый образец подвергался резке, шлифованию и фотографированию на оптическом микроскопе. Для каждого образца объемная доля волокна получена с использованием анализа изображений – среднее значение по 30 изображениям в поперечном сечении. На рис. 3 приведена типичная микрофотография структуры. Видно, что волокна, обычно считающиеся круглыми, на самом деле слегка эксцентричны и имеют нерегулярные границы. Кроме того, расположение волокон является случайным и значительно варьируется между областями одного и того же жгута.

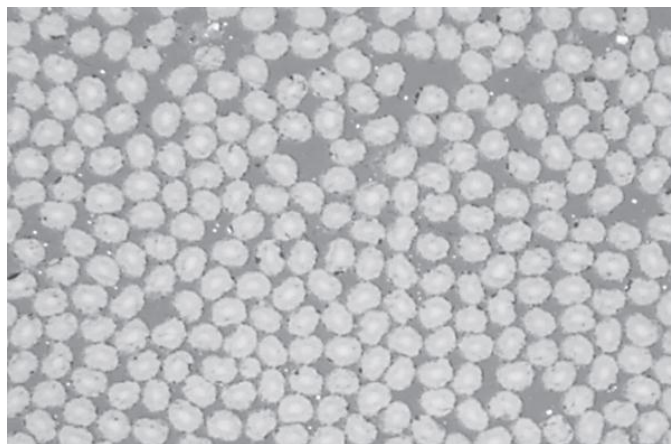


Рис. 3. Репрезентативная поперечная микрофотография рельефа пропитанного жгута

Поперечная проницаемость жгутовых наполнителей, состоящих из выровненных цилиндров, может быть измерена экспериментально или оценена с помощью моделей. Эксперименты подходят, когда параметры, необходимые для расчета проницаемости (такие как размеры образца, вязкость связующего, градиент давления или скорость движения переднего фронта), можно контролировать или точно измерить. Такие методы трудно адаптировать к препрегам, поскольку последние уже частично пропитаны, а фронт потока инфильтрационной пропитки является внутренним и происходит на очень коротких расстояниях. Проницаемость также может быть оценена для данного идеализированного радиуса цилиндра, объемной доли и расположения – гексагонального или квадратичного – несколькими типами моделей, включая удобные аналитические уравнения, предложенные для квадратичной и гексагональной упаковки соответственно [29].

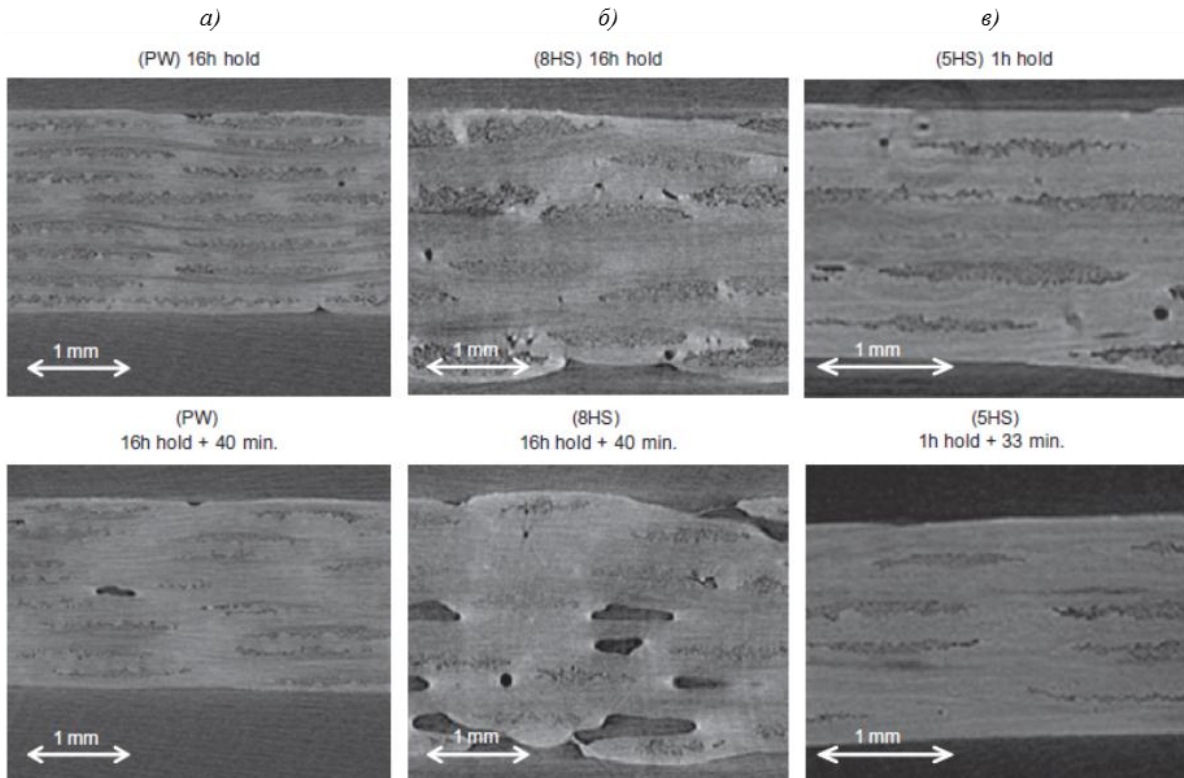


Рис. 4. Рентгеновские микрофотографии пластиков на основе тканей различного плетения: *а* – простая ткань; *б* и *в* – восьми- и пятиремизная ткань соответственно

Однако фактическая проницаемость может быть на два порядка ниже прогнозируемых значений из-за отклонений от идеальных условий, принимаемых в этих моделях, таких как изменчивость формы и упаковки волокон, наличие узких мест и тупиков, которые могут серьезно затруднить поток связующего [30]. Такие отклонения – предмет нескольких исследований, результаты которых показали, что они уменьшают проницаемость по сравнению с идеальным случаем [31–36]. По этой причине поперечная проницаемость получена экспериментально – путем сравнения прогнозируемой модели с измеренными данными пропитки. Для всех трех материалов – простой ткани, восьми- и пятиремизных тканей – значения наилучшего соответствия близки к проницаемости нижней границы, предсказанной для квадратичного расположения волокон. Результаты, показанные на рис. 4, соответствуют этим предположениям, но остаются в пределах диапазона, предсказанного моделями, – представлены части типичных рентгеновских

микрофотографий для каждого материала. На верхних изображениях показана микроструктура препрегов после вакуумной выдержки при комнатной температуре в течение 16 ч. Видимые темные включения эллипсоидной формы представляют собой жгуты из сухого волокна, состоящие из углеродных волокон и пустот, в то время как более бледные области, окружающие их, являются областями, богатыми связующим. Результаты показали, что полная пропитка может быть достигнута для всех трех рассматриваемых вариантов.

Пористость в пластиках

Попытки изготовления изделий из полностью пропитанных препрегов вакуумным формованием, при котором с помощью вакуума удаляют имеющиеся газы, а атмосферное давление уплотняет препреги, показали, что получаются материалы с высокой пористостью из-за воздуха и влаги, не способных преодолеть сопротивление вязкого связующего. При этом атмосферное давление не может уплотнить пустоты, образующиеся при повышенной температуре. Пористость относится к объемной доле пустот в материале. Пустоты, как показано в работе [34], образуются из-за влаги, захватываемой связующим при его изготовлении, при хранении препрегов и сборке пакета перед формованием. Рост пор начинается тогда, когда давление внутри поры превосходит гидростатическое давление в окружающем их связующем. Поры, содержащие воздух, разрушаются под действием давления, но когда в них содержится вода, давление водяных паров будет возрастать по экспоненте при увеличении температуры, что вызовет рост пор [35–37]. Высокая температура и низкое давление способствуют росту пор, так как оба эти фактора усиливают диффузию влаги в связующем – в работе [38] это наглядно показано с помощью хорошо изученной диффузионной модели роста пор. Основное уравнение для этой модели определяет диаметр пор (d , мм) и движущую силу роста пор (β):

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

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

где D – коэффициент диффузии воды в связующем, мм²/ч; t – время диффузии, ч; C_{bulk} – концентрация воды внутри связующего, г/мм³; C_{void} – концентрация воды на поверхности пор, г/мм³; ρ_{r} – плотность газа, г/мм³.

Формула (2) показывает, что рост пор наблюдается, только если $C_{\text{void}} < C_{\text{bulk}}$, поэтому в качестве начальной точки по времени и температуре для аналитической модели приняли тот случай, когда $C_{\text{void}} = C_{\text{bulk}}$. Значение C_{bulk} , необходимое для аналитической модели, получено из данных по растворимости связующего. Образцы связующего помещали в соответствующие влажностные условия, потом в них измеряли содержание влаги.

Неотвержденные семипреги в работе [34] увлажняли в течение 24 ч при 70-, 80- и 90%-ной относительной влажности и температуре 35°C. Из увлажненного семипрега выкладывали 16-слойные плиты, из которых одну половину отформовывали в автоклаве под давлением 0,5 МПа, а вторую – под вакуумным давлением. Содержание пор определяли при помощи анализа изображения срезов отвержденного пластика.

Модельные вычисления показали, что для вакуумного метода формования диаметр пор должен возрастать по экспоненте при увеличении относительной влажности. Для автоклавного метода, напротив, из-за повышенного давления условие $C_{\text{void}} < C_{\text{bulk}}$ не выполняется и поры не должны формироваться и расти, что видно на рис. 5.

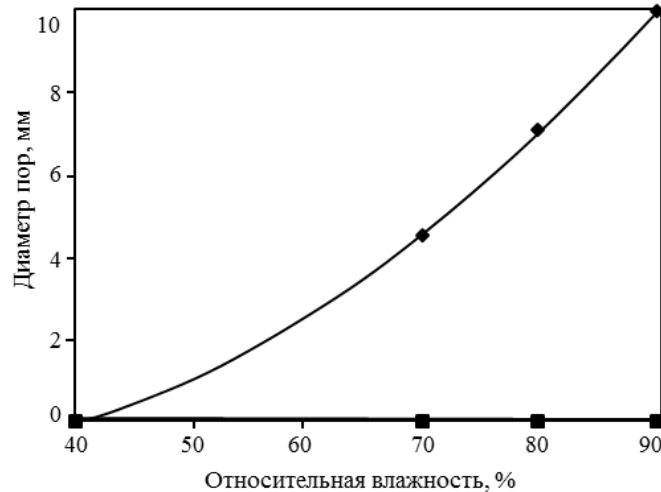


Рис. 5. Рассчитанный диаметр пор для вакуумного (♦) и автоклавного формования (■) в зависимости от относительной влажности

Микроснимки образцов из пластиков, полученных вакуумным и автоклавным формованием, показали содержание и структуру пор, а также то, что содержание пор увеличивается при увеличении относительной влажности, при этом размер пор обычно составлял от 0,2 до 2 мм.

Хотя количество влаги в препреге кажется относительно малым, когда выражается в весовом содержании, ее мольная доля гораздо выше, а водяной пар потенциально может занимать большой объем, так как литр воды образует под вакуумом 1000 л пара. Это указывает на то, что растворенная влага может быть источником образования пор. Следовательно, для получения качественных беспористых изделий вакуумным формованием необходимо контролировать влажность помещений, где изготавливаются семипреги и производится их сборка для формования.

Удаление воздуха и летучих компонентов (паровоздушной смеси)

Ткани и жгутовые наполнители по классификации А.В. Лыкова [39] относятся к капиллярно-пористым материалам, поры которых, образованные моноволокнами диаметром 7–10 мкм, могут иметь тонкие, изменяющиеся по длине и сечению, микрокапилляры с радиусом в пределах 10^{-5} – 10^{-9} см, а также крупные поры, образованные в зоне пересечения нитей основы и утка. Капилляры с радиусом $>10^{-5}$ см считаются макрокапиллярами. Они не собирают влагу из влажного воздуха, а наоборот, отдают всю влагу в атмосферу, насыщенную водяными парами, поэтому они отнесены к макрокапиллярам [40].

Удаление паровоздушной смеси, находящейся в семипрегах, является сложным процессом, обусловленным рядом причин, проявляющихся в большей или меньшей мере в зависимости от характеристик пористой среды, энергетического состояния поверхности стенок пор, температуры, давления, степени заполнения пористой части и т. п. Движение паровоздушной смеси при создании вакуума происходит за счет молекулярной диффузии, кнудсеновской диффузии, стефановского потока, термодиффузии, теплового скольжения в микро- и макропорах, конвективно-фильтрационного переноса под действием градиента общего давления. Диффузия в порах подразделяется на свободную, когда длина свободного пробега молекулы много больше диаметра поры, и кнудсеновскую (в стесненных порах). В свою очередь, свободная диффузия подразделяется на нормальную диффузию, происходящую в открытых с обоих концов порах,

и одностороннюю стефановскую (в тупиковых порах, закрытых с одной стороны «пробкой» связующего).

В работах [41, 42] рассматривается одностороннее движение газа (или паровоздушной смеси) в пористой среде и анализируется с использованием закона Дарси, который гласит, что поверхностная скорость газа прямо пропорциональна газопроницаемости пористой среды и градиенту давления газовой фазы в направлении потока, что можно выразить с помощью следующей формулы:

$$v = -\frac{K}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx}, \quad (3)$$

где K – газопроницаемость, м^2 ; μ – газодинамическая вязкость, $\text{Па}\cdot\text{с}$; P – давление газа, Па ; x – расстояние, которое проходит газовая фаза, м .

Указывается, что предпосылкой для свободного движения газа в пористой среде является наличие непрерывной сети, через которую может происходить массовое движение газа. Частично пропитанный препрег представляет собой пористую среду, имеющую сложную микроструктуру, которая изменяется во время процесса. Эта пористая сеть состоит из соединенных и изолированных пустот, которые окружены связующим и волокнами, и при пропитке поток проходит через взаимосвязанную сеть пустот, пока они открыты и не заполнены связующим.

Исследования показали, что газопроницаемость волокнистых структур анизотропна и, как правило, значительно выше в плоскости слоя по сравнению с трансверсальным направлением [43–45]. Модель учитывает «проницаемость двойного течения», задавая значение проницаемости для пустого пространства между волокнами. Описаны два подобных семипрега производства фирмы Gurit (Канада) марок СТ94-RC200Т и СТ94-RC303Т, состоящие из ткани с нанесенным на одну сторону связующим. Слой полимерной пленки проникает в слой ткани только минимально, поэтому такая пленка и слой ткани могут рассматриваться как отдельные области препрега. Оба препрега имеют 42%-ное содержание связующего с поверхностной плотностью 200 и 303 $\text{г}/\text{м}^2$ соответственно.

Для характеристики вязкости смолы использовали установку со встроенной температурной камерой. Когда вакуум прикладывается к семипрегу при комнатной температуре, поток смолы движется очень медленно, но когда температура повышается до 85°C (заданная температура обработки), скорость течения смолы возрастает, потому что вязкость уменьшается. В экспериментах температура поддерживалась постоянной: 55, 60 и 85°C . Следует учитывать отверждение смолы во время изотермического испытания, поскольку скорость отверждения резко возрастает с повышением температуры и, следовательно, при более высоких температурах вязкость резко возрастает со временем.

Для проведения эксперимента, целью которого было выявить зависимость между приложенным давлением и скоростью движения потока смолы, исходные компоненты (имеющие фиксированную массу и обеспечивающие суммарное давление ниже давления, прикладываемого вакуумом при формовании) предварительно нагревают до необходимой температуры. Более высокое давление может привести к тому, что оно будет оказывать давление на волокна в семипреге, что затруднит расчет давления, испытываемого смолой. Замечено, что пространство между жгутами полностью заполнено связующим при $\sim 35\%$ от общей площади поверхности (рис. 6). После этого начинают заполняться межволоконные пространства, причем преимущественно вдоль волокон. Поперечное заполнение происходит очень медленно, поэтому предполагается, что механизм заполнения является полностью продольным.

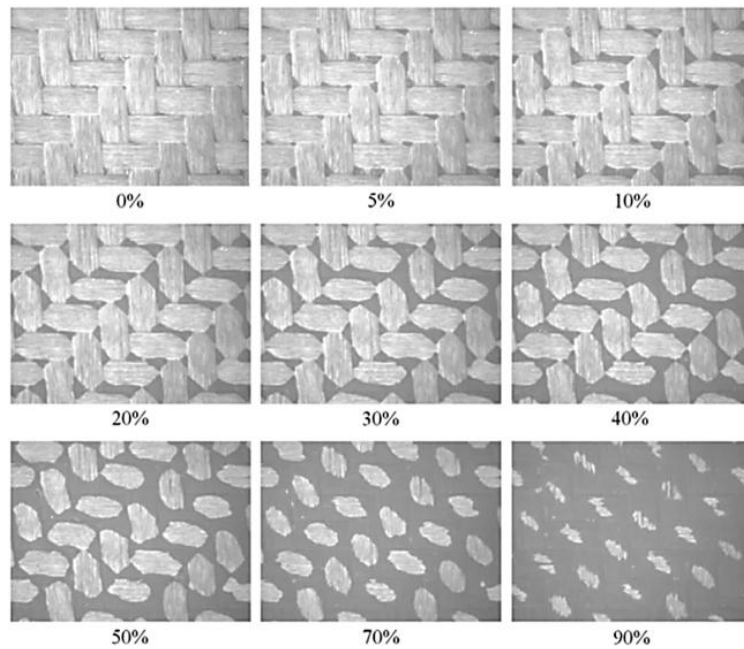


Рис. 6. Изображения пропитки препрега марки ST94-RC200T при давлении 15 кПа, приложенном при температуре 55°C (величина процентного содержания под каждым изображением свидетельствует о площади, занятой связующим)

Японские ученые, работающие в этой области, модифицировали связующее и ввели контроль направления волокон при ткачестве, с использованием которых методом пропитки под давлением получают углепластики со свойствами, аналогичными свойствам углепластика, полученного при автоклавном формовании. Так, выпускаются семипреги с поверхностной плотностью $<300 \text{ г/м}^2$ для применения в авиационной технике. Отмечают, что получить семипрег на более толстых тканях трудно из-за сложности пропитки, а использование технологии пропитки под давлением позволяет формировать изделия с использованием тканей с поверхностной плотностью $>2000 \text{ г/м}^2$ [46].

Заключения

На основании рассмотренных источников можно констатировать, что за рубежом вопросам разработки и исследования процессов безавтоклавного формования изделий из углепластиков на основе семипрегов с односторонним нанесением пленки связующего уделяется большое внимание. По количеству рассмотренных публикаций можно судить о значительном количестве проведенных исследований в этой области. Известные фирмы-производители препрегов для автоклавного формования уже выпускают семипреги с разным содержанием пленки связующего на тех же связующих, что и препреги для автоклавного формования. В настоящее время разработан порядок процесса формования изделий, определены как продолжительность вакуумирования собранного пакета, так и параметры его нагрева. В отличие от жидкостного метода формования изделий, которое может привести к образованию наплыва связующего или сухих непропитанных пятен, использование семипрегов обеспечивает равномерное его распределение и содержание пор $<1\%$.

Внедрение таких материалов в производство различной современной техники как военного, так и гражданского назначения в настоящее время происходит все чаще. С использованием таких материалов изготавливают различные (в том числе и силовые) элементы ракетной и авиационной техники военного и гражданского назначения такие крупнейшие компании, как Lockheed Martin, Boeing, а также используют в различных проектах DARPA и NASA. Поэтому необходимо уделять особое внимание исследованию процессов получения семипрегов, технологии их переработки и использованию в промышленности, по возможности в кооперации с потенциальными потребителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
3. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
5. Fahrang L., Fernlund G. Void evolution and gas transport during cure in out-of-autoclave prepreg laminates // *Proceedings of the SAMPE 2011 Conference (Long Beach, CA, United States, May 23–26, 2011)*. 2011. Paper No. 1153.
6. Костюков В.И. Стеклопластики на основе капиллярных волокон и микросфер // *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI века*. М.: ВИАМ, 1994. С. 197–203.
7. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // *Пластические массы*. 2013. №6. С. 56–61.
8. Sloan J. Research sheds light on air and air-bubble behavior in OOA aerospace prepregs. Case Study Post: 06.01.2015.
9. Thomas S., Nutt S.R. Temperature dependence of resin flow in a resin film infusion (RFI) process by ultrasound imaging // *Applied Composition Materials*. 2009. Vol. 16. P. 183–196.
10. Centea T., Hubert P. Measuring the impregnation of an out-of-autoclave prepreg by micro-CT // *Composition Science Technologies*. 2011. Vol. 71. P. 593–599.
11. Centea T., Hubert P. Modelling the effect of material properties and process parameters on tow impregnation in out-of-autoclave prepregs // *Composition Applied Science Manufacture*. 2012. Vol. 43. P. 1505–1513.
12. Simacek P., Neacsu V., Advani S.G. A phenomenological model for fiber tow saturation of dual scale fabrics in liquid composite molding // *Polymer Composites*. 2010. Vol. 31. P. 1881–1889.
13. Hwang W.R., Advani S.G. Numerical simulations of Stokes–Brinkman equations for permeability prediction of dual scale fibrous porous media // *Physical Fluids*. 2010. Vol. 22. P. 113–115.
14. Zhou F., Alms J., Advani S. A closed form solution for flow in dual scale fibrous porous media under constant injection pressure conditions // *Composition Science Technologies*. 2008. Vol. 68. P. 699–708.
15. Zhou F., Kuentzer N., Simacek P., Advani S., Walsh S. Analytic characterization of the permeability of dual-scale fibrous porous media // *Composition Science Technologies*. 2006. Vol. 66. P. 2795–2803.
16. Bickerton S., Advani S.G. Characterization of racetracking in liquid composite molding processes // *Composition Science Technologies*. 1999. Vol. 59. P. 2215–2229.
17. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 18–26.
18. Душин М.И., Мухаметов Р.Р., Платонов А.А., Меркулова Ю.И. Исследование фильтрационных характеристик армирующих наполнителей и связующих при разработке технологии безавтоклавного формования полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 22–25.
19. Tavares S.S., Michaud V., Manson E. Semipregs: how through-thickness air permeability and resin flow correlate during vacuum-bag only cure // *The 9th International Conference on Flow Processes in Composite*. 2008. P. 76–81.
20. Maguire J., Brádaigh C.Ó., Simacek P., Advani S.G. Through thickness resin flow and heat transfer modeling of partially impregnated composite materials for thick-section parts // *The 13th International conference on flow processing in composite materials*. 2010. P. 132–138.
21. Van West B.P., Pipes R.B., Advani S.G. The consolidation of commingled thermoplastic fabrics // *Polymer Composites*. 1991. Vol. 12 (6). P. 417–427.
22. Chan A.W., Morgan R.J. Tow impregnation during resin transfer molding of bi-directional nonwoven fabrics // *Polymer Composites*. 1993. Vol. 14 (4). P. 335–340.
23. Sadiq T.A.K., Advani S.G., Parnas R.S. Experimental investigation of transverse flow through aligned cylinders // *International Journal of Multiphase Flow*. 1995. Vol. 21 (5). P. 755–774.
24. Bernet N., Michaud V., Bourban P.E., Manson E. An impregnation model for the consolidation of thermoplastic composites made from commingled yarns // *Journal of Composites Materials*. 1999. Vol. 33 (8). P. 751–772.

25. Foley M.E., Gillespie W. Modeling the effect of fiber diameter and fiber bundle count on tow impregnation during liquid molding processes // *Journal of Composites Materials*. 2005. Vol. 39 (12). P. 1045–1065.
26. Neacsu V., Abu Obaid A., Advani S.G. Spontaneous radial capillary impregnation across a bank of aligned micro-cylinders – Part I: Theory and model development // *International Journal of Multiphase Flow*. 2006. Vol. 32 (6). P. 661–676.
27. Yamaleev N., Mohan R. Effect of the phase transition on intra-tow flow behavior and void formation in liquid composite molding // *International Journal of Multiphase Flow*. 2006. Vol. 32 (10–11). P. 1219–1233.
28. Centea T., Hubert P. Modelling the effect of material properties and process parameters on tow impregnation in out-of-autoclave prepregs // *Composites: Part A*. 2012. Vol. 43. P. 1505–1513.
29. Gebart B.R. Permeability of unidirectional reinforcements for RTM // *Journal of Composites Materials*. 1992. Vol. 26 (8). P. 1100–1112.
30. Simacek P., Neacsu V., Advani S.G. A phenomenological model for fiber tow saturation of dual scale fabrics in liquid composite molding // *Polymer Composites*. 2010. Vol. 31 (11). P. 1881–1889.
31. Lundström T.S., Gebart B.R. Effect of perturbation of fibre architecture on permeability inside fibre tows // *Journal of Composites Materials*. 1995. Vol. 29 (4). P. 424–443.
32. Bechtold G., Ye L. Influence of fibre distribution on the transverse flow permeability in fibre bundles // *Composites Science Technologies*. 2003. Vol. 63 (14). P. 2069–2079.
33. Chen X., Papathanasiou T. The transverse permeability of disordered fiber arrays: a statistical correlation in terms of the mean nearest interfiber spacing // *Transparence Porous Media*. 2008. Vol. 71 (2). P. 233–251.
34. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Void formation in composite prepregs – effect of dissolved moisture // *Composites Science Technologies*. 2010. Vol. 70. P. 2304–2309.
35. 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.
36. Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю. Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №6 (42). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.10.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8.
37. Olivier P., Cottu J.P., Ferret B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates // *Composites*. 1995. Vol. 26 (7). P. 509–515.
38. 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.
39. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.
40. Ruiz E., Achim V., Bread J., Chatel S., Trouchu F. A fast numerical approach to reduce void formation in liquid composite molding // *The 8-th International Conference on Flow Processes in Composite Materials*. 2006. P. 251–260.
41. Arafath A.R.A., Fernlund G., Poursartip A. Gas Transport in Prepregs: Model and Permeability Experiments // *Proceedings of the 17th International Conference on Composite Materials (Edinburgh, UK, July 27–31, 2009)*. 2009. P. 220–226.
42. Arbter R., Beraud J.M., Binetruy C. et al. Experimental Determination of the Permeability of Textiles: A Benchmark Exercise // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011. Vol. 42. No. 9. P. 1157–1168.
43. Louis B., Hsiao K., Fernlund G. Gas Permeability Measurements of Out of Autoclave Prepreg MTM45-1/CF2426A // *International SAMPE Symposium*. Seattle, 2010. P. 342–354.
44. Putnam J.W., Seferis J.C. Prepreg Gas Permeation as a Function of Fiber Orientation and Aging Time // *Journal of Advanced Materials*. 1995. Vol. 26. No. 3. P. 35–41.
45. Xin C., Li M., Gu Y., Li Y., Zhang Z. Measurement and Analysis on in-Plane and through-Thickness Air Permeation of Fiber/Resin Prepreg // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2011. Vol. 30. No. 17. P. 1467–1479.
46. Umemoto Y., Gouke M., Mashima Y. Out of autoclave «semi-preg». Technical development of resin transfer molding // *Proceedings of the 18th International Conference on Composite materials (Korea, August 21–26, 2011)*. 2011. Paper No. TH05-2.