

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

На правах рукописи

КОЛПАЧКОВ ЕГОР ДМИТРИЕВИЧ

**ГИБРИДНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ЛОПАСТЕЙ ТУРБОВИНТОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Петрова А.П.

Москва, 2021 г.

Выражаю благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору Петровой Алефтине Петровне и кандидату технических наук Мараховскому Петру Сергеевичу за консультативную помощь.

Благодарю коллектив научно-исследовательского отделения «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки» и всех коллег института за помощь в проведенных исследованиях, анализе полученных результатов и консультациях.

Работу посвящаю своему деду – инженеру и ученому в области гидродинамики Колпачкову Юрию Михайловичу.

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1. Полимерные композиционные материалы	10
1.2. Полимерные композиционные материалы в изделиях авиационного назначения	14
1.3. Гибридные полимерные композиционные материалы и их характерные особенности	17
1.4. Особенности изготовления изделий авиационного назначения с использованием многокомпонентных систем	26
1.5. Ионно-плазменные технологии	30
1.6. Модификация поверхностей наполнителей ПКМ методом ионно-плазменной обработки	34
Глава 2. Объекты и методы исследования	42
2.1. Объекты исследований	42
2.2. Методы изготовления полимерных композиционных материалов	43
2.3. Методы исследований	45
Глава 3. Разработка состава и технологии изготовления гибридного композиционного материала	53
3.1. Технологическая отработка составов экспериментальных композиций связующего	53
3.2. Выбор углеродного армирующего наполнителя	56
3.3. Разработка технологии изготовления ГПКМ	59
Глава 4. Исследование влияния модификации наполнителей ионно-плазменной обработкой на свойства ГПКМ	66
4.1. Исследование влияния ионно-плазменной обработки на свойства армирующих наполнителей	66
4.2. Исследование влияния режимов ионно-плазменной обработки на свойства ГПКМ	80
4.3. Исследование влияния режимов ионно-плазменной обработки на стойкость ГПКМ к тепло-влажностному воздействию	92

Глава 5. Практическая реализация полученных в работе результатов	96
Выводы	97
Список сокращений и обозначений	99
Список литературы	100

Введение

Актуальность работы

В авиационной отрасли для изготовления легких и прочных конструкций широко применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ), в том числе совместно с сотовыми наполнителями или наполнителями на основе пенопласта. Такие комбинации позволяют создавать конструкции с необходимыми массогабаритными параметрами, благодаря чему они нашли своё применение в широком перечне изделий авиационной техники, в том числе в лопастях воздушных винтов.

Повышение энергоэффективности процессов изготовления конструкций авиационной техники, в том числе лопастей турбовинтовых двигателей, является одной из приоритетных задач авиационной промышленности. По своей конструкции лопасти представляют собой комбинацию из полого лонжерона и внешних оболочек на основе ПКМ и пенопласта, заполняющего внутренние полости. Наиболее широко при изготовлении лопастей турбовинтовых двигателей применяются ПКМ, перерабатываемые по технологии пропитки под давлением с использованием связующего, имеющего температуру отверждения 180 °С, в то время как максимальная рабочая температура широко используемых пенопластов не превышает 150 °С, что при совместном формовании наполнителя и оболочек с лонжероном может вызывать перегрев пенопласта и приводить к образованию дефектов. В связи с этим необходимо проведение исследований, направленных на разработку нового термореактивного связующего с уровнем реологических характеристик, позволяющим перерабатывать его методом пропитки под давлением и температурой отверждения в составе ПКМ не более 150 °С, не превышающей максимальную рабочую температуру наиболее широко используемых пенопластов, для применения в лопастях турбовинтовых двигателей.

Обеспечение требуемого уровня упруго-прочностных характеристик в условиях возрастающих скоростей и увеличения эксплуатационных нагрузок на

конструкции авиационной техники достигается за счет применения ПКМ нового поколения на основе полимерных связующих и армирующих наполнителей с заданным комплексом характеристик и увеличения межфазного взаимодействия на границе волокно-матрица. В настоящее время существует несколько способов увеличения межфазного взаимодействия и упрочнения межфазного слоя. Одним из перспективных способов является модификация поверхности армирующего наполнителя методом низкотемпературной плазменной обработки, однако не так широко представлены примеры применения данной технологии применительно к образцам гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ) на основе стеклянных и углеродных армирующих наполнителей. В связи с этим является актуальным исследование влияния ионно-плазменной обработки армирующих наполнителей на комплекс свойств ГПКМ, предназначенных для применения в конструкциях изделий авиационной техники.

Цель работы – разработка состава и технологии изготовления гибридного полимерного композиционного материала на основе связующего с температурой отверждения не более 150 °С и исследования влияния низкотемпературной плазменной обработки наполнителей на комплекс свойств ГПКМ, предназначенных для применения в лопастях турбовинтовых двигателях.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Подбор композиций связующего с температурой отверждения не более 150 °С и исследование комплекса их свойств.
2. Разработка состава и технологии изготовления ГПКМ на основе связующего с температурой отверждения не более 150 °С.
3. Исследование влияния ионно-плазменной обработки на свойства стеклянных и углеродных армирующих наполнителей.
4. Исследование влияния армирующих наполнителей, подвергнутых ионно-плазменной обработке, на структуру и свойства ГПКМ, в том числе во влагонасыщенном состоянии.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что полученный в результате ионно-плазменной обработки в вакууме эффект увеличения смачиваемости волокна сохраняется в течение не менее 8 суток после обработки. При этом показано, что полученный уровень краевого угла смачивания и капиллярности армирующих наполнителей может быть достигнут при помощи ионно-плазменной обработки, как в вакууме, так и при атмосферном давлении.

2. Установлено, что скорость ионно-плазменной обработки поверхности армирующих наполнителей влияет на краевой угол смачивания и капиллярность волокон, при этом максимальные значения указанных параметров достигаются при скорости обработки поверхности 15 мм/с.

3. Установлено влияние ионно-плазменной обработки на размер частиц аппретирующего состава на поверхности стеклянных и углеродных волокон. Показано, что ионно-плазменная обработка приводит к увеличению среднего размера частиц аппрета на поверхности стеклянных волокон, что может быть связано с протеканием химической реакции в аппрете и образованием соединения с большим удельным объемом. Уменьшение среднего размера частиц на поверхности углеродных волокон, предположительно объясняется эрозией пленки аппретирующего состава.

4. Установлено, что ионно-плазменная обработка армирующих наполнителей приводит к повышению комплекса упруго-прочностных характеристик образцов ГПКМ в исходном состоянии. Впервые показано, что ионно-плазменная обработка способствует увеличению сорбции влаги образцами ГПКМ, однако обеспечивая более высокое сохранение прочности во влагонасыщенном состоянии, чем у образцов ГПКМ на основе необработанных наполнителей.

Основные положения, полученные лично автором и выносимые на защиту

1. Результаты исследования комплекса свойств нового связующего и образцов ГПКМ на его основе.

2. Результаты исследования влияния ионно-плазменной обработки на свойства армирующих наполнителей и образцов ГПКМ на их основе.

3. Составы и технологии изготовления связующего марки ВСЭ-65 и стеклоуглепластика марки ВКГ-6.

Личный вклад автора

Методическая постановка работы, исследование композиций связующего в составе экспериментальных образцов ГПКМ, разработка состава и отработка технологических режимов изготовления ГПКМ, разработка режимов ионно-плазменной обработки и проведение комплекса исследований обработанных армирующих наполнителей и образцов ГПКМ на их основе, обработка экспериментальных данных и составлении выводов.

Практическая значимость результатов работы:

1. Выбран оптимальный состав эпоксидного связующего марки ВСЭ-65 и оформлена следующая документация:

- ТИ 1.595-12-1445-2020 «Изготовление эпоксидного связующего марки ВСЭ-65»;

- ТУ 1-595-12-1931-2021 «Эпоксидное связующее марки ВСЭ-65».

2. Разработан состав и технология изготовления стеклоуглепластика марки ВКГ-6 и оформлена следующая документация:

- ТР 1.2.2827-2021 «Изготовление стеклоуглепластика марки ВКГ-6».

3. Получен патент № 2749720 «Терморективное связующее».

4. Оформлен паспорт № 2015 на стеклоуглепластик марки ВКГ-6.

5. Разработанный стеклоуглепластик марки ВКГ-6 рекомендован к испытанию в производственно-эксплуатационных условиях.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием аттестованного, поверенного современного оборудования при проведении экспериментов.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на конференциях:

- XLV Королевские академические чтения по космонавтике, Москва, 2021;

- V Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники», Москва, 2021 г.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 5 работ в печатных изданиях, в том числе 4 в изданиях, включенных в перечень ВАК.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Полимерные композиционные материалы

Полимерный композиционный материал (ПКМ) можно классифицировать как искусственно созданный, неоднородный материал, включающий две или более фаз с четкой границей раздела между ними. В простом представлении состав ПКМ можно представить следующим образом: полимерная матрица и включенный в неё армирующий наполнитель [1-3].

В основе принципа создания ПКМ лежит механизм соединения компонентов с разнообразным комплексом свойств. В результате их соединения в объеме одного изделия возникает абсолютно новый материал с уникальным комплексом свойств за счет совместной работы компонентов.

Первое упоминание в истории о создании композиционного материала (КМ) относится к 1500 году до н.э., когда в Египте и Месопотамии жители использовали глину и солому для возведения строительных конструкций. Помимо этого солому использовали для армирования керамических изделий бытового назначения, а также водного транспорта [1]. Первый патент на полимерный материал, упрочненный волокнистым наполнителем, был выдан в 1909 году и защищал интеллектуальную собственность в части, касающейся введения хлопчатобумажной ткани в качестве армирующего наполнителя в фенольно-формальдегидные смолы. Но наука и техника не стояли на месте и уже в 1935 году были запатентованы первые полимерные композиционные материалы на основе стекловолокон. Два десятилетиями позднее было обнаружено, что материалы, имеющие в составе структуры кристаллы игольчатой формы, имеют чрезвычайно высокую прочность (более 10000 МПа). Благодаря этому открытию были получены первые углеродные и борные волокна для армирования полимерных материалов [4].

Одним из первых центров развития ПКМ в отечественном материаловедении является ФГУП «ВИАМ». Именно специалисты этого института во многом определили основные принципы неметаллического материаловедения на много десятилетий вперед. Среди сотрудников, занимающихся проблематикой развития и внедрения композиционных материалов, можно выделить: Аврасина Я.Д. - родоначальника неметаллического материаловедения в авиационной индустрии, под руководством которого начались первые попытки применения дельта древесины и благодаря которому в 60-е годы XX века ПКМ стали неразрывной частью авиационной техники; Киселева Б.А. – основоположника направления по созданию теплостойких и теплозащитных композиционных материалов на основе стеклянных волокон; Гуняева Г.М. - специалиста, под руководством которого были разработаны составы и технологии изготовления новых ПКМ на основе борных и углеродных волокон не имеющих аналогов; Туманова А.Т. – основоположника комплексных исследований по разработке, опробованию и широкому применению неметаллических композиционных материалов функционального и конструкционного назначения в серийных изделиях отечественной авиационной техники [5].

На сегодняшний день перечень материалов, таких как связующие, наполнители, адгезионные агенты, функциональные добавки и др., многообразен и при правильном сочетании позволяет создавать ПКМ с разнообразным набором характеристик [6]. Классификация существующих в настоящее время ПКМ представлена на рис. 1.



Рис. 1 – Классификация ПКМ по качественному, количественному составу, методам формования, а также по структуре [6].

В настоящее время существует значительное количество материалов, которые можно использовать в качестве компонентов ПКМ. По химической природе матрицы КМ можно разделить на следующие основные группы: с металлической матрицей (МКМ), с полимерной (ПКМ), с резиновой (РКМ), с керамической (ККМ).

По типу армирующего компонента ПКМ можно разделить на: стеклопластики, углепластики, органопластики, боропластики. Исходя из расположения армирующих компонентов, в составе ПКМ можно выделить две основные группы материалов: изотропные и анизотропные. Изотропные материалы имеют одинаковый комплекс свойств во всех направлениях в объеме материала, анизотропные материалы проявляют закономерное изменение свойств по объему материала, в соответствии со схемой армирования. Гибридные ПКМ – материалы, содержащие в своем составе три или более компонентов. По способам изготовления ПКМ подразделяют на полученные жидко- и твердофазными методами, методами осаждения-напыления и комбинированными методами [6-8].

В современном мире не осталось области, где бы не нашли своё применение ПКМ. Строительство, транспорт, энергетика, сельское хозяйство, медицина, изделия бытового назначения – везде уникальный комплекс свойств ПКМ способен снизить массу изделия, повысить уровень прочностных характеристик по сравнению с металлическими материалами и, помимо прочего, позволяет проявлять специальные свойства в результате синергического эффекта от совместной работы отдельных разнородных компонентов. За годы изучения и применения ПКМ было выяснено, что при определенном подборе качественного и количественного состава можно получать изделия с заданным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик [3, 6-8].

Если рассматривать применение ПКМ в контексте сравнения с традиционными материалами, в большей степени с металлами, то ПКМ будут иметь ряд преимуществ. Эти преимущества выделяются главным образом в определенных случаях, когда к изделиям предъявляются требования в части

механической прочности, коррозионной стойкости, низкой плотности, теплостойкости, которые металлические материалы удовлетворить не могут. Помимо этого, с точки зрения технологий изготовления, изделия на основе ПКМ могут изготавливаться практически безотходно, за один технологический цикл, принимая форму готового изделия и не требуя дополнительной механической обработки. Следует отметить, что многообразие существующих на сегодняшний день компонентов, которые можно использовать в качестве армирующих материалов и матриц, очень велико и появление новых ПКМ ограничено только уровнем науки и техники, существующих на сегодняшний день [3,9].

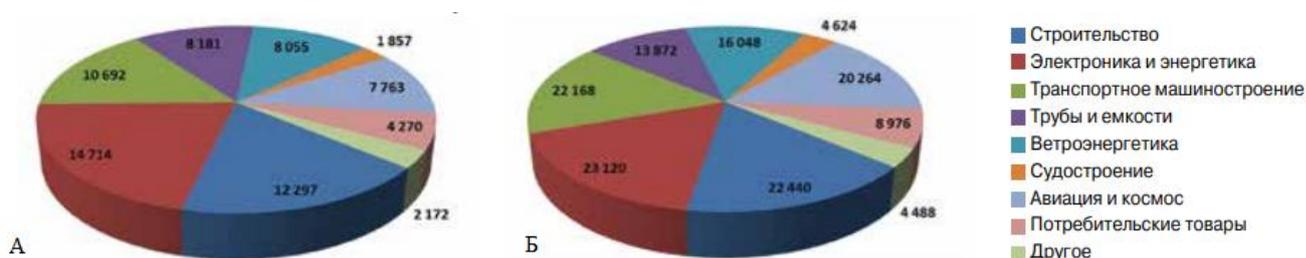


Рис. 2 – Распределение объема потребления ПКМ по секторам экономики: А - в 2010 году, Б – в 2020 году, % [9].

На рис. 2 показано сравнение фактической структуры и объема мирового рынка потребления ПКМ и изделий из них по секторам экономики в 2010 году и прогноз изменения этих показателей в 2020 году. Анализируя приведенные данные, можно утверждать, что через 10 лет ожидается прирост по всем областям применения ПКМ почти в 2 раза, а учитывая возможность появления новых типов ПКМ, можно предположить, что рост их потребления будет только увеличиваться.

1.2. Полимерные композиционные материалы в изделиях авиационного назначения

Одной из областей, где ПКМ нашли наиболее распространенное применение, является авиация. Анализ потребностей различных областей рынка материалов показал, что авиация, возможно, является одной из наиболее востребованных областей, т.к. с технической точки зрения аппарат, имеющий меньшую массу, потребует меньшей тяги двигателей и расхода топлива. В связи с этим первые внедрения ПКМ в конструкцию планера на серийных машинах отечественной авиации датируются первой половиной 70-х годов прошлого столетия. Первым серийным самолетом с ПКМ в конструкции стал АН-24 [10].

В тот же временной период в рамках конкурса на создание ударного вертолета проводились разработки в вертолетостроительных КБ Миля М.Л. и Камова Н.И. [11]. Результатом их деятельности стали известные на сегодняшний день вертолеты Ми-28 и Ка-50, при этом необходимо отметить, что в вертолетах Камова ПКМ применялись в лопастях уже 25 лет и в рамках данного конкурса ставились задачи по существенному снижению массы планера за счет применения ПКМ в несущих конструкциях [11-22].

В настоящее время ПКМ находят применение в летательных аппаратах (ЛА) различного типа: это может быть тяжелый транспортный самолет с небольшой крейсерской скоростью и сверхзвуковой истребитель, температура поверхности которого при движении на сверхзвуковых скоростях может достигать значений $\sim 200^{\circ}\text{C}$, при этом они сохраняют свои свойства при работе в конструкциях авиационного назначения в различных климатических условиях.



Рис. 3 – Рост объемов применения ПКМ в конструкциях отечественных ЛА [10].

На рисунке 3 показано изменение объема применения ПКМ в отечественных летательных аппаратах. Можно констатировать, что к 2010 году объем применения ПКМ составлял более 20%. Но данный график не учитывает перспективные проекты, активно реализуемые на период до 2020 года.

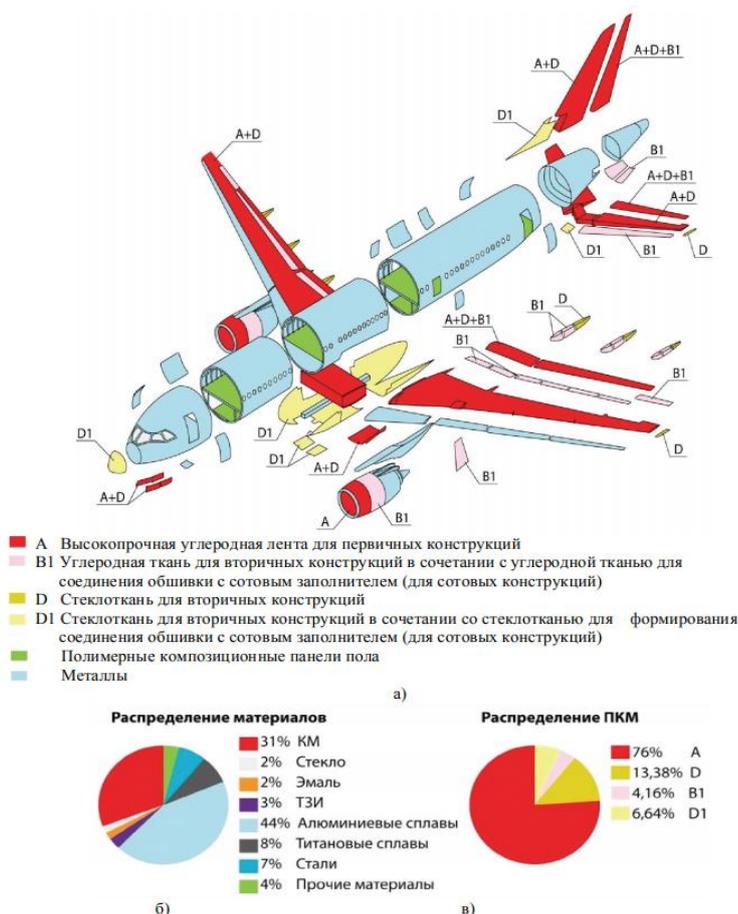


Рисунок 4 – Предварительная схема распределения материалов в конструкции планера самолета МС-21 [23].

В частности, в настоящий период времени проводятся испытательные полеты современного российского самолета МС-21. Важным показателем является то, что объем использования ПКМ в конструкции самолета превышает 30%, в соответствии с проектной документацией (рис. 4) [24].

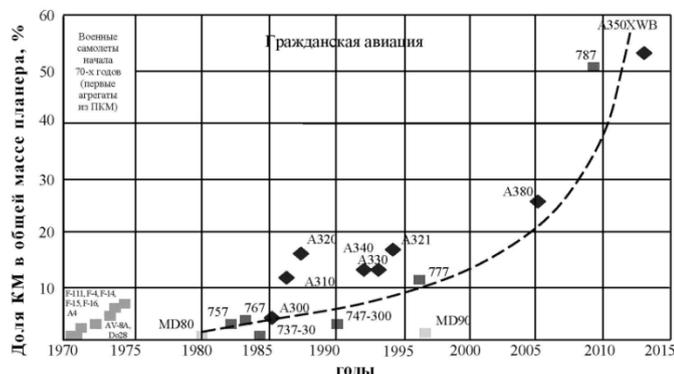


Рис. 5 – Рост объемов применения ПКМ в планерах зарубежных гражданских самолетов [24].

На рис. 5 приведено увеличение объема применения ПКМ в общей массе планера зарубежных гражданских самолетов за последние 45 лет. По приведенному графику можно сделать вывод, что прирост доли ПКМ в зарубежных гражданских самолетах опережает аналогичный показатель в отечественной авиационной индустрии.

Помимо этого, в работе [25] проведен математический анализ, прогнозирующий рост применения ПКМ в узлах ЛА. В зависимости от используемой математической модели предсказывается рост интеграции ПКМ в конструкции ЛА до 80-90% от общей массы в период от 2 до 100 лет.

Анализируя приведенную информацию, можно сделать вывод, что на сегодняшний день ПКМ в некоторых случаях стали безальтернативными материалами для авиационной индустрии. В остальных они требуют либо доработки, либо иного подхода к созданию для полного соответствия требованиям, предъявляемым к определенным конструкциям и узлам. Но можно утверждать однозначно, что будет наблюдаться рост объемов применения ПКМ в авиационной отрасли как в краткосрочной, так и долгосрочной перспективе, и в

большей степени это будет зависеть от уровня науки и техники, который в свою очередь будет определять подходы к созданию новых принципов разработки ПКМ.

Многообразие характеристик, присущих ПКМ на основе различных наполнителей определяет их дальнейший путь применения в составе конструкций, но нередко возникают затруднения, связанные с тем, что материал должен работать в условиях, где на него воздействуют различные нагрузки. В этом случае использование одного вида армирующего наполнителя позволит материалу сопротивляться лишь части действующих нагрузок, в то время как остальной части нагрузок данный наполнитель не способен сопротивляться. Соответственно, в таких случаях возникает необходимость применения в составе одного изделия материала с комплексом свойств, соответствующих сразу нескольким классам материалов. В подобных ситуациях и появляется необходимость в гибридных полимерных композиционных материалах.

1.3. Гибридные полимерные композиционные материалы и их характерные особенности

Гибридными (ГПКМ) – называются полимерные композиционные материалы, состоящие из одной или более полимерных матриц и двух или более видов армирующих наполнителей [26].

В тех случаях, когда речь идет о материале в состав которого входит один армирующий наполнитель, но полимерная матрица состоит из двух терморезистивных или термопластичных композиций, то данный материал можно классифицировать как полиматричный композиционный материал [26]. Для данного типа ГПКМ характерны требования к процессу совмещения отдельных слоев и формования. При выборе технологии изготовления и подборе технологических режимов для получения конечного продукта с заданными свойствами необходимо учитывать теплофизические свойства каждой из матриц.

В тех случаях, когда с целью достижения определенных упруго-прочностных характеристик используется одна полимерная матрица, но необходимо использование 2-х и более армирующих волокнистых наполнителей, ПКМ можно классифицировать как полиармированный (поливолокнистый или гетероволокнистый) композиционный материал [26].

Среди ГПКМ можно выделить 4 типа структуры армирования [26]:

- межслоевая – тип структуры, при которой армирующие наполнители с различной морфологией совмещаются в объеме изделия послойно (рис. 6);



Рис. 6 – Структура материала с межслойной гибридизацией [26].

- Внутрислоевая – тип структуры, представленный на рис. 7, при котором армирующие наполнители с различной морфологией совмещаются в объеме изделия в рамках одного слоя, образуя совмещенные структуры (комплексные нити, ткани, жгуты и т.д.);

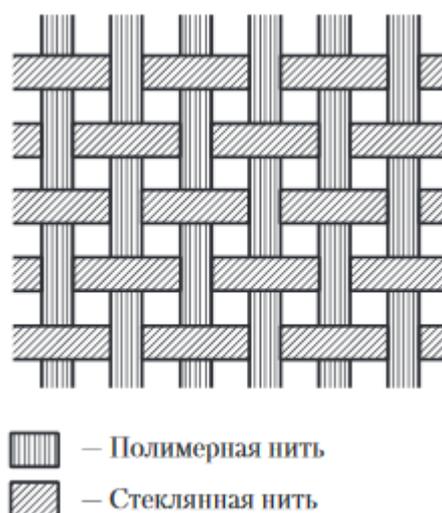


Рис. 7 – Структура армирующего материала с внутрислойной гибридизацией [26].

- межслойные – внутрислойные – типы структур, являющиеся совокупностью двух предыдущих, представлены на рис. 8;

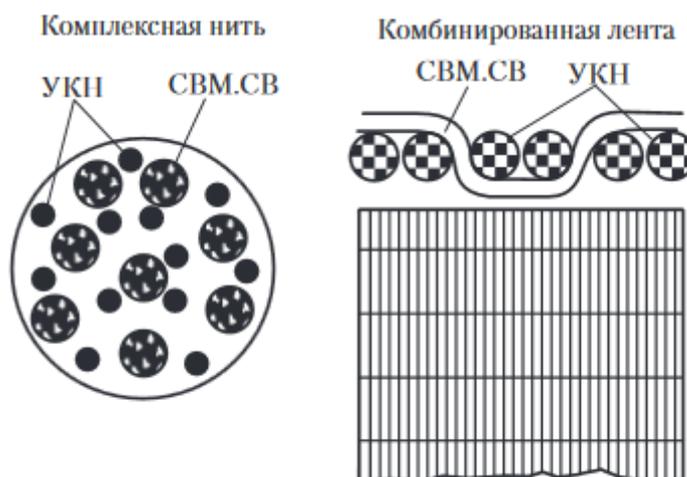


Рис. 8 – Примеры гетероволокнистых армирующих наполнителей [26].

- Супергибридные – тип структуры, при которой в объеме изделия совмещается волокнистый армирующий наполнитель и армирующие металлические слои (фольга и т.д.).

Рассматривая свойства поливолоконистых композиционных материалов, необходимо отметить, что одним из главных недостатков гетероволокнистых материалов с межслоевым типом структуры является связанность их структуры [27]. Это обусловлено тем, что наполнители находятся в плотном контакте друг с другом и, соответственно, нагрузка, воздействующая на изделие, не распределяется равномерно в объеме и не происходит совместной работы всех волокон. Исходя из этого, можно говорить об однозначном достоинстве материалов с внутрислоевым типом структуры, когда площадь границы раздела фаз максимальна и сопротивление деформирующим силам происходит во всем объеме изделия из ГПКМ. При этом необходимо отметить достоинство гетероволокнистого материала с межслоевой структурой – возможность регулирования характеристик послойно, что позволяет улучшать работу изделия в условиях неоднородно нагруженного состояния [28-30].

В рамках классификации гибридных полимерных композиционных материалов необходимо также рассмотреть возможность создания пространственных связей в структуре ГПКМ. В соответствии с особенностями строения таких связей можно выделить 3 основных типа материалов [31]:

- Полиармированные материалы, в которых образование пространственных связей происходит за счет использования многослойных тканей и вследствие чего наблюдается искривление нитей, проходящих через всю толщину ткани или через несколько отдельных слоев ткани;
- Полиармированные материалы, в которых пространственная структура образуется за счет введения армирующих волокон третьего направления;
- Полиармированные материалы, в которых пространственные связи образуются за счёт выращивания или введения нитевидных кристаллов на поверхность армирующих наполнителей.

Среди отличительных особенностей ГПКМ можно отметить синергические эффекты. Синергический эффект первого типа заключается в увеличении кажущейся предельной деформации и предельного растяжения более хрупких армирующих волокон.

Под синергическим эффектом второго типа подразумевается явление, при котором свойства гетероволоконистых композиционных материалов не определяются свойствами компонентов, входящих в его состав. Кроме того, характеристики ГПКМ могут отличаться от расчетных значений, полученных в соответствии с правилом аддитивности: в большую сторону – положительный синергический эффект второго типа; в меньшую сторону – отрицательный синергический эффект второго типа, являющиеся следствием несогласованной работы армирующих наполнителей. Причинами данных эффектов в поливолоконистых ГПКМ являются значительные остаточные напряжения, возникающие в связи с различной морфологией армирующих компонентов, в частности, из-за существенного различия их коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР). Это проявляется в ситуациях, когда отформованное изделие, изготовленное из полиармированного материала, охлаждается до комнатной температуры и в полимерной матрице происходит образование растягивающих напряжений, а в наполнителях сжимающих. Данное свойство характерно также для ПКМ, в составе которого присутствует один вид наполнителя, однако в полиармированном материале это свойство вносит более существенный вклад в комплекс упруго-прочностных свойств, так как в объеме одного изделия будут присутствовать растягивающие напряжения в полимерной матрице и сжимающие в наполнителях. В зависимости от природы и способа укладки наполнителя уровень остаточных напряжений в объеме изделия будет значительно выше, чем в ПКМ с одним видом наполнителя.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов линейного термического расширения для стеклянных и углеродных армирующих наполнителей [32, 33].

Таблица 1 – Коэффициенты линейного термического расширения различных волокон.

<i>Свойство</i>	<i>Тип волокон</i>							
	<i>Стеклоянные</i>						<i>Углеродные</i>	
	<i>E</i>	<i>S</i>	<i>AR</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>Кварц</i>	<i>Карбонизи- рованные</i>	<i>Графитизи- рованные</i>
Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6, \text{C}^{-1}$	4,9-6,0	2,9	7,5	5,9	3,1	0,54	1,5	-1,5 – 2,5

Исходя из представленных в таблице 1 данных можно сделать однозначный вывод о том, что практически все волокнистые наполнители, даже внутри одного класса, имеют различный КЛТР. При создании ГПКМ на основе двух и более армирующих наполнителей особенно важно учитывать различия этого показателя и стремиться к использованию компонентов с наиболее близкими значениями КЛТР. Также часто при создании гетероолокнистых материалов выбор компонентов происходит на основе анализа других параметров. Таких как схемы армирования, технологии переработки, а также материалы оснастки. Все это необходимо для снижения остаточных напряжений в отформованном материале, так как высокий уровень остаточных напряжений может привести к ухудшению упруго-прочностных характеристик и изменению геометрии конечного изделия. Рассматривая причины невозможности наиболее приближенного расчета физико-механических характеристик ГПКМ в соответствии с правилом аддитивности, следует отметить, что причина данного отклонения заключается в различных свойствах образованных межфазных слоев на границе волокно-матрица.

На основании выше описанного можно заключить, что в целом оценка упруго-прочностных характеристик ГПКМ представляет определенную сложность, в связи с невозможностью применения правила смеси (правила аддитивности). Несмотря на это, в общем виде в настоящее время предложена

модель оценки физико-механических свойств гибридных материалов. Из этой модели следует, что на механизмы разрушения гетероолокнистого ГПКМ влияет содержание именно низко модульных волокон. При содержании низко модульных армирующих волокон в составе ГПКМ ниже их критического содержания $V_{\text{НМВ}} < V_{\text{крит. НМВ}}$ разрушение гибридного материала происходит в тот момент, когда исчерпывается несущая способность высоко модульных волокон, так как при таких содержаниях низко модульных волокон способность материала сопротивляться разрушению определяется вкладом высоко модульных волокон:

$$\sigma^+ = \varepsilon_{\text{ВМВ}} (E_{\text{М}} * V_{\text{М}} + E_{\text{НМВ}} * V_{\text{НМВ}} + E_{\text{ВМВ}} * V_{\text{ВМВ}}) \quad (1)$$

где σ^+ - предел прочности при растяжении; $\varepsilon_{\text{ВМВ}}$ - деформация высоко модульных волокон; $E_{\text{М}}$ - модуль упругости полимерной матрицы; $V_{\text{М}}$ - объемное содержание полимерной матрицы; $E_{\text{НМВ}}$ - модуль упругости низко модульных волокон; $V_{\text{НМВ}}$ - объемное содержание низко модульных волокон; $E_{\text{ВМВ}}$ - модуль упругости высоко модульных волокон; $V_{\text{ВМВ}}$ - объемное содержание высоко модульных волокон.

В ситуациях, когда $V_{\text{НМВ}} > V_{\text{крит. НМВ}}$, первыми разрушениями являются разрывы высоко модульных волокон. При дальнейшем увеличении нагрузки несущая способность гибридного материала начинает определяться лишь вкладом низко модульных волокон, которые разрушаются при предельной деформации низко модульных волокон $\varepsilon_{\text{НМВ}}$, соответствующая предельной деформации самого ГПКМ. Исходя из этого можно заключить, что в случаях когда выполняются условия по содержанию низко модульных волокон, высоко модульные волокна не вносят вклад в прочность гетероолокнистых материалов:

$$\sigma^+ = \varepsilon_{\text{ВМВ}} (E_{\text{М}} * V_{\text{М}} + E_{\text{НМВ}} * V_{\text{НМВ}}) \quad (2)$$

Соответственно, при выполнении условия содержания низко модульных волокон $V_{\text{НМВ}} = V_{\text{крит. НМВ}}$ вероятно протекание обоих вариантов разрушения [34].

Необходимо учесть, что прогнозирование свойств ГПКМ, в которых используются волокнистые армирующие наполнители с различной природой возможно только при принятии следующих допущений [34, 35]:

- структура гетероволокнутого ПКМ симметрична относительно средней плоскости;
- слои деформируются совместно и линейно;
- в структуре поливолокнутого ГПКМ отсутствуют дефекты и поры;
- диаметры волокон в слоях изделия равны;
- взаимодействие на границе раздела наполнитель 1 и наполнитель 2, а также матрица и наполнитель 1 или 2 – идеальное.

Рассматривая детально преимущества различных армирующих наполнителей, необходимо отметить достоинства наиболее распространённых: для углепластиков характерно наличие высокого уровня упруго-прочностных свойств, а также электропроводности при выборе углеродных волокон определенного состава; стеклянные армирующие наполнители теплостойки, что позволяет их эксплуатировать при высоких температурах, и в том числе имеют низкую теплопроводность, устойчивы к химическому воздействию, проявляют удовлетворительные диэлектрические характеристики, радиопрозрачны и помимо прочего имеют невысокую стоимость; использование арамидных армирующих наполнителей в составе ПКМ позволяет получать относительно высокий уровень физико-механических характеристик в зависимости от используемых компонентов, а также достаточно легкие и стойкие к воздействию удара и эрозии материалы [36, 37].

Для показательной демонстрации результирующих характеристик ГПКМ можно воспользоваться эмпирически полученными данными. Например, в работе [26] экспериментально было доказано, что гибридизация отрицательно влияет на предел прочности при сжатии ПКМ в случае использования углеродных и

стеклянных волокон. Показатель прочности при сжатии для мономатериалов на основе этих армирующих наполнителей значительно выше.

Если рассматривать ударную вязкость и трещиностойкость поливолоконистых ГПКМ, то экспериментально доказано, что сочетание наполнителей, один из которых имеет более высокий уровень предельных деформаций, происходит снижение хрупкости ГПКМ без ощутимого снижения модуля упругости. Например, при использовании 17% об. стеклянных волокон в составе углепластика ударная вязкость в направлении волокон трехкратно возрастает, а при приложении ударной нагрузки под углами 45° и 90° в 7 и 20 раз соответственно. При введении 20-30% арамидных волокон показатель ударной вязкости повышается в 2-3 раза [26, 38].

На рисунке 9 представлено изделие на основе ГПКМ в составе хвостового оперения летательного аппарата [39].

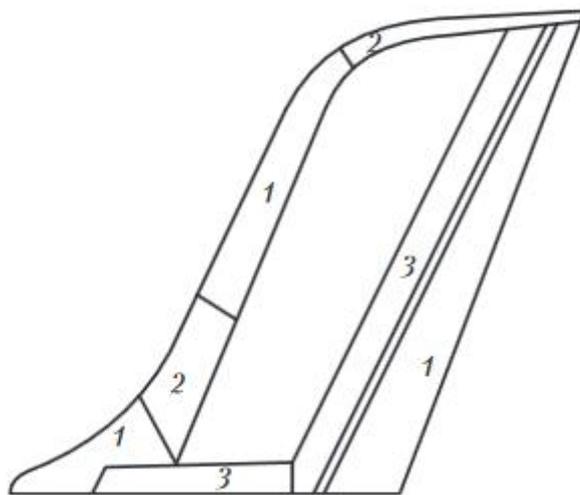


Рисунок 9 – Применение различных гибридных композиционных материалов в конструкции вертикального стабилизатора самолета Аэробус А-310 [39]: 1 – органоуглепластик; 2 – органостеклопластик; 3 – органопластик.

В работе [40] приведены результаты исследования упруго-прочностных свойств гетероолокнистых материалов на основе углеродного и базальтового армирующих наполнителей. В рамках данной работы помимо прочего был предложен авторский способ изготовления образцов в форме пластин путем развертки намоточных пластин с равномерными геометрическими и механическими характеристиками, который позволял соотносить свойства как ПКМ, в составе которого присутствовал один армирующий наполнитель, так и ГПКМ с гибридной армированной структурой.

В результате проведенного исследования было обнаружено, что наиболее высоким пределом прочности и модулем упругости обладал материал на основе моно-наполнителя – углеродной ткани, в то время как самый низкий модуль и как следствие наибольшую деформацию до разрушения имел материал на основе только базальтового наполнителя. Поливолоконные материалы, имеющие в своем составе и углеродный, и базальтовый наполнители имели упруго-прочностные характеристики, находящиеся в диапазоне между характеристиками мономатериалов и их значения различались в зависимости от содержания того или иного наполнителя [40].

На основании проанализированных литературных источников можно заключить, что разработка поливолоконных ГПКМ необходима для снижения влияния или устранения недостатков, проявляющихся при использовании в составе ПКМ отдельно взятого армирующего наполнителя.

1.4. Особенности изготовления изделий авиационного назначения с использованием многокомпонентных систем

ПКМ, как и другие классы материалов, обладают рядом структурных и физических особенностей, которые определяют их поведение при работе в составе конструкции. Однако из-за особенностей компонентов, входящих в состав ПКМ, данный класс материалов имеет технологические особенности переработки, которые необходимо учитывать при изготовлении изделий.

Способы формования изделий авиационного назначения из ПКМ можно подразделить на препреговые и безпрепреговые (или прямые процессы – Direct Process) [4, 40-58].

Особенностью первых является то, что перед формованием непосредственно самого изделия требуется проведение трудоемкого и энергозатратного технологического процесса получения полуфабриката ПКМ – препрега, представляющего собой тканый или нетканый наполнитель, пропитанный связующим. Далее препрег раскраивается под необходимые размеры, выкладывается в оснастку и затем формуется с применением следующих технологий: прессование, автоклавное формование, вакуумное формование [4, 41-45, 47, 49, 50].

При использовании безпрепреговой технологии стадии совмещения наполнителя и связующего, а также формования проводят за одну технологическую операцию, что на фоне препреговой технологии выглядит более эффективно с точки зрения энергетических и трудовых затрат. К данному методу можно отнести следующие технологии формования: RFI – Resin Film Infusion, RTM – Resin Transfer Molding, VaRTM – Vacuum Assisted Molding [4, 41, 43-46, 51-58].

Рассматривая стадию отверждения применительно к двум типам изготовления изделий, необходимо отметить, что технологические параметры процесса на этой стадии определяются природой полимерного связующего. Для получения изделия, способного обеспечивать требуемый уровень упруго-прочностных свойств при рабочих температурах в течение заданной продолжительности, необходимо обеспечить оптимальные температурно-временные параметры отверждения, для каждого типа связующих.

Значение температуры, необходимой для полного протекания реакции отверждения органической полимерной матрицы, не является критической при изготовлении двухкомпонентных изделий, состоящих из армирующего

наполнителя и связующего. Это объясняется тем, что для широко применяемых на сегодняшний день органических связующих, в том числе высокотемпературных, конечная температура отверждения не превышает ≈ 350 °С. В то время как температура размягчения стеклянных волокон не менее ≈ 800 °С, а предельная температура для углеродных волокон в присутствии кислорода не менее ≈ 400 °С [59-61].

Конечная температура реакции отверждения становится критичной при изготовлении изделий авиационного назначения, включающих дополнительные материалы. Проблема заключается в том, что дополнительный материал может подвергаться перегреву при конечных температурах отверждения связующего, что будет приводить к снижению комплекса его свойств. Помимо этого, необходимо учитывать вопросы энергоэффективности производственных циклов. Эти вопросы являются постоянно актуальными, поскольку снижение энергозатрат на единицу продукции будет приводить к снижению конечной стоимости изделия и повышению безопасности производства.

Конкретным примером указанной выше проблематики является изготовление лопастей воздушных винтов для турбовинтовых двигателей на предприятии ПАО «НПП Аэросила». Уже более 20 лет на самолетах АН-140 и Ил-114 устанавливаются воздушные винты АВ-140 и АВ-112 на основе лопастей, изготовленных из гибридного композиционного материала, разработанного специалистами ФГУП «ВИАМ» - ГКМ-3, на основе связующего ВС-2561С и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВПМ) и ленты углеродной УОЛ-300-1А [62]. Данные лопасти изготавливаются по технологии RTM, которая заключается в пропитке армирующего наполнителя в специально предназначенной оснастке при избыточном давлении и последующем отверждении связующего.

Однако в конструкции данных лопастей, стеклоуглепластик марки ГКМ-3 применяется в качестве силового элемента – полого лонжерона и внешних оболочек. Пространство внутри лонжерона и внутри внешних оболочек

заполняется предварительно подготовленным пенопластом, который обеспечивает низкую массу изделия и сохранение формы в процессе работы.

Новые требования по снижению массы ЛА привели конструкторов к необходимости применения нового пенопласта. Благодаря своей химической природе, новый наполнитель имел меньшую плотность, но в то же время и более низкую температуру начала термоокислительной деструкции (порядка 150 °С) в сравнении с ранее применяемым наполнителем. При попытках изготовить лопасти с использованием нового наполнителя, при конечной температуре отверждения связующего ВС-2561С 180 °С протекала деструкция нового наполнителя и отформованные лопасти обладали избыточным количеством браковочных показателей.

Очевидным является необходимость снижения конечной температуры отверждения связующего в составе стеклоуглепластика. Соответственно, возникла необходимость разработки нового терморезистивного связующего, перерабатываемого по инжекционным технологиям (RTM, VaRTM), для получения стеклоуглепластика, входящего в состав лопастей турбовинтовых двигателей.

Одновременно с необходимостью разработки нового связующего возникла потребность в замене углеродного наполнителя – УОЛ-300-1А, так как применение данной ленты может представлять трудности в долгосрочной перспективе, в связи с реструктуризацией его производства. В связи с этим был проведен анализ доступных на отечественном рынке углеродных армирующих наполнителей и подбор оптимального для применения в составе нового стеклоуглепластика.

Кроме вопросов технологического характера и поиска путей их решения, композиционным материалам, в частности гибридным, свойственны проблемы, проявляющиеся на этапе эксплуатации изделий – низкий уровень адгезии на границе раздела волокно-матрица. В соответствии с основными принципами

композиционного материаловедения, базирующимся на теории межфазного взаимодействия, следует предположить, что улучшение смачивания волокон наполнителя связующим за счет модификации его поверхности реакционно-активными группами позволит повысить уровень межфазного взаимодействия, что в свою очередь обеспечит более высокий уровень упруго-прочностных свойств.

1.5. Ионно-плазменные технологии

Современные требования, предъявляемые к материалам и изделиям из них, нередко не сочетаются между собой. Большое количество требований относится к качеству поверхности материалов, входящих в состав изделия. Изменение химического состава или структуры поверхности твердого тела называется модификацией поверхности и реализуется двумя путями:

– воздействием потока энергии, переносимой лучом лазера, мощным импульсным пучком заряженных частиц, плазмой или пучком ускоренных ионов, внедренных в приповерхностный слой вещества [63];

– модификацией поверхности путем воздействия на поверхность материала химически активными соединениями, которые вступают в реакцию с функциональными группами на поверхности и тем самым изменяют комплекс её свойств.

В настоящее время именно плазменные технологии нашли широкое применение для изменения свойств поверхностей. В связи с уникальными результатами, которые удается достичь при использовании плазменных технологий, они стали объектом для изучения в качестве универсального инструмента для изменения физико-химических характеристик материалов и, соответственно, получения нового комплекса свойств поверхностей.

Плазму нередко называют четвертым агрегатным состоянием вещества. Это понятие ввел английский химик и физик У. Крукс в 1879 г. для описания

ионизированной среды газового разряда. Твердое вещество при нагревании переходит в новое состояние, чаще всего жидкое. В свою очередь жидкость при нагревании превращается в газ. Дальнейший его нагрев ведет к ионизации атомов. Газ, в котором значительная часть атомов или молекул ионизирована, называется плазмой [63]. Понятие плазма, как совокупность заряженных частиц, было впервые использовано Тонксом и Ленгмюром в 1929 г. при изучении колебаний в электрических разрядах [64]. Таким образом, плазма представляет собой частично или полностью ионизированный газ.

Из термина «ионизированный» следует, что от подавляющей части атомов или молекул отделен или добавлен, как минимум, один электрон. Ионизация может протекать при воздействии электромагнитного излучения, например, рентгеновских лучей или ультрафиолетового излучения и этот процесс получил название фотоионизация. Образование положительно заряженных ионов также может происходить при нагревании газа – термическая ионизация, которая объясняется высоким значением кинетической энергии сталкивающихся частиц. В случае столкновения атома или молекулы с быстро движущейся заряженной частицей один из электронов может покинуть атом и, следовательно, будет образован положительно заряженный ион. Такой механизм ионизации является наиболее характерным при образовании плазмы и получил название ударной ионизации [63-65].

Еще одним источником образования плазмы является электрический ток. Для ионизации используется дуговой разряд – конечная форма электрического разряда при пропускании через газ достаточно больших токов. Причиной возникновения дуги является высокая плотность тока – сила тока, протекающая через элемент поверхности единичной площади [63-65]. Проходя через газ, она значительно его нагревает, в результате чего атомы газа испускают электроны, которые в свою очередь, обладая высокой кинетической энергией сталкивающихся частиц, вызывают процесс ударной ионизации. Соответственно, процесс ионизации неразрывно связан с прохождением тока. Среди примеров этого явления можно

выделить разряд электрической молнии или образование электрической дуги [63-65].

В конечном итоге, теоретические принципы образования плазмы на практике реализуется в виде устройства – плазмотрона. Плазмотрон – это газоразрядное устройство для получения струи плотной (с давлением порядка атмосферного) низкотемпературной плазмы с помощью электрических разрядов в газах. В таком устройстве нагрев газа протекает за счет взаимодействия с электрической дугой [63, 66]. В идеальном случае механизм этого процесса можно представить следующим образом: нагреваемый газ проходит через дугу, которая горит в узком цилиндрическом канале и занимает практически все его поперечное сечение. В результате на выходе из канала газ будет иметь среднюю температуру, равную средней температуре дуги, так как весь газ во время прохождения по каналу становится частью дуги. В этом случае будет обеспечиваться максимально возможный нагрев газа. Однако на практике часто протекает процесс, при котором поток газа обтекает дугу, не проходя через неё, и при этом нагрев газа происходит в крайней, относительно низкотемпературной области электрической дуги, что приводит к снижению интенсивности процесса ионизации и, соответственно, менее эффективному образованию плазмы. Поэтому для соблюдения оптимальных режимов образования ионизированного газа может быть использовано два класса плазмотронов: с вихревой стабилизацией дуги и с магнитной стабилизацией дуги [63, 66].

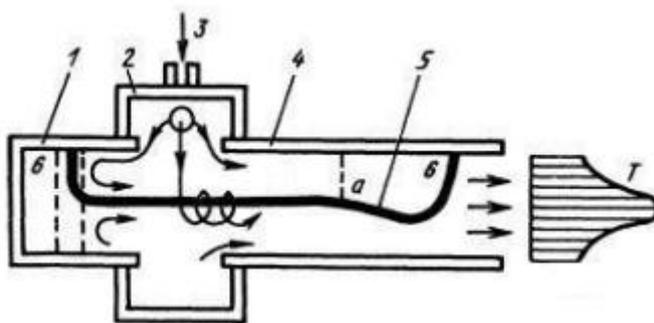


Рис. 10 – Схема плазмотрона с вихревой стабилизацией дуги [63, 67]:

1, 4 – электроды; 2 – вихревая камера; 3 – подача рабочего газа; 5 – дуга;

6 – опорное пятно дуги.

На рис. 10 представлена схема плазмотрона с вихревой стабилизацией дуги. Схему работы плазмотрона можно представить следующим образом [63, 67]:

- через зону дугового разряда протекает не весь объем рабочего газа;
- выходящая из плазмотрона плазма имеет профиль температур; это объясняется тем, что до максимальной температуры рабочий газ нагревается, только проходя через ось струи, а часть газа, проходящая вдоль стенок электрода, имеет минимальную температуру, тем самым защищая электрод от негативного воздействия струи.

Исходя из принципов, которые реализуются при получении потока плазмы, её применение для модификации поверхностей металлических материалов можно условно разделить на три группы: закалка – при которой используют высокоскоростной нагрев от электрической дуги и затем быстрое охлаждение; нанесение модифицирующего покрытия на поверхность, при котором порошкообразный материал помещается на металлическую подложку и под воздействием электрической дуги расплавляется и фиксируется на поверхности после охлаждения; метод напыления покрытий на подложки, при котором порошкообразные частицы будущего покрытия вдуваются в плазменную струю, разогреваются до температур плавления; ускоряясь, ударяются о поверхность подложки, растекаются и кристаллизуются с высокой скоростью, образуя покрытие [63, 67, 68].

Однако, как отмечалось выше, существует химическая модификация поверхности, которая заключается в прививке функциональных групп на поверхность материала, в результате чего изменяется комплекс свойств [69]. Но, как известно из определения понятия плазмы, это поток положительно заряженных ионов, который, бомбардируя поверхность прививается к ней и

может выступать в качестве функционального центра для последующих химических реакций. Исходя из этого, целесообразно рассмотреть возможность применения ионно-плазменной обработки поверхностей применительно к армирующим волокнам, использующимся в составе ПКМ.

1.6. Модификация поверхностей наполнителей ПКМ методом ионно-плазменной обработки

В связи с постоянно растущим спросом на ПКМ, особенно в авиационной отрасли, все больше повышаются требования к снижению массы изделия из ПКМ и повышению его уровня прочностных свойств. Обеспечить реализацию этих требований возможно в том числе добившись высокого уровня адгезии на границе раздела волокно-матрица.

Граница раздела фаз является наиболее слабым местом ПКМ, и именно в ней начинается разрушение как при воздействии механических нагрузок, так и при воздействиях внешней атмосферы, воды и прочих факторов. Интенсивность взаимодействия на границе матрица-наполнитель определяется посредством двух параметров: уровнем адгезионного взаимодействия контактирующих фаз и модификацией поверхности матрицы в области контакта. В связи с этим структура и свойства межфазного слоя (МФС) для ПКМ полностью определяются интенсивностью адгезионного взаимодействия, но в то же время структурные изменения полимера в объеме МФС оказывают влияние на уровень адгезионного взаимодействия на поверхности контакта [69]. Однако в рамках рассмотрения возможности применения ионно-плазменной обработки поверхности армирующих наполнителей, целесообразно рассматривать именно уровень адгезии на границе раздела матрица-наполнитель в качестве основного фактора, влияющего на свойства ПКМ.

Рассматривая процесс получения ПКМ с точки зрения создания наиболее прочной адгезионной связи между волокном и полимером, необходимо отметить, что для достижения этого необходимо на этапе совмещения связующего и

наполнителя обеспечить наиболее эффективный контакт между ними, что возможно при эффективном смачивании волокна связующим. В настоящее время этого добиваются электрохимической обработкой поверхности наполнителя или воздействием химическими соединениями, покрытием различными углеродными дисперсными наполнителями, которые в свою очередь представляют опасность для здоровья человека и в связи с этим требуют соблюдения специфических мер при использовании и утилизации [70-95]. На фоне ограничений, связанных с применением химических активаторов поверхности, рассмотрена возможность применения ионно-плазменной активации поверхности.

В работе [96] рассматривалась возможность повышения адгезионной способности сверхвысокомолекулярного полиэтиленового волокна при помощи плазменной обработки. Суть работы заключалась в пропитке эпоксидной смолой волокон на воздухе и в вакууме, не обработанных и подвергнутых плазменной обработке. После получения образцов определялась прочность соединения волокна и матрицы методом выдергивания при постоянной глубине залегания волокна.

В таблице 2 представлены результаты этой работы [96]. За точку отсчета изменения свойств было принято значение силы разрушения на образцах с необработанным волокном и полученных методом пропитки на воздухе. Несмотря на то, что технология изготовления образцов вносит свой вклад в уровень прочностных свойств, необходимо отметить, что при использовании волокна с активированной поверхностью методом ионно-плазменной обработки уровень прочности соединения волокно-матрица увеличивается минимум в 2 раза. Из представленных результатов можно сделать вывод, что обработка поверхности наполнителя действительно повышает уровень адгезионного взаимодействия.

Таблица 2 – Изменение прочности соединения между ВВПЭ-волокном Dyneema SK-60 и эпоксидной матрицей ЭД-20 в зависимости от технологии изготовления микрообразцов [96].

Технология пропитки	Волокно до обработки плазмой		Волокно после обработки плазмой	
	Сила разрушения, Рн, Н	Изменение прочности соединения, %	Сила разрушения, Рн, Н	Изменение прочности соединения, %
На воздухе	90	-	180	100
В вакууме	160	78	270	300

В работе [97] показано влияние ионноплазменной обработки поверхности арамидных волокон на их свойства. Изучалось влияние параметров режима обработки плазмой на капиллярность, смачиваемость волокон, а также на уровень силы, необходимый для выдергивания волокна из матрицы при одинаковой глубине заделки. Как видно из результатов, представленных в таблице 3, значение капиллярности для волокна Русар-С (1) и Русар-С (2) значительно увеличилось, в то время как для волокна Кевлар эти значения увеличились не так существенно.

Таблица 3 – Влияние плазменной обработки на капиллярность волокон [97].

Волокно	№ режима	Параметры обработки			Капиллярность, мм	
		Напряжение тока, В	Ток, А	Время, мин	До обработки	После обработки
Кевлар	1	3,5	0,3	1,5	116,7	152,7
	2	3,5	0,3	2,5		153,7
	3	4,5	0,4	2,5		163,3
	4	3,5	0,5	1,5		152,3
Русар-С (136)	1	4,5	0,3	2,5	5,7	173,3
	2	3,5	0,4	1,5		181,7
	3	4,5	0,4	1,5		170,0
	4	3,5	0,5	2,5		173,3
Русар-С (256)	1	3,5	0,4	1,5	5,3	103,3
	2	3,5	0,4	3,5		103,3
	3	3,5	0,5	1,5		103,3
	4	4,5	0,5	2,5		101,7

Следуя из определения капиллярности – явления подъема или опускания жидкости в капиллярах, обусловленное силой взаимодействия молекул жидкости с молекулами твердого тела, можно заключить, что поток заряженных ионов оказывает положительное влияние на взаимодействие связующего с поверхностью волокон.

В таблице 4 представлены значения изменения смачиваемости арамидных волокон, не обработанных и обработанных плазмой по различным режимам. Из представленных данных видно, что значения смачиваемости волокон эпоксидным связующим увеличились, что свидетельствует об интенсификации взаимодействия поверхности волокон с полимерным связующим. По результатам оценки изменения прочности соединения волокно-матрица было установлено, что прочность соединения матрицы с необработанным волокном составила ~1700 МПа, в то время как аналогичный показатель для обработанного волокна по режиму №3 составил ~2200 МПа. Данный результат указывает на повышение уровня взаимодействия волокно-матрица и доказывает эффективность применения ионно-плазменной обработки для активации поверхности.

Таблица 4 – Влияние плазменной обработки на смачиваемость эпоксидным связующим [97].

Волокно	№ режима	Параметры обработки			Смачиваемость без обработки, мм	Смачиваемость после обработки	
		Напряжение тока, В	Ток, А	Время, мин		мм	%*
Кевлар	1	3,5	0,3	1,5	6,0	11,0	183,3
	2	3,5	0,3	2,5		8,3	138,3
	3	4,5	0,4	2,5		7,7	128,3
	4	3,5	0,5	1,5		6,7	111,7
Русар-С (136)	1	4,5	0,3	2,5	6,5	8,0	123,1
	2	3,5	0,4	1,5		7,7	118,5
	3	4,5	0,4	1,5		7,0	107,7
	4	3,5	0,5	2,5		9,3	143,1

продолжение таблицы 4

Русар-С (256)	1	3,5	0,4	1,5	5,5	6,7	121,8
	2	3,5	0,4	3,5		6,3	114,5
	3	3,5	0,5	1,5		7,7	140,0
	4	4,5	0,5	2,5		7,0	127,3

* - среднее значение капиллярности в процентном соотношении к капиллярности не обработанного волокна.

В работе [98] приведены данные по исследованию влияния продолжительности низкотемпературной плазменной обработки на краевой угол смачивания волокна и возможного негативного воздействия на его структуру. В качестве исследуемых образцов были использованы углеродные ленты марки КУЛОН 500/0,07 и ЛУП 0,2 (ООО «Аргон», г. Балаково). Для проведения обработки поверхности был выбран режим 4, а в качестве контрольных образцов использовалось необработанное волокно.

На рис. 11 представлен график изменения краевого угла смачивания для лент марок КУЛОН 500/0,07 и ЛУП 0,2 в зависимости от продолжительности ионно-плазменной обработки. Из графика следует, что с увеличением продолжительности обработки краевой угол смачивания поверхности волокна уменьшается.

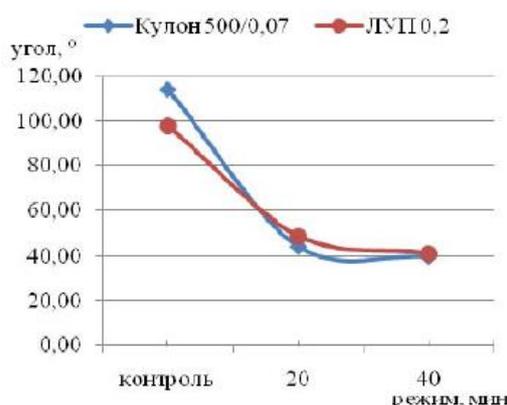


Рис. 11 – Зависимость изменения краевого угла смачивания волокна от продолжительности ионно-плазменной обработки [98].

На рис. 12 представлена зависимость изменения разрывной нагрузки углепластика от продолжительности ионно-плазменной обработки наполнителя. Можно сделать вывод, что обработка незначительно повысила прочность при растяжении УВ при плазменном воздействии в течение 20 минут.

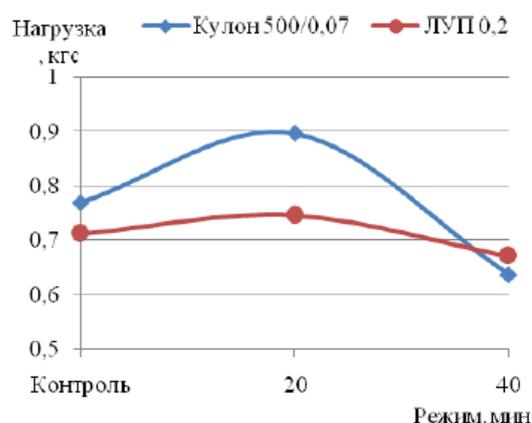


Рис. 12 – Зависимость изменения разрывной нагрузки от продолжительности ионно-плазменной обработки [98].

В работе [99] приведены результаты исследования влияния ионно-плазменной обработки поверхности на смачиваемость углеродного волокна полимерным связующим, капиллярность, изменение удельной площади поверхности волокна. Применялись УВ марок КУЛОН 500/0,07, ЛУП-0,2, Урал Т-2-22Р. Приведенные в работе [99] сведения говорят о положительном влиянии плазменной активации поверхности волокна. Все исследуемые характеристики у обработанного волокна выше, чем у волокна в исходном состоянии.

В работе [100] показано влияние обработки высокочастотной емкостной плазмой на прочность соединения наполнитель-матрица. Установлено, что при активации поверхности углеродного наполнителя марки КУЛОН 500/0,07 и дальнейшем совмещении с эпоксидным связующим на основе смолы ЭД-20 и отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА) наблюдается увеличение прочности связи волокно-полимер.

С точки зрения эффективности влияния активации поверхности при ионно-плазменной обработке наиболее интересными являются результаты работы [101]. В ней проведено изучение предела прочности при растяжении образцов на основе УВ марки UMT-42 12К, эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя ПЭПА в зависимости от параметров режима активации поверхности волокон. Как видно из представленной на рис. 13 диаграммы, при использовании ионно-плазменной активации поверхности волокон уровень прочностных характеристик возрастает, что в свою очередь подтверждает положительное влияние модификации поверхности армирующих наполнителей на уровень физико-механических характеристик ПКМ.

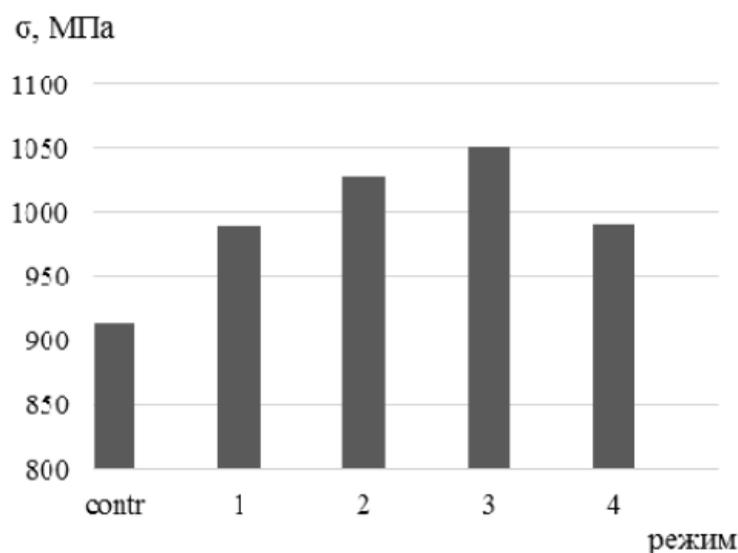


Рис. 13 – Зависимость изменения предела прочности при растяжении образцов ПКМ от режима ВЧ емкостной обработки углеродного волокна [101].

Выводы по литературному обзору

По результатам анализа литературного обзора установлено, что в настоящее время существует необходимость в разработке термореактивного связующего с пониженной температурой отверждения и ГПКМ для применения в лопастях турбовинтовых двигателей. Требуется оптимизация состава и технологии

изготовления ГПКМ для применения в составе лопасти турбовинтового двигателя. Анализ литературы также показал, что ионно-плазменная обработка наполнителя может положительно влиять на уровень упруго-прочностных характеристик ПКМ, однако необходимо провести исследования по определению влияния ионно-плазменной обработки на свойства армирующих наполнителей и эксплуатационные свойства ГПКМ, изготовленного на их основе.

Цель диссертационного исследования: разработка состава и технологии изготовления гибридного полимерного композиционного материала на основе связующего с температурой отверждения не более 150 °С и исследования влияния низкотемпературной плазменной обработки наполнителей на комплекс свойств ГПКМ, предназначенных для применения в лопастях турбовинтовых двигателей.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Подбор композиций связующего с температурой отверждения не более 150 °С и исследование комплекса их свойств.
2. Разработка состава и технологии изготовления ГПКМ на основе связующего с температурой отверждения не более 150 °С.
3. Исследование влияния ионно-плазменной обработки на свойства стеклянных и углеродных армирующих наполнителей.
4. Исследование влияния армирующих наполнителей, подвергнутых ионно-плазменной обработке, на структуру и свойства ГПКМ, в том числе во влагонасыщенном состоянии.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследований

Для разработки состава термореактивного связующего с температурой отверждения до 150 °С, способного перерабатываться методом пропитки под давлением (RTM), были использованы компоненты, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Компоненты разрабатываемого связующего

Наименование компонента	Химическая природа компонента
Эпоксидная смола 1	Четырехосновная эпоксиаминная смола
Эпоксидная смола 2	Жидкая эпоксидиановая смола
Модификатор	Двухосновный фенол
Катализатор	Третичный амин
Отвердитель	Изо-метилтетрагидрофталиевый ангидрид

Для разработки состава гибридного полимерного композиционного материала были выбраны стеклянные и углеродные армирующие наполнители, представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Армирующие наполнители, используемые при разработке ГПКМ

Наименование наполнителя	Документация
Углеродная лента УОЛ-300-1А	ТУ 1916-167-05763346-2015
Углеродная ткань марки ВТкУ-3	ТУ 1-595-11-1615-2016
Углеродная ткань марки ВТкУ-3.290	ТУ 1-595-11-1713-2018
Стеклянная ткань марки Т-25(ВМП)	ГОСТ 19170-2001

В рамках проведения исследования по влиянию ионно-плазменной обработки армирующих наполнителей на свойства ГПКМ также применялось эпоксидное связующее марки ВС-2561С по ТУ-585-25-278-89, свойства которого представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики связующего марки ВС-2561С

Характеристика	Значение
Вязкость при температуре пропитки, Па·с	0,25 при 50 °С
Жизнеспособность при температуре пропитки (характеризуется двукратным увеличением начальной вязкости), ч	> 4 при 50 °С
Время гелеобразования при температуре 90°С, мин	90
Температура отверждения, °С	180
Температура стеклования, °С	185

2.2. Методы изготовления полимерных композиционных материалов

Для изготовления образцов ГПКМ использовались безавтоклавные технологии – вакуумная инфузия (VaRTM) и пропитка под давлением (RTM).

Вакуумная инфузия (VaRTM)

При изготовлении образцов стеклоуглепластика по технологии вакуумной инфузии поверхность оснастки - металлической цулаги покрывалась антиадгезионным составом, на которую затем выкладывались слои дренажа, жертвенной ткани и армирующих наполнителей - стеклянной и углеродной тканей в порядке, обеспечивающем необходимый уровень прочностных характеристик в составе ГПКМ. С двух противоположных сторон, относительно выложенной заготовки, при помощи трубок подготавливались порты входа и выхода связующего. Затем по периметру цулаги проклеивался герметик, поверх которого приклеивалась пленка, тем самым образуя вакуумный пакет. Полученный пакет вакуумировался и помещался в тепловой шкаф для сушки армирующего наполнителя.

Затем к порту входа связующего, предварительно нагретого и отвакуумированного пакета, подводилась композиция связующего и проводилась

пропитка в течение (10-15) минут при температуре (25 – 30) °С. После окончания пропитки проводилось отверждение связующего по ступенчатому режиму до заданной конечной температуры отверждения. Затем полученная плита стеклоуглепластика извлекалась, и методом механической обработки изготавливались образцы для проведения испытаний.

Пропитка под давлением (RTM)

При изготовлении плит стеклоуглепластика по методу пропитки под давлением в полость нижней полуформы оснастки поочередно выкладывались армирующие наполнители - стеклянный и углеродный. После выкладки необходимого количества слоев нижняя и верхняя полуформы оснастки смыкались. Затем оснастку, оборудованную портами входа и выхода связующего, присоединяли при помощи шлангов к резервуару-ловушке и вакуумному насосу, соответственно. Перед началом процесса пропитки оснастку и резервуар-ловушку нагревали до температуры (25 – 30) °С. В нагретый резервуар-ловушку помещали емкость со связующим.

Затем начиналась пропитка армирующего наполнителя связующим, поступающим из резервуара-ловушки через шланг и порт входа в оснастку за счет разрежения, созданного вакуумным насосом. Пропитка под действием разрежения продолжалась (20-30) минут, после чего вакуумный насос отключался.

По истечении времени пропитки под вакуумом, при помощи компрессора, соединенного с резервуаром-ловушкой, создавалось избыточное давление, за счет которого связующее поступало в оснастку из резервуара-ловушки и пропитывало наполнитель. Пропитка под действием избыточного давления проводилась в несколько этапов. На каждом этапе варьировалось значение избыточного давления и продолжительность выдержки при каждом давлении. После окончания пропитки под давлением проводилось отверждение связующего по ступенчатому режиму до заданной конечной температуры отверждения.

2.3. Методы исследований

Термоаналитические методы

Глубину протекания процесса отверждения связующего, остаточный эффект доотверждения связующего, температуру стеклования, энергию активации механического разрушения определяли методами термического анализа. Для этого использовались методы – динамический механический анализ (ДМА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Динамический механический анализ

Определение температуры стеклования и энергии активации механического разрушения образцов ГПКМ проводилось по ГОСТ Р 57739-2017. В рамках данного испытания образец в форме плоской прямоугольной полоски помещали в прибор и подвергали его воздействию колебаний с номинальными частотами 1, 10, 100 Гц и нагреву со скоростью 5 °С/мин. Испытание проводилось на приборе DMA 861 фирмы «Mettler Toledo».

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Определение общего теплового эффекта реакции отверждения связующего проводилось по методу Озава-Флинн-Уолла [102]. Определение остаточного теплового эффекта образцов стеклоуглепластика, отвержденных при различных температурах, проводилось на приборе DSC-1 фирмы «Mettler Toledo».

Физико-механические испытания

Определение содержания связующего и плотности образцов ГПКМ проводилось по ГОСТ 56682-2015.

Предел прочности и модуль упругости при растяжении

Определение прочности и модуля упругости образцов стеклоуглепластика проводили по ГОСТ 56785-2015. Метод испытания заключался в растяжении образца ГПКМ с постоянной скоростью нагружения или деформирования до

момента разрыва. Испытания проводились на испытательной установке фирмы Walter+Bai, модель LFM-250.

Предел прочности при сжатии

Определение предела прочности при сжатии проводилось по ГОСТ 33519-2015. В соответствии с указанным стандартом для определения предела прочности при сжатии образец ГПКМ в виде полосы прямоугольного сечения устанавливали в специализированную оснастку, которую помещали между захватами испытательной машины, и прикладывали сжимающую нагрузку. Испытания проводились на испытательной машине Tiratest-2300.

Предел прочности при межслоевом сдвиге

Определение предела прочности при межслоевом сдвиге проводилось по ГОСТ 57745-2017. Сущность использованного метода заключалась в приложении нагрузки к середине образца ГПКМ, свободно лежащего на двух опорах, до момента разрушения, вызванного межслойным сдвигом. Испытания проводились на испытательной установке фирмы Walter+Bai, модель LFM-100.

Предел прочности при изгибе

Определение предела прочности при изгибе проводилось по ГОСТ 56805-2015. В соответствии с использованной документацией сущность метода заключалась в изгибе плоского образца постоянного прямоугольного сечения, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до момента разрушения образца или до того момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности образца достигнет предварительно заданного значения. Испытания проводились на испытательной машине фирмы Walter+Bai, модель LFM-100.

Микроструктурные исследования

Сканирующая электронная микроскопия

Для проведения анализа структуры армирующих наполнителей и стеклоуглепластиков на их основе был использован сканирующий электронный микроскоп фирмы Tescan. Он обладает увеличением (до $\times 1\,000\,000$), глубиной фокуса (от 1 мкм при увеличении $\times 10\,000$ и до 2 мм - при десятикратном).

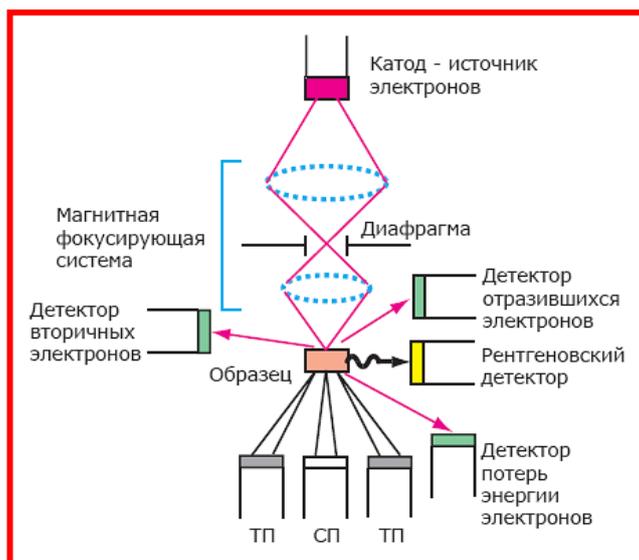


Рис. 14 - Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа.

Сканирующий электронный микроскоп включает следующие основные узлы (рис. 14): катод-источник электронов, детектор вторичных электронов, магнитная фокусирующая система, диафрагма, рентгеновский детектор, детектор отраженных электронов, детектор потерь энергии электронов и систему электроники для формирования изображения. Электроны фокусируются линзами в тонкий электронный зонд диаметром не более 10 нм, который построчно сканирует поверхность образца. При взаимодействии узкого электронного пучка с поверхностью образца он испускает излучение электромагнитного и рентгеновского диапазона, приводящее к обратному рассеиванию.

Данный метод позволяет изучать образцы относительно больших размеров, которые возможно вращать и перемещать в камере микроскопа. Метод сканирующей электронной микроскопии также позволяет изучать поверхности

образца с сильно выраженным рельефом, например поверхности излома, глубоко травлёные поверхности или поверхности пористых материалов.

Гидрофильные свойства волокон

Капиллярность

Определение уровня влияния ионно-плазменной обработки стеклянных и углеродных волокон на капиллярность проводилось по ГОСТ 29104.11-91. Сущность метода заключается в подвешивании на штативе элементарной нити с закрепленным грузом. Конец нити вместе с грузом помещался в ванну с раствором дихромата калия. Параллельно с нитью, на штативе закреплялась линейка с нулевой отметкой в точке соприкосновения нити и раствора. Определения капиллярности нитей проводилось путем определения высоты поднятия раствора дихромата калия по стволу нити при помощи закрепленной линейки.

Краевой угол смачивания нитей

Определение краевого угла смачивания стеклянных и углеродных нитей проводилось оптическим методом на установке ОСА-15.



Рис. 15 – Схема определения краевого угла смачивания нити.

Суть метода заключается в подвешивании на штативе элементарной нити с закрепленным грузом. Конец нити вместе с грузом помещался в стеклянную емкость, предварительно гидрофобизированную воском, с дистиллированной водой. В первые секунды соприкосновения нити с поверхностью воды в точку соприкосновения наводилась оптическая камера и производилась фотофиксация.

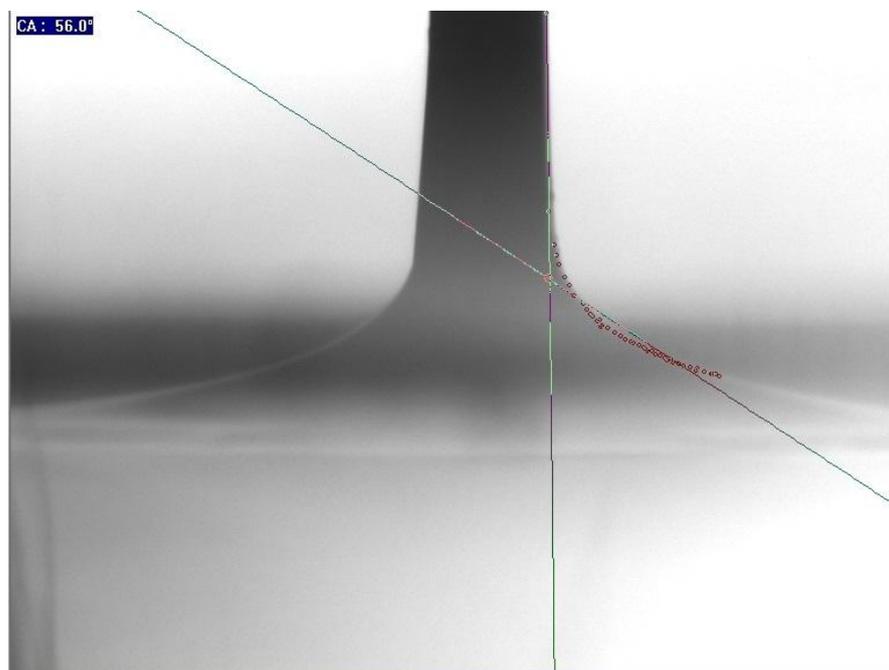


Рис. 16 – Пример оценки краевого угла смачивания нити.

Оценка краевого угла смачивания проводилась путем обработки полученных фотографий в специализированном программном обеспечении SCA20 фирмы «DataPhysics».

Ионно-плазменная обработка армирующих наполнителей

Ионно-плазменная обработка в вакууме

Ионно-плазменная обработка образцов наполнителей направленным потоком ионизированных газовых частиц образцов наполнителей проводилась при пониженном давлении на вакуумной установке УНИП-900 (ФГУП «ВИАМ»), оснащенной источником ионов ИП1К-070.



Рис. 17 – Установка УНИП 900 (ФГУП «ВИАМ»)

Ионно-плазменная обработка при атмосферном давлении

Модификация поверхности различных материалов низкотемпературной неравновесной плазмой атмосферного давления имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами ионно-плазменной обработки в вакууме [103 – 109]:

- отсутствие необходимости создания и поддержания вакуума;
- доступное необходимое оборудование;
- низкие энергетические и материальные затраты на процессы обработки;
- простое интегрирование в уже существующие технологии.

В данной работе применялась экспериментальная установка, в состав которой входит низкочастотный (НЧ) плазмотрон низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Он позволяет производить точечную обработку изделия при помощи подаваемой газовой смеси с минимальными энергетическими затратами, не превышающими 100 Вт. Отсутствие диэлектрических электродов, подвергающихся постепенной деградации со временем, позволяет добиться высокой воспроизводимости результатов по сравнению с установками на основе диэлектрического барьерного разряда. Кроме того, температура ионизированного потока у большинства НЧ-плазмотронов не превышает (40 – 60) °С, что особенно важно при обработке термочувствительных материалов, среди которых большое число полимеров [110 – 112].

Для реализации обработки изделий и материалов по всей площади поверхности выносная головка НЧ-плазмотрона была смонтирована на блок ЧПУ для прецизионного контроля геометрических параметров обработки (рис. 18). Управление установкой осуществляется посредством программы NC-Studio на персональном компьютере.

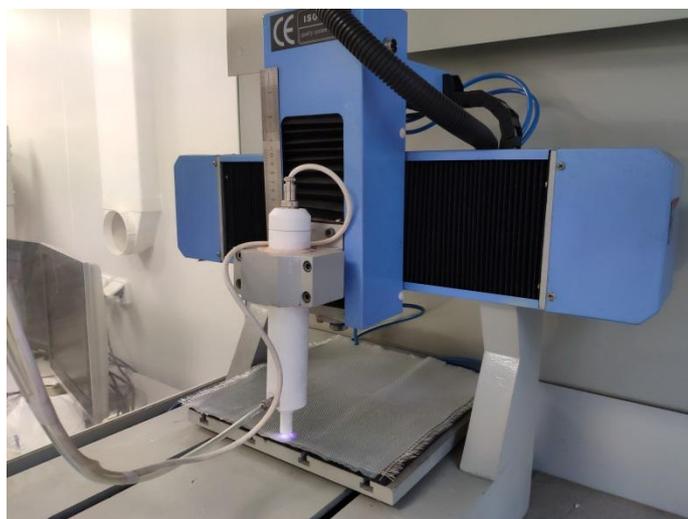


Рис. 18 - Экспериментальная установка на основе НЧ-плазмотрона атмосферного давления

Обработка стеклянных и углеродных армирующих наполнителей производилась с применением плазмообразующего газа аргона (Ar). Основной параметр, определяющий энергетическое воздействие на единицу площади -

расстояние плазмотрон-подложка. Увеличение расстояния плазмотрон-подложка позволяет увеличить объём продуктов диссоциации атмосферного воздуха, являющихся активными компонентами в процессах гидрофилизации и травления. Скорость перемещения выносной головки плазмотрона над поверхностью обрабатываемого материала определяет продолжительность плазменной обработки. В данной работе был рассмотрен процесс гидрофилизации (обработки) материалов в скоростном диапазоне (10 – 20) мм/с и расстоянии плазмотрон-подложка 3 мм. Эти параметры удовлетворяют процессу гидрофилизации материала, поддерживая интенсивность как химических процессов (продукты диссоциации воздуха), так и физических процессов (взаимодействие ионизированных частиц Ar).

Глава 3. Разработка состава и технологии изготовления гибридного композиционного материала

3.1. Технологическая обработка составов экспериментальных композиций связующего

С целью разработки терморезистивного связующего с температурой отверждения до 150 °С было подобрано 5 эпоксидных композиций с различным качественным и количественным составом компонентов. Состав композиций представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Количественный состав композиций связующего с температурой отверждения 150 °С

№	Смола 1, г	Смола 2, г	Катализатор, г	Отвердитель, г
1	100	-	1,0	137
2	80	20	1,0	131,6
3	80	20	0,5	131,6
4	75	25	1,0	128
5	75	25	0,5	128

На первом этапе у полученных композиций определялась вязкость в начальный момент времени и после выдержки в течение 4 часов при заданной температуре – температуре пропитки, с целью определения возможности переработки по инъекционным технологиям. Помимо этого, у эпоксидных композиций измерялась температура стеклования для определения максимально возможной рабочей температуры. Результаты исследований приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Свойства исследуемых образцов различных композиций связующего

Наименование характеристики	Наименование композиции связующего				
	1	2	3	4	5
Вязкость при 25 °С, исходная, Па·с	0,61	0,53	0,52	0,45	0,45
Вязкость при 25 °С, через 4 часа изотермического нагревания при 25 °С, Па·с	1,12	0,82	0,63	0,76	0,58
Температура стеклования композиции связующего, отвержденного при температуре 150 °С, °С	181	178	172	174	171

Для выполнения необходимого условия обеспечения технологической жизнеспособности связующего при изготовлении лопастей вязкость связующего не должна превышать значения 0,9 Па·с в течение 4 часов при температуре пропитки. По результатам исследований было установлено, что использование систем, содержащих большее количество отвердителя и катализатора (композиция 1), приводит к быстрому увеличению вязкости при температуре пропитки, что в свою очередь приводит к неудовлетворительным результатам вязкости после выдержки в течение 4 часов при температуре пропитки.

С применением экспериментальных композиций связующего и армирующих наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290, были изготовлены образцы стеклоуглепластиков и исследованы их свойства. Результаты исследований представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Свойства образцов стеклоуглепластика на основе различных композиций связующего

Наименование характеристики	Паспорт ГKM-3	Наименование композиции связующего				
		1	2	3	4	5
Плотность, г/см ³	1,70-1,72	1,76	1,71	1,77	1,75	1,76
Содержание связующего, % масс.	35,0	30,0 – 33,0				

продолжение таблицы 10

Предел прочности при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	804	1243	1003	1160	1096	1103
Модуль упругости при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., ГПа	76	82	79	79	75	75
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	774	563	638	662	762	660
Предел прочности при изгибе при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	-	1162	1056	1046	1047	1103

Для выбора оптимальной композиции связующего было принято, что комплекс свойств стеклоуглепластика на основе экспериментального состава связующего должен быть на уровне или превышать аналогичные показатели ранее разработанного материала марки ГКМ-3. При этом наиболее значимой характеристикой для анализа является предел прочности при сжатии, так как она более показательна при оценке свойств связующего в составе ПКМ.

По результатам определения физико-механических характеристик, представленных в таблице 10 установлено, что стеклоуглепластик на основе композиции связующего 4 выполняет необходимое условие по обеспечению заданного уровня упруго-прочностных свойств, а именно имеет предел прочности при растяжении на 36 % выше, чем аналогичный показатель материала марки ГКМ-3 и, помимо этого, обладает пределом прочности при сжатии на уровне ранее разработанного материала.

По результатам проведенных исследований, композиция 4 была использована для разработки эпоксидного связующего марки ВСЭ-65. В таблице 11 представлены характеристики разработанного связующего в сравнении с аналогом по применению – ВС-2561С.

Таблица 11 – Свойства связующего марки ВСЭ-65

Характеристика	Связующее ВСЭ-65	Связующее ВС-2561С
Вязкость при температуре пропитки, Па·с	0,35 при 30 °С	0,25 при 50 °С
Жизнеспособность при температуре пропитки (характеризуется двукратным увеличением начальной вязкости), ч	> 4 при 30 °С	> 4 при 50 °С
Время гелеобразования при температуре 90°С, мин	28	90
Температура отверждения, °С	150	180
Температура стеклования, °С	173	185

По результатам проведенных исследований, представленным в таблице 11, установлено, что разработанное связующее марки ВСЭ-65 имеет температуру отверждения ниже, чем ранее разработанное связующее марки ВС-2561С (150 °С вместо 180°С), при этом значения жизнеспособности, вязкости и температур стеклования связующих близки. Данные заключения позволяют рассматривать связующее марки ВСЭ-65 в качестве альтернативы связующему ВС-2561С при изготовлении лопастей с использованием газонаполненного материала, склонного к термической деструкции при температурах выше 150 °С.

По результатам разработки эпоксидного связующего марки ВСЭ-65 была оформлена нормативно-техническая документация на его изготовление и поставку. На состав связующего была подана заявка на охраноспособное техническое решение и получен патент №2749720 «Терморепреактивное связующее».

3.2. Выбор углеродного армирующего наполнителя

Как было указано выше, в рамках разработки ГПКМ на основе связующего с пониженной температурой отверждения требуется замена ранее используемой ленты УОЛ-300-1А.

Предварительно был проведен анализ однонаправленных углеродных армирующих наполнителей доступных на отечественном рынке. По результатам проведенного анализа были выбраны ближайшие аналоги, характеристики которых представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Свойства анализируемых углеродных армирующих наполнителей

Наименование показателей		Значение показателей		
		УОЛ-300-1 ¹	ВТкУ-3 ²	ВТкУ-3.290 ³
Ширина ленты, мм		300 ± 7	1000 ± 10	1000 ± 10
Поверхностная плотность наполнителя, г/м ²		260 ± 10	200 ± 10	290 ± 10
Марка нити основы/ аппретирующий состав		УКН-М-2,5К-5-105-ЭД	SYT49(S)-12К / эпоксидный	
Марка нити утка/ аппретирующий состав		Стеклонити ВМПС-(6-8)-2 х (27-30) с аппретом 4С(80)	Нить текстильная из стекловолокна с покрытием из термопласта	
Характеристика нитей основы	Линейная плотность, текс	105 ± 10	800 ± 20	
	Плотность нити, г/см ³	1,75 ± 0,04	1,80 ± 0,02	
	Модуль упругости нити, ГПа	225 ± 20	230 - 275	
Характеристика нитей утка	Линейная плотность, текс	56 ± 3,0	55 ± 5,5	
Количество нитей основы на 10 см, шт.		66 ± 2	24 ± 1	36 ± 1
Количество нитей утка на 10 см, шт.		10 ± 1	10 ± 1	5 ± 1
1 - согласно ТУ 1916-167-05763346-2015				
2 - согласно ТУ 1-595-11-1615-2016				
3 - согласно ТУ 1-595-11-1713-2018				

Исходя из значений показателей, представленных в таблице 12, было установлено, что углеродная ткань марки ВТкУ-3.290 по совокупности свойств является наиболее близкой ленте марки УОЛ-300-1А. Однако для подтверждения

выводов, сделанных на основе анализа нормативно-технической документации, были изготовлены образцы углепластиков на основе указанных выше наполнителей и разработанного связующего марки ВСЭ-65. Результаты исследований комплекса физико-механических характеристик представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Свойства углепластиков на основе связующего марки ВСЭ-65 и различных углеродных наполнителей

Наименование показателей	Значение показателей		
	УОЛ-300-1А	ВТкУ-3	ВТкУ-3.290
Плотность, г/см ³	1,53	1,55	1,53
Содержание связующего, % масс.	37,7	36,6	35,4
Предел прочности при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	1170	1740	1570
Модуль упругости при температуре 20 °С, среднее знач., ГПа	131	126	131
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	660	550	620

Анализ полученных результатов исследования комплекса физико-механических свойств углепластиков, представленных в таблице 13 показал, что ткань углеродная марки ВТкУ-3.290 позволяет реализовать оптимальный уровень свойств. В составе углепластика она обеспечивает предел прочности при растяжении на 34 % выше, чем у ПКМ на основе УОЛ-300-1А и при этом имеет аналогичный модуль упругости при растяжении и предел прочности при сжатии. Углепластик на основе ткани ВТкУ-3 по результатам исследования комплекса физико-механических характеристик продемонстрировал предел прочности при растяжении на 49 % выше, чем у ПКМ на основе УОЛ-300-1А, но при этом обладал меньшим модулем упругости на 4 % и меньшим пределом прочности при сжатии на 20 %.

На основании полученных данных, углеродная ткань марки ВТкУ-3.290 выбрана взамен ленты УОЛ-300-1А.

3.3. Разработка технологии изготовления ГПКМ

Для разработки технологии изготовления ГПКМ на первом этапе необходимо было определить оптимальные параметры отверждения связующего. С этой целью был определен тепловой эффект отверждения отливки связующего марки ВСЭ-65. Результат представлен на рис. 19.

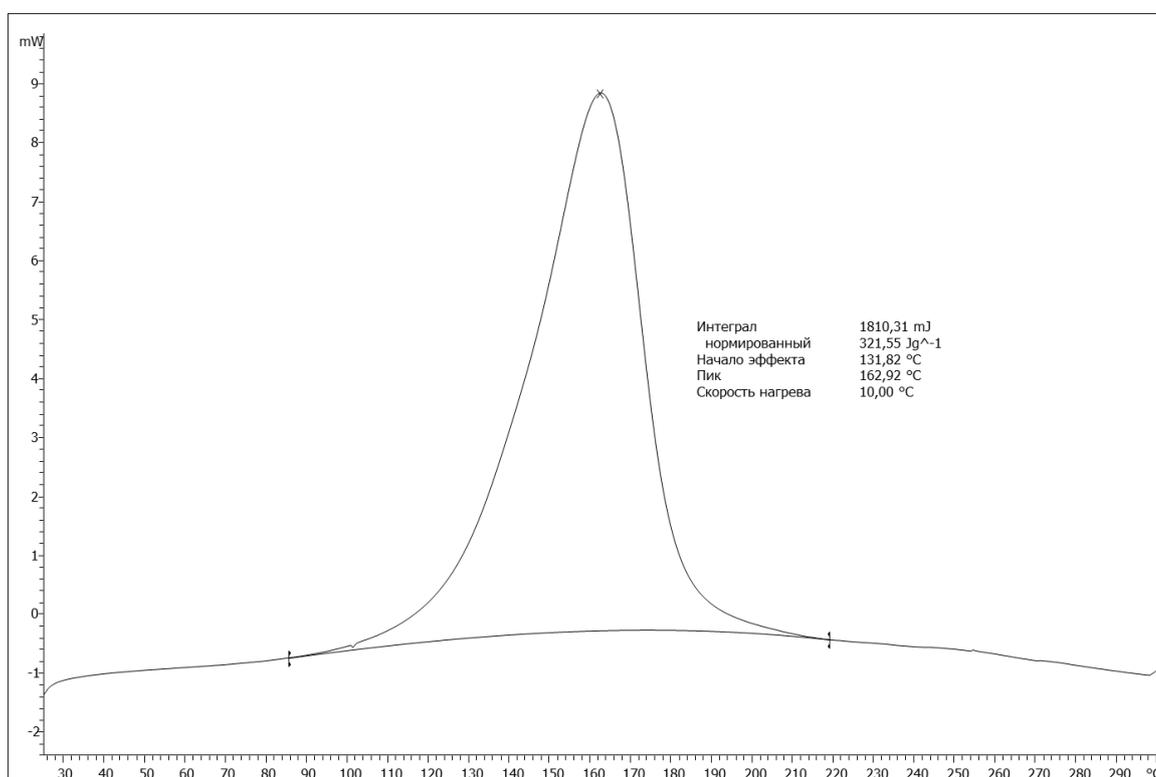
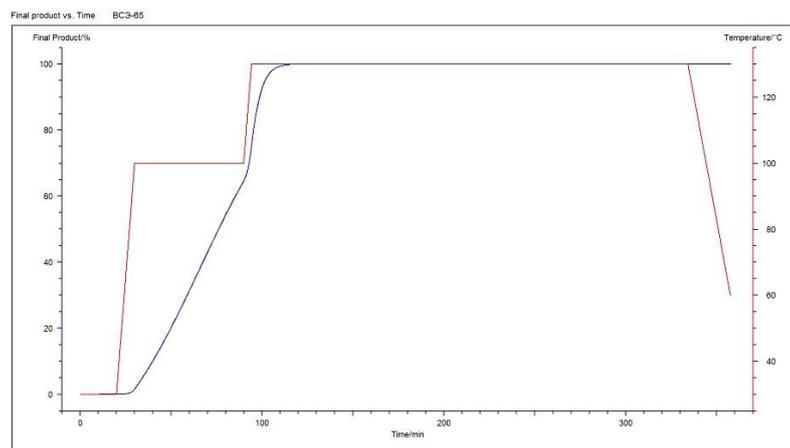


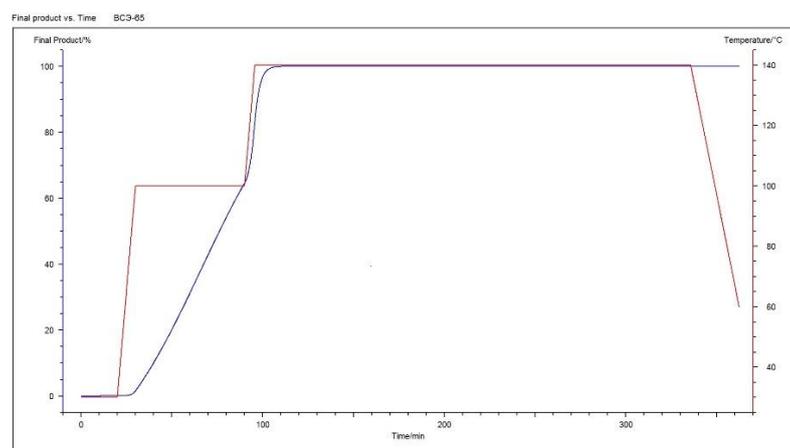
Рис. 19 – Тепловой эффект реакции отверждения связующего марки ВСЭ-65

В результате проведенного исследования было установлено, что тепловой эффект реакции отверждения связующего марки ВСЭ-65 составляет 321,55 Дж/г.

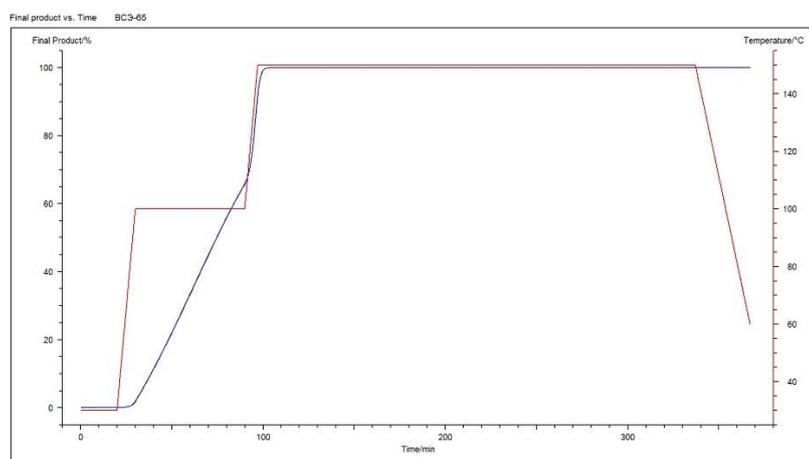
Для определения температурно-временных режимов отверждения связующего были смоделированы прогнозируемые значения степени конверсии для разных температур отверждения. Зависимости степени отверждения от времени воздействия температуры представлены на рисунке 20.



(A)



(B)



(B)

Рисунок 20 – Кинетические кривые «время-конверсия» реакции отверждения связующего марки ВСЭ-65 при различных конечных температурах: А – 130 °С, Б – 140 °С, В – 150 °С.

Представленные смоделированные кривые свидетельствуют, что связующее марки ВСЭ-65 способно достигать 100 % конверсии при конечных

температурах отверждения 130, 140 и 150 °С. Для проверки теоретически полученных данных, были изготовлены и отверждены отливки связующего марки ВСЭ-65 при указанных температурах в течение 4 часов. Полученные образцы полимерной матрицы были исследованы с целью определения температуры стеклования и остаточного теплового эффекта.

Таблица 14 – Свойства образцов связующего марки ВСЭ-65, отвержденных при различных температурах

Температура отверждения, °С	Температура стеклования, °С	Остаточный тепловой эффект, кДж/г	Степень конверсии отверждения, %
130	158	21,7	93,2
140	164	17	94,7
150	173	3,9	98,8

По результатам исследований, представленных в таблице 14 установлено, что при снижении конечной температуры отверждения увеличивается остаточный тепловой эффект и, в свою очередь, происходит снижение конверсии эпоксидных групп. При снижении конечной температуры отверждения наблюдается понижение температуры стеклования. Принимая во внимание снижение значений конверсии реакции отверждения связующего в диапазоне температур 150-140-130 °С, по результатам определения температуры стеклования можно сделать предположение о возможности использования данных температурных режимов для получения образцов стеклоуглепластика, работоспособных при температурах вплоть до 100 °С.

Для отработки технологических режимов изготовления стеклоуглепластика на основе связующего марки ВСЭ-65 и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани марки ВТкУ-3.290 методом вакуумной инфузии были изготовлены плиты гибридного композиционного материала, отличающиеся конечными температурами отверждения 130, 140, 150

°С. Из полученных плит стеклоуглепластика были изготовлены образцы и исследован комплекс физико-механических и физико-химических свойств. Свойства образцов стеклоуглепластика представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Свойства образцов стеклоуглепластика, отвержденных при различных температурах

Наименование характеристики	Стекло-углепластик марки ГКМ-3	Свойства образцов разрабатываемого стеклоуглепластика, отвержденных при различных температурах		
Конечная температура отверждения, °С	180	150	140	130
Содержание связующего, %	-	32,0	33,0	33,0
Плотность, г/см ³	1,70-1,72	1,66	1,67	1,66
Предел прочности при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	804	1360	1182	1272
Модуль упругости при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., ГПа	76	71,0	71,6	70,4
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	774	727	641	643
Температура стеклования, °С	-	173	170	168
Тепловой эффект доотверждения, Дж/г	-	6,08	7,09	13,05
Степень конверсии, %	-	95	93	87

Из результатов, представленных в таблице 15, следует, что при снижении конечной температуры отверждения в диапазоне 150 – 140 – 130 °С снижается степень конверсии и уровень физико-механических характеристик – пределов прочности при растяжении и сжатии. Значения температур стеклования и

модулей упругости при растяжении для указанного ряда конечных температур отверждения остаются на одном уровне. Зависимости степеней конверсии и пределов прочности при растяжении и сжатии от конечных температур отверждения образцов ГПКМ представлены на рисунках 21 и 22.

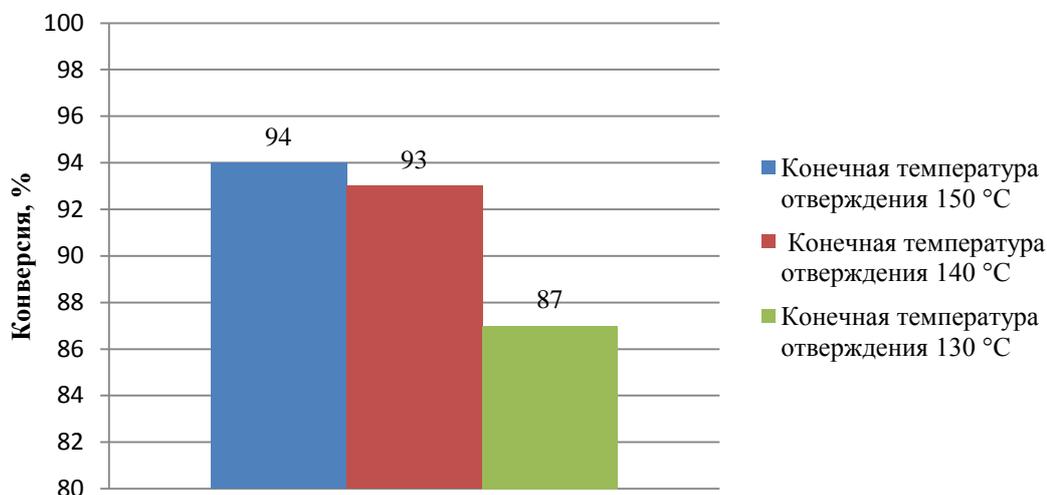


Рис. 21 – Зависимость конверсии от конечной температуры отверждения

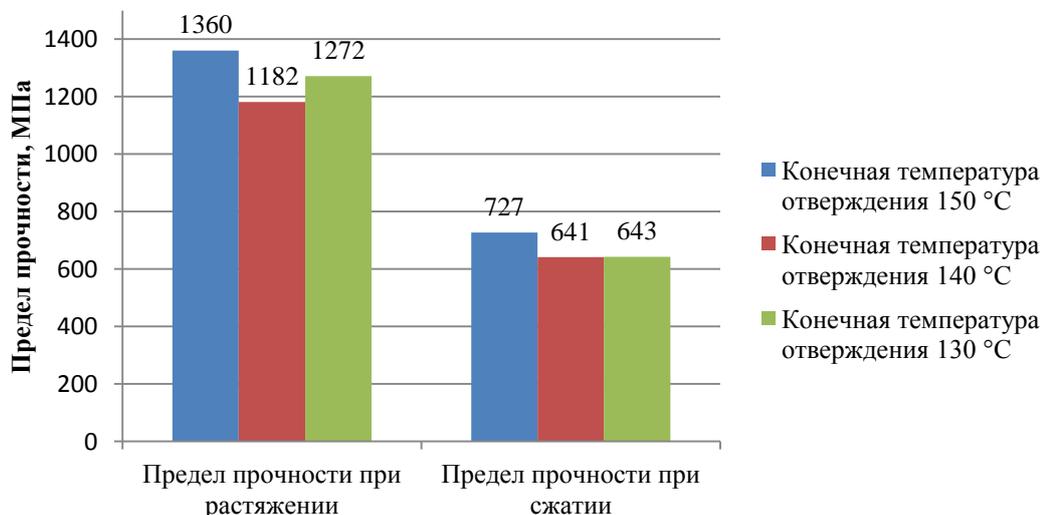


Рис. 22 – Зависимость пределов прочности при различных видах нагружения от конечной температуры отверждения

В результате обработки технологических режимов изготовления стеклоуглепластика на основе связующего ВСЭ-65 принято, что конечная температура отверждения 150 °C является минимально необходимой для

получения ГПКМ с комплексом свойств, соответствующим уровню свойств стеклоуглепластика марки ГKM-3.

Как было отмечено выше, основной технологией для изготовления лопастей турбовинтовых двигателей является пропитка под давлением. В рамках отработки технологических режимов изготовления гибридного композиционного материала были изготовлены образцы стеклоуглепластика на основе связующего марки ВСЭ-65, стеклянной ткани марки Т-25(ВМП), углеродной ткани ВТкУ-3.290 методом пропитки под давлением и вакуумной инфузией и исследованы их свойства. Результаты исследований образцов стеклоуглепластика, изготовленных по различным технологиям, представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Свойства образцов стеклоуглепластика, изготовленных по технологиям RTM и VaRTM.

Наименование характеристики	Свойства стеклоуглепластика марки ГKM-3	ГПКМ, изготовленный методом RTM	ГПКМ, изготовленный методом VaRTM
Температура отверждения, °С	180	150	150
Содержание связующего, %	-	33,5	32,0
Плотность, г/см ³	1,70-1,72	1,69	1,66
Предел прочности при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	804	1106	1360
Модуль упругости при растяжении при температуре 20 °С, среднее знач., ГПа	76	70,2	71,0

Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	774	726	727
---	-----	-----	-----

По результатам исследования образцов стеклоуглепластиков, изготовленных методом пропитки под давлением, установлено, что данная технология позволяет реализовать комплекс физико-механических свойств на уровне материала аналога – стеклоуглепластика марки ГКМ-3. Также установлено, что комплекс физико-механических свойств гибридных полимерных композиционных материалов на основе связующего марки ВСЭ-65 и наполнителей – стеклянной ткани марки Т-25(ВМП) и углеродной ткани марки ВТкУ-3.290, изготовленных по технологиям пропитки под давлением (RTM) и вакуумной инфузии (VaRTM), находится на близком уровне, что позволяет изготавливать широкий спектр изделий, выбирая при этом наиболее подходящую технологию переработки. С учетом результатов данной работы были разработаны состав и технология изготовления стеклоуглепластика, которому присвоена марка ВКГ-6.

Глава 4. Исследование влияния модификации наполнителей ионно-плазменной обработкой на свойства ГПКМ

4.1. Исследование влияния ионно-плазменной обработки на свойства армирующих наполнителей

В рамках исследования влияния ионно-плазменной обработки на свойства армирующих наполнителей проводилось определение эффективности действия и продолжительности сохранения эффекта модификации поверхности волокон. Для этого проводилась ионно-плазменная обработка в вакууме нитей ВМПС-10 84x4 ткани стеклянной Т-25(ВМП) и жгутов SYT-49S 12К ткани углеродной ВТкУ-3.290. Затем, в течение последующих 8 дней фиксировалось изменение краевого угла смачивания и капиллярности. Результаты измерений приведены в таблицах 17 и 18.

Таблица 17 – Исходные свойства стеклянных и углеродных нитей

SYT-49S 12К		ВМПС-10 84x4	
Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
47,7	11	51,2	10,1

Таблица 18 – Свойства стеклянных и углеродных нитей после ионно-плазменной обработки в вакууме

Дней после обработки	Режим обработки: газовая среда – аргон, остаточное давление в камере – не более $6 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление в камере – 0,2 Па, напряжение разряда – 1500 В, ток разряда - 0,18 А, продолжительность обработки – 20 мин			
	SYT-49S 12К		ВМПС-10 84x4	
	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
0	32,0	16,9	41,3	15,4
2	29,6	14,8	41,6	12,9
7	42,9	-	51,9	-
8	-	16,7	-	12,8
9	43,6	16,1	51,0	11,5

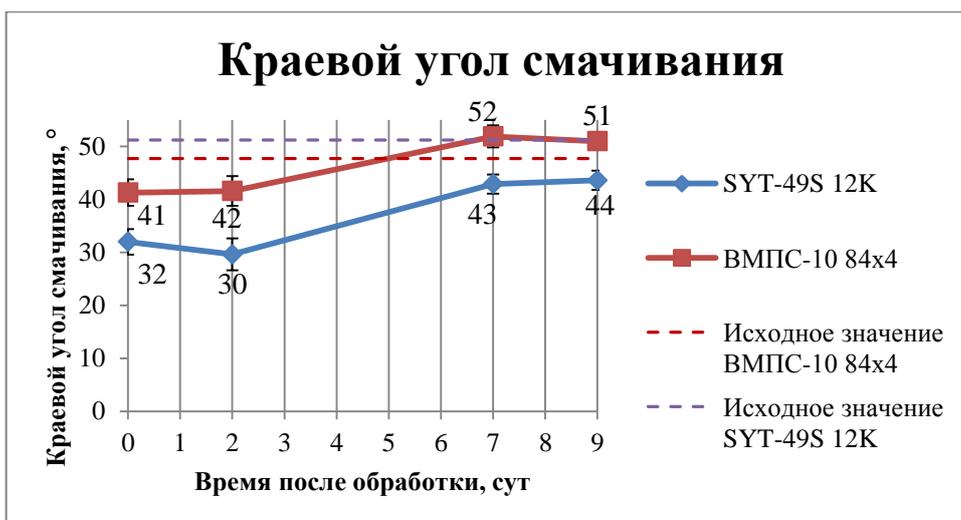


Рис. 23 – Изменение краевого угла смачивания стеклянных и углеродных нитей после ионно-плазменной обработки в вакууме

По представленным на рис. 23 результатам изменения краевого угла смачивания можно установить, что непосредственно после ионно-плазменной обработки в вакууме для стеклянных волокон он снижается до значения 41,3 °, что свидетельствует о повышении смачиваемости, и в течение 8 суток возвращается к исходному значению. Для углеродных волокон наблюдается аналогичное изменение данного показателя - снижение до 32,0 ° и затем возвращение к исходному значению в течение 8 суток.

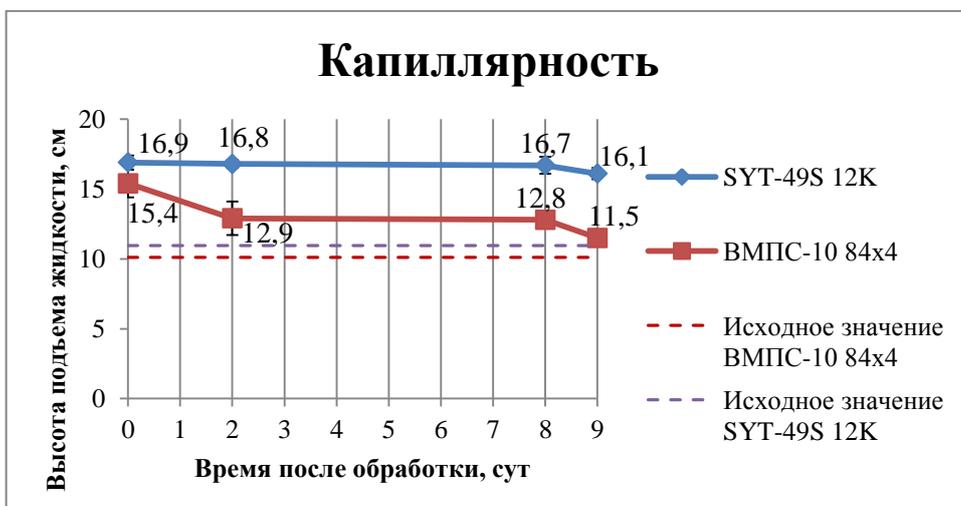


Рис. 24 – Изменение капиллярности стеклянных и углеродных нитей после ионно-плазменной обработки в вакууме

Из представленных на рис. 24 результатов исследования капиллярности армирующих наполнителей после ионно-плазменной обработки в вакууме можно сделать вывод, что для стеклянных волокон данный показатель увеличивается до 15,4 см и затем снижается до уровня исходных значений. Для углеродных нитей после увеличения показателя капиллярности до 16,9 см в течение последующих 8 суток значения остаются на том же уровне. Такое поведение данного показателя может объясняться особенностями самой углеродной нити, состоящей из 12000 элементарных волокон, которые удерживаются между собой нанесенным на их поверхность аппретирующим составом. В процессе ионно-плазменной обработки часть аппрета удаляется с поверхности наполнителя и это может приводить к разъединению элементарных волокон и образованию большего межволоконного пространства, что в свою очередь будет способствовать необратимому увеличению капиллярности.

После оценки срока сохранения эффекта от ионно-плазменной обработки на свойства стеклянных и углеродных волокон был проведен сравнительный анализ степени влияния на армирующие наполнители ионно-плазменной обработки как в вакууме, так и в условиях атмосферного давления. Результаты исследований приведены в таблице 19 и на рис. 25.

Таблица 19 – Свойства стеклянных и углеродных волокон после ионно-плазменной обработки в вакууме и в условиях атмосферного давления.

Режим обработки в вакууме: газовая среда – аргон, остаточное давление в камере – не более $6 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление в камере – 0,2 Па, напряжение разряда – 1500 В, ток разряда - 0,18 А, продолжительность обработки – 20 мин			
SYT-49S 12K		ВМПС-10 84x4	
Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
32,0	16,9	41,3	15,4

Режим обработки при атмосферном давлении: газовая среда – аргон, расход плазмообразующего газа – 3 мл/с, скорость обработки поверхности – 15 мм/с			
SYT-49S 12K		ВМПС-10 84x4	
Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
29,0	19,5	32	15,5

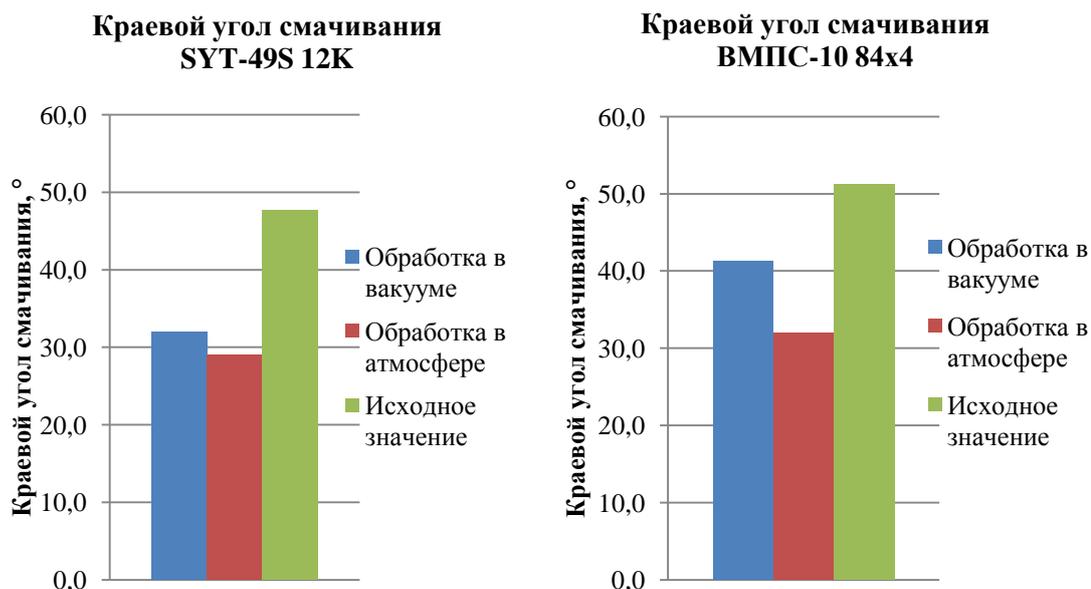


Рис. 25 – Значения краевого угла смачивания стеклянных и углеродных волокон, обработанных в вакууме и при атмосферном давлении

По результатам сравнения степени влияния ионно-плазменной обработки на краевой угол смачивания стеклянных и углеродных волокон установлено, что обработка в условиях атмосферного давления оказывает более существенное влияние на краевой угол смачивания стеклянных волокон – до 41,3 ° в условиях вакуума и до 32 ° при атмосферном давлении. Различия в значениях краевого угла смачивания при различных условиях ионно-плазменной обработки для углеродного волокна - несущественны. Результаты исследования влияния ионно-плазменной обработки на капиллярность волокон представлены на рис. 26.

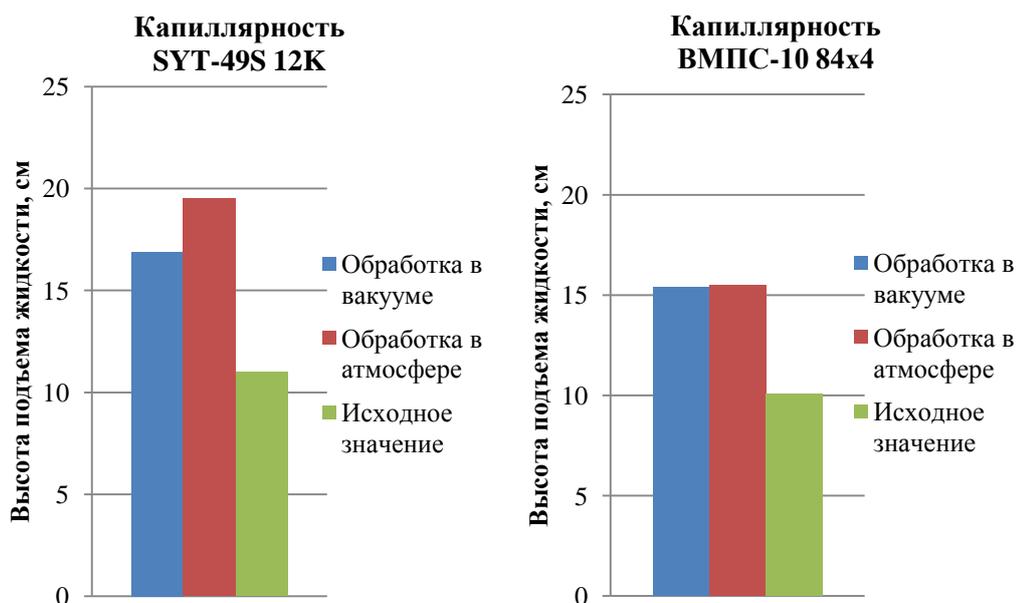


Рис. 26 – Значения капиллярности стеклянных и углеродных волокон, обработанных в вакууме и при атмосферном давлении

Различия в методах ионно-плазменной обработки стеклянных волокон не сказались на уровне их капиллярности, в то время как для углеродных волокон обработка при атмосферном давлении способствовала более существенному увеличению капиллярности – до 16,9 см в условиях вакуума и до 19,5 см в условиях атмосферного давления.

По результатам проведения сравнительного анализа было установлено, что обработка армирующих наполнителей при атмосферном давлении является более целесообразной, так как по совокупности свойств обеспечивает большую смачиваемость волокон и при этом требует менее сложного аппаратного оснащения и меньшие трудозатраты на один цикл обработки.

Для определения наиболее оптимального режима обработки наполнителей и с целью получения наилучшей смачиваемости с меньшей продолжительностью обработки было проведено исследование влияния трех различных режимов ионно-плазменной обработки при атмосферном давлении. Результаты представлены в таблице 20 и на рисунках 27-30.

Таблица 20 – Свойства стеклянных и углеродных волокон после ионно-плазменной обработки при атмосферном давлении по различным режимам.

Минимальный режим: газовая среда – аргон, расстояние плазмотрон-подложка – 3 мм, расход плазмообразующего газа – 3 мл/с, скорость обработки поверхности – 20 мм/с			
SYT-49S 12K		ВМПС-10 84x4	
Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
27,0	11,3	29,0	13,0
Средний режим: газовая среда – аргон, расстояние плазмотрон-подложка – 3 мм, расход плазмообразующего газа – 3 мл/с, скорость обработки поверхности – 15 мм/с			
SYT-49S 12K		ВМПС-10 84x4	
Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
29,0	19,5	32,0	15,5
Максимальный режим: газовая среда – аргон, расстояние плазмотрон-подложка – 3 мм, расход плазмообразующего газа – 3 мл/с, скорость обработки поверхности – 10 мм/с			
SYT-49S 12K		ВМПС-10 84x4	
Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см	Краевой угол смачивания, °	Капиллярность, см
28,0	12,2	29,0	11,2

Параметром, определяющим различия в трех режимах, являлась скорость обработки поверхности – скорость перемещения плазмотрона: чем медленнее скорость перемещения, тем дольше воздействие ионизированного газа на определенную область и «сильнее» режим. В соответствии с этой логикой было составлено три режима обработки: минимальный режим самая большая скорость обработки, средний режим - средняя скорость и максимальный режим, где воздействие на область в процессе обработки было самым продолжительным.



Рис. 27 – Значения краевого угла смачивания стеклянных волокон, обработанных при атмосферном давлении по трем режимам в сравнении с исходными



Рис. 28 – Значения краевого угла смачивания углеродных волокон, обработанных при атмосферном давлении по трем режимам в сравнении с исходными

По результатам исследования степени влияния режимов ионно-плазменной обработки на краевой угол смачивания армирующих наполнителей можно сделать вывод, что для стеклянных и углеродных волокон различия использованных режимов не оказывают существенного влияния на данный показатель.



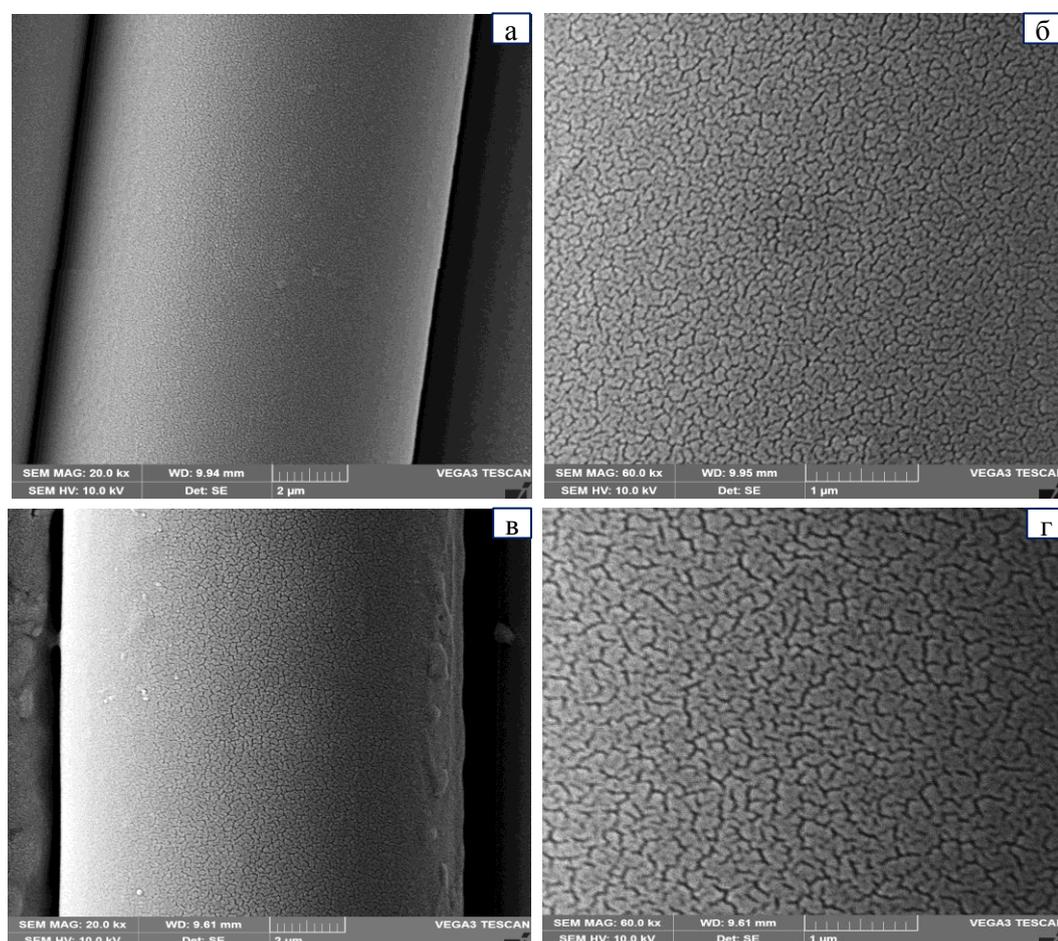
Рис.29 – Значения капиллярности стеклянных волокон, обработанных при атмосферном давлении по трем режимам в сравнении с исходными



Рис. 30 – Значения капиллярности углеродных волокон, обработанных при атмосферном давлении по трем режимам в сравнении с исходными

Результаты исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки на капиллярность армирующих наполнителей указывают на то, что средний режим является оптимальным с точки зрения достижения наибольшей смачиваемости стеклянных и углеродных волокон.

С целью исследования состояния поверхностей волокон до и после ионно-плазменной обработки были проведены их микроструктурные исследования.



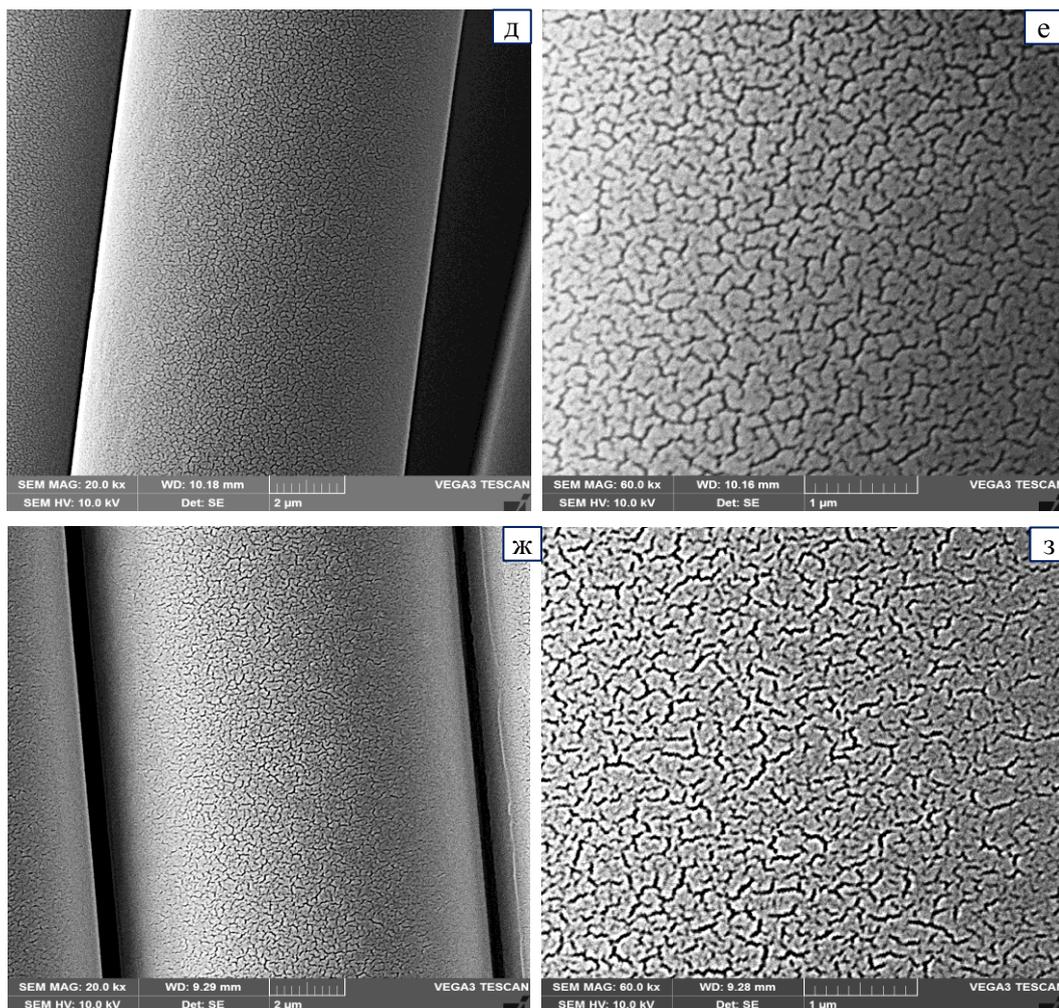
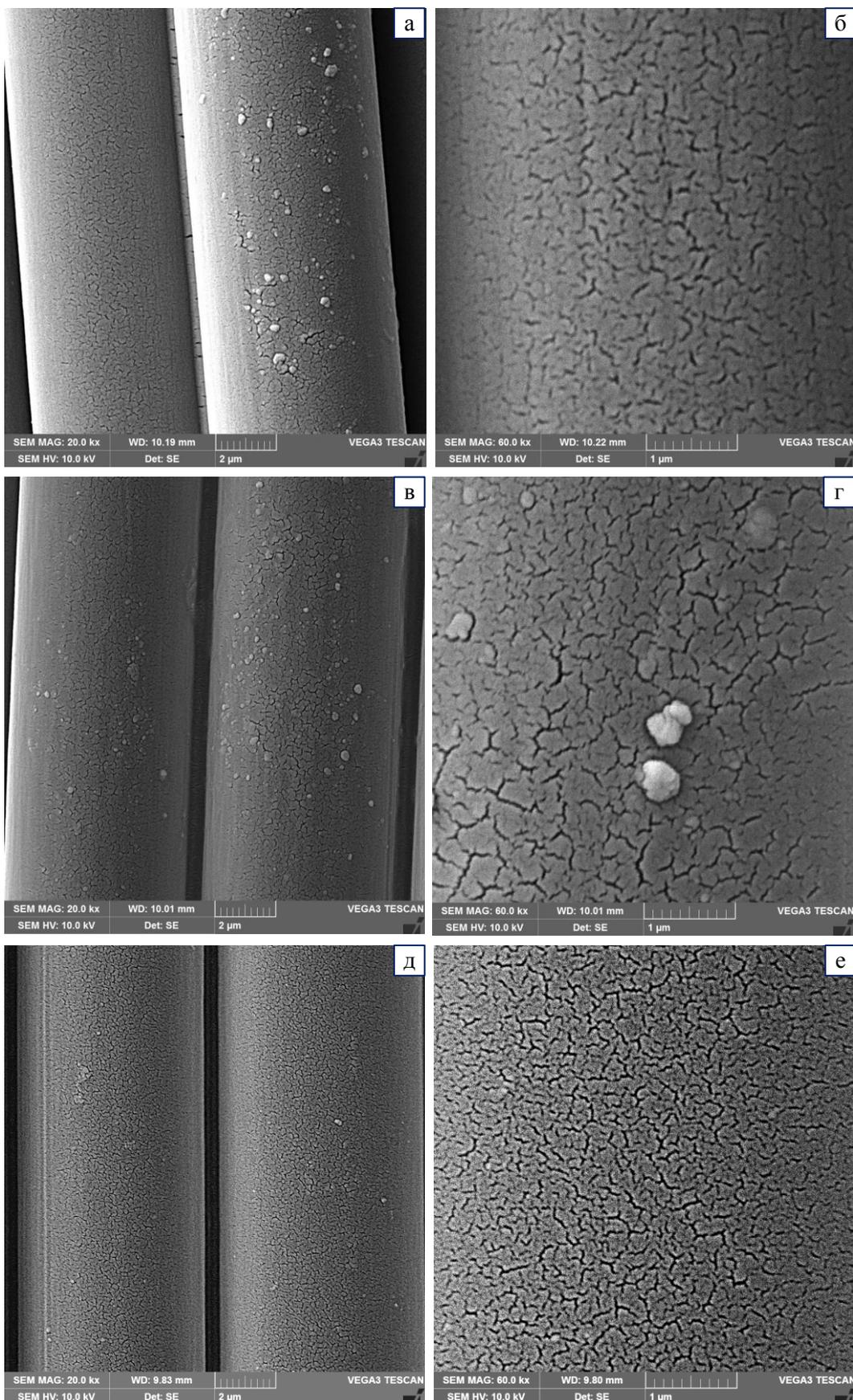


Рис. 31 – Микроструктура поверхностей стеклянных волокон ВПМС-10 84х4 в исходном состоянии (а, б) после минимального (в, г), среднего (д, е) и максимального (ж, з) режимов ионно-плазменной обработки.

По результатам исследования микроструктуры поверхностей стеклянных волокон установлено, что волокна как в исходном состоянии, так и после ионно-плазменной обработки равномерно покрыты пленкой аппрета, имеющей микродисперсную структуру. Для исходных образцов средний размер микродисперсных частиц составляет 224 нм, однако для образцов, прошедших ионно-плазменную обработку при минимальном, среднем и максимальном режимах, наблюдается увеличение среднего размера микродисперсных частиц в диапазоне 253 нм – 258 нм – 320 нм. Установлено также, что после ионно-плазменной обработки поверхностей стеклянных волокон с минимальной, средней и максимальной продолжительностью выдержки происходит увеличение

ширины прослойки между дисперсными частицами по сравнению с исходным образцом, размеры которых составляют: исходный образец - 20 нм, минимальный режим - 31 нм, средний - 34 нм и максимальный - 41 нм.



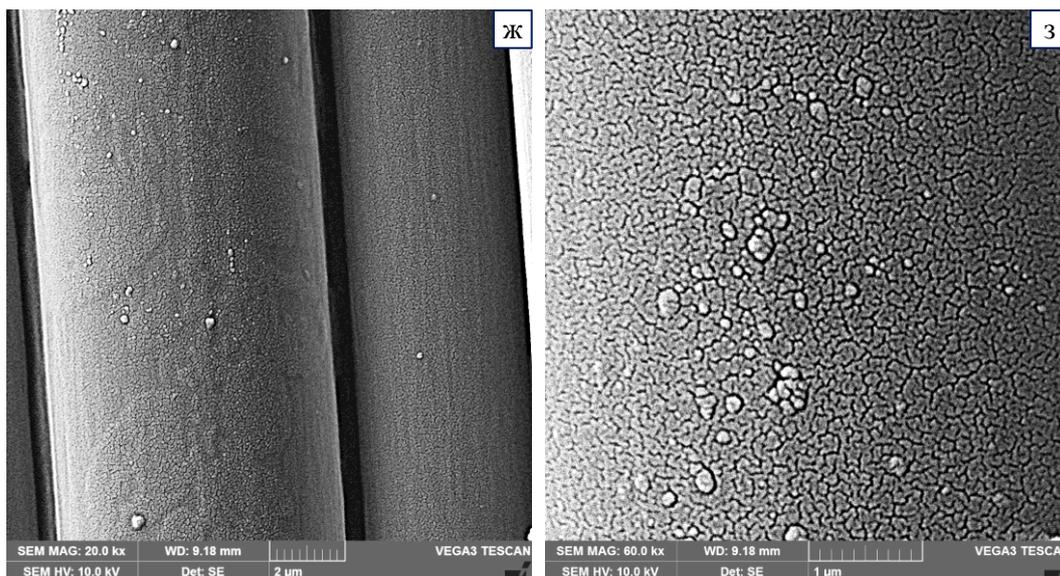


Рис. 32 – Микроструктура углеродных волокон SYT-49S 12K в исходном состоянии (а, б) после минимального (в, г), среднего (д, е) и максимального (ж, з) режимов ионно-плазменной обработки.

Микроструктурные исследования углеродных волокон до и после ионно-плазменной обработки по минимальному, среднему и максимальному режимам показали, что волокна покрыты пленкой аппрета, под которой практически не заметна типичная продольная ориентация углеродных волокон. Во всех образцах, в пленке аппрета имеются участки с включениями частиц неправильной формы. Как и в случае со стеклянными волокнами – пленка замасливателя на поверхностях углеродных волокон имеет микродисперсное строение и средний размер микродисперсных частиц в исходном состоянии составляет 410 нм. Однако, в процессе ионно-плазменной обработки в ряду минимальной-средней-максимальной продолжительности выдержки происходит изменение размера микродисперсных частиц, но в отличие от стеклянных волокон для углеродных происходит уменьшение среднего размера частиц аппрета в следующем порядке: 319 нм – 269 нм – 169 нм. Вслед за уменьшением размера частиц уменьшается и ширина прослойки между ними: исходный – 54,3 нм, минимальный режим – 37,6 нм, средний режим – 32,4 нм, максимальный режим – 27,4 нм.

С целью определения причин изменения структуры пленки аппретов на поверхностях различных волокон армирующих наполнителей были проведены исследования волокон методами ДСК и ТГА. Результаты представлены на рисунках 33 - 36.

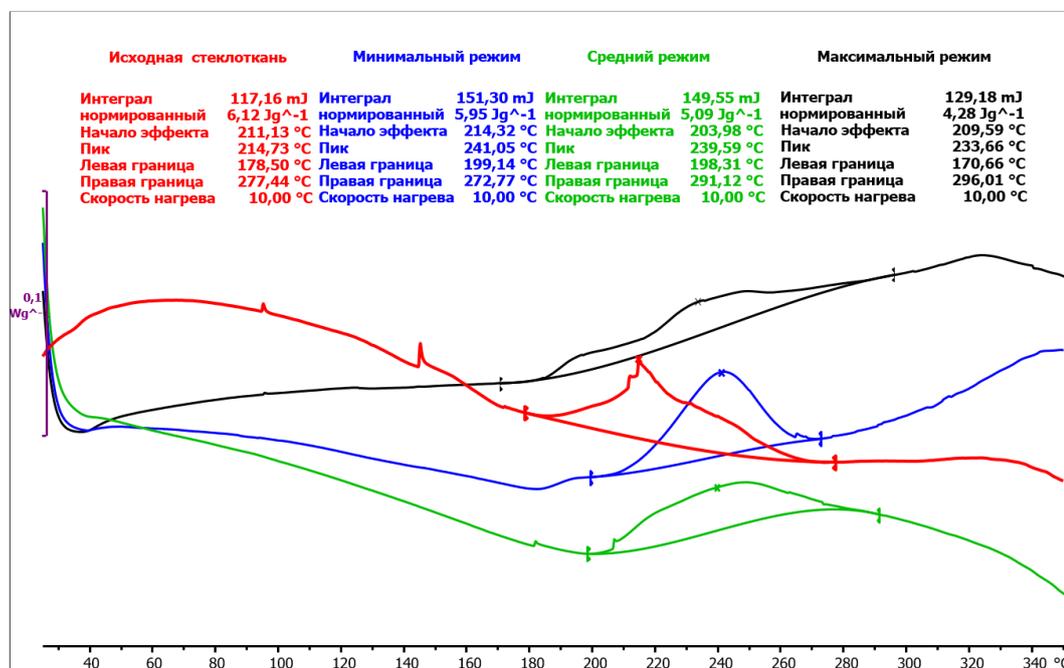


Рис. 33 – Результаты исследования методом ДСК образцов стеклянных волокон марки ВМПС-10 84х4

По представленным на рис. 33 кривым обнаружено, что происходит смещения пика теплового эффекта в область более высоких температур - от 214 °С для исходного образца до 233 °С для образца, обработанного по максимальному режиму. Помимо этого, по форме кривых можно установить, что изменяется их форма - происходит разделение пиков. Это может быть связано с тем, что в процессе ионно-плазменной обработки происходит образование нового соединения, имеющего тепловые эффекты в области более высоких температур. По результатам математической обработки полученных результатов удалось установить, что наблюдается уменьшение общего теплового эффекта, вероятно связанного с незначительным уносом активного замасливателя с поверхности волокон.

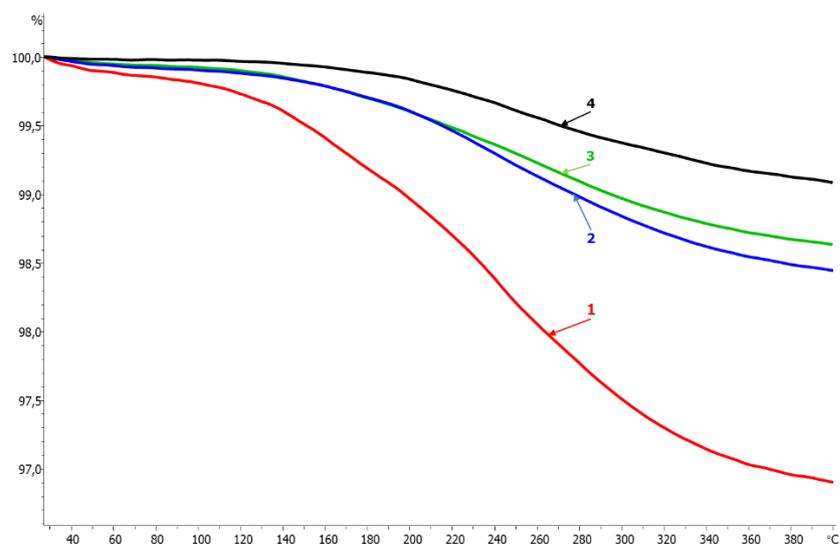


Рисунок 34 – Результаты исследования образцов стеклянных волокон марки ВМПС-10 84x4 методом ТГА: 1 – исходное состояние, 2 – минимальный режим, 3 – средний режим, 4 – максимальный режим.

По результатам исследования стеклянных волокон методом ТГА было установлено, что в процессе ионно-плазменной обработки происходит унос аппрета с поверхности волокон. Так потеря массы у образцов исходных нитей составила 3%, для нитей, обработанных с минимальной продолжительностью выдержки - 1,5%, средней - 1,3%, максимальной – 0,9 %. Установлено, что основным тепловым процессом в диапазоне температур 210 – 240 °С, соответствующим пикам на рис. 34, является процесс деструкции.

Полученные результаты исследований стеклянных волокон дают возможность предположить, что увеличение размера частиц активного замасливателя на поверхности волокон происходит в связи с образованием нового соединения, увеличивающего удельный объем дисперсных частиц аппрета.

Аналогичные теплофизические исследования проводились для образцов углеродных волокон в исходном состоянии и после ионно-плазменной обработки.

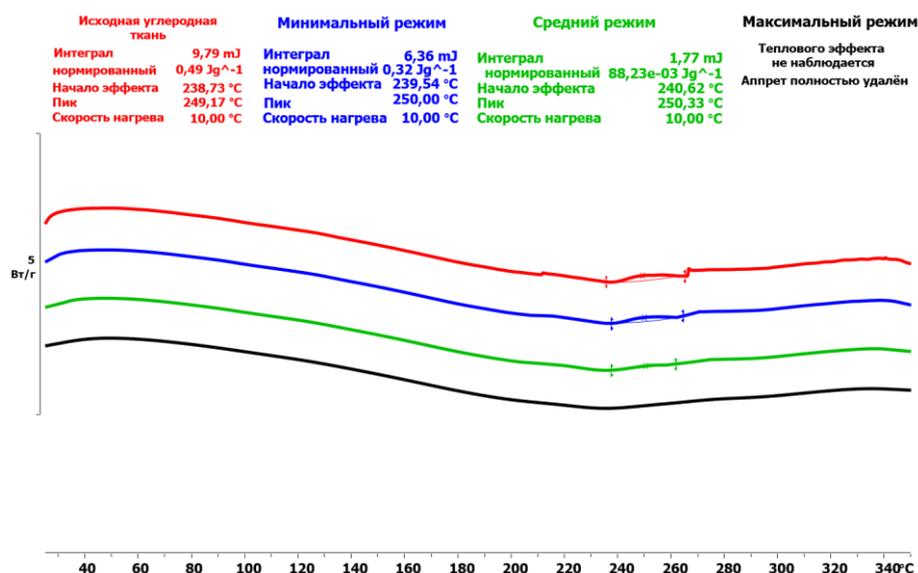


Рисунок 35 – Результаты исследования методом ДСК образцов углеродных волокон SYT-49S 12K

По кривым ДСК исследованных образцов углеродных волокон установлено, что с увеличением продолжительности выдержки в процессе ионно-плазменной обработки происходит снижение теплового эффекта, что связано с процессом уноса аппрета.

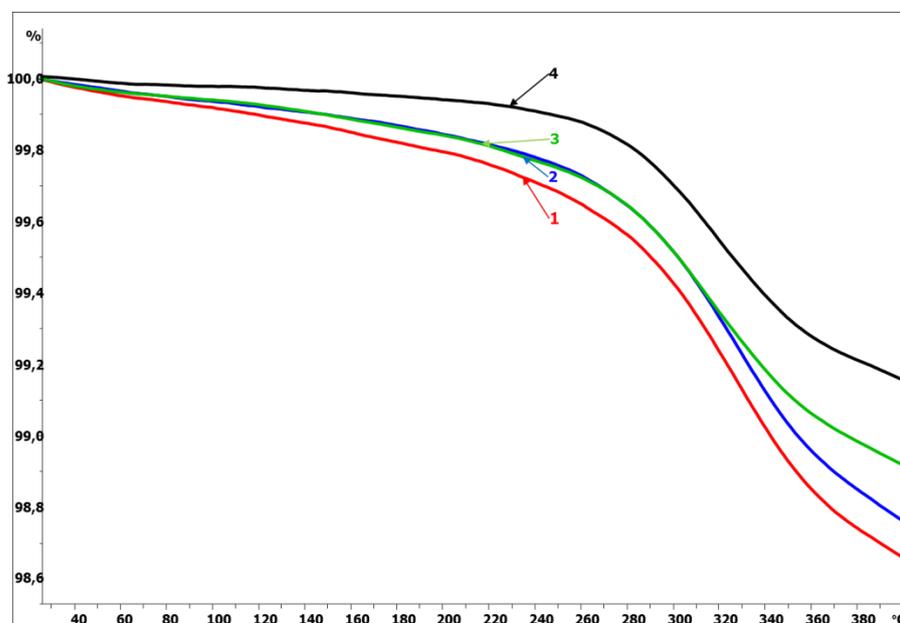


Рис. 36 – Результаты исследования методом ТГА образцов углеродных волокон SYT-49S 12K: 1 – исходное состояние, 2 – минимальный режим, 3 – средний режим, 4 – максимальный режим.

По результатам исследования углеродных волокон методом ТГА обнаружено, что наибольшая потеря массы при нагревании до температуры 280 °С, соответствующей началу процесса структурных изменений в углеродном волокне, происходит у образцов, исследованных в исходном состоянии. Для образцов, подвергнутых ионно-плазменной обработке, потеря массы в указанном диапазоне температур происходит с меньшей интенсивностью, уменьшаясь с увеличением продолжительности выдержки в процессе обработки. Результаты теплофизических исследований углеродных наполнителей указывают на то, что в процессе ионно-плазменной обработки происходит унос аппрета с поверхности волокон. При этом данный процесс интенсифицируется с увеличением продолжительности выдержки в процессе обработки. Соответственно, изменение структуры аппрета на поверхности волокон – уменьшение размера частиц, связано с уносом аппретирующего вещества.

4.2. Исследование влияния режимов ионно-плазменной обработки на свойства ГПКМ

С целью исследования влияния ионно-плазменной обработки армирующих наполнителей на свойства ГПКМ полотна тканей Т-25(ВМП) и ВТкУ-3.290 были обработаны в экспериментальной установке на основе НЧ-плазмотрона атмосферного давления по трем различным режимам. На основе полученных полотен армирующих наполнителей при использовании связующих ВСЭ-65 и ВС-2561С были получены образцы стеклоуглепластиков и исследован комплекс физико-механических свойств. Результаты исследований представлены в таблицах 21 и 22.

Таблица 21 – Свойства образцов стеклоуглепластиков на основе связующего ВСЭ-65 и армирующих наполнителей, модифицированных методом ионно-плазменной обработки по различным режимам

Наименование характеристики	Исходный	Минимальный режим	Средний режим	Максимальный режим
Содержание связующего, % масс.	32 - 33			
Плотность, г/см ³	1,68	1,64	1,63	1,64
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	710	800	810	680
Предел прочности при изгибе при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	1100	1200	1240	1150

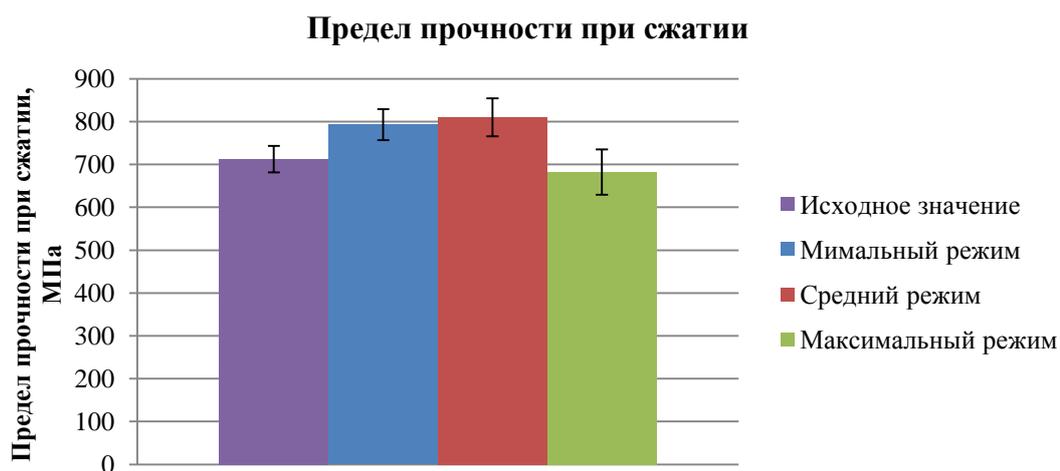


Рис. 37 – Результаты исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки на предел прочности при сжатии стеклоуглепластика на основе связующего ВСЭ-65

По результатам исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки на свойства стеклоуглепластика на основе связующего ВСЭ-65 установлено, что наиболее высокие показатели наблюдаются для минимального и среднего режимов, однако для последнего данный показатель имеет большее увеличение – до 14 % относительно исходного, в то время как для минимального - 11 %.

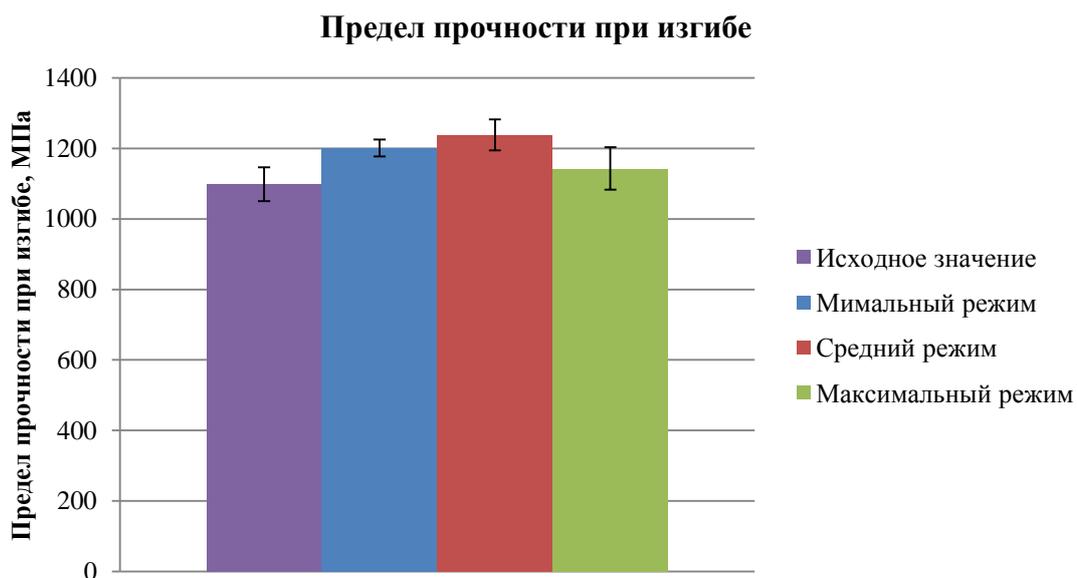


Рис. 38 – Результаты исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки на предел прочности при изгибе стеклоуглепластика на основе связующего ВСЭ-65

Результаты исследования изменения предела прочности при изгибе в зависимости от режима ионно-плазменной обработки показали схожие результаты с изменением предела прочности при сжатии. Наибольший показатель изменения предела прочности наблюдается для среднего режима – 13 % относительно ГПКМ на основе не обработанных наполнителей.



Рис. 39 – Общее изменение комплекса физико-механических свойств стеклоуглепластика на основе связующего марки ВСЭ-65 и наполнителей, модифицированных ионно-плазменной обработкой по различным режимам

Оценивая общее изменение комплекса физико-механических свойств стеклоуглепластика ВКГ-6, изготовленного с применением стеклянных и углеродных армирующих наполнителей, модифицированных методом ионно-плазменной обработки по трем режимам в условиях воздушной атмосферы, можно сделать вывод о повышении совокупного уровня механических свойств материала. Данный эффект достигается, как рассматривалось выше, за счет повышения смачивания армирующих наполнителей после модификации, в связи с чем в процессе получения ГПКМ происходит образование более прочного межфазного слоя, что в свою очередь позволяет более равномерно распределять воздействующую нагрузку в объеме ПКМ на армирующие наполнители. Тем не менее для образцов ГПКМ на основе наполнителей, обработанных по максимальному режиму, наблюдается не такой значительный рост прочностных характеристик, что может быть объяснено избыточным развитием поверхности волокон, а также нежелательными процессами окисления аппретирующих веществ.

Таблица 22 – Свойства образцов стеклоуглепластиков на основе связующего ВС-2561С и армирующих наполнителей, модифицированных методом ионно-плазменной обработки по различным режимам

Наименование характеристики	Исходный	Минимальный режим	Средний режим	Максимальный режим
Содержание связующего, %	32 - 33			
Плотность, г/см ³	1,64	1,64	1,63	1,64
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	680	660	930	660
Предел прочности при изгибе при температуре 20 °С, среднее знач., МПа	1250	1300	1440	1100

Предел прочности при сжатии

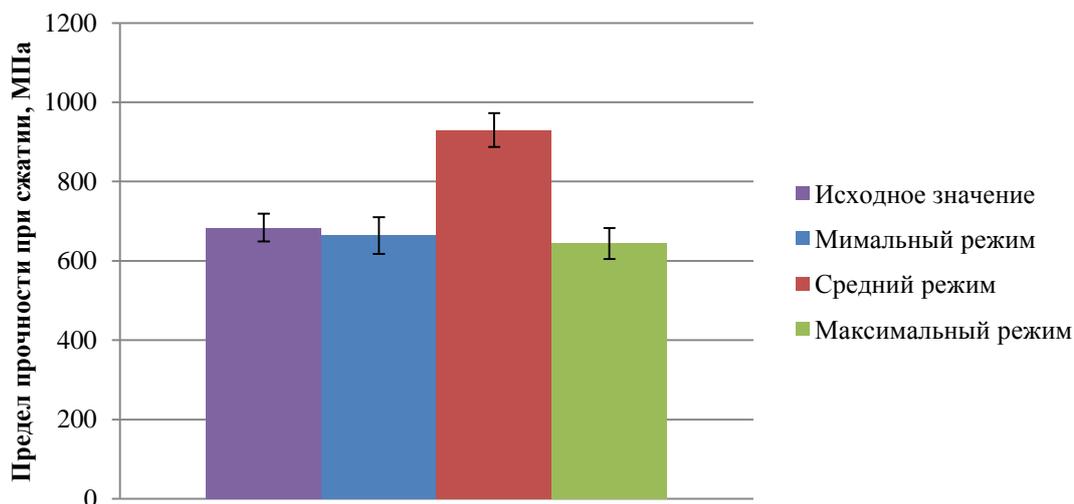


Рис. 40 – Результаты исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки на предел прочности при сжатии стеклоуглепластика на основе связующего ВС-2561С

Результаты исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки армирующих наполнителей на предел прочности ГПКМ при сжатии показали значительное увеличение указанного показателя для среднего режима – на 35 %, в то время как для остальных режимов не наблюдается существенного изменения данного показателя.

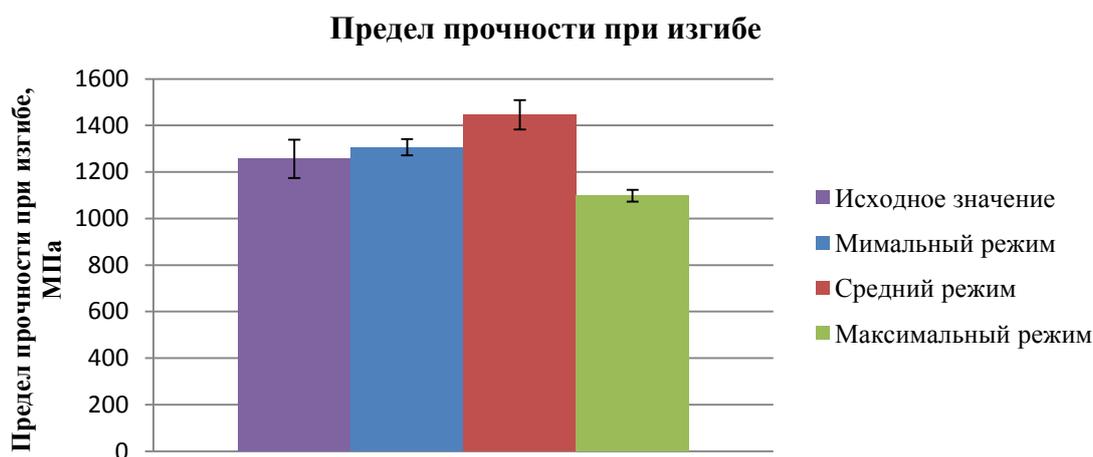


Рис. 41 – Результаты исследования влияния режимов ионно-плазменной обработки на предел прочности при изгибе стеклоуглепластика на основе связующего ВС-2561С

По результатам изменения предела прочности при изгибе можно также сделать вывод, о более существенном увеличении данного показателя для среднего режима – на 15 %. Для минимального режима изменения предела прочности при изгибе относительно исходного также имеет положительную динамику, но менее существенную – 4 %. Для максимального режима наблюдается отрицательное изменение – данный показатель снизился на 12 %.

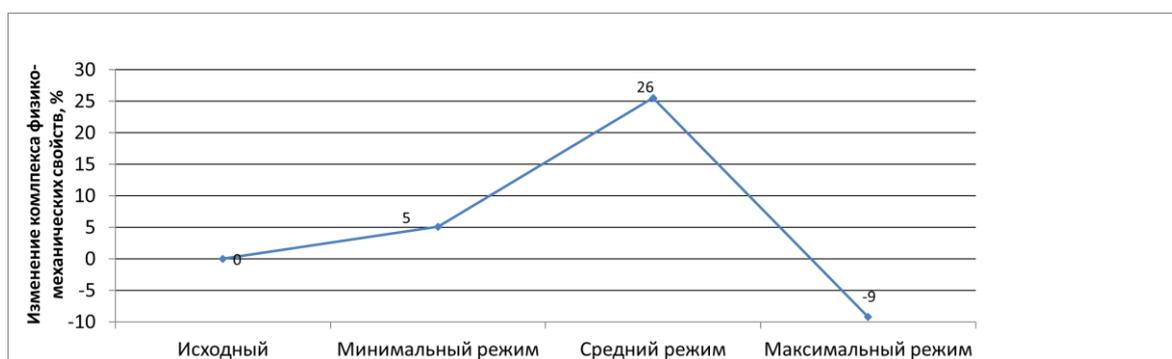


Рис. 42 – Общее изменение комплекса физико-механических свойств стеклоуглепластика на основе связующего марки ВС-2561С и наполнителей, модифицированных ионно-плазменной обработкой по различным режимам

При анализе результатов исследования совокупного уровня физико-механических характеристик стеклоуглепластика на основе связующего марки ВС-2561С и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290, обработанных по 3 режимам, можно сделать вывод, что средний режим позволяет повысить прочностные свойства образцов ГПКМ. Причины такого явления можно объяснить повышением смачиваемости и развитием поверхности армирующих наполнителей после ионно-плазменной обработки, однако в данном случае наблюдается более существенное повышение уровня свойств, в сравнении с образцами на основе связующего марки ВСЭ-65. Тем не менее для образцов ПКМ на основе связующего ВС-2561С и наполнителей, обработанных по максимальному режиму, наблюдается снижение уровня прочностных свойств относительно исходных значений, что может быть объяснено избыточным развитием поверхности волокон и протеканием процесса окисления замасливателя, приводящим к уменьшению прочности межфазных связей на границе волокно-матрица.

С целью определения причин различного влияния режимов ионно-плазменной обработки на свойства образцов ГПКМ, изготовленных на основе различных связующих марок ВСЭ-65 и ВС-2561С, были проведены исследования микроструктуры стеклоуглепластиков, в местах их разлома. Результаты

исследований микроструктуры в месте контакта связующего ВСЭ-65 со стеклянной и углеродной тканью представлены на рис. 43, 44.

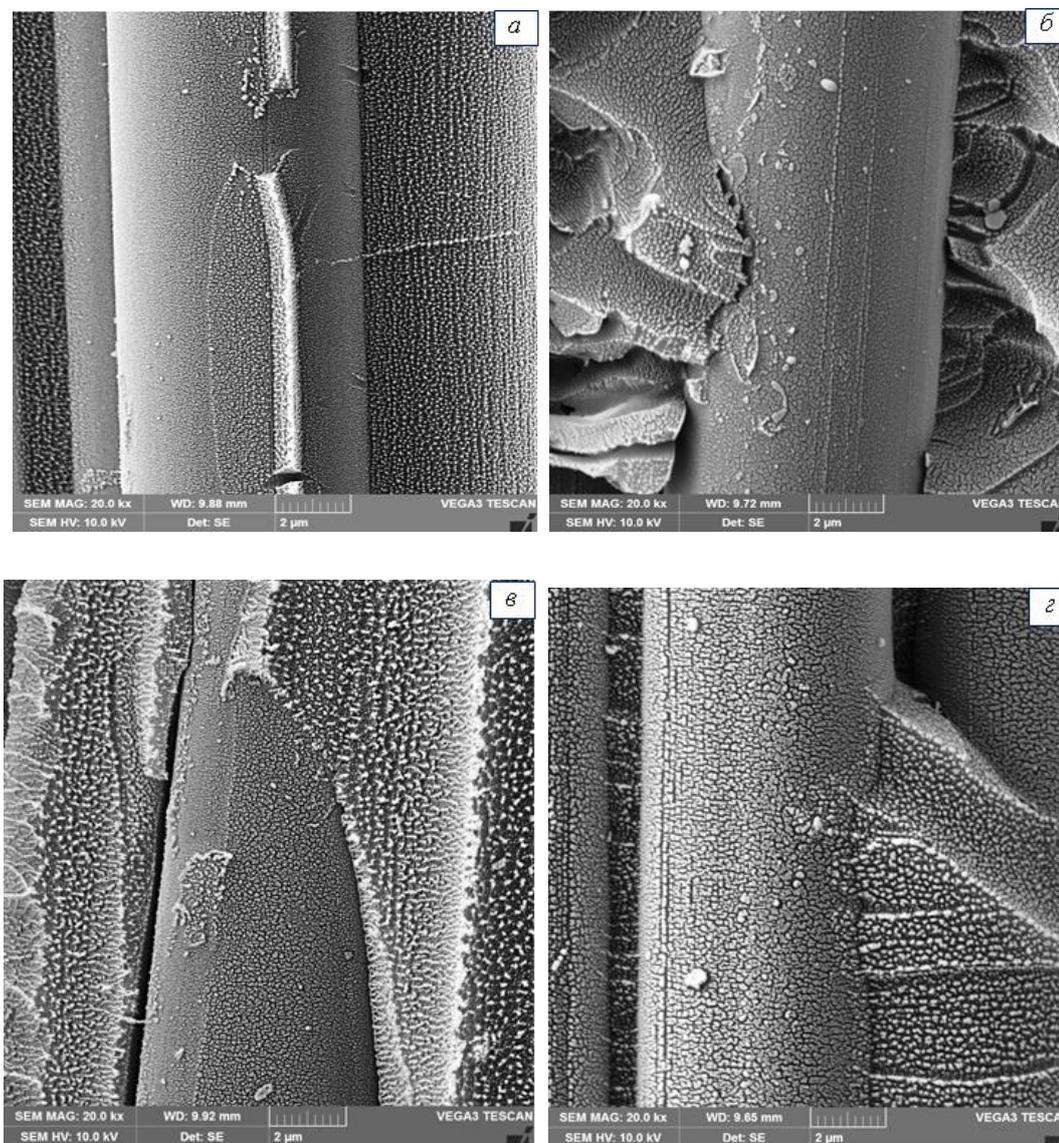


Рис. 43 – Микроструктуры ГПКМ в месте контакта связующего ВСЭ-65 и углеродной ткани VTкУ-3.290 в исходном состоянии (а) и после обработки плазмой по минимальному (б), среднему (в) и максимальному (г) режимам

Микроструктурные исследования поверхности ГПКМ в месте контакта связующего ВСЭ-65 и углеродной ткани VTкУ-3.290 до и после различных режимов ионно-плазменной обработки показали, что в образце при средней и максимальной продолжительности обработки углеродных волокон плазмой, поверхности углеродных волокон практически полностью покрыты пленкой связующего. В образцах без обработки и минимальной продолжительности

обработки волокон плазмой, пленка матрицы присутствует на поверхностях волокон частично. В исходном образце на границе раздела волокно-матрица отсутствует ориентация структуры матрицы, а также не выявлены гребни пластической деформации между углеродными волокнами, которые образуются при межслоевой деформации. В образцах углеродных волокон после обработки плазмой, выявлена пластическая деформация на границах раздела волокно-матрица и между углеродными волокнами.

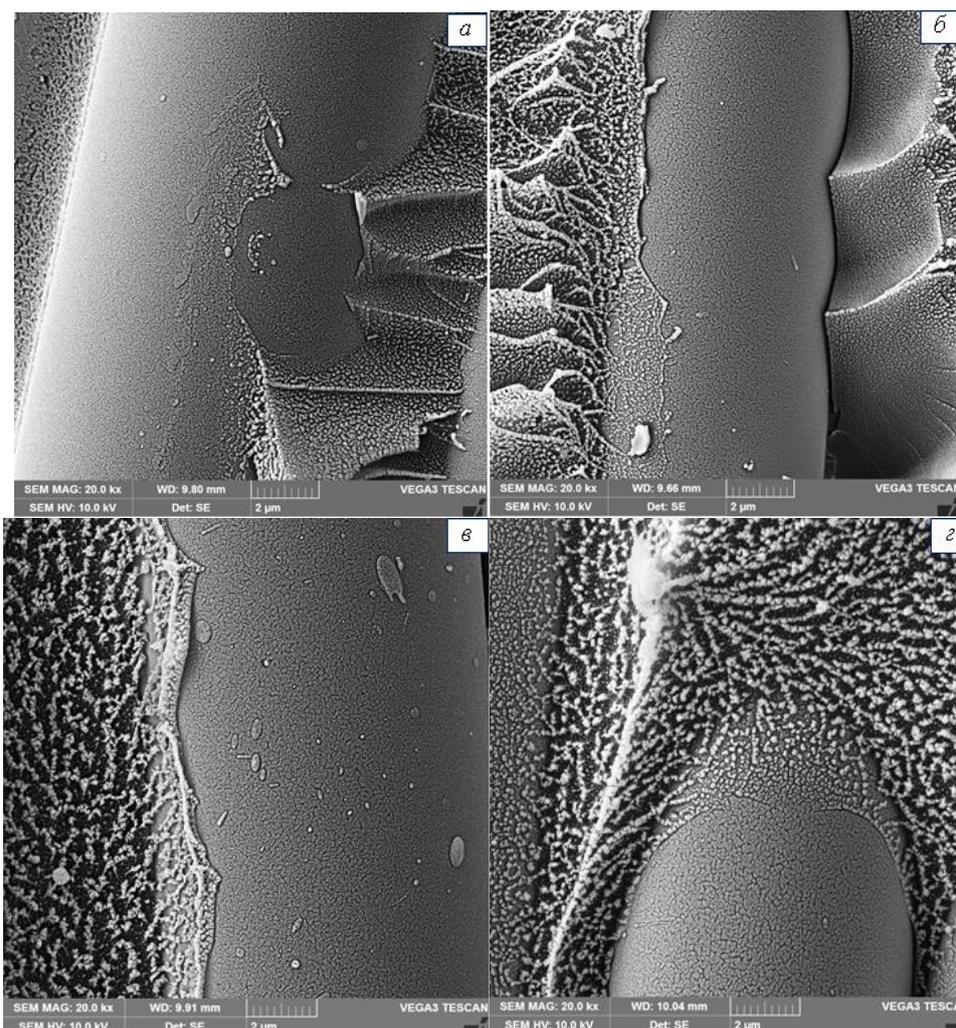


Рис. 44 – Микроструктуры ГПКМ в месте контакта связующего ВСЭ-65 и стеклянной ткани Т-25(ВМП) в исходном состоянии (а) и после обработки плазмой по минимальному (б), среднему (в) и максимальному (г) режимам

На рис. 44 показана микроструктура поверхности ГПКМ в месте контакта связующего марки ВСЭ-65 и стеклянной ткани Т-25(ВМП) видно наличие пленки матрицы на поверхности стеклянных волокон у всех образцов.

В целом для стеклоуглепластика на основе связующего марки ВСЭ-65 и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290, модифицированных ионно-плазменной обработкой можно выделить появление гребней пластической деформации в межволоконном пространстве, что свидетельствует о повышении уровня адгезии и увеличении доли когезионного характера разрушения в структуре материала.

Результаты исследований микроструктуры образцов ГПКМ на основе связующего ВС-2561С представлены на рис. 45, 46.

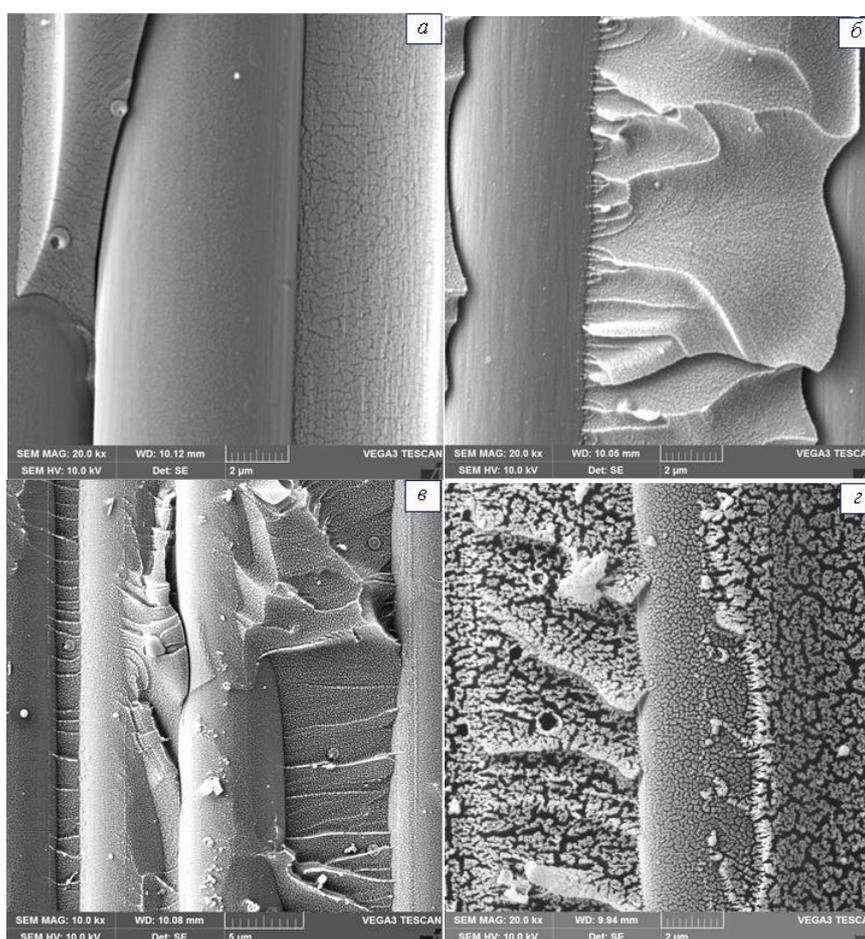
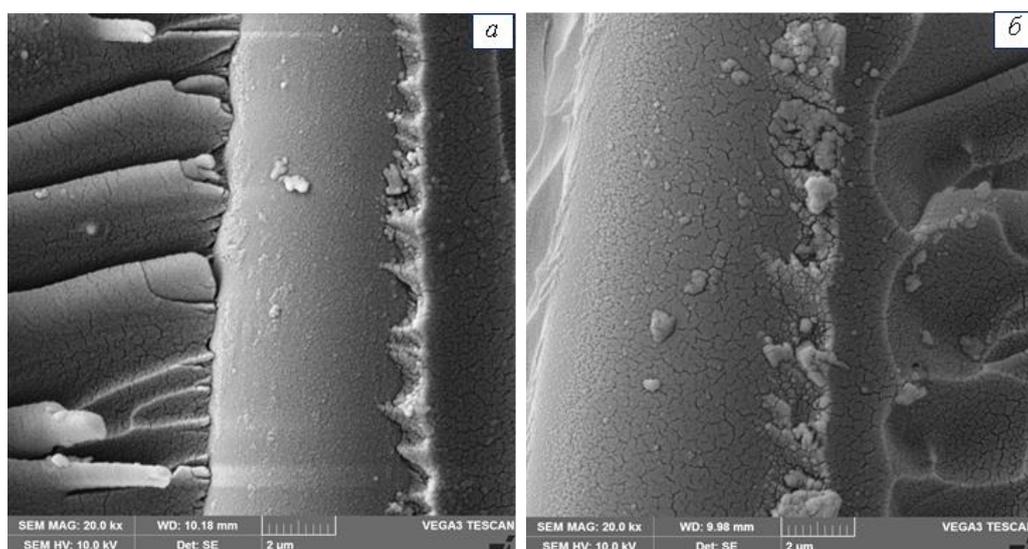


Рис. 45 – Микроструктуры ГПКМ в месте контакта связующего ВС-2561С и углеродной ткани ВТкУ-3.290 в исходном состоянии (а) и после обработки плазмой по минимальному (б), среднему (в) и максимальному (г) режимам

Полученные результаты микроструктурных исследований поверхности стеклоуглепластика в месте контакта связующего ВС-2561С и углеродной ткани

ВТкУ-3.290 показали, что в образце при средней продолжительности обработки углеродных волокон плазмой, волокна более плотно покрыты пленкой матрицы. В образце после максимальной продолжительности обработки углеродных волокон плазмой частично присутствует пленка матрицы на их поверхностях. Практически отсутствует пленка матрицы на поверхностях углеродных волокон, в образцах без обработки и с минимальной продолжительностью обработки волокон плазмой. Следует отметить, что в исходном образце на границе раздела волокно-матрица отсутствует ориентация в структуре матрицы, а также не выявлены гребни пластической деформации между углеродными волокнами. В образцах, полученных после обработки углеродных волокон плазмой, выявлена пластическая деформация на границах раздела волокно-матрица в виде ориентированных тяжей, пластические деформации присутствуют также между углеродными волокнами.



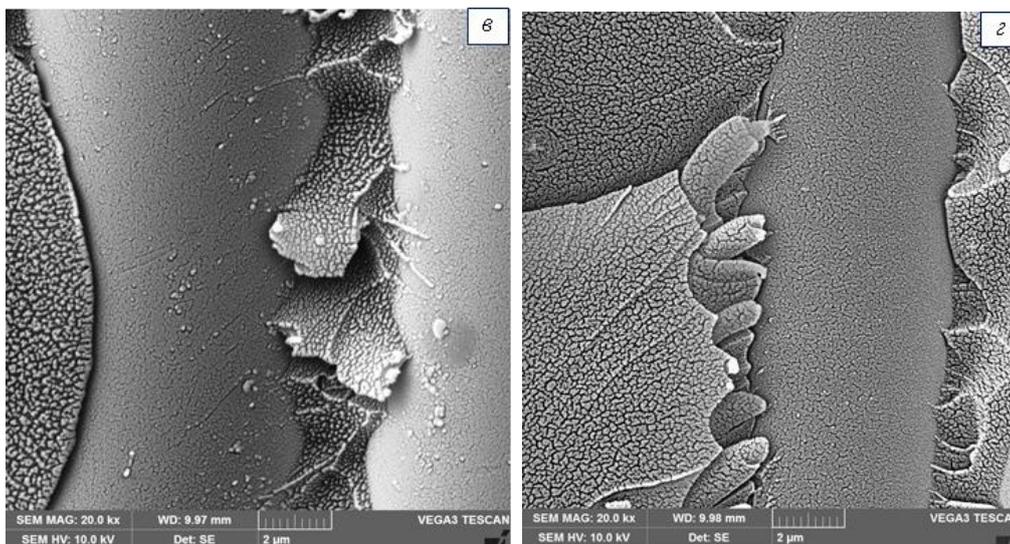


Рис. 46 – Микроструктуры ГПКМ в месте контакта связующего ВС-2561С и стеклянной ткани Т-25(ВМП) в исходном состоянии (а) и после обработки плазмой по минимальному (б), среднему (в) и максимальному (г) режимам

Микроструктурные исследования поверхности ГПКМ в месте контакта связующего ВС-2561С и стеклянных волокон показали наличие пленки матрицы на их поверхностях как у образцов стеклянной ткани без обработки, так и после ионно-плазменной обработки. Анализ микроструктуры, образованной стеклянной тканью Т-25(ВМП) и связующим ВС-2561С, показывает образование гребней пластической деформации, свидетельствующее о когезионном характере разрушения.

Оценивая совокупные результаты исследования микроструктуры ГПКМ на основе связующего ВС-2561С, можно отметить более существенное влияние ионно-плазменной обработки именно на углеродные волокна, в особенности при среднем и максимальном режимах, что подтверждается более ярко выраженным когезионным характером разрушения и увеличением количества гребней пластической деформации. Для связующего в контакте со стеклянными волокнами как в исходном состоянии, так и после обработки по трем режимам, не наблюдаются значительные изменения микроструктуры.

Полученные результаты микроструктурных исследований подтверждают причины увеличения комплекса физико-механических свойств для ГПКМ на основе связующего марки ВС-2561С и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290, модифицированных по среднему режиму методом ионно-плазменной обработки. Первоначально значения капиллярности, полученные в рамках исследования влияния ионно-плазменной обработки на свойства армирующих наполнителей, были выше именно у образцов волокон, обработанных по среднему режиму. В свою очередь, повышенная смачиваемость, вызванная содержанием положительно заряженных ионов на поверхности армирующих наполнителей, приводит к лучшему совмещению последних с эпоксидным связующим. Кроме того, наличие ионов на поверхности волокон способно приводить к образованию химических связей с молекулами полимерной матрицы, что в свою очередь обеспечивает повышенный уровень адгезии волокно-матрица, из чего следует повышенный уровень комплекса физико-механических характеристик ГПКМ.

4.3. Исследование влияния режимов ионно-плазменной обработки на стойкость ГПКМ к тепло-влажностному воздействию

Лопастей воздушных винтов летательных аппаратов эксплуатируются в атмосферных условиях и соответственно подвержены воздействию различных климатических факторов. В связи с этим важным компонентом исследований является изучение влияния тепловлажностных факторов на сохраняемость свойств материала.

С целью исследования влияния ионно-плазменной обработки армирующих наполнителей на стойкость образцов ГПКМ на их основе к воздействию повышенной температуры и влажности была проведена экспозиция образцов стеклоуглепластиков в климатической камере при температуре 60 °С и влажности 85 % в течение 3 месяцев. После экспозиции образцы ГПКМ исследовались с целью определения содержания влаги.

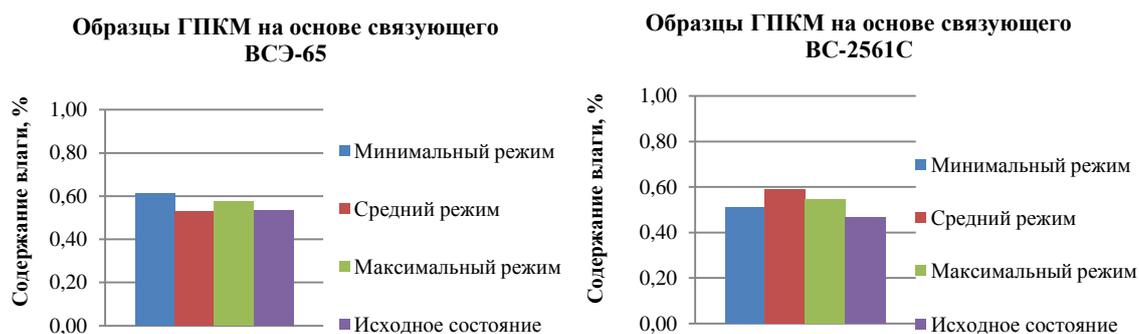


Рис. 47 – Содержание влаги в образцах стеклоуглепластиков на основе связующих ВСЭ-65 и ВС-2561С после выдержки в тепловлажностной камере в течение 3 месяцев

Исследование содержания влаги в образцах ГПКМ на основе связующего ВСЭ-65, прошедших экспозицию в тепловлажностной камере в течение 3 месяцев показало, что образцы стеклоуглепластиков, изготовленные с применением обработанных армирующих наполнителей имеют большие значения влагосодержания: так для минимального режима содержание влаги составило – 0,6127 %, для среднего – 0,5292 %, для максимального – 0,5755 %, в то время как для исходного – 0,5320 %.

Образцы стеклоуглепластиков на основе связующего ВС-2561С показали схожую закономерность – наибольшие значения содержания влаги соответствуют образцам на основе обработанных наполнителей. Так для минимального режима содержание влаги составило – 0,5089 %, для среднего – 0,5910 %, для максимального – 0,5470 %, а для образцов на основе необработанных наполнителей – 0,4689 %.

Увеличение значений содержания влаги в образцах ПКМ, содержащих модифицированные наполнители, предположительно может быть связано с тем, что привитые на поверхность армирующих наполнителей ионы, в процессе пропитки эпоксидным связующим, ориентируют на себя наиболее реакционно способные компоненты связующего – отвердители и катализаторы, тем самым повышая плотность сшивки матрицы у поверхности наполнителя и снижая – в

объеме матрицы. Это в свою очередь способствует образованию более прочного межфазного слоя, и в то же время приводит к образованию большего количества непрореагировавших компонентов связующего в объеме матрицы, функциональные группы которых увеличивают влагопоглощение за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

Для исследования сохранения прочностных свойств образцов ГПКМ на основе армирующих наполнителей после ионно-плазменной обработки, влагонасыщенные образцы исследовались с целью определения предела прочности при изгибе, после чего рассчитывались значения сохранения свойств относительно исходных значений. Результаты определения сохранения предела прочности при изгибе образцов ГПКМ на основе связующих ВСЭ-65 и ВС-2561С во влагонасыщенном состоянии представлены на рис. 48.

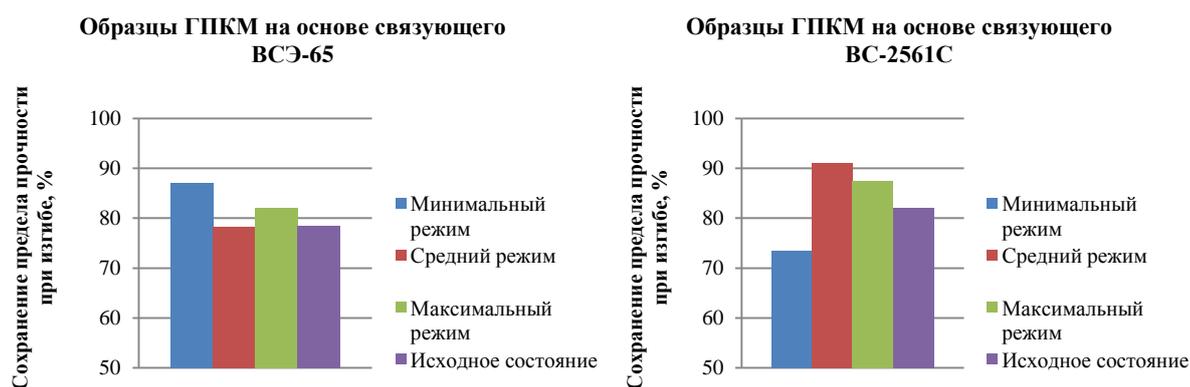


Рис. 48 – Сохранение предела прочности при изгибе образцов стеклоуглепластиков на основе связующих ВСЭ-65 и ВС-2561С во влагонасыщенном состоянии

Полученные результаты исследования сохранения прочностных свойств образцов стеклоуглепластиков на основе связующих ВСЭ-65 и ВС-2561С после влагонасыщения свидетельствуют, что ионно-плазменная обработка поверхности армирующих наполнителей способствует увеличению сохранения предела прочности при изгибе образцов ГПКМ. Так для образцов стеклоуглепластиков на основе связующего ВСЭ-65 и наполнителей, обработанных по минимальному режиму, наибольшее сохранение предела прочности при изгибе составило – 87 %,

по среднему режиму – 78 %, по максимальному – 82, в то время как для образцов на основе не обработанных наполнителей - 78 %. Для образцов ГПКМ на основе связующего ВС-2561С и наполнителей, обработанных по минимальному режиму сохранение составило – 73 %, по среднему режиму – 91 %, по максимальному режиму – 87 %, а для образцов стеклоуглепластика на основе не обработанных наполнителей – 82 %.

Полученные результаты исследования сохранения предела прочности при изгибе во влагонасыщенном состоянии коррелируют с результатами исследования прочностных характеристик образцов ГПКМ в исходном состоянии. Это в свою очередь положительно характеризует применение ионно-плазменной обработки применительно к армирующим наполнителям и образцам ПКМ на их основе с целью повышения эксплуатационных свойств за счет упрочнения межфазного слоя.

Глава 5. Практическая реализация полученных в работе результатов

С целью создания ГПКМ с пониженной температурой переработки разработано эпоксидное связующее марки ВСЭ-65 с пониженной температурой отверждения для переработки методами вакуумной инфузии и пропиткой под давлением. На разработанное связующее оформлена нормативная документация:

Технологическая инструкция:

ТИ 1.595-12-1445-2020 «Изготовление эпоксидного связующего марки ВСЭ-65».

Технические условия:

ТУ 1-595-12-1931-2021 «Эпоксидное связующее марки ВСЭ-65».

На разработанное связующее марки ВСЭ-65 получен патент:

- Каблов Е.Н., Ткачук А.И., Гуревич Я.М., Москвитина К.Н., Курносов А.О., Колпачков Е.Д. Термореактивное связующее // Патент РФ 2749720 от 16.06.2021 г.

На основе связующего марки ВСЭ-65 разработан стеклоуглепластик марки ВКГ-6 для изготовления лопастей турбовинтовых двигателей методом пропитки под давлением и оформлена технологическая и справочная документация.

Технологическая рекомендация:

ТР 1.2.2827-2021 «Изготовление стеклоуглепластика марки ВКГ-6».

Паспорт на материал:

Паспорт №2015 «Стеклоуглепластик марки ВКГ-6».

Выводы

1. Выбран состав эпоксидного связующего марки ВСЭ-65 и разработан стеклоуглепластик марки ВКГ-6 на его основе. Разработанные материалы обеспечивают температурно-временные параметры переработки, позволяющие проводить формование изделий при температуре не более 150 °С, по энергоэффективным безавтоклавным технологиям – вакуумной инфузии и пропитки под давлением.

2. Разработанный стеклоуглепластик марки ВКГ-6 обладает сопоставимым комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств по сравнению с применяемым в настоящее время материалом марки ГКМ-3, но при этом обеспечивает более энергоэффективный процесс изготовления и не содержит дефицитные на отечественном рынке компоненты. По результатам проведения общей квалификации, стеклоуглепластик ВКГ-6 рекомендован к испытанию в производственно-эксплуатационных условиях в составе лопастей турбовинтовых двигателей.

3. Установлено, что ионно-плазменная обработка в вакууме стеклянных наполнителей на основе нитей ВМПС-10 84x4 и углеродных наполнителей на основе жгутов SYT-49S 12K способствует уменьшению краевого угла смачивания на 15 и 51 % и повышению капиллярности на 52 и 46 %, соответственно. Показано, что отсутствуют существенные различия в достигаемых показателях смачиваемости стеклянных и углеродных наполнителей, обработанных методами ионно-плазменной обработки в вакууме и при атмосферном давлении, что позволяет использовать более доступное технологическое оборудование.

4. Установлено, что ионно-плазменная обработка атмосферного давления приводит к изменению размера частиц аппрета на поверхности углеродных и стеклянных армирующих наполнителей. Показано, что увеличение среднего размера частиц аппрета на поверхности стеклянных волокон может происходить предположительно, за счет протекания химической реакции в пленке аппрета, в то

время как уменьшение среднего размера частиц аппрета на поверхности углеродных волокон связано с его эрозией в процессе ионно-плазменной обработки.

5. Показано, что ионно-плазменная обработка атмосферного давления армирующих наполнителей способствует увеличению комплекса упруго-прочностных свойств образцов ГПКМ. Так увеличение предела прочности при сжатии составило до 35 %, предела прочности при изгибе до 15 %. При этом установлено, что прирост физико-механических характеристик зависит от скорости обработки поверхности и достигает максимальных значений при скорости обработки 15 мм/с.

6. Установлено, что ионно-плазменная обработка армирующих наполнителей приводит к повышенной сорбции влаги образцами ГПКМ на 13 %, но при этом обеспечивает более высокое сохранение прочностных характеристик материала во влагонасыщенном состоянии до 91 % относительно исходных значений, по сравнению с образцами на основе необработанных наполнителей, уровень сохранения прочности которых не превышает 82 %.

Список сокращений и обозначений

ПКМ	– полимерный композиционный материал
КМ	– композиционный материал
МКМ	– металлический композиционный материал
РКМ	– резиновый композиционный материал
ККМ	– керамический композиционный материал
КБ	– конструкторское бюро
ЛА	– летательный аппарат
ГПКМ	– гибридный полимерный композиционный материал
КЛТР	– коэффициент линейного температурного расширения
НМВ	– низкокомодульные волокна
ВМВ	– высококомодульные волокна
МФС	– межфазный слой
ВВПЭ	– высокопрочное высококомодульное полиэтиленовое волокно
УВ	– углеродные волокна
ПЭПА	– полиэтиленполиамин

Список литературы

1. Пискарев В.В., Викторова Е.А. Полимерная композитная глина, как многофункциональный материал. Свойства, состав, использование в дизайне и моделировании // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №18. URL:<https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 01.05.2020).
2. Бобрышев, А. Н., Ерофеев В. Т., Козомазов В. Н. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Москва : АСВ, 2013. - 480 с.
3. Баурова Н.И., Зорин В. А. Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении: учеб. пособие. Москва: Инфра-М , 2018. - 308 с.
4. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносоев А.О., Соколов И.И. // Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. №11 (83). С. 22-36. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36
5. О направлении // URL: https://viam.ru/about_func_materials (дата обращения: 01.05.2020).
6. В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др. // Композиционные материалы: Справочник – М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
7. Справочник по композиционным материалам. В 2-х т./ Под ред. Дж.Любина. – М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
8. Иванов Д. А., Ситников А. И., Шляпин С. Д. Композиционные материалы: учебное пособие для вузов - Москва: Юрайт, 2019. 253 с.
9. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 01.05.2020).
10. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36-39.

11. Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов // «Конверсия в машиностроении». 2004 г. №4. С. 65-69.
12. Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Караваев Р.Ю., Тимошков П.Н. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиссий авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №3 (87). URL: <https://cyberleninka.ru> (дата обращения: 01.05.2020).
13. Вагин А.Ю., Головин В.В. Композиты в каркасных конструкциях // Вертолет. 1999. №1. С. 12-15. URL: <https://nemaloknig.com> (дата обращения: 01.05.2020).
14. Вагин А.Ю., Щетинин Ю.С. Применение полимерных композиционных материалов в конструкциях вертолетов фирмы «Камов» // Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении» Москва, ВИАМ, 2009. - С. 20.
15. Б.Н. Слюсарь, М.Б. Флек, Е.С. Гольдберг Технология вертолетостроения. Технология производства лопастей вертолетов и авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов // Ростов н/д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2013. – 230 с.
16. Бохоева, Л.А. Выбор оптимальной технологии изготовления лопасти вертолета из композиционных материалов // Изв. вузов. 2011. – №5. – С. 20– 24.
17. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Хрульков А.В. Новое поколение материалов и технологий для изготовления лонжеронов лопастей вертолета // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № 2. – С. 5–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-5-9.
18. Голованова М.А., Ружицкий Е.И. Применение композиционных материалов в вертолетостроении // Техническая информация ЦАГИ. 1988. № 3-4. С. 39-46.

19. Трансмиссия вертолета // Avia.pro: информационное агентство. URL: <https://avia.pro/blog/transmissiya-vertoleta> (дата обращения: 01.05.2020).
20. Способ изготовления объемно-армированного композиционного материала: пат. 2379185 Рос. Федерация; заявл. 10.11.06; опубл. 20.01.10.
21. Цельная соединительная тяга и способ ее изготовления: пат. 2653822 Рос. Федерация; заявл. 10.10.13; опубл. 14.05.18.
22. Приводной вал из композиционных материалов: пат. 2601971 Рос. Федерация; заявл. 08.09.15; опубл. 10.11.16.
23. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. т. 14, №4(2), С. 686-693.
24. Башаров Е.А., Вагин А.Ю. Анализ применения композиционных материалов в конструкции планеров вертолетов // Труды МАИ. 2017. № 92. 56 с.
25. Коцюба А.А., Кондратьев А.В., Кириченко В.В. Методология прогнозирования объемов применения полимерных композиционных материалов в отечественных гражданских самолетах на долгосрочные периоды // Материалы 7 технической конференции украинского отделения SAMPE. 2017. № 3. С. 59-70.
26. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы: учебное пособие. Научные основы и технологии. СПб., 2010. 822 с. Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS. URL: <http://www.iprbookshop.ru/13214.html> (дата обращения: 01.05.2020).
27. Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Крылов И.К. Гибридные полимерные композиционные материалы // Физика и химия обработки материалов. 2008. №2. С.32-37.

28. Паршина Л.В. Исследование остаточных напряжений в гибридных полимерных композиционных материалах // Вопросы материаловедения. 2001. №1 (25). – С. 24-31.
29. Агеева Т.Г., Баринов Д.Я., Просвириков В.М. Определение теплофизических и оптических характеристик гибридных композиционных материалов для крыла суборбитального многоразового космического аппарата туристического класса // XLI Академические чтения по космонавтике. Сборник тезисов чтений, посвященных памяти академика С.П. Королева и других выдающихся отечественных ученых – пионеров освоения космического пространства. 2017. С. 44-45.
30. Журковский М.Е., Сакошев З.Г., Блазнов А.Н. Исследование механических свойств намоточных гибридных полимерных композиционных материалов // Южно-Сибирский научный вестник. 2018. №3 (23). С. 39-43.
31. Андриюшкин А.Ю. Композиционные материалы в производстве летательных аппаратов // Балтийский гос. техн. ун-т «Военмех». СПб.: БГТУ, 2010. 144 с.
32. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – М. «САЙНС-ПРЕСС», 2007. 192 с.
33. Курносое А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70. (дата обращения: 01.05.2020).
34. Гуняев Г.М. Поликомпонентные высококомодульные композиты // Механика полимеров. 1977. №5. С. 819-826.
35. Скудра А.М., Булавс Ф.Я. Структурная теория армированных пластиков. Рига: Зинатне, 1978. 192 с.
36. Курносое А.О., Мельников Д.А. Характеристики стеклопластиков на основе высоко деформативных расплавных связующих в условиях

- воздействия эксплуатационных факторов // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2015. №11. С. 14-17.
37. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 368–374. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
38. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике // СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 720 с.
39. Pinzelli R. Matériaux non métalliques dans l'aviation // Matériaux et techniques. – 1984 – № 1–2. – P.43–48.
40. Коган Д.И. Технология изготовления полимерных композиционных материалов способом пропитки пленочными связующими. Диссертация канд. техн. наук. М.: ФГУП «ВИАМ», 2011. – 139 с.
41. Каллистер У., Ритвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры). – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 896 с.
42. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / В.С. Балакирев, А.В. Заев и др.; Под ред. В.С. Балакирева. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
43. Перспективные ПКМ и прогрессивные технологии производства из них элементов конструкции ЛА // Е.Б. Тростянская, Г.С. Головкин, В.П. Дмитренко и др. // Приложение к журналу «Авиационная промышленность». 1987 – №2. – С.37-42.
44. Братухин А.Г., Боголюбов В.С., Сироткин О.С. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении. – М.: Готика, 2003. – 516 с.
45. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №1, С. 17-23.

46. Репелис И.А., Хозин В.Г., Клявин В.В. / Колосов А.Е. Пропитка волокнистых наполнителей полимерным связующим // Механика композитных материалов. 1988. №3. С. 490-496.
47. Karen Fisher Maden. Autoclave quality outside the autoclave? // High-Performance Composites. 2006. С. 132—136.
48. Технология производства препрегов для ПКМ: Учебное пособие // В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, А.И. Горохович и др. - Уфа: УГАТУ, 1995. 92 с.
49. Гусев Ю.А., Борщев А.В., Хрульков А.В. Особенности препрегов для автоматизированной выкладки методами ATL и AFP // Труды ВИАМ. 2015. №3. С. 38-43. DOI:10.18577/2307-6046-2015-0-3-6-6.
50. Sloan J. ATL and AFP: defining the megatrends in composite aerostructures // High performance composites. 2008. P. 20-25.
51. On The Wire: Resin Infusion Gains Speed in Aircraft Structures // Advanced Composite Keys Issue 6. Abaris training, 2005.
52. Душин М. И. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением // М.И. Душин, А.В. Хрульков, Р.Р. Мухаметов и др. // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С.18 - 26.
53. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев А.В. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004. – 600 с.
54. Чурсова Л.В., Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Коган Д.И., Попов Ю.О. Особенности технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением. // Межотраслевая научно-техническая конференция «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении», посвященная 100-летию со дня рождения А.Т. Туманова. – Тезисы доклада, 2009 г.
55. Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 63-66.
56. Joseph Earl Thompson Compaction and Cure of Resin Film Infusion Prepregs // Master of Science in Materials Science and Engineering dissertation, 2004.

57. Холодников Ю.В. Способы изготовления изделий из композитов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. №6. С. 214-221.
58. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
59. С.И. Гутников, Б.И. Лазорьяк, Селезнев А.Н. Стекланные волокна // Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – М: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. 53 с.
60. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Бараусов А.В., Габараева А.Д. Температурная зависимость прочности углеродного волокна и трехмерно армированного углерод-углеродного композита // Журнал технической физики. 2008. №78 (1). С. 63-67.
61. Белова Н. А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. - 2015. - № 24.1 (104.1). - С. 5-7. URL: <https://moluch.ru/archive/104/23577/> (дата обращения: 04.01.2021).
62. Колпачков Е.Д., Курносков А.О., Петрова А.П., Раскутин А.Е. Гибридные композиционные материалы для авиации на основе волокнистых наполнителей (обзор) // Вопросы материаловедения. 2020. №1. (101). С. 126-138.
63. Юрьева А.В., Ковальчук А.Н. Введение в плазменные технологии и водородную энергетику: учебное пособие // Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 90 с.
64. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. – М.: Атомиздат, 1969. – 191 с.
65. Кролл Н., Трайвелпис А. Основы физики плазмы: пер. с англ./Под ред. А.М. Дыхне. – М.: Издательство «Мир», 1975. – 525 с.
66. Кривобоков В.П. Радиационные и плазменные технологии: терминологический справочник. – Новосибирск: Наука, – 2010. – 334 с.

67. Коротеев А. С. Электродуговые плазмотроны. – М.: Машиностроение. 1980. 175 с.
68. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии: руководство для инженеров. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2008. – 406 с.
69. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
70. Тихомиров А.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. Модифицирование поверхности углеродного волокна растворами азотной кислоты // Неорганические материалы. – 2011. Т. 47. N 6, с. 684-688.
71. Li J., F.F. Sun The effect of nitric acid oxidization treatment on the interface of carbon fiber-reinforced thermoplastic polystyrene composite // Polym.-Plast. Technol. and Eng. – 2009. 48. N 7. P. 711-715.
72. Vazquez-Santos M.B., Suarez-Garcia F. Activated Carbon fibers with a high heteroatom content by chemical activation of PBO with phosphoric acid // Langmuir, 13 (2012), pp. 5850-5860.
73. Fu R., Liu L., Huang W. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid // J. appl. Polym. Sci. 87 (2003), pp. 2253-2261.
74. Bhabendra K.P., Sandelea N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons // Carbon, 37 (1999), pp. 1323-3332.
75. Suarez-Garcia F., Castro-Muniz A., Tascon J.M.D. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA // J. colloid. Interface Sci. 361 (2011), pp. 307-315.
76. Jones C. Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon-fibersurfaces // Surf. And interface anal. 20 (1993), pp. 357-367.
77. Szazdi L., Gulyas J., Pukanszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion // Compos. Part A, 33 (2002), P. 1361-1365.

78. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution // Coll. Mater. Sci. Eng., (2010) Beijing University of chemical tech.
79. Bing X., Wang X., Lu Y. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide // Appl. Surf. Science, Vol. 253, Is. 5, December 2006, pp. 2695-2701
80. Gulyas J., Foldes E., Lazar A. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion // Compos. Part A, 32 (2001), pp. 353-360.
81. Suzuki R., Ishifune, et al. Surface modification of carbon fiber by using electro-oxidation and-reduction sequential procedure // Electrochemistry (Tokyo, Japan), 74 (2006), pp. 226-232.
82. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. №8. pp. 2806 – 2815.
83. Donnet J.B., Guilpain G. Surface treatment and properties of carbon fibers // Carbon. – 1989. - V. 27 №5, pp. 749-757.
84. Ананьева Е.С., Ананьин С.В. Плазмохимическая модификация поверхности углеродных волокон // Ползуновский вестник. 2009. №4. С. 220-222.
85. Yue Z.R., Jiang W., Wang L. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers // Carbon, 37 (1999), pp. 1785-1796.
86. Liu X., Yang C., Lu Y. Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers // Coll. Of chem. Eng. And biotech., Donghua univ. 2011.
87. Salame I.I., Bandosz T.J. Experimental study of water adsorption on activated carbons // Langmuir, 15 (1999), pp. 587-593.
88. Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J. Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons // Langmuir, 12 (1996), pp. 6480-6486.
89. Palma E., Ibarra L. The effects of surface treatment on the mechanical properties carbon fibers // Angew. Makromol. Chem.-1994 – V.220, № 3845. – S. 111.

90. Qian, H. et al. Hierarchical Composites Reinforced with Carbon Nanotube Grafted Fibers: The Potential Assessed at the Single Fiber Level // Chem. Mater. 2008, V. 20, pp. 1862–1869.
91. Толбин А.Ю., Нащокин А.В. Модификация поверхности углеродных волокон нано- и микро- размерными углеродными структурами // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2011". Москва. 2011.
92. Qian, H., Bismarck, A. Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation // Composites: Part A. 2010, V. 41, pp. 1107–1114.
93. Zhao F., Huang Yd. Uniform modification of carbon fibers in high density fabric by gamma-ray irradiation grafting // Mat. Lett. 65, 2011, pp. 3351-3353.
94. Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite and ammonia / P. Vinke, Vander Eijk M., M. Verbree, A.F. Voskamp, Van Bekkum H. // Carbon. – 1994. – V.32. №4. – pp. 675-686.
95. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide and ammonium peroxydisulfate treatments / C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla // Langmuir. – 1995. – V.11. №11. – pp. 4386-4392.
96. Сергеева Е.А., Ибатуллина А.Р., Кадыров Ф.Ф. Повышение адгезионной способности сверхвысокомолекулярного полиэтиленового волокна с помощью плазменной обработки // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №17. - С. 123-126.
97. Сергеева Е.А. Ибатуллина Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №4. - С. 63-66.

98. Гарифуллин А. Р., Абдуллин И. Ш. Плазменная гидрофилизация углеродной ленты для создания композиционных материалов с повышенными прочностными характеристиками // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 17. С. 101-102.
99. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Исследование свойств углеродных волокон, модифицированных высокочастотным емкостным разрядом // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. - №18. - С. 32 – 34.
100. Гарифуллин А.Р., Е.А. Скидченко, И.Ш. Абдуллин Исследование плазменного воздействия на прочность соединения углеродного волокна с эпоксидной матрицей при получении композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 21. С. 69-70.
101. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И. Ш., Галямова К. Н., Скидченко Е. А. Влияние плазменной обработки на механические свойства пропитанных смолой углеродных волокон при растяжении // Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 13. С. 144-145.
102. Киселева Д.В., Садыкова Н.О. Кинетический анализ термогравиметрических данных ископаемых костных останков // Труды института геологии и геохимии им. академика А.Е. Заварицкого. 2010. № 157. С. 336-339.
103. Hiroki Nagasawa, Jing Xu, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru. Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of UV-shielding TiO₂ coatings on transparent plastics // Materials Letters 228 (2018) p. 479–481. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.053>.
104. Commercon P., Wightman J. P. Surface characterization of plasma treated carbon fibers and adhesion to a thermoplastic polymer / // J.Adhesion, 1992, Vol. 38, pp. 55-78.
105. Ladislav Cvrček and Marta Horáková. Plasma Modified Polymeric Materials for Implant Applications // Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric

- Materials p. 367 – 407. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813152-7.00014-7>.
106. Shvedov, A.V., Elinson, V.M., Shchur, P.A., Kirillov, D.V. Optical and mechanical properties of fluorocarbon coatings formed in a matrix mode of deposition using an atmospheric pressure plasmatron // Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1313(1), 012050. doi:10.1088/17426596/1313/1/012050.
 107. Jana Kredl, Juergen F. Kolb, Uta Schnabel, Martin Polak, Klaus-Dieter Weltmann, «Deposition of Antimicrobial Copper-Rich Coatings on Polymers by Atmospheric Pressure Jet Plasmas» // Materials 2016, 9, 274; doi: 10.3390/ma9040274.
 108. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Viol, «Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure» // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, p. 515–518.
 109. Amsarani Ramamoorthy Joseph Mohan Greg Byrne Neal Murphy Alojz Ivankovic Denis P. Dowling. Achieving Enhanced Fracture Toughness of Adhesively Bonded Cured Composite Joint Systems Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments // Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers 2013, p 383–385. <https://doi.org/10.1002/9781118747308.ch15>.
 110. Лямин А.Н., Шведов А.В., Елинсон В.М., Дворяк С.В. Сравнительный анализ углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазматрона при атмосферном давлении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, Российская академия наук (Москва), 7, 2019, С. 63-68
 111. Evgenii Zinovev, Vasili Tsygan, Marat Asadulaev, Oleg Borisov, Ivan Lopatin, Sergey Lukianov, Possibilities of Application of Low-Temperature Air Pressure in the Treatment of Burn Wounds // Plasma Medicine, 8(3):217–223 (2018) doi: 10.1615/PlasmaMed.2018028250.

112. Sudip Ray, Ralph P. Cooney, Chapter 9 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites, Editor(s): Myer Kutz, Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition), William Andrew Publishing, 2018, Pages 185-206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5>.