

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ АКТИВНОГО КОНТРОЛЯ СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ ГЛУБИНЫ ПРОПИТКИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

© 2021 г. В.Е. Поляков^{1,*}, А.А. Закутаев^{1,**}, А.А. Михайлов^{1,***}

¹Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского,
Россия 197198 Санкт-Петербург, ул. Ждановская, 13

E-mail: *polyakov1939@mail.ru, **tol.ichi@yandex.ru, ***zakutaev.a@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020; после доработки 04.10.2020

Принята к публикации 02.11.2020

В статье предложен фотометрический способ активного контроля глубины пропитки пористых оболочек объектов контроля (летательных аппаратов), движущихся со сверхвысокими (до 10 «махов») скоростями и способных к резкому изменению траектории полета. Предлагаемый способ активного контроля глубины пропитки пористых оболочек по измерению и анализу интенсивности люминесценции окрашенной границы пропитки, а также устройство для контроля глубины пропитки позволяют обеспечить высокую степень устойчивости оболочки объекта к механическим воздействиям. Новизна предлагаемого технического решения заключается в следующем: в растворенный ацетоном олигомер дополнительно вводят трифенилметановый органический краситель, чем обеспечивают контакт пропитывающего вещества с внутренней поверхностью оболочки объекта. Кроме того, в процессе пропитки оболочку объекта облучают пучком света от лазера с наружной поверхности и регистрируют изменение интенсивности люминесценции окрашенного олигомера в зависимости от глубины пропитки.

Ключевые слова: капиллярный эффект, пористый обтекатель, глубина пропитки, олигомер, лазер, фотоиндуцированная люминесценция.

DOI: 10.31857/S0130308221010061

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных отраслях техники широко используются такие конструкционные крупноструктурные и композиционные материалы, как бетон, горные породы, огнеупоры, пористые и пеноматериалы, стеклопластики, углепластики и боропластики. Значительное место в производстве изделий в машиностроении, судостроении, строительстве, авиакосмической и военной технике занимают такие пористые материалы, как пористые металлы (пористый алюминий) и пористые диэлектрики (пористая керамика). Основным материалом головных антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов радиолокационного наведения является кварцевая и алюмосиликатная керамика, стеклокерамика литийалюмосиликатного состава и термостойкие стеклокристаллические материалы. Более высокие рабочие температуры имеют керамические материалы на основе нитридов и оксидов. Оксидная керамика (оксиды алюминия и магния) позволяет изготавливать высокотемпературные обтекатели антенн и радиопрозрачные окна высокоскоростных летательных аппаратов [1].

Одним из эффективных способов получения новых композиционных материалов с заранее заданными свойствами является способ пропитки пористых материалов (технологический процесс заполнения взаимосвязанных пор пористого материала жидкими препаратами) [2]. Для капиллярной пропитки используются фенолоформальдегидные и циклоалифатические смолы, которые проникают в поры в зависимости от плотности пропитывающего вещества, от пористости керамики, толщины оболочки и числа циклов разрядки—давления [3, 4].

Высокие скорости и высокая маневренность летательных аппаратов предъявляют к обтекателю жесткие требования к изгибной прочности, что достигается последующей полимеризацией жидких олигомеров в порах керамики. Пропитка обтекателя по всей толщине изделия мелкодисперсными металлами или смолами приводит к увеличению изгибной прочности и к уменьшению радиопрозрачности для радиолокационных систем, расположенных внутри обтекателя [5]. Возникает задача обеспечения сложного профиля пропитки изделия. В месте расположения радиолокатора малая глубина пропитки, которая увеличивается по всей толщине изделия по различному закону (например, по параболе для оболочек в виде тел вращения).

Для решения указанной задачи необходимо разработать аппаратное обеспечение и активный метод контроля сложного профиля глубины пропитки кремнийорганическими и

циклоалифатическими олигомерами оболочек из пористой керамики непосредственно во время капиллярной пропитки.

Такая задача является актуальной и важной при производстве обтекателей фюзеляжей самолетов и обтекателей ракетных систем, что позволит находить оптимальное соотношение параметров радиопрозрачности и изгибной прочности при разной управляемой глубине пропитки.

Известен способ пассивного контроля глубины пропитки изделий из пористой керамики кремнийорганическими соединениями в вязкотекучем состоянии, в котором информативным параметром служит время пропитки при известной плотности пропитываемого вещества [6]. В известном способе кремнийорганический олигомер разбавляют ацетоном для получения необходимой плотности, измеряют плотность ареометром и обеспечивают контакт с пропитываемым изделием. В зависимости от времени контакта пропитываемое вещество (олигомер) проникает на разную глубину (капиллярный эффект). Изменяя место и время контакта, осуществляют пропитку одного изделия на разную глубину. Однако этот способ имеет ряд недостатков. Прежде всего, распределение пор в керамическом изделии не всегда является однородным (регулярным), следовательно, граница пропитки по всему изделию будет отличаться от планируемой. Кроме того, пассивный метод контроля не позволяет осуществить обратную положительную связь с технологическим процессом пропитки путем использования такого косвенного параметра как время.

В настоящей работе предлагается модифицированный способ и устройство активного контроля сложного профиля глубины пропитки кремнийорганическими олигомерами оболочек из пористой керамики, которые учитывают неоднородность распределения пор в структуре материала оболочки, а в качестве индикаторной физической величины используют параметр, возможный к преобразованию в электрический сигнал. В качестве косвенной физической величины, несущей информацию о глубине пропитки, предлагается использовать параметры люминесценции, происходящей при настройке лазерного излучения на частоту квантового перехода в спектре исследуемого вещества. Для реализации способа к макромолекуле олигомера предварительно химически подшивают молекулу органического красителя (активируют олигомер), добавляют отвердитель и осуществляют полимеризацию при выбранной температуре. При возбуждении активированных красителями олигомеров в полосу поглощения красителей спектр люминесценции красителей в олигомер-полимерном окружении несет информацию о молекулярной подвижности, фазовых и мезоморфных фазовых переходах, температуре стеклования и времени желатинизации в процессе отверждения [7].

СПОСОБ АКТИВНОГО КОНТРОЛЯ СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ ГЛУБИНЫ ПРОПИТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Сущность предлагаемого технического решения заключается в том, что для контроля глубины пропитки предварительно измеряют спектральный диапазон длин волн, где кремнийорганический олигомер имеет поглощение. Затем выбирают органический краситель, спектр поглощения которого не совпадает со спектром поглощения олигомера. Разбавляют олигомер в ацетоне для получения необходимой вязкости, которую измеряют ареометром. Активируют олигомер органическим красителем и измеряют спектр поглощения активированного красителем олигомера. Спектры поглощения измеряют известным образом на спектрофотометре, используя метод фотометрии, в котором контролируемыми параметрами являются оптическая плотность и пропускание. Подготовленным таким образом активированным кремнийорганическим олигомером пропитывают оболочку изнутри за счет капиллярного эффекта и давления. В процессе пропитки наружную сторону оболочки освещают светом от лазера, выбранного таким образом, что его длина волны излучения совпадает с максимумом поглощения органического красителя в олигомере. Пучок света от лазера распространяется по непропитанной части оболочки и его интенсивность изменяется согласно закону Бугера:

$$I_1 = I_0 \exp(-\alpha_{\lambda_1} z),$$

где I_0 — интенсивность лазерного излучения на поверхности оболочки; α_{λ_1} — спектральный коэффициент потерь, вызванный в основном из-за рассеяния за счет пористости керамики на длине волны излучения лазера; z — расстояние до пропитанной границы; I_1 — интенсивность лазерного излучения, падающего на окрашенную пропитанную границу.

Под воздействием лазерного излучения молекулы органического красителя, растворенного в олигомере, переходят в возбужденное состояние и, возвращаясь в основное состояние, избыток

энергии отдают в виде люминесценции или спонтанного излучения, которое распространяясь по непропитанной части до приемного волокна, преодолевает такое же расстояние z . На оптоволокну поступает интенсивность люминесценции:

$$I_2 = I_1 \exp(-\alpha_{\lambda_2} z),$$

где I_2 — интенсивность света, поступающего на оптоволокну от люминесцирующей окрашенной границы; α_{λ_2} — потери интенсивности люминесценции, вызванные рассеянием на максимуме длины волны люминесценции окрашенной границы; z — толщина непропитанной части оболочки.

Таким образом, на оптоволокну приемного канала поступает свет от окрашенной границы пропитки с интенсивностью:

$$I_2 = I_0 \exp(-\alpha_{\lambda_1} z) \exp(-\alpha_{\lambda_2} z) = I_0 \exp[-(\alpha_{\lambda_1} + \alpha_{\lambda_2}) z].$$

Согласно техническому решению, измеряют толщину непропитанной части оболочки z , а глубину пропитки определяют как разность между толщиной оболочки и толщиной непропитанной части. Увеличение глубины пропитки оболочки приводит к увеличению интенсивности люминесценции I_2 за счет уменьшения z . При активации органическим красителем олигомера, растворенном в ацетоне окрашиваются олигомер и ацетон. Ацетон, имея меньшую плотность чем олигомер, будет создавать передний слой пропитки и несет ложную информацию о глубине пропитки. Для получения истинной информации необходимо регистрировать интенсивность люминесценции красителя в олигомере, и это возможно, так как большинство красителей, введенных в олигомер, имеет гипсохромный сдвиг (отрицательная сольватохромия) по сравнению с красителем, растворенном в ацетоне или в этаноле, что связано с более сильной стабилизацией основного состояния, чем возбужденного за счет межмолекулярного взаимодействия [7]. Например, для красителя родамин С максимальная длина волны люминесценции в олигомере — 560 нм, в ацетоне — 545 нм; для красителя родамин 6Ж максимальная длина волны люминесценции в олигомере — 600 нм, в ацетоне — 585 нм; для красителя оксазин 17 максимальная длина волны люминесценции в олигомере — 552 нм, в ацетоне — 555 нм.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ АКТИВНОГО СПОСОБА КОНТРОЛЯ СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ ГЛУБИНЫ ПРОПИТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Поставленная задача решается за счет того, что устройство, включающее оболочку из пористой керамики и емкость с пропитывающим окрашенным кремнийорганическим олигомером, содержит канал излучения с оптической системой его формирования и второй канал, обеспечивающий регистрацию и анализ выходного сигнала, выполненный с возможностью преобразования параметров люминесценции в электрический сигнал. На рис. 1 показана функциональная схема устройства, которое содержит лазер (1), например, ИАГ:ND³⁺-лазер с умножителем частоты и модулированной добротностью. Длина волны излучения 532 нм, энергия в импульсе 150 мДж, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 20 Гц.

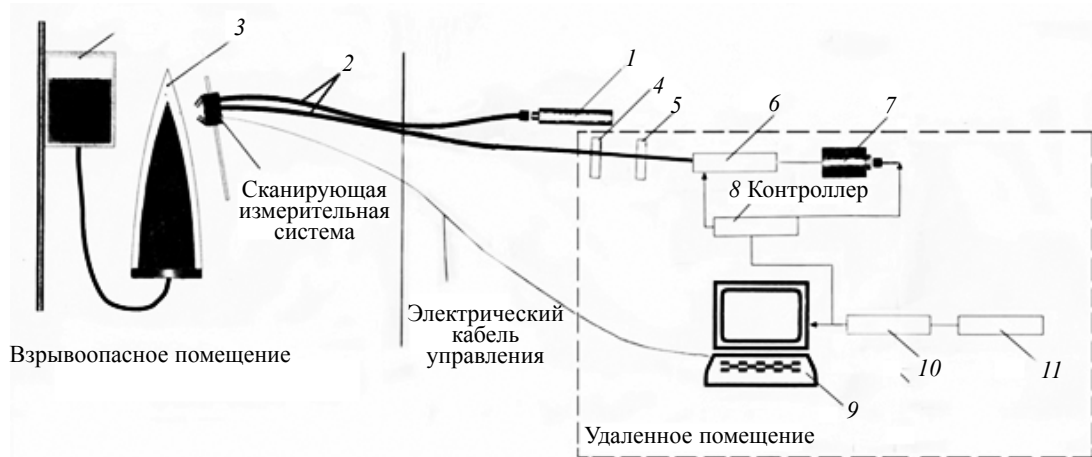


Рис. 1. Функциональная схема устройства для контроля глубины пропитки оболочек из пористой керамики (активный метод).

Лазер снабжен многомодовым оптоволоком (2) с сердцевинной из кварцевого стекла, транспортирующим излучение лазера к поверхности оболочки (3). Рассеянное возбуждающее излучение и излучение люминесценции от окрашенной границы пропитки с помощью второго оптоволоконка (2) через красный светофильтр (4) и объектив (5) транспортируется на вход монохроматора (6). На выходе монохроматора установлен фотоэлектронный умножитель (7). С помощью светофильтра (4) частично подавляется рассеянное излучение накачки. Устройство также содержит контроллер (8), выполненный так, что он управляет шаговым двигателем дифракционной решетки монохроматора, обеспечивает электрическим питанием фотоумножитель и имеет интерфейс сопряжения с компьютером (9), который снабжен монитором (10) и принтером (11). Пропитываемая оболочка (3) соединена с установкой пропитки трубопроводом, а емкость, содержащая пропитывающее вещество, может перемещаться вертикально, изменяя уровень пропитки оболочки изнутри. Система обработки полученных данных снабжена программой с двумя меню: сканирование в диапазоне длин волн и регистрация интенсивности люминесценции в узкой полосе люминесценции красителя в олигомере. Программа также обеспечивает хранение результатов в памяти компьютера, математическую обработку и отображение результатов измерений с сохранением значений параметров работы и файлов со спектрами. Устройство обеспечивает дистанционный контроль, так как первый канал содержит лазер, излучение которого транспортируется оптоволоком к контролируемой оболочке, а второй канал содержит второе оптоволоконно, транспортирующее излучение люминесценции границы на вход монохроматора. Дополнительно устройство содержит сканирующую систему, которая обеспечивает перемещение оптоволоконка приемного и излучающего трактов параллельно наружной поверхности оболочки, а также устройство, обеспечивающее вращение самой оболочки для реализации сплошного контроля. При этом система контроля выполнена с возможностью создания противодавления [8].

ОСНОВЫ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ ГЛУБИНЫ ПРОПИТКИ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОБРАЗЦАХ

Образцы представляют собой диски из пористой керамики, предварительно пропитанные активированным олигомером на разную глубину в эксикаторе без последующей полимеризации. Кремнийорганический олигомер в вязкотекучем состоянии разбавляют ацетоном для получения необходимой плотности и дополнительно вводят трифенилметановый краситель, например, родамин 6Ж в концентрации (1—0,5) мг/г. При окраске олигомера, разбавленного ацетоном, определяют спектр поглощения олигомера. Краситель выбирают таким, чтобы спектр его поглощения в ацетоне не совпадал со спектром поглощения олигомера в ацетоне, а лежал в более длинноволновой области. Предварительно исследуют глубину пропитки образца активированным олигомером с использованием пассивного метода. На рис. 2 приведена зависимость глубины пропитки от времени пропитки для образца с плотностью 1,94—1,95 г/см³.

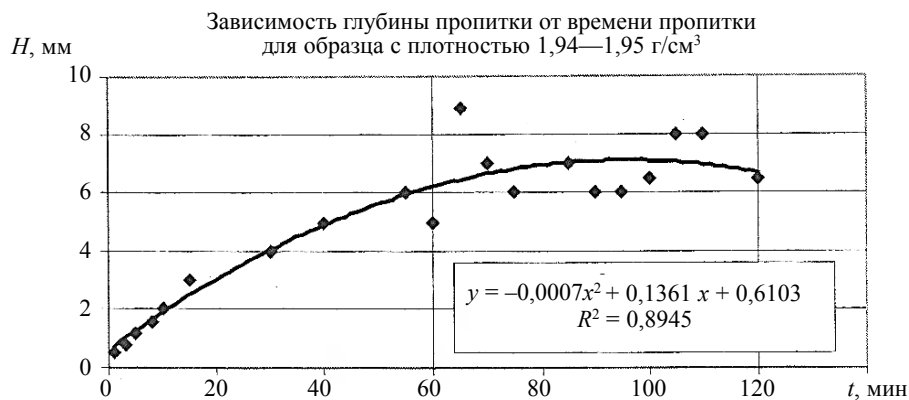


Рис. 2. Зависимость глубины пропитки кремнийорганического олигомера, растворенного в ацетоне, от времени пропитки (пассивный метод).

Показанная зависимость носит хорошо выраженный нелинейный характер, начиная с времени пропитки более 10 мин. Для малого времени пропитки зависимость близка к линейной. С увеличением плотности олигомера наблюдается тенденция к уменьшению глубины пропитки и увели-

чению времени пропитки. Указанные закономерности сохраняются и при использовании активного метода контроля.

На рис. 3а показана спектральная зависимость оптической плотности D_λ кремнийорганического олигомера, растворенного в ацетоне, от длины волны λ (плотность олигомера 1,95 г/см³). Характер зависимости обусловлен тем, что олигомер имеет собственную окраску, которую не представляется возможным использовать для возбуждения люминесценции в связи с низким квантовым выходом. На рис. 3б показана спектральная зависимость оптической плотности D_λ органического красителя, например, родамина 6Ж, растворенного в ацетоне, от длины волны λ . Видно, что максимальное поглощение краситель в окружении ацетона имеет на длине волны, равной 532 нм (зеленая область). На рис. 3в показана спектральная зависимость оптической плотности D_λ кремнийорганического олигомера, растворенного в ацетоне и активированного красителем родамином 6Ж, от длины волны λ .

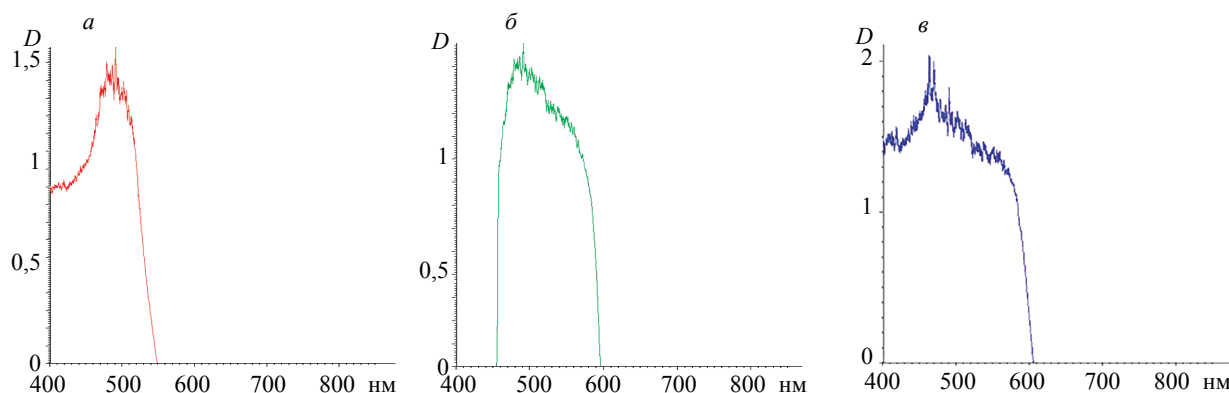


Рис. 3. Спектральная зависимость оптической плотности D_λ от длины волны λ :

а — кремнийорганического олигомера, растворенного в ацетоне; б — органического красителя родамина 6Ж, растворенного в ацетоне; в — кремнийорганического олигомера, растворенного в ацетоне и активированного красителем родамином 6Ж.

На рис. 4 приведена функциональная схема лабораторной установки для контроля глубины пропитки кремнийорганическими олигомерами образцов из пористой керамики [9], вырезанных из оболочки. Образец накачивался с непропитанной стороны второй гармоникой ИАГ:ND³⁺-лазера, который запускался в режиме модулированной добротности с частотой следования импульсов 20 Гц при длительности импульса 10 нс и энергии в импульсе 150 мДж (при длине волны 532 нм). Люминесценция собиралась косым сколом волокна, пропусклась через красный фильтр, подавляющий рассеянное излучение накачки, и регистрировалась на длине волны люминесценции активированного олигомера, имеющего гипсохромный сдвиг по сравнению с длиной волны люминесценции активированного ацетона.

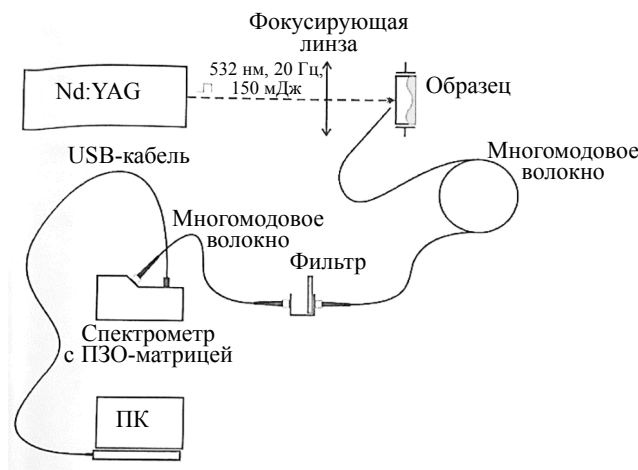


Рис. 4. Функциональная схема лабораторной установки для контроля глубины пропитки образцов из пористой керамики активным методом.

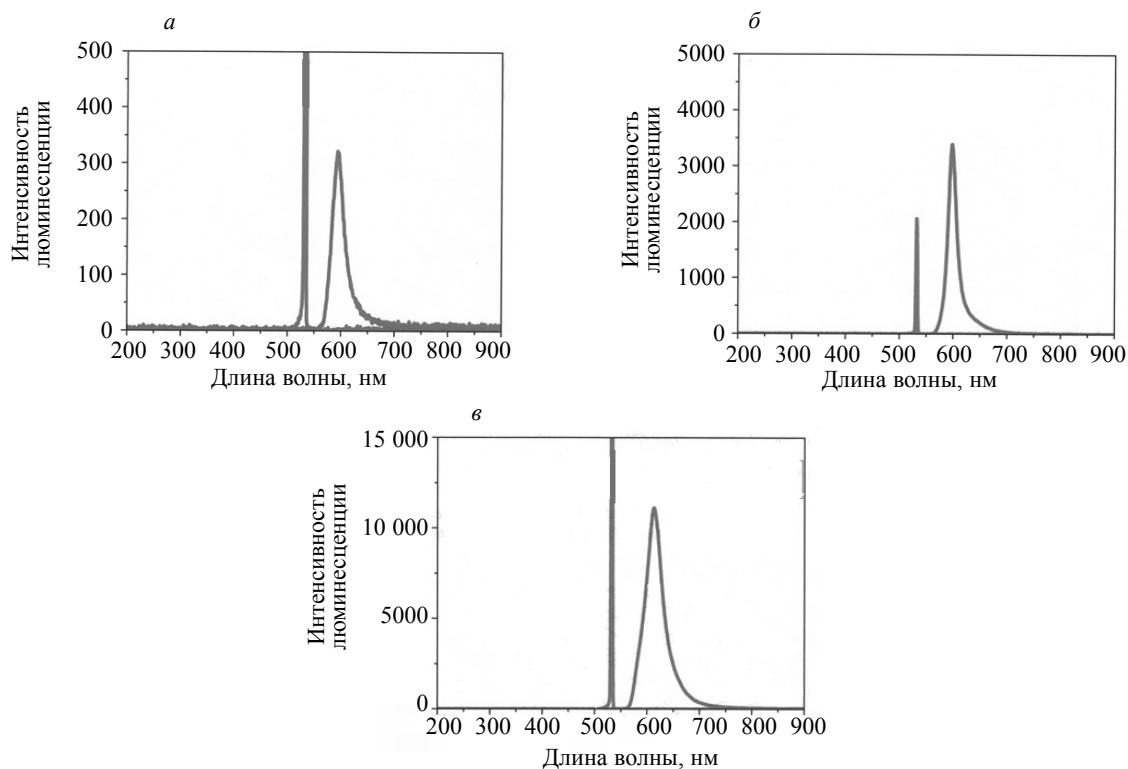


Рис. 5. Спектры люминесценции окрашенной границы при разной глубине пропитки:
а — 2 мм; б — 4 мм; в — 8 мм.

На рис. 5а—в приведены спектры люминесценции, измеренные при облучении лазером образцов с неокрашенной стороны. Видно, что при увеличении глубины пропитки интенсивность люминесценции от окрашенной границы пропитки увеличивается за счет уменьшения величины непропитанной части образца. По изменению интенсивности люминесценции окрашенной границы определяют величину непропитанной части, а глубину пропитки определяют как разность между толщиной образца и толщиной непропитанной части образца [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый способ для активного контроля сложного профиля глубины пропитки кремний-органическими соединениями изделий из пористой керамики позволяет в автоматическом режиме управлять технологическим процессом пропитки и определять глубину пропитки, а при последующей полимеризации добиваться необходимых оптимальных значений изгибной прочности и радиопрозрачности как всего изделия, так и отдельных его участков.

Лазерная спектральная установка позволяет дистанционно осуществлять технологию контроля, сканировать изделие с целью измерения люминесценции активированной красителями границы как в широком диапазоне длин волн, так и в узкой полосе. Программный комплекс обеспечивает математическую обработку результатов измерений и сохранение файлов со спектрами.

Способ контроля и устройство могут быть также использованы при пропитке другими жидкими препаратами изделий, изготовленных из материалов, имеющих взаимосвязанные поры, с использованием капиллярного эффекта, при их проектировании и производстве с заранее заданными свойствами, например, «прозрачностью» в сантиметровом, метровом и др. диапазонах длин волн. Экспериментально методика была отработана на образцах, предварительно окрашенных на разную глубину, при облучении лазером с неокрашенной стороны. Интенсивность люминесценции границы пропитки при возбуждении второй гармоникой от импульсного ИАГ:ND³⁺-лазера на всех испытанных образцах надежно регистрировалась (в узкой полосе) на длине волны полезного сигнала 600 нм, что соответствовало длине волны люминесценции окрашенного олигомера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русин М.Ю. Проектирование головных обтекателей из керамических и композиционных материалов / Учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 64 с.
2. Косинский В.В. Получение композиционных материалов с наперед заданными свойствами способом гидростатической пропитки с нагревом // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. Запорожье. 2005. № 2. С. 86—94.
3. Лордкипанидзе М.А. Обзор способов пропитки пористого алюминия эпоксидными смолами // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. Екатеринбург: Изд-во «Институт стратегических исследований», 2017. № 2. С. 38—40.
4. Медведева А.Д., Мордасов Д.М., Мордасов М.М. Классификация методов контроля пористости материалов // Вестник ТГТУ. 2012. Т. 18. № 3. Transactions TSTU. С. 749—754.
5. Прохоренко П.П., Дежкунов Н.В., Коновалов Г.Е. Ультразвуковой капиллярный эффект / Под. ред. В.В. Клубовича. Минск: Наука и техника, 1981. 135 с.
6. Поляков В.Е., Антонов В. В., Некрасов Е.В. Контроль глубины пропитки пористой кварцевой керамики кремнийорганическими олигомерами / Тезисы докладов 17 Международной Научно-технической конференции, 23—25 октября 2007, г. Обнинск. С. 60—62.
7. Поляков В.Е., Потапов А.И. Лазеры на красителях / Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СЗТУ, 1993. 130 с.
8. Жилин А.А., Федоров А.В. Физико-математическое моделирование процессов пропитки пористых материалов // Прикладная механика и техническая физика. Новосибирск. 2009. Т. 50. № 1. С. 42—51.
9. Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б., Омаров А.Ю. Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения // Новые огнеупоры. 2013. № 8. С. 40—44.
10. Поляков В.Е., Шосталь В.Ю., Закутаев А.А., Мерзляков М.А., Широбоков В.В., Лиференко В.Д., Рогачев В.А., Михайлов А.А. Способ и устройство для активного контроля сложного профиля глубины пропитки кремнийорганическими соединениями изделий из пористой керамики / Пат. 2702847 Российская Федерация. 2019. Бюл. № 29. 21 с.