

УДК 678.021.31

А.А. Пыхтин¹, И.Д. Симонов-Емельянов²**ВЛИЯНИЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ (SiO₂) НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12

Приведены результаты научно-исследовательской работы, посвященной изучению зависимости структуры и ударной вязкости (a_{y0}) дисперснонаполненных эпоксиполимеров от наноразмерных частиц (и их агломератов) белой сажи марки БС-120 и монокристаллических ультрадисперсных частиц пылевидного кварца марки «А» одного размера (диаметр ~150 нм) и химической природы (SiO₂).

Впервые продемонстрировано, что для повышения ударной вязкости эпоксидных дисперсных систем эффективнее всего использовать белую сажу, которая при образовании агломератов диаметром ~150 нм повышает значения a_{y0} в ~2 раза, в то время как при введении ультрадисперсных частиц пылевидного кварца того же диаметра (~150 нм) – не более чем на 20%.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры (ЭО), наночастицы, наноккомпозит, ультрадисперсные частицы, белая сажа, ударная вязкость, дисперснонаполненные полимерные композиционные материалы.

А.А. Pykhtin¹, I.D. Simonov-Emelyanov²**EFFECT OF NANO AND ULTRADISPERSED
SILICA PARTICLES (SiO₂) ON THE IMPACT STRENGTH
OF EPOXY POLYMERS**

Presents the results of research work devoted to the study of the dependence of the structure and impact strength (a_{is}) of dispersed-filled epoxy polymers on nanoscale particles (and their agglomerates) of WS-120 grade white soot and monolithic ultradispersed particles of a single-sized dust-like quartz (diameter ~150 nm) and chemical nature (SiO₂).

For the first time it has been demonstrated that to increase the impact strength of epoxy dispersed systems, it is most effective to use white soot, which, when forming agglomerates with a diameter of ~150 nm, increases a_{is} ~2 times, while introducing ultrafine particles of dusty quartz with the same diameter (~150 nm) – no more than 20%.

Keywords: epoxy oligomers (EO), nanoparticles, nanocomposite, ultradispersed particles, white soot, toughness, impact strength, the disperse-filled polymeric composite material.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» [Federal State Budgetary Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University»]; e-mail: nanocntpolimer@gmail.com

Введение

В настоящее время в промышленности наметилась тенденция замены традиционных материалов на полимерные композиты. Одним из наиболее быстро развивающихся научных направлений в этой области является применение полимерных

композиционных материалов (ПКМ), наполненных различными наночастицами [1–4], дающими возможность решать задачи, стоящие перед конструкторами и технологами [4–7], в том числе проектирование составов связующих для угле- и стеклопластиков с повышенными прочностными характеристиками.

Определяющими факторами, характеризующими свойства дисперснонаполненных ПКМ на основе эпоксидных полимеров, являются параметры их структуры и уровень гетерогенности, зависящие от размеров частиц дисперсной фазы [8].

Дисперснонаполненные ПКМ можно условно разделить на два класса по уровню гетерогенности:

- нанокомпозиты с размером наночастиц и их агломератов – до 100 нм, согласно классификации в работе [9];
- микро- и макрокомпозиты с размером частиц – более 100 нм.

В работах [10–12], посвященных разработке ударопрочных пластиков, показано, что одним из самых чувствительных параметров к размеру частиц дисперсной фазы в дисперснонаполненных ПКМ является ударная вязкость. Причина этого явления заключается во взаимодействии вершины прорастающей микро- и макротрещины с включениями разной степени гетерогенности в структуре наполненной полимерной матрицы [11, 12].

Зависимость ударной вязкости ($a_{уд}$) дисперснонаполненного ПКМ от диаметра дискретных включений имеет экстремальный характер с ярко выраженным максимумом при оптимальном размере и концентрации агломератов их наночастиц. Авторами работ [10, 11] установлено, что чем ближе размер диаметра дисперсного включения к величине радиуса вершины растущей трещины, тем больше вероятность того, что последняя при движении по материалу практически не взаимодействует с дискретными частицами, а ударная вязкость снижается.

Увеличение диаметра дискретных включений приводит к снижению количества частиц в единице объема матрицы полимера и снижению вероятности столкновения вершины трещины с ними, что также приводит к снижению стойкости материала к удару.

В ударопрочных пластиках, таких как ударопрочный полистирол (УПС) и акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер (АБС), повышения ударной вязкости удается достичь при оптимальном размере частиц каучука: ~1–2 мкм – в УПС и ~250 нм – в АБС [10, 12].

В работах, посвященных полимерным нанокомпозитам, продемонстрированы зависимости комплекса физико-механических характеристик (прочность и модуль упругости, ударная вязкость) от концентрации нанонаполнителей, имеющие ярко выраженные максимумы [13–15]. Следует отметить, что в данных публикациях практически отсутствуют данные о размере дисперсных включений в структуре полимерной матрицы.

Частицы нанонаполнителей обладают большой удельной поверхностью и, как следствие, высокой поверхностной энергией, что приводит к их агломерации в жидких дисперсионных средах с образованием крупных агломератов (более 100 нм), размерами значительно превосходящих диаметры элементарных наночастиц.

В работе [16] описана технология введения нанонаполнителей в эпоксидные олигомеры, позволяющая регулировать размер агломератов из наночастиц в эпоксинанокомпозитах. В данной работе представлены результаты экспериментов по изучению зависимости комплекса технологических (размер агломератов в олигомерах, реология, реокинетика, кинетика нарастания усадочных напряжений, усадка) и эксплуатационных (ударная вязкость, прочность и модуль упругости при сжатии) характеристик нанокомпозитов не только от концентрации наночастиц, но и от размеров их агломератов в структуре композита.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы Полимерная матрица

В данной работе в качестве полимерной матрицы выбран эпоксидный олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23,2–24,4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~92% (объемн.) и средней молекулярной массой ~346 г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~5% (объемн.)). В качестве отвердителя использовали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals (вязкость 30 мПа·с, плотность 0,995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп 24 г/экв), характеризующийся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения олигомера DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Режим отверждения: при 20°C в течение 24 ч и затем при 80°C в течение 10 ч.

Наполнители

В качестве нанонаполнителя выбраны три марки белой сажи (диоксид кремния) – БС-50, БС-100 и БС-120 (ГОСТ 18307–78, БСК Содовая компания).

В качестве объекта сравнения использованы специально полученные путем помола и фракционирования ультрадисперсные частицы пылевидного кварца – ПКВ (ГОСТ 9077–82, ООО ПКФ «СТАРК») размером 150–250 нм. По размеру ультрадисперсные частицы ПКВ (диоксид кремния) соответствуют диаметру агломератов из наночастиц белой сажи, при котором получены максимальные значения ударной вязкости для эпоксинанокмполитов (150–200 нм).

В табл. 1 приведены основные характеристики дисперсных нано- и ультрадисперсного наполнителей, используемых для получения разных составов эпоксидных нанокмполитов и ПКМ.

Таблица 1

Характеристики наполнителей со сферической формой частиц
(коэффициент формы 2,5)

Наполнитель	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{ч}$, нм	$d_{аг}$, нм	$n_{ч}$, шт.	Плотность, г/см ³		Φ_m , объемн. доля
					$\rho_{ист}$	$\rho_{нас}$	
Белая сажа марки:							
БС-50	50	50	190	50	2,3	0,23	0,2
БС-100	100	30	145	70	2,3	0,2	0,18
БС-120	120	20	150	250	2,3	0,18	0,14
Пылевидный кварц марки «А»	15	150	150	1	2,3	0,35	0,3

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность; $d_{ч}$ – диаметр частиц наполнителя; $d_{аг}$ – диаметр агломератов из наночастиц белой сажи оптимального размера и ультрадисперсных частиц ПКВ, распределенных в эпоксидном олигомере; $n_{ч}$ – число наночастиц в агломерате оптимального размера (150 нм); $\rho_{ист}$ – истинная плотность; $\rho_{нас}$ – насыпная плотность; Φ_m – максимальная плотность упаковки наполнителя.

Перед введением в олигомеры порошки наполнителей сушили в термощкафу при 100°C в течение 4 ч.

Распределение наночастиц белой сажи и ультрадисперсных частиц ПКВ в дисперсионной среде проводили в неравномерном температурно-силовом поле с использованием метода ступенчатого разбавления концентрата наполнителей в эпоксидном олигомере [8].

Размер частиц дисперсной фазы регулировали путем изменения концентрации наночастиц в ЭО при одинаковых условиях смешения. Дисперсии сохраняют свою стабильность не менее 30 сут. Отвердитель вводили после введения и распределения наполнителей в ЭО при заданном размере частиц дисперсной фазы.

Размеры агломератов и ультрадисперсных частиц в нанодисперсиях рассчитывали по спектрам мутности, которые определены на дифференциальном колориметре КФК-2 с использованием градуировочной кривой Геллера [17].

Структуру отвержденных эпоксикомпозитов исследовали методом электронной микроскопии на приборе E301 Phillips (Нидерланды) с использованием методики, описанной в работе [18].

Результаты и обсуждение

Результаты исследований представлены в виде графических зависимостей оптической плотности от длины волны света, падающего на систему ЭО+диоксид кремния (белая сажа или пылевидный кварц) [8]. Значения параметра χ (показатель степени, зависящий от среднего эквивалентного радиуса светорассеивающей частицы радиуса r и соотношения показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды n_1/n_0) определяли как тангенс угла наклона прямой, соответствующей зависимости $\ln D$ от $-\ln \lambda$ (где D – оптическая плотность дисперсии; λ – длина волны). С помощью градуировочной кривой Геллера [17] определены средние эквивалентные размеры агломератов белой сажи (рис. 1) и частиц пылевидного кварца, которые составили ~ 150 нм.

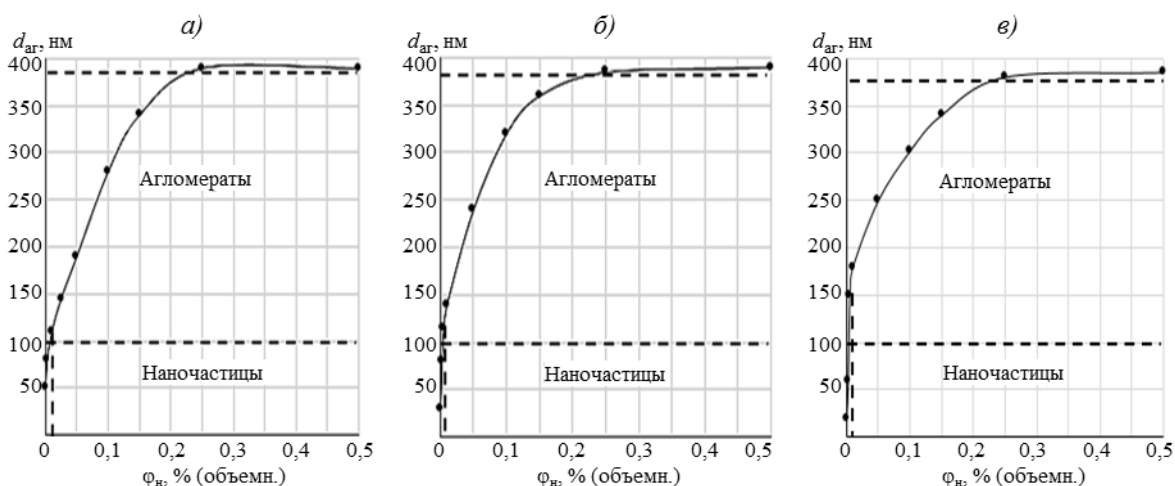


Рис. 1. Зависимость размера агломератов из наночастиц белой сажи марок БС-50 (а), БС-100 (б) и БС-120 (в) в эпоксидном олигомере марки DER-330 от концентрации нанонаполнителя (ϕ_n)

Авторами данной статьи установлено, что с увеличением содержания частиц белой сажи в ЭО марки DER-330 с 0,0025 до 0,5% (объемн.) наночастицы агломерируют и увеличиваются в размерах: с ~ 65 до ~ 390 нм (для БС-50 – с 95 нм, для БС-100 – с 80 нм, для БС-120 – с 65 нм). С учетом того, что истинные нанодисперсии включают частицы размерами не более 100 нм [9, 13], получение данных систем возможно только в области концентраций не более 0,005% (объемн.). На рис. 1 представлены кривые зависимости среднего эквивалентного диаметра светорассеивающих частиц от концентрации наполнителя в системе, на которых можно выделить три области:

- быстрый рост размеров агломератов из наночастиц – до $\sim 0,01\%$ (объемн.);
- снижение темпа роста диаметра агломератов при увеличении содержания наночастиц с 0,01 до 0,25% (объемн.) – до максимального размера ~ 390 нм;

– стабилизация процесса формирования агломератов при концентрациях $>0,25\%$ (объемн.) – происходит увеличение количества агломератов без увеличения их размеров (~ 390 нм).

Исследование роста размеров агломератов из наночастиц и дисперсий в ЭО проводили в жидких системах, однако в ходе реакции химической сшивки и при формировании сетки может происходить дальнейшее увеличение диаметров агломератов и изменение параметров структуры эпоксинаноккомпозита.

Методом электронной микроскопии изучены структуры отвержденных эпоксинаноккомпозитов с разным уровнем гетерогенности и доказано, что при изменении агрегатного состояния дисперсий на основе ЭО и нанонаполнителей (из жидкого в твердое в ходе отверждения) размер агломератов из наночастиц практически не изменяется при заданных режимах отверждения.

Показано (рис. 2), что агломераты из наночастиц белой сажи сохраняют первоначальные размеры в процессе отверждения, которые составляют: ~ 80 нм – при концентрации $0,005\%$ (объемн.); ~ 190 нм – при $0,05\%$ (объемн.); ~ 390 нм – при $0,25\%$ (объемн.).

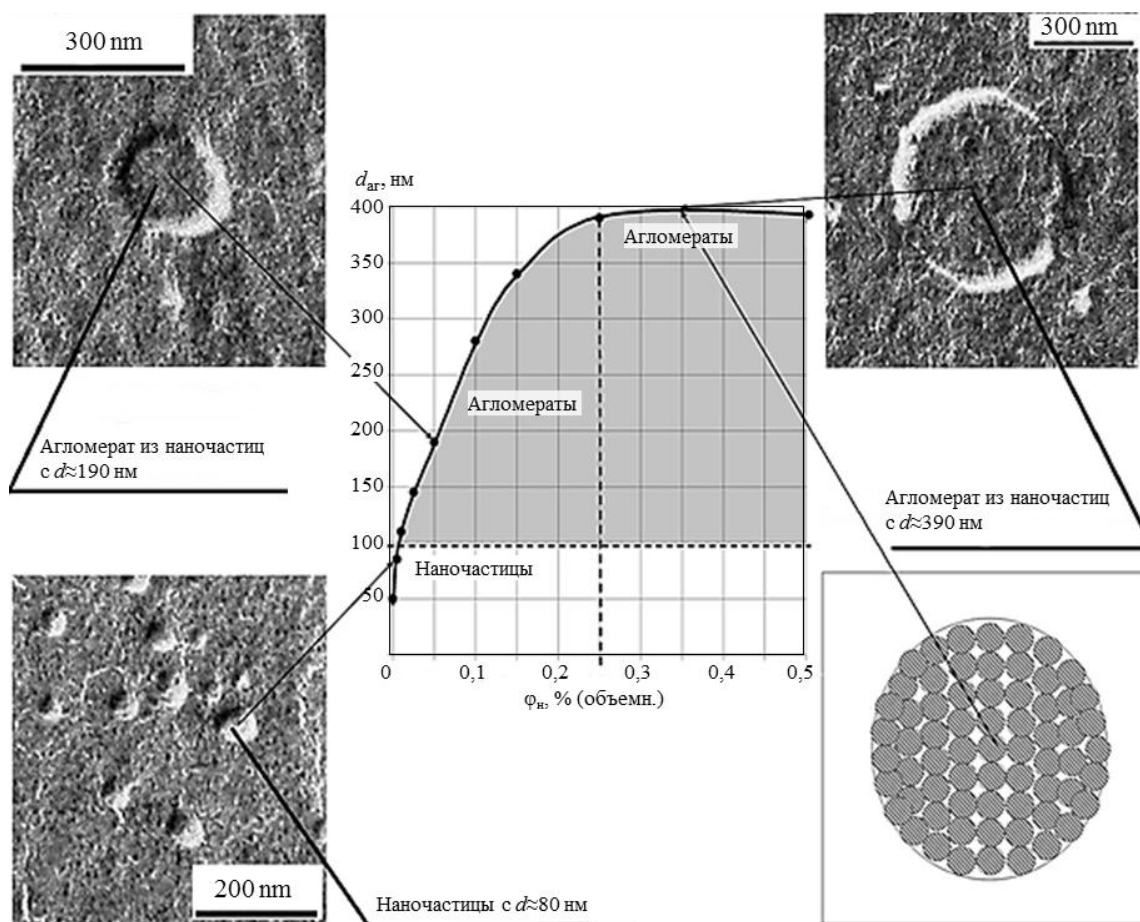


Рис. 2. Зависимость размера агломератов из наночастиц белой сажи марки БС-50 в неотвержденном эпоксидном олигомере марки DER-330 и микрофотографии морфологии структуры отвержденных эпоксинаноккомпозитов от концентрации нанонаполнителя

На рис. 3 приведены зависимости ударной вязкости эпоксинаноккомпозитов на основе ЭО марки DER-330 с наночастицами белой сажи марок БС-50, БС-100 и БС-120 от концентрации и диаметра дискретных включений.

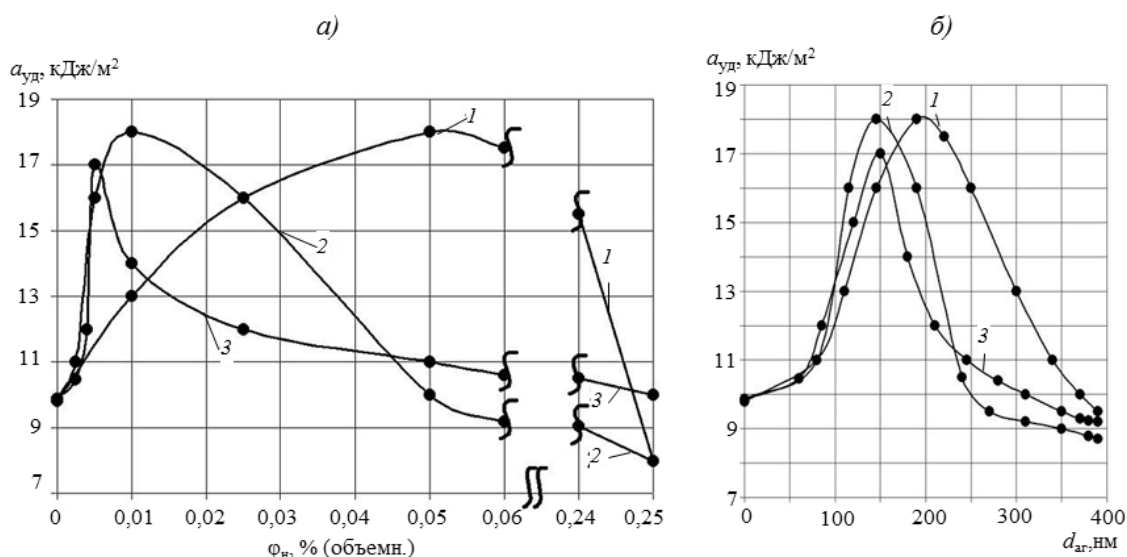


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости систем DER-330+ТЭТА+нанонаполнитель от концентрации (а) и диаметра агломератов из наночастиц (б) на основе диоксида кремния марок БС-50 (1), БС-100 (2) и БС-120 (3)

Как показано на рис. 3, при распределении наночастиц в структуре эпоксинанокомпозиата на наноуровне (до 100 нм) его ударная вязкость практически не отличается от $\alpha_{уд}$ эпоксидного полимера.

Показано, что максимальное значение ударной вязкости эпоксинанокомпозиатов достигается при образовании в структуре полимерной матрицы агломератов из наночастиц оптимального размера $\sim(150-200)$ нм, что хорошо коррелирует с данными, представленными в научно-технической литературе по ударопрочным АБС-пластикам [12]. Необходимо отметить, что максимум значений $\alpha_{уд}$ у эпоксинанокомпозиатов с БС-50 достигается при формировании агломератов диаметром ~ 190 нм (рис. 3, б), в то время как при введении БС-100 и БС-120 – при ~ 150 нм. Дальнейшее увеличение размеров агломератов сопровождается снижением значений ударной вязкости.

Таким образом, для повышения ударной вязкости эпоксинанокомпозиатов нет необходимости распределять наночастицы в олигомере и полимерной матрице до их начального размера (на наноуровне – менее 100 нм), так как повышение стойкости к ударным нагрузкам наблюдается только при формировании агломератов из наночастиц размером 150–200 нм.

В результате этого возникает резонный вопрос о целесообразности использования наночастиц для повышения комплекса физико-механических характеристик эпоксидных матриц. Поскольку оптимальные размеры дискретных включений для повышения прочностных свойств эпоксидной матрицы составляют 150–200 нм, то, вероятно, следует использовать более дешевые ультрадисперсные частицы такого же размера $\sim(150-200)$ нм – например, частицы ПКВ, которые менее склонны к агломерации при формировании структуры ПКМ.

Поскольку в современной научно-технической литературе не приведены данные по сравнительному анализу влияния агломератов из наночастиц оптимального размера (150–200 нм) и ультрадисперсных сплошных частиц одинаковой с ними химической природы и размера на свойства эпоксидных композиционных материалов, то подобное исследование, без сомнения, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Для того чтобы подтвердить наличие дискретных включений агломератов из наночастиц белой сажи марки БС-120 и ультрадисперсных частиц пылевидного кварца марки «А» (~150 нм) использовали метод электронной микроскопии (рис. 3 и 4).

На рис. 4 приведена микрофотография структуры эпоксинаноккомпозита на основе ЭО марки DER-330 и белой сажи марки БС-120 с агломератами оптимального размера (~150 нм) и схема взаимодействия микротрещины с агломератом из наночастиц в эпоксидной матрице. Установлено, что агломераты из наночастиц белой сажи диаметром ~150 нм имеют форму, близкую к сферической, и состоят из плотноупакованных шарообразных наночастиц (~250 шт.) с начальным размером 20 нм.

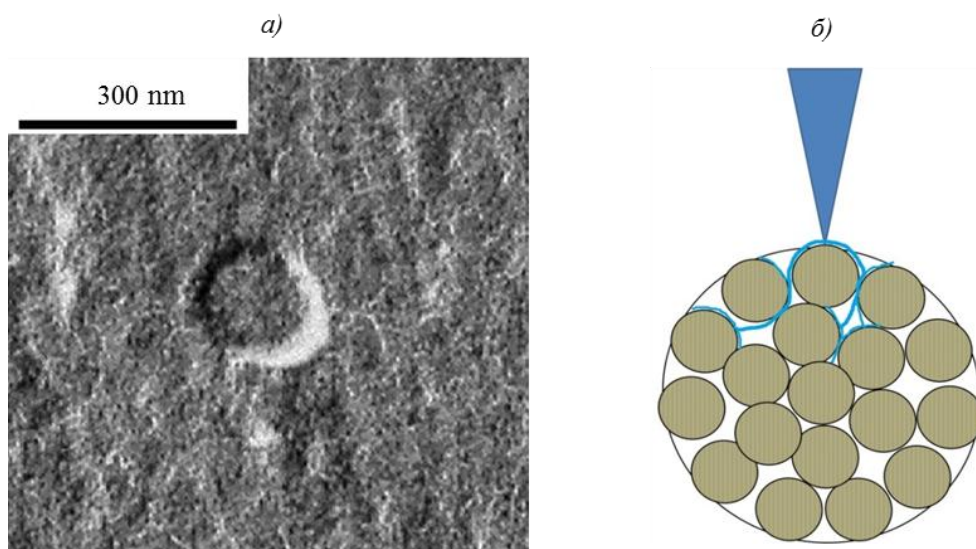


Рис. 4. Эпоксинаноккомпозит на основе DER-330+ТЭТА+БС-120: микрофотография структуры (а) и схема прорастания трещины в присутствии агломератов из наночастиц белой сажи марки БС-120 в эпоксидной матрице (б)

На рис. 5 приведены структура эпоксидного полимера, модифицированного монолитными ультрадисперсными частицами пылевидного кварца марки «А» (диаметр ~150 нм) и схема прорастания трещины в ПКМ.

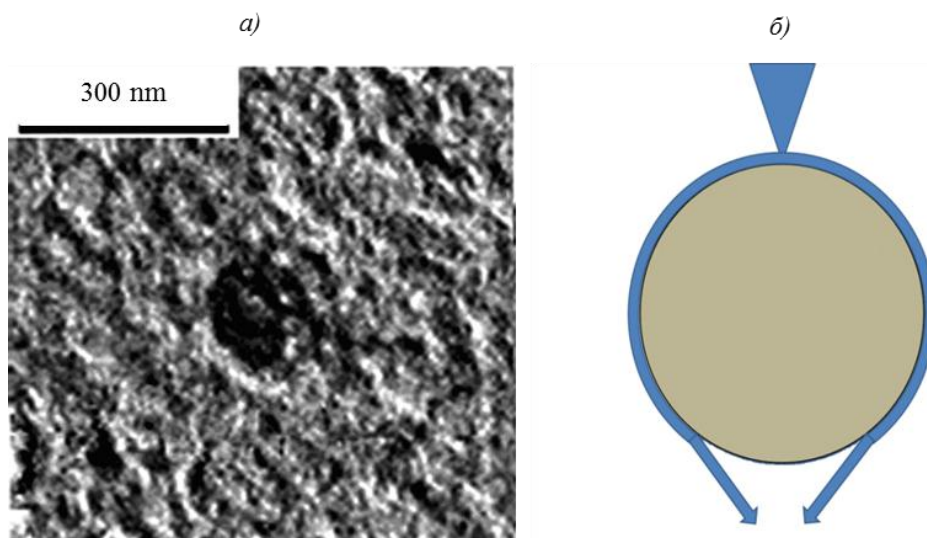


Рис. 5. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и пылевидного кварца марки «А»: микрофотография структуры (а) и схема взаимодействия трещины в присутствии ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (б)

Как было показано на рис. 4, б и 5, б, механизм распространения и взаимодействия вершины микротрещины с дисперсными включениями разного строения (агломерат и монолитная частица) в эпоксиполимере имеет существенные отличия, что не может не оказывать влияния на физико-механические характеристики (в частности – ударную вязкость) подобных материалов.

На рис. 6 приведены зависимости ударной вязкости эпоксиполимеров, модифицированных наночастицами белой сажи марки БС-120 и ультрадисперсными частицами пылевидного кварца марки «А», от их содержания в композите.

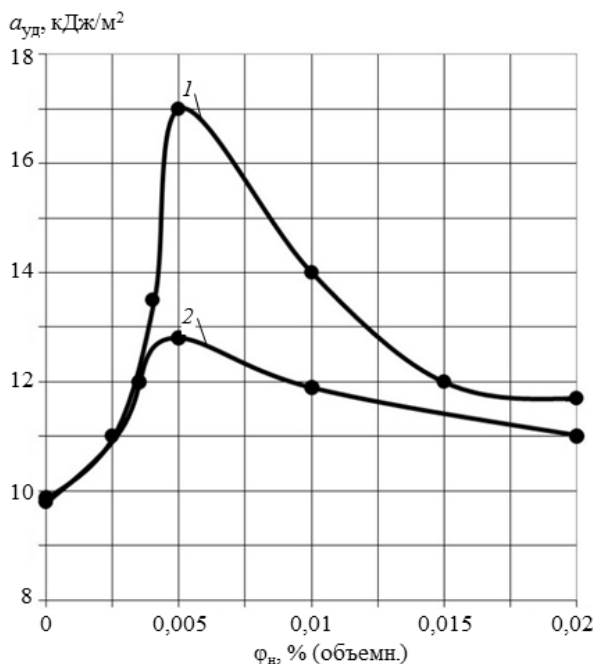


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости ($a_{уд}$) эпоксикомпозитов на основе DER-330 с агломератами диаметром 150 нм из наночастиц белой сажи марки БС-120 (1) и монолитных ультрадисперсных частиц пылевидного кварца диаметром ~150 нм (2) от их содержания

Обе зависимости имеют экстремальный характер с выраженными максимумами при концентрации 0,005% (объемн.) модификатора. Размер агломератов из наночастиц белой сажи при данной концентрации составляет ~150 нм, что соответствует размеру ультрадисперсных частиц пылевидного кварца. Однако при введении в полимерную матрицу наночастиц белой сажи марки БС-120 ударная вязкость возрастает в ~2 раза (кривая 1), в то время как при использовании частиц ПКВ – не более чем на 20–25% (кривая 2) при той же концентрации (0,005% (объемн.)).

Столь значимая разница в эффекте, оказываемом на величину $a_{уд}$ эпоксидных систем, модифицированных белой сажой и пылевидным кварцем, вероятнее всего, связана с отличающимися друг от друга механизмами развития микротрещин в полимерной матрице.

При введении БС-120 происходит формирование агломератов (рис. 3, б), состоящих их множества наночастиц диаметром ~20 нм, которые могут являться релаксаторами напряжений. Происходит также образование ориентированных гранично-фазовых структур. Комплексное влияние данных факторов тормозит развитие микротрещин в полимерной матрице, в результате чего происходит вязкое разрушение эпоксинанокомпозита.

Незначительное увеличение значения $a_{уд}$ для ПКМ, наполненного монолитными частицами пылевидного кварца (на ~20–25%), связано с развитием микротрещин в зоне концентрации наибольших напряжений по границе раздела фаз «дискретное включение–полимерная матрица».

В данной работе впервые экспериментально показано, что для эффективного повышения физико-механических характеристик эпоксидных систем целесообразнее использовать наночастицы, формирующие агломераты оптимальных размеров, чем ультрадисперсные частицы того же размера и химической природы.

Необходимо отметить, что эпоксинаноконкомпозиты с твердыми дискретными включениями обладают значительным преимуществом перед ударопрочными пластиками, включающими эластичные частицы каучуков [9–12], которое заключается в том, что при повышении ударной вязкости (в ~2 раза) происходит одновременное увеличение прочности (в ~1,5 раза) и модуля упругости (в ~2,5 раза) при сжатии [8, 12, 6].

Заключения

Впервые представлены результаты исследований влияния агломератов из наночастиц (белая сажа БС-120) и монолитных частиц (пылевидный кварц марки «А») одинаковой химической природы (SiO_2) и размера (~150 нм) на структуру и ударную вязкость эпоксидных полимерных матриц.

Показано, что в ходе химической реакции отверждения (при заданных технологических параметрах) и при формировании трехмерной пространственной сетки эпоксиполимеров размеры агломератов из наночастиц практически не изменяются.

Установлено, что агломераты из наночастиц белой сажи БС-120 диаметром ~150 нм (концентрация наночастиц ~0,005% (объемн.)) приводят к повышению ударной вязкости эпоксинаноконкомпозитов на ~200%, а монолитные ультрадисперсные частицы пылевидного кварца с диаметром частиц ~150 нм при той же концентрации – всего на 20–25%.

Таким образом, доказано, что для эффективного повышения физико-механических характеристик эпоксидных систем целесообразнее использовать наночастицы, формирующие агломераты оптимальных размеров, чем ультрадисперсные частицы того же размера и химической природы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору А.Е. Чалых и сотрудникам лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина за помощь в исследовании структуры эпоксинаноконкомпозитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34) С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3. С. 28–46.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
4. Каблов Е.Н., Соловьянич Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. №12. С. 91–97.

5. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (39). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
6. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №9. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.04.2019).
7. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
8. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 125 с.
9. Ajayan P.M., Linda S., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH, 2003. 236 p.
10. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. Т. II: Функциональные свойства. Пер. с англ. / под ред. В.Н. Кулезнева. 606 с.
11. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов. М.: Наука, 2014. 422 с.
12. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.
13. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты / под ред. Ю. Винг Май, Ю. Жонг-Жен. М: Техносфера, 2011. 688 с.
14. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В. и др. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э Баумана. Сер.: Машиностроение. 2015. №2. С. 118–127.
15. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 49–57.
16. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. №4. С. 63–67.
17. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. 1977. 177 с.
18. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 90–116.

УДК 666.7

Д.А. Забелин¹, А.С. Чайникова¹, А.А. Качаев¹, И.В. Осин¹, Д.В. Гращенко¹**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ (AlON), ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-13-19

Синтезирована керамика на основе оксинитрида алюминия (AlON) методом искрового плазменного спекания (ИПС). Установлено, что снижение размера частиц исходных порошков приводит к интенсификации процесса фазообразования AlON и повышению физико-механических свойств керамики. Показано, что введение спекающей добавки Y_2O_3 способствует более полному превращению исходных компонентов в γ -AlON за счет образования жидкой фазы на границах зерен. Выявлено, что повышение температуры искрового плазменного спекания с 1600 до 1700°C приводит к снижению значений плотности и физико-механических свойств керамики на основе оксинитрида алюминия.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия, прозрачная керамика, искровое плазменное спекание, микротвердость, трещиностойкость, оксинитридная керамика.

D.A. Zabelin¹, A.S. Chaynikova¹, A.A. Kachaev¹, I.V. Osin¹, D.V. Grashchenkov¹**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMICS
BASED ON ALUMINIUM OXYNITRIDE (AlON),
OBTAINED BY THE METHOD OF SPARK PLASMA SINTERING**

Ceramics based on aluminum oxynitride (AlON) by the method of spark plasma sintering (SPS) were synthesized. It has been established that a decrease in the particle size of the initial powders leads to an intensification of the AlON phase formation process and an increase in the physico-mechanical properties of ceramics. It is shown that the introduction of sintering additive Y_2O_3 contributes to a more complete transformation of the initial components into the AlON phase due to the formation of a liquid phase at the grain boundaries. It was revealed that an increase in the sintering temperature by the SPS method from 1600 to 1700°C leads to a decrease in the values of density and physico-mechanical properties of ceramics based on aluminium oxynitride.

Keywords: aluminum oxynitride, transparent ceramics, spark plasma sintering, microhardness, crack resistance, oxynitride ceramics.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время в ВИАМ уделяется особое внимание керамическим и стекло-керамическим материалам [1, 2]. Керамика и материалы на ее основе, благодаря специфическим особенностям ковалентных связей, обладают рядом свойств, превосходящих таковые у других материалов, такие как высокая износостойкость и малая плотность [3–8]. Среди прозрачных керамических материалов особое внимание у специалистов вызывает керамика на основе оксинитрида алюминия (AlON), которая представляет собой материал с основной фазой γ -AlON кубической сингонии, имеющий общую

формулу $Al_{(64+x)/3}O_{(32-x)}N_x$, где $0 < x < 8$. При значении $x=5$ общая формула принимает вид $Al_{23}O_{27}N_5$ и характеризует наиболее устойчивый твердый раствор, плавящийся без разложения при температуре 2165°C [9].

Важным требованием для керамического материала является способность противостоять менее предсказуемым негативным эффектам, которые могут возникать под воздействием внешних факторов во время эксплуатации [10]. Обзор научных и патентных данных свидетельствует о перспективности применения оксинитрида алюминия в качестве ударопрочных окон различного функционального назначения [11, 12]. Это связано с тем, что свойства керамики AlON близки к свойствам монокристаллического сапфира [13]. Прозрачная керамика на основе AlON производится компанией Surmet (США) в промышленных масштабах [14]. Однако в России ведутся лишь исследования, направленные на разработку технологии ее получения. При этом синтез оксинитридной керамики такими традиционными методами, как спекание без приложения давления, горячее прессование и горячее изостатическое прессование требует длительной выдержки при высоких температурах. В связи с этим исследования, направленные на разработку энергоэффективного метода получения керамики AlON продолжают оставаться актуальными.

Керамика на основе оксинитрида алюминия имеет высокую температуру спекания, которая обуславливает ускоренный износ оборудования и повышенный расход электроэнергии. Кроме того, высокая температура спекания приводит к интенсивной рекристаллизации, а также к образованию внутрикристаллической и межкристаллической пористости и, как следствие, к уменьшению прочности. Одним из способов снижения температуры спекания керамики на основе AlON является введение оксидных спекающих добавок, которые способствуют образованию жидкой фазы на границах зерен. По данным научно-технической патентной литературы, это может быть Y_2O_3 [13, 14]. Так, в работе [13] показано, что для достижения высокого значения относительной плотности необходимо введение в состав оксинитридной керамики 0,6% (по массе) Y_2O_3 . В работе [14] показано, что Y^{3+} повышает подвижность границ зерен благодаря образованию жидкой фазы $Y_2O_3-Al_2O_3$ на границах зерен, которая значительно увеличивает интенсивность массопереноса в ходе процесса спекания. В то же время авторы работы [13] утверждают, что увеличение содержания Y_2O_3 способствует уменьшению размеров зерен, поскольку большее количество Y_2O_3 взаимодействует с Al_2O_3 , образуя фазу YAG, которая уменьшает подвижность границ зерен. При изучении зависимости энергии активации спекания от содержания Y_2O_3 обнаружено, что при его концентрации, равной ~0,6% (по массе), значение энергетического барьера, который необходимо преодолеть для активации процесса массопереноса, минимально, что означает более легкий процесс спекания [14]. Следует отметить, что механизм влияния оксида иттрия на процесс кристаллизации AlON до сих пор до конца не изучен. Другим возможным способом снижения температуры спекания является применение метода искрового плазменного спекания (ИПС) [14–16]. Искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering – SPS) также известно как «технология спекания в электрическом поле» (Field Assisted Sintering Technology – FAST) – это новая, инновационная технология спекания, которая все больше применяется при получении различных материалов – например, наноструктурных керамических материалов. Основа процесса – модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и так называемого «эффекта плазмы искрового разряда» достигается очень быстрый нагрев и относительно малая продолжительность процесса спекания. Это позволяет предотвратить рост зерна и достигнуть равновесного состояния, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или наноразмерным зерном, а также композитов с уникальными

и необычными композициями. Фундаментальные теоретические основы искрового плазменного спекания исходят из того, что импульсы тока, проходя через форму, вызывают частичный нагрев межзеренных границ исходного порошка и создают электрическое поле с эффектом плазмы. Известно, что в методе горячего прессования между центром и поверхностью заготовки существует значительный температурный градиент, когда тепловая энергия сообщается материалу от нагревателя к матрице, особенно при большом объеме заготовок. Именно поэтому возможности горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены из-за высокой вероятности получения неоднородного материала и, соответственно, свойств. Кроме того, цикл горячего прессования занимает относительно большое время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной выдержки, необходимой для выравнивания температуры заготовки. Оба этих недостатка горячего прессования: риск неоднородности изделия и большая длительность цикла, могут быть успешно преодолены с помощью метода ИПС [16]. Кроме того, важным преимуществом метода искрового плазменного спекания является возможность изготовления изделий в виде сложнопрофильных конструкций [15].

Таким образом, целью данной работы является синтез керамических материалов на основе оксинитрида алюминия методом ИПС и изучение влияния гранулометрического состава исходных порошков, введения спекающей добавки Y_2O_3 и условий синтеза на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов для получения керамики $AlON$ использовали промышленные микронные и субмикронные порошки AlN и $\alpha-Al_2O_3$ (фирма «ПЛАЗМОТЕРМ», Москва). Порошки смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу $\gamma-AlON$ согласно диаграмме состояния системы $AlN-Al_2O_3$ [17]. Исходя из данных научных публикаций, в качестве спекающей добавки в состав образцов вводили Y_2O_3 [13]. Для сравнения получали керамику на основе оксинитрида алюминия без спекающей добавки.

Исходные порошки AlN , $\alpha-Al_2O_3$ и Y_2O_3 подвергали дезагрегации с применением ультразвука с последующим перемешиванием в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Изучение морфологии исходных порошков, а также микроструктуры образцов проводили с применением сканирующей электронной микроскопии. Искровое плазменное спекание порошков осуществляли на установке KCE FCT H-HP D 25-SD. Диаметр полученных образцов составил 60 мм. С помощью сверхчувствительного дифрактометра с использованием $Cu K_\alpha$ -излучения и никелевого фильтра на образцах в виде пластин возможно проводить качественный и количественный анализ фазового состава полученной керамики. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах модели GR-200. Определение трещиностойкости и микротвердости осуществляли методом индентирования на приборе Tester HV-1000B с использованием нагрузки на индентор 1000 г.

Результаты и обсуждение

Изучение влияния гранулометрического состава исходных порошков на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства керамики $AlON$

С использованием микронных и субмикронных порошков методом ИПС синтезированы образцы керамики с добавкой Y_2O_3 при температуре $1600^\circ C$. Полученные образцы независимо от дисперсности исходных компонентов и химического состава непрозрачны. Для синтезированных образцов проведено изучение их пористости и микротвердости.

Таблица 1

**Физико-механические свойства образцов керамики на основе AlON
из микронных и субмикронных порошков**

Содержание Y_2O_3 , % (по массе)	Гранулометрический состав исходных порошков	Открытая пористость, %	Микротвердость, ГПа
0	Микронный	0,2	21
0,6	Микронный	0	17
0	Субмикронный	1	19
0,6	Субмикронный	0,4	23

Согласно результатам, представленным в табл. 1, порошки микронного размера более предпочтительны для получения керамики с точки зрения завершенности процесса спекания, поскольку они спекаются до более плотного состояния, о чем свидетельствуют меньшие значения их открытой пористости в сравнении с образцами, полученными из субмикронных порошков. Причиной этого может служить высокая склонность к агрегации субмикронных порошков и захват пор внутрь агрегатов. Данная проблема может быть устранена путем оптимизации режима ИПС.

Сравнение значений микротвердости образцов показало, что максимальной твердостью характеризуются образцы, полученные на основе субмикронного порошка со спекающей добавкой. Это может косвенно свидетельствовать о более полном превращении Al_2O_3 и AlN в AlON в процессе ИПС, чему способствовала добавка Y_2O_3 и малый размер частиц в исходных порошках. В то же время образец аналогичного химического состава, но полученный из порошков микронного размера, обладает минимальной микротвердостью.

Изучение образцов методом рентгенофазового анализа (табл. 2) показало, что содержание фазы γ -AlON в образцах практически совпадает, однако структура фазы AlON образца, полученного из субмикронных порошков, более близка к теоретически идеальной ($Al_{23}O_{27}N_5$). Более того, в данном образце отсутствуют примеси карбида вольфрама, образующиеся при измельчении микронных порошков. Поэтому с точки зрения фазового состава необходимо использовать субмикронные порошки в качестве исходных компонентов для получения керамики на основе оксинитрида алюминия, но в то же время следует оптимизировать температурно-временной режим ИПС для завершения взаимодействия AlN с Al_2O_3 с образованием AlON.

Таблица 2

Сравнение результатов рентгенофазового анализа керамики AlON с добавкой Y_2O_3

Гранулометрический состав исходных порошков	Содержание кристаллических фаз, % (по массе)						
	$Al_{2,81}O_{3,56}N_{0,44}$	$Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55}$	AlN	WC	C	YAG	Al_2O_3
Микронный	63	—	3	6	2	15	1
Субмикронный	—	58	0	—	—	Следы	2

Таким образом, показано, что использование порошков субмикронного размера является более предпочтительным для синтеза оксинитридной керамики, поэтому дальнейшие исследования проводили с их использованием.

*Изучение влияния введения добавки Y_2O_3 и условий синтеза
на процессы спекания, фазообразования
и физико-механические свойства керамики AlON*

Для изучения влияния химического состава и условий ИПС на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства керамики AlON из смесей субмикронных

порошков изготовлены образцы керамики с добавкой и без добавки Y_2O_3 диаметром 60 мм методом ИПС при температурах 1600, 1700 и 1800°C.

На рис. 1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образца, содержащего спекающую добавку Y_2O_3 , синтезированного при температуре 1600°C. Исследование результатов СЭМ показало, что в объеме полученных образцов присутствуют внутрикристаллические и межкристаллические поры размером ~1,5 мкм. Это свидетельствует о незавершенности процесса спекания керамики до начала рекристаллизации, которая приводит к захвату пор внутри кристаллов.

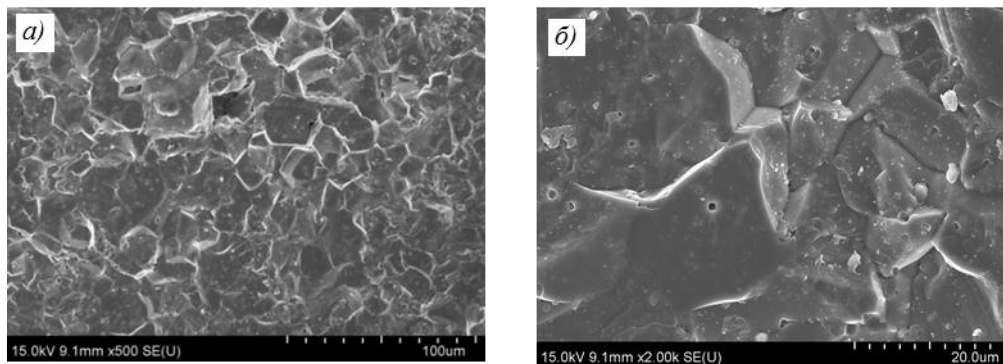


Рис. 1. Результаты СЭМ (*a* – $\times 500$; *б* – $\times 2000$) образца, содержащего Y_2O_3 , полученного методом ИПС при температуре 1600°C

По результатам рентгенофазового анализа синтезированных образцов (рис. 2) установлено, что независимо от содержания Y_2O_3 и температуры искрового плазменного спекания, основной фазой в них является оксинитрид алюминия ($Al_{2,78}O_{3,65}N_{0,35}$, ICDD PDF-2 №01-080-2173). В образце, синтезированном при температуре 1600°C без добавки Y_2O_3 (рис. 2, *a*), присутствуют непрореагировавшие фазы Al_2O_3 и AlN. В образцах, синтезированных при более высоких температурах, присутствуют слабые брэгговские отражения неидентифицируемых фаз, близких по структуре к фазам Al_2O_3 и AlN.

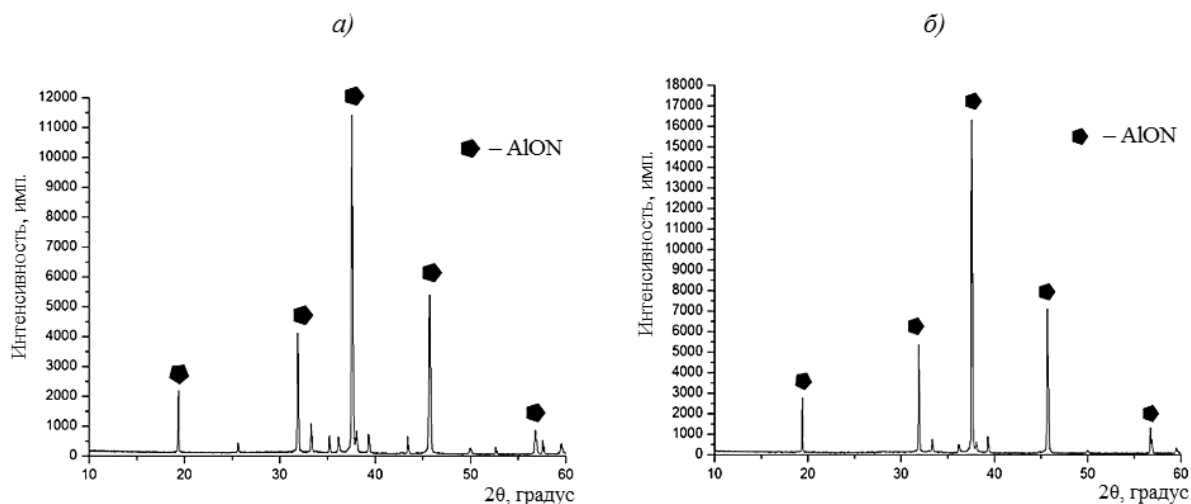


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных методом ИПС с выдержкой при температуре 1600°C без спекающей добавки (*a*) и с добавкой Y_2O_3 (*б*)

Показано, что введение Y_2O_3 приводит к увеличению содержания фазы AlON в керамике. Об этом можно судить по более высоким значениям интенсивности пиков, соответствующих фазе γ -AlON, на рентгенограммах образцов, содержащих спекающую

добавку (рис. 2, б). Полученные результаты согласуются с данными работ [17, 18], в которых показано, что Y_2O_3 способствует интенсивной кристаллизации оксинитрида алюминия благодаря образованию жидкой фазы на границах зерен.

Результаты изучения физико-механических свойств синтезированных образцов керамики AlON представлены в табл. 3. Установлено, что образцы, содержащие спекающую добавку Y_2O_3 , характеризуются меньшей открытой пористостью (P_o), более высокими кажущейся и относительной плотностью ($\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{отн}}$ соответственно), а также трещиностойкостью (K_{1c}). Максимальные значения относительной плотности и трещиностойкости получены для образцов, синтезированных при температуре 1600°C с выдержкой в течение 60 мин, составляют 99,7% и 3,79 МПа $\sqrt{м}$ соответственно и превосходят научно-технические литературные данные [13]. Повышение температуры обработки керамики до 1700°C приводит к снижению значений данных характеристик. Это может быть обусловлено большим размером зерен AlON, образовавшихся в процессе ИПС при более высоких температурах.

Таблица 3

**Физико-механические свойства керамики на основе AlON с добавкой Y_2O_3 ,
синтезированной методом ИПС при различных температурно-временных условиях**

Условный номер образца	Содержание Y_2O_3 , % (по массе)	Режим ИПС	P_o , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	K_{1c} , МПа $\sqrt{м}$	HV, ГПа
1	0	1600°C, 30 мин	0,2	3,64	98,4	3,6	17
2	0,6		0,1	3,67	99,2	3,7	17
3	0,6	1600°C, 60 мин	0,1	3,67	99,7	3,79	17
4	0	1700°C, 30 мин	0,8	3,61	97,6	3,5	17
5	0,6		0,1	3,66	98,9	3,5	17
6	0,6	1700°C, 60 мин	0,1	3,69	100	3,1	16
7	0,6	1800°C, 60 мин	Растекание образца				
Ссылка [11]	0,6	1600°C	–	–	99,2	3,7	17

Микротвердость по Виккерсу (HV) всех образцов одинакова и не зависит от их состава и условий синтеза. Не удалось измерить свойства образцов, синтезированных при 1800°C, поскольку произошло их полное растекание. Таким образом, выявлена оптимальная температура спекания керамики AlON, которая составляет 1600°C, и ее необходимо использовать для проведения дальнейших исследований.

Заключения

При проведении исследований синтезированы керамические материалы на основе оксинитрида алюминия методом ИПС и изучено влияние гранулометрического состава исходных порошков, введения спекающей добавки Y_2O_3 и условий синтеза на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства.

Установлено, что снижение размера частиц исходных порошков с микронного до субмикронного уровня приводит к интенсификации процесса фазообразования AlON и повышению физико-механических свойств керамики. Показано, что введение спекающей добавки Y_2O_3 способствует более полному превращению исходных компонентов в γ -AlON благодаря образованию жидкой фазы на границах зерен. Выявлена оптимальная температура спекания керамики AlON, которая составляет 1600°C, и ее необходимо использовать для проведения дальнейших исследований. Максимальные значения относительной плотности и трещиностойкости получены для образцов, синтезированных при температуре 1600°C с выдержкой в течение 60 мин, составляют 99,7% и 3,79 МПа $\sqrt{м}$ соответственно и превосходят научно-технические литературные данные [13]. Показано, что повышение температуры ИПС с 1600 до 1700°C приводит к снижению значений плотности и физико-механических свойств керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
4. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
6. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
7. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2. С. 16–21.
8. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.
9. McCauley J.W., Patel P., Chen M. ALON: a brief history of its emergence and evolution // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 2. P. 223–236.
10. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
11. Liu X.J., Chen F., Zhang F. Hard transparent ALON ceramic for visible/IR windows // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 39. P. 38–43.
12. Method of making aluminum oxynitride: US8211356B1; filed 18.07.00; publ. 03.07.12.
13. Wang J., Lin J., Zhang Z., Chen S. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ -ALON transparent ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35. No. 1. P. 23–28.
14. Li X., Luo J., Zhou Y. Spark plasma sintering behavior of ALON ceramics doped with different concentrations of Y_2O_3 // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35. No. 7. P. 2027–2032.
15. Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Осин И.В. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 306–317. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
16. Кессель Х.У. Технология спекания в электрическом поле: «FAST» (field assisted sintering technology)-новый метод спекания металлических и керамических материалов. URL: <http://www.fct-systeme.de/> (дата обращения: 28.03.2019).
17. Xidong W., Fuming W., Wenchao L. Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminum oxynitride // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 342. No. 1. P. 245–250.
18. Graham E.K., Munly W.C., McCauley J.W. Elastic properties of polycrystalline aluminum oxynitride spinel and their dependence on pressure, temperature, and composition // *Journal of the American Ceramic Society*. 1988. Vol. 71. No. 10. P. 807–812.

УДК 666.266.6

Г.А. Малинина¹, С.В. Стефановский²,
О.И. Стефановская², М.Л. Ваганова¹, В.С. Денисова¹

СТРУКТУРНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ САМАРИЯ В СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-20-31

Изготовлены образцы стеклокерамического материала на основе оксидной шихты, содержащей оксид самария, и натрий-дисиликатного или натрий-тетраборатного флюса. Самарий использовался как имитатор трехвалентных актиноидов для прогнозирования их структурного положения в материале. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что все материалы вне зависимости от количества флюсующих добавок состоят из одних и тех же фаз, но образцы, полученные путем отжига, лучше раскristаллизованы. Процесс кристаллизации проходит с выделением промежуточных фаз, в конечном материале преобладает фаза бритолита, включающая самарий.

Ключевые слова: оксид самария, стеклокерамика, кристаллическая фаза, флюсующие добавки, фазовый состав, бритолит.

G.A. Malinina¹, S.V. Stefanovskiy²,
O.I. Stefanovskaya², M.L. Vaganova¹, V.S. Denisova¹

THE STRUCTURAL POSITION OF THE SAMARIUM IN THE GLASS-CERAMIC MATERIALS

Samples of glass-ceramic material based on oxide charge containing samarium oxide and sodium-disilicate or sodium-tetraborate flux were made. Samarium was used as a simulator of trivalent actinoids to predict their structural position in the material. The obtained samples were investigated by x-ray phase anaise, electron microscopy and infrared spectroscopy. It is established that all materials regardless of the amount of fluxing additives consist of the same phases, but the samples obtained by annealing are better crystallized. The crystallization process takes place with the release of the intermediate phases in the final material, the predominant phase of britholite, which includes samarium.

Keywords: samarium oxide, glass ceramic, crystalline phase, fluxing additives, phase composition, britholite.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Учреждение Российской академии наук «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» [The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS]; e-mail: dir@phych.ac.ru

Введение

В настоящее время электроника, техника для современного авиастроения и некоторые другие отрасли активно развиваются. Однако уязвимым местом при реализации многих проектов остаются материалы. Таким образом, появляется необходимость в разработке и внедрении новых материалов и технологий в различных отраслях промышленности, в том числе в авиастроении. В начале XXI века во всем мире стремительно

развиваются различные группы материалов, в том числе стекло, керамика, композиционные материалы на их основе. Эти материалы с уникальными свойствами необходимы для создания новейших изделий авиационной техники [1, 2]. Одним из таких материалов является стеклокерамика.

Перспективы использования стеклокерамик определяются соединением в них достоинств стекла и керамического материала, имеющего кристаллическое строение. Стеклокерамика может включать одновременно химически и механически устойчивые кристаллические фазы и стекломатрицу, что позволяет получать материалы с новыми свойствами, используя отработанные технологии [3]. Путем введения различных добавок, таких как редкие и редкоземельные элементы, можно заметно изменить свойства полученного материала [4].

Существует огромное количество стекол с различным составом и свойствами, которые могут служить матрицей для стеклокерамик. Неупорядоченная структурная сетка стекла способна включать ионы различного заряда и радиуса, т. е. различные компоненты в ионной форме. Некоторые тугоплавкие соединения могут существовать в материале в виде дискретных частиц и микровключений [5].

Однако при синтезе стеклокерамик существует ряд трудностей. Стекло – термодинамически нестабильная система, которая под влиянием различных физико-химических факторов, особенно при повышенных температурах и давлениях, может раскристаллизовываться с выделением химически нестойких кристаллических фаз, утрачивая первоначальные свойства. Кроме того, отличительной особенностью стекла, особенно силикатного, является низкая растворимость в нем оксидов элементов VI–VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. В результате образуются неустойчивые двухфазные системы [6].

Определенные перспективы имеет применение вяжущих материалов, например на фосфатной основе, в качестве матриц для композиционных материалов. Эти системы на основе фосфатов железа или калия-магния обладают перспективными химическими и механическими свойствами. Разработаны также боросиликатные стеклокерамики с модифицирующими добавками, такими как Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , содержащие кристаллические фазы, идентичные природным минералам: эвклиптит (LiAlSiO₄) или сподумену (LiAlSi₂O₆), нефелину (NaAlSiO₄), перовскиту (CaTiO₃), цельзиану (BaAl₂Si₂O₈), диопсиду (CaMgSi₂O₆), а также минорные фазы, такие как РЗЭ-бритолит $\text{Ca}_6\text{La}_4(\text{SiO}_4)_6$, монозеан $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{MoO}_4$, поллуцит $(\text{Cs}, \text{Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6$, Li–Zn- и Na–Zn-силикаты [7].

Исследование структурного положения отдельных элементов в стеклокерамиках необходимо, так как дает возможность оценить механизмы взаимодействия этих элементов с компонентами стекломатрицы и, таким образом, прогнозировать свойства получаемых материалов. Понимание механизма процесса фазообразования может позволить оптимизировать технологию синтеза стеклокерамических материалов: снизить температуру и повысить скорость реакций [8].

Оксид самария (Sm_2O_3) может быть использован как имитатор трехвалентных актинидов (например – Pu_2O_3 , Am_2O_3 , Cm_2O_3) для оценки поведения этих изотопов в материалах. Такие материалы могут использоваться при остекловывании твердых радиоактивных отходов, таких как шлаки печей сжигания. Замена радиоактивных изотопов самарием в экспериментальных образцах позволяет использовать в исследованиях инструментальные методы анализа.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14. «Высокотемпературные керамические и керамоподобные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

На основании данных, полученных в ходе исследований [9–11], и из научно-технических литературных источников выявлены основные компоненты, влияющие на характеристики технологического процесса и физико-химические свойства конечного материала. Составлена оксидная шихта приблизительного стехиометрического состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$. Самарий вводили в состав шихты в виде оксида (Sm_2O_3) в количестве 5% (по массе). Добавляли натрий-дисиликатный (жидкое стекло приблизительного состава $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и натрий-тетраборатный (бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ч.д.а.)) флюсы в количествах от 15 до 75% (по массе). Полученную смесь термообработывали в тиглях из карбида кремния или стеклоглерода в лабораторной печи с предварительным нагревом до 500°C и выдержкой при этой температуре. Операцию варки проводили при температурах от 800 до 1500°C (в зависимости от состава шихты) в течение 1 ч. После чего часть расплава выливали из тиглей на металлическую плиту при комнатной температуре (закалка), а тигли с остатками материала возвращали в печь и охлаждали со скоростью остывания печи до комнатной температуры (отжиг). Соотношения оксидной шихты и флюсов, температуры варки и маркировка образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетное содержание компонентов в образцах

Маркировка образца	Количество оксидной шихты	Количество Na ₂ Si ₂ O ₅	Количество Na ₂ B ₄ O ₇	Расчетное содержание Sm ₂ O ₃	T _{варки} , °C
	% (по массе)				
S25	25	75	0	1,25	1300
S50	50	50	0	2,50	1300
S75	75	25	0	3,75	1350
S85	85	15	0	4,25	1400
B25	25	0	75	1,25	1000
B50	50	0	50	2,50	1050
B75	75	0	25	3,75	1250
B85	85	0	15	4,25	1300
100	100	0	0	5,00	1500

Для изучения механизма фазообразования в получаемых материалах выбраны образцы составов S75 и B85 (табл. 1). Смеси помещали в тигли из карбида кремния и нагревали до температур 500 , 700 , 900 , 1000 , 1100 , 1200 и 1300°C с выдержкой при каждой температуре 1 ч.

Анализ полученных материалов проводили методами рентгеновской дифрактографии, электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром, позволяющим определить локальный состав материалов), инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (длина волны возбуждения 532 нм).

Результаты и обсуждение

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рис. 2) показывают, что фазовый состав отожженных и закаленных образцов сходен, но в отожженных образцах доля кристаллической фазы больше, она состоит из более крупных кристаллов правильной формы.

На рис. 1 приведены также референтные дифрактограммы природных минералов: Ne – нефелин, Bt – бритоилит, Mt – магнетит (шпинель).

Материалы, содержащие большое количество флюса (S25 и B25 в табл. 1), состоят преимущественно из стеклофазы и остаются рентгеноаморфными (рис. 1). При снижении содержания флюса до 50% (по массе), в материале состава B50 появляются отдельные кристаллы ларнита (Ca_2SiO_4), а в материале состава S50 – ларнита и нефелина. В образце состава S75 фаза нефелина преобладает, а фаза ларнита становится второстепенной. В материалах, содержащих 25% (по массе) флюса, основной является фаза бритолита, а в материале состава S75 – фаза шпинели типа магнетита. При дальнейшем снижении содержания флюса в силикатных (S85) и борсодержащих (B85) материалах, а также в образцах состава 100 фаза нефелина является основной, а бритолит и магнетит – дополнительными фазами (рис. 2, 10–12). Локальный химический состав этих материалов представлен в табл. 2 и 3 и соответствует точкам на рис. 2 (метки даны в микрометрах).

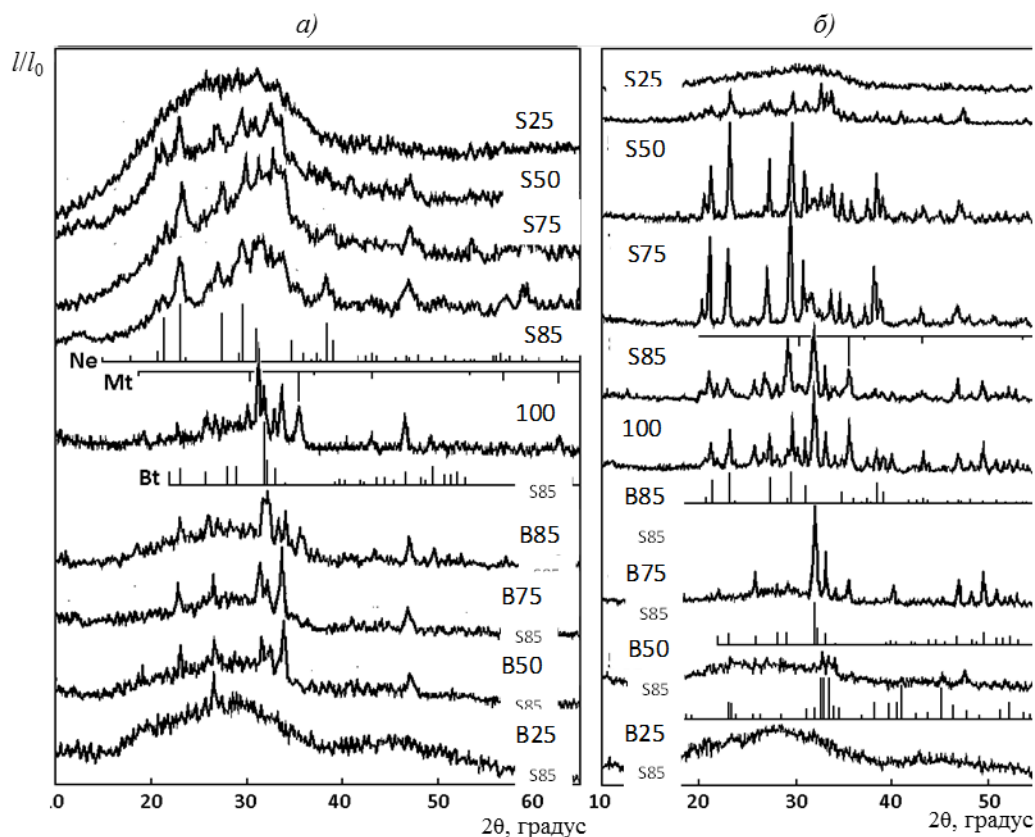


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы закаленных (а) и медленно охлажденных материалов (б)

В образцах, содержащих натрий-дисиликатный флюс в количестве от 50% (по массе) или натрий-тетраборатный флюс – от 25% (по массе), даже после отжига преобладает стеклофаза, содержание кристаллической фазы не превышает 5–10% (объемн.), а размеры кристаллов меньше диаметра электронного зонда, что не позволяет даже приблизительно определить их химический состав. На СЭМ-фотографиях образца состава S75 (рис. 2, 1 и 2) достаточно хорошо различимы кристаллы вытянутой формы, которые могут быть отнесены к фазе нефелина (более светлые), чей состав может быть пересчитан на формулу $\text{Na}_{0,69}\text{K}_{0,19}\text{Ca}_{0,12}\text{Sm}_{0,01}\text{Al}_{0,82}\text{Fe}_{0,11}\text{Si}_{1,00}\text{P}_{0,07}\text{O}_{4,08}$ и бритолита (более темные), состав которых соответствует формуле $(\text{Na}_{2,82}\text{K}_{0,68}\text{Ca}_{2,04}\text{Fe}_{2,57}\text{Al}_{1,72}\text{Sm}_{0,17})(\text{Si}_{4,52}\text{P}_{0,70}\text{Al}_{0,78})\text{O}_{26-x}$ (табл. 2).

Образец состава В75 содержит кристаллические фазы бритолита, магнетита и нефелина в виде отдельных кристаллов, распределенных в стекломатрице. Точка 1 на рис. 2, 3 и в табл. 3 приблизительно отражает состав стеклофазы. Точка 2 соответствует ассоциации бритолита с нефелином при значительном преобладании первого, точки 3 и 4 – бритолиту в стеклофазе, точка 1 на рис. 2, 4 и в табл. 3 – магнетиту с примесью нефелина.

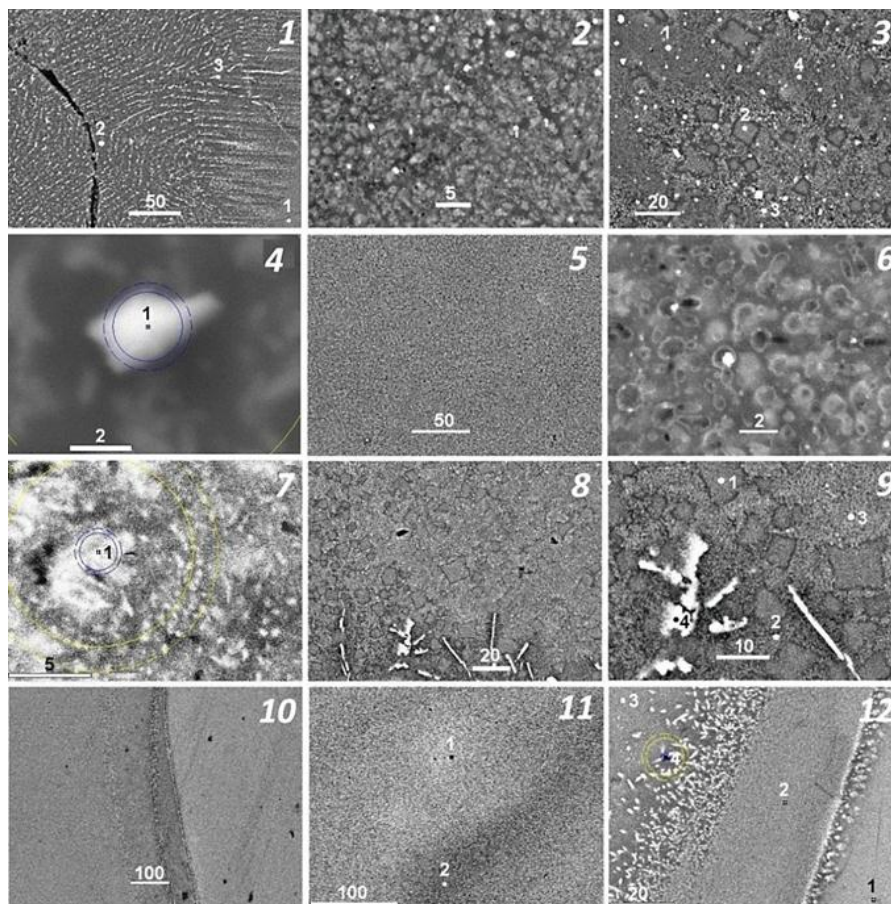


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов (см. табл. 1) S75 (1, 2), B75 (3, 4), S85 (5–7), B85 (8, 9) и 100 (10–12)

Таблица 2

**Локальный химический состав (% (по массе)) силикатных материалов
в различных точках (рис. 2), полученный по результатам анализа**

Оксиды	S75			S85	100					
	Точки на рис. 2, 1			Точка на рис. 2, 7	Точки на рис. 2, 11		Точки на рис. 2, 12			
	1	2	3	1	1	2	1	2	3	4
Na ₂ O	11,05	14,05	8,86	11,74	5,66	6,26	4,16	5,82	5,39	3,83
Al ₂ O ₃	16,49	27,46	12,88	13,8	17,58	20,36	16,14	20,35	19,26	19,29
SiO ₂	37,15	39,35	27,57	26,45	26,94	25,25	29,60	29,40	29,51	27,46
P ₂ O ₅	8,36	3,40	5,01	15,08	7,69	6,36	8,11	7,85	8,12	7,97
K ₂ O	4,65	6,02	3,29	4,99	9,99	8,55	11,74	10,12	10,77	9,99
CaO	9,16	4,19	11,54	16,45	11,56	9,84	12,13	10,85	11,23	10,27
Fe ₂ O ₃	7,29	5,59	20,58	5,19	12,04	15,19	9,68	8,59	8,92	8,17
Sm ₂ O ₃	3,68	0,98	3,23	4,26	8,49	6,44	8,24	8,32	7,43	12,01
Сумма	97,83	101,02	92,96	97,96	99,95	98,25	99,80	101,30	100,63	98,99

Образцы составов S75 и S85 (рис. 2, 5–7) имеют сходное строение. Основной фазой остается нефелин, видимый на СЭМ-фотографиях в виде кристаллов неправильной формы, приблизительного состава $\text{Na}_{0,61}\text{K}_{0,27}\text{Ca}_{0,12}\text{Al}_{0,65}\text{Fe}_{0,21}\text{Si}_{1,08}\text{P}_{0,04}\text{Sm}_{0,02}\text{O}_{4,14}$. Более светлые кристаллы представляют собой фазу бритолита, имеющую состав (табл. 2), соответствующий формуле $(\text{Na}_{3,38}\text{K}_{0,94}\text{Ca}_{2,62}\text{Fe}_{0,58}\text{Al}_{2,26}\text{Sm}_{0,22})(\text{Si}_{3,94}\text{P}_{1,90}\text{Al}_{0,16})\text{O}_{26-x}$. Различимы также вкрапления кристаллов нефелина и шпинели типа магнетита.

Таблица 3

Локальный химический состав (% (по массе)) материалов с натрий-тетраборатным флюсом в различных точках (рис. 2), полученный по результатам анализа

Оксиды	B75					B85				
	Точки на рис. 2, 3				Точка на рис. 2, 4	Точки на рис. 2, 9				
	1	2	3	4		1	2	3	Среднее значение	4
B_2O_3^*	(24,69)	–	(14,00)	(18,87)	–	(1,18)	(11,39)	(6,18)	(6,25)	(15,36)
Na_2O	9,81	11,47	8,69	9,26	8,46	10,26	5,82	8,97	8,35	2,61
Al_2O_3	22,56	26,32	21,03	23,17	8,16	21,70	16,96	21,11	19,92	8,11
SiO_2	13,24	29,11	19,67	19,70	11,05	27,17	23,42	28,97	26,52	9,94
P_2O_5	6,14	7,76	8,51	5,03	2,56	10,63	9,90	7,79	9,44	5,74
K_2O	6,69	6,14	6,91	8,11	2,00	4,76	7,90	6,24	6,30	3,70
CaO	10,11	10,10	12,12	8,26	3,09	13,21	13,39	10,59	12,40	7,56
Fe_2O_3	4,30	5,77	5,49	4,95	71,15	7,56	7,54	6,98	7,36	44,74
Sm_2O_3	2,46	3,53	3,58	2,65	0,66	3,53	3,68	3,17	3,46	2,24
Сумма	75,31	100,20	86,00	81,13	107,13	98,82	88,61	93,82	93,75	84,64

* Методом микрорентгеноспектрального анализа не определяется; рассчитано по разности между 100% (по массе) и суммой по анализу.

На СЭМ-фотографиях образца состава B85 видно, что нефелин распределен в стекломатрице в виде мелких кристаллов, визуальнo трудно различимых (рис. 2, 8, 9). Скопления светлых кристаллов неправильной формы, вероятно, являются агрегатами бритолита и нефелина, состав которых представлен в табл. 3 (столбец 3), а мелких белых кристаллов – шпинелью.

На СЭМ-фотографиях отожженного образца состава 100 видно, что его структура неоднородная, слоистая с вкраплениями мелких кристаллов белого цвета (рис. 2, 10–12). Диаметр этих кристаллов очень мал (меньше диаметра электронного зонда), что делает определение их состава практически невозможным. Из данных табл. 2 видно, что состав светлых слоев неоднороден и самарий распределен в них неравномерно. Таким образом, можно сделать предположение, что более светлые участки состоят в основном из фазы бритолита, а более темные – нефелина. Материал в целом состоит из агрегатов наноразмерных кристаллов бритолита и нефелина, слоями распределенных в стекломатрице; их количественное соотношение между собой различно в разных фрагментах образца. В пограничных зонах слоев присутствуют как отдельные, так и связанные между собой микрокристаллы шпинели типа магнетита (на СЭМ-фотографиях – белого цвета).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что во всех исследованных образцах кристаллическая фаза состоит из кристаллов бритолита, нефелина и магнетита, имеющих размеры от десятков нанометров до нескольких микрометров и распределенных в стекломатрице алюмосиликатного или алюмоборосиликатного состава. Самарий входит в фазу бритолита.

Бритолит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{REE})_5[(\text{Si}, \text{P})\cdot\text{O}_4]_3 (\text{F}, \text{OH})$ – это структурный аналог природного минерала апатита. В структуре апатита существуют два типа атомов кальция (Ca(I) и Ca(II)) с координациями $(6\text{O}+3\text{O})$ и $(6\text{O}+\text{F})$, которые могут быть частично или полностью заполнены атомами Ca , Na , Sr , Ba или других элементов. При этом ионы с валентностью +1 и +2 в основном размещаются в позиции I, ионы с валентностью +3 и +4 –

в позиции II. Церийзамещенный бритоит ($\text{La}+\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Nd}$) достаточно распространен в природе, тогда как лантаноидзамещенный бритоит встречается крайне редко. Вероятно, это объясняется тем, что тяжелые лантаноиды не образуют месторождений и в природе встречаются в крайне малых концентрациях. Бритоит, содержащий промежуточные элементы ряда «церий (Ce)–иттрий (Y)» не обнаружен в природе [12].

Как правило, в композиционных материалах на основе боросиликатного стекла фаза нефелина является нежелательной, поскольку в нее частично переходят SiO_2 и Al_2O_3 , что ухудшает химические и механические свойства стекломатрицы. Однако в материалах, содержащих преимущественно кристаллическую фазу, незначительное ухудшение свойств стекломатрицы не может быть критичным. Шпинель типа магнетита включает алюминий и такие элементы, как Cr, Mn, Fe, Co, Ni. При массовой доле в боросиликатных стеклокерамиках не более 20–25% (объемн.) шпинели, она не влияет в заметной степени на свойства стекломатрицы и химическую устойчивость полученных материалов [13].

Результаты рентгеновского дифракционного анализа образцов состава S75, полученных при температурах от 500 до 900°C (рис. 3), показывают, что эти материалы состоят из стеклофазы и кристаллической фазы, представляющей собой отдельные кристаллы кварца, оксида самария, фосфатов и силикофосфатов натрия-кальция с переменным стехиометрическим составом. Присутствует также фаза со структурой шпинели. Эти образцы представляют собой частично расплавленные спэки, состоящие в основном из исходных компонентов оксидной шихты, не вступивших в реакцию.

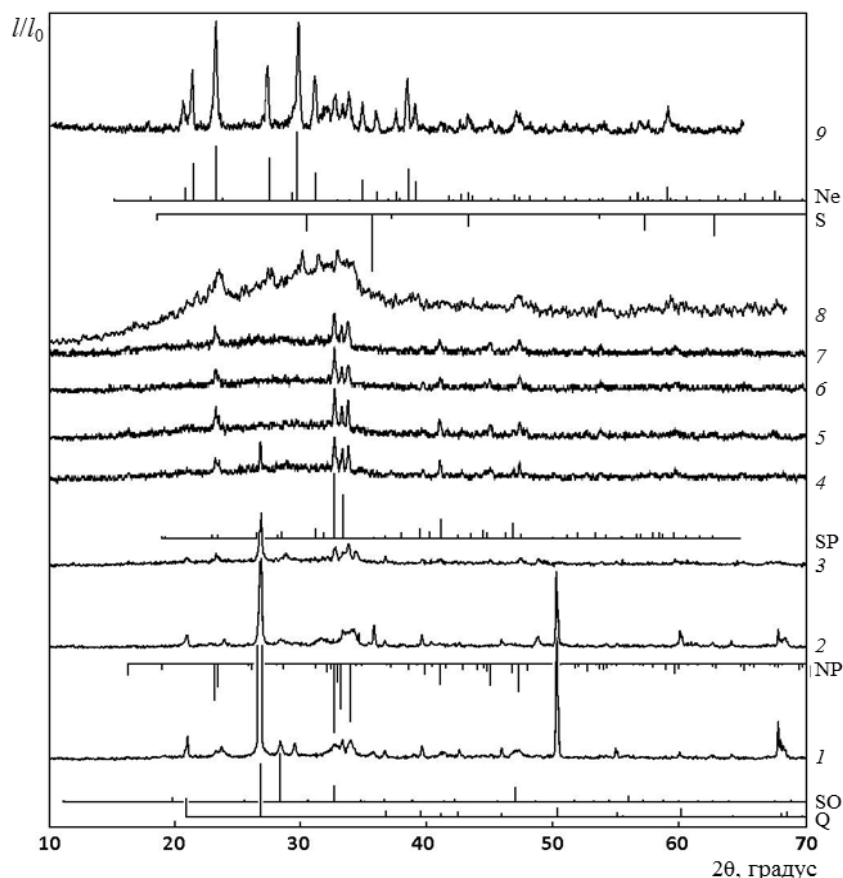


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов состава S75, полученных при температурах 500 (1), 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1300 (7) и 1350°C с последующей закалкой (8) или медленным охлаждением (9), и референтных соединений: α -кварца (Q), Sm_2O_3 (SO), NaCaPO_4 (NP), силикофосфата кальция (SP), шпинели (S) и нефелина (Ne)

При повышении температуры обработки до 1000°C содержание исходных фаз снижается, если при 500 и 700°C присутствовали фосфаты натрия-кальция типа NaCaPO_4 , шпинель магнетитового типа и оксид самария, то при температурах >700°C они вступают во взаимодействие с SiO_2 и переходят в сложные силикофосфаты со сравнительно низким содержанием фазы $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Ca}_2\text{SiO}_4\cdot(0,05\div0,5)\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Самарий входит в состав этой фазы в виде изоморфной примеси. Эти соединения являются основной кристаллической фазой в образце, термообработанном при 1000°C, и практически единственной в образцах, нагретых до 1100 и 1200°C.

На рис. 4 показаны ИК-спектры отражения этих материалов. Цифры около кривых показывают аналитические точки, в верхнем левом углу каждого рисунка указана температура обработки. Все образцы, в том числе полученные при температуре 1200°C, имеют неоднородную структуру. Такой вывод можно сделать из значительных смещений линий отражения, особенно в интервале волновых чисел $\lambda=1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Видно, что некоторые линии могут быть связаны с несколькими кристаллическими фазами. Широкие участки линий с неопределенной структурой относятся к колебаниям внутренних связей стекломатрицы и кристаллов магнетита. Линии с максимумами при $\lambda=1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям кремний-кислородных связей в тетраэдрах SiO_4 , а с максимумом при $\lambda=1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ – к колебаниям фосфор-кислородных связей в тетраэдрах PO_4 . Таким образом, спектры, содержащие оба типа этих линий, могут относиться к силикофосфатам [14, 15].

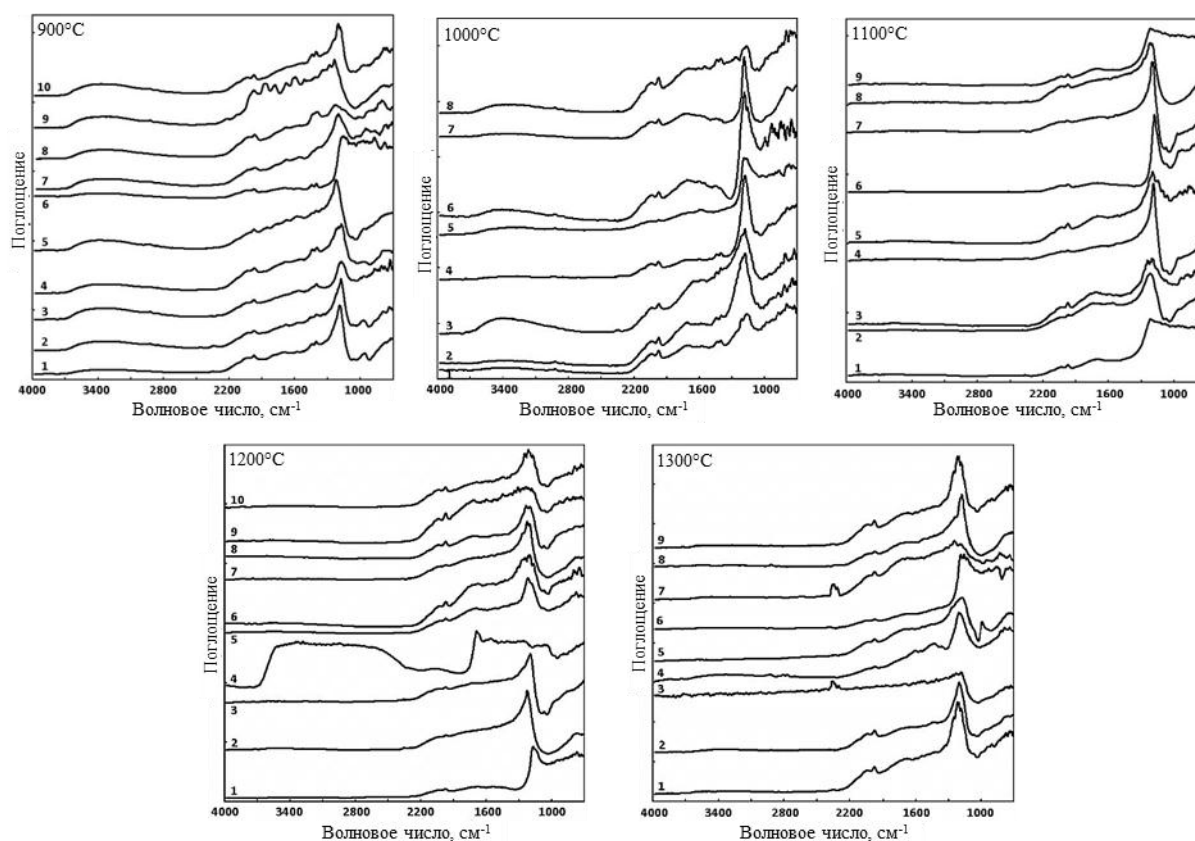


Рис. 4. ИК-спектры отражения образцов с натрий-дисиликатным флюсом, полученных при различных температурах спекания (цифры у кривых – аналитические точки)

Следует отметить, что повышение температуры обработки приводит к снижению интенсивности широкого участка линии при $\lambda=3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (рис. 4) и сужению линии при $\lambda=1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным и деформационным колебаниям

в молекулах воды и гидроксильных группах. Они подобны для спектров в разных точках одного и того же образца, что свидетельствует о его однородности.

Образец, полученный путем варки при 1350°C и последующей закалки, преимущественно состоит из стеклофазы и кристаллической фазы нефелина. Очевидно также наличие в его составе незначительных количеств бритолита и шпинели типа магнетита. В структуре отожженного образца (медленно охлажденного в выключенной печи) преобладают кристаллические фазы, главным образом нефелина, а также шпинели и силикофосфатов.

Таким образом, установлено, что силикофосфат формируется в процессе термообработки оксидной шихты, а нефелин кристаллизуется из расплава. При отжиге происходит рекристаллизация – образуется фаза типа бритолита с приблизительной формулой $(\text{Na}_{2,82}\text{K}_{0,68}\text{Ca}_{2,04}\text{Fe}_{2,57}\text{Al}_{1,72}\text{Sm}_{0,17})(\text{Si}_{4,52}\text{P}_{0,70}\text{Al}_{0,78})\text{O}_{26-x}$.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов состава B85, полученных при различных температурах. Видно, что материал, полученный при температуре 500°C, в основном состоит из фаз, характерных для исходных компонентов оксидной шихты, таких как кварц, фосфат натрия, оксид самария и шпинель типа магнетита. При повышении температуры обработки возрастает содержание кристаллической фазы типа силикофосфата вследствие реакции между фосфатами и оксидами кремния и самария. Весь оксид Sm_2O_3 вступает в реакцию в ходе процессов, происходящих при температурах до 700°C. Нефелин же начинает формироваться при температурах >700°C. Тем не менее во всех образцах он остается вторичной фазой, а основной является бритолит. В целом реакции фазообразования завершаются до 1000°C, при более высоких температурах происходит гомогенизация расплава.

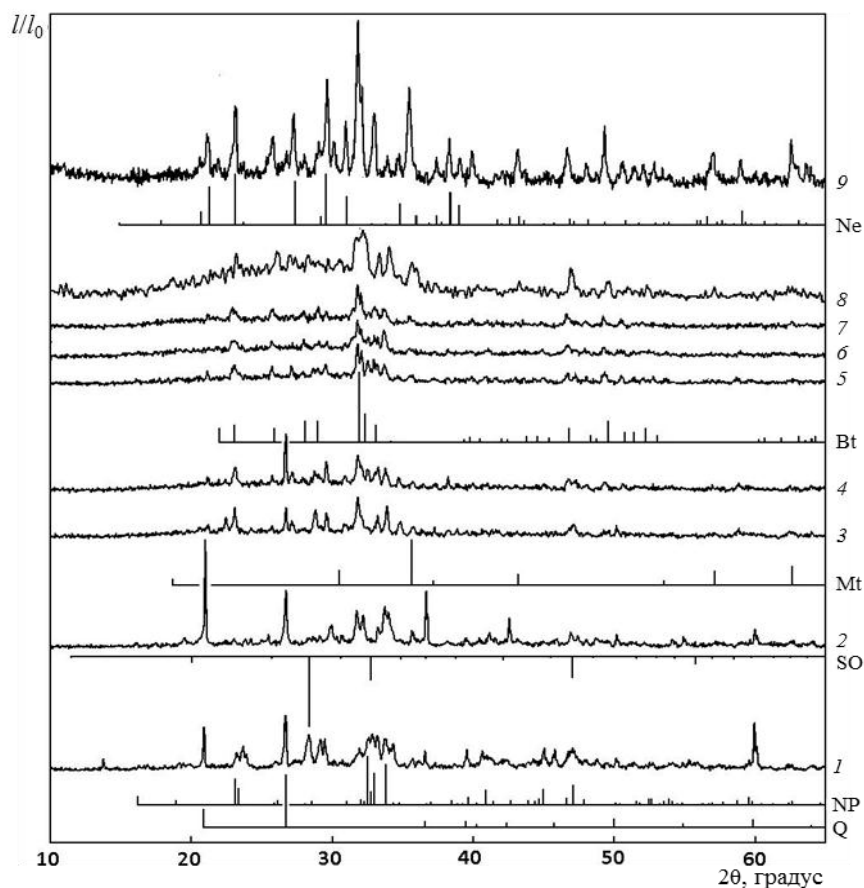


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов с натрий-тетраборатным флюсом при 500 (1), 700 (2), 900 (3), 1000 (4), 1100 (5), 1200 (6), 1300°C (7) и 1350°C с последующей закалкой (8) или медленным охлаждением (9) расплава и референтных соединений: α -кварца (Q), Sm_2O_3 (SO), NaCaPO_4 (NP), силикофосфата кальция, близкого к бритолиту (Bt), нефелина (Ne) и магнетита (Mt)

На рис. 6 показано, что структура материалов, полученных при температурах 1000°C и более, достаточно однородна. Основной процесс фазообразования протекает по механизму растворения исходных компонентов в расплаве натрий-тетраборатного стекла, большинство аналитических точек, обозначенных на рис. 6, соответствуют стеклофазе. Широкий участок линии при $\lambda=3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и более узкий участок при $\lambda=1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ отражают валентные и деформационные колебания в молекулах воды и гидроксильных группах сложных соединений. В интервале волновых чисел, характерных для линий колебаний в боро-, кремне- и фосфорнокислородных и сложных группах, имеются линии с максимумами при 1450–1500, 1100–1200 и 700–800 см^{-1} . Линии при $\lambda=1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями борокислородных связей сложных диборатных и тетраборатных групп. Линии при $\lambda=1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ показывают колебания валентных борокислородных связей тетраэдров $[\text{BO}_4]$ и кремнекислородных связей тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Линия при $\lambda=700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ объясняется деформационными колебаниями в боратных группах [16, 17]. Как видно из данных рис. 6, материал, полученный при 900°C, несколько неоднороден; его химический состав в различных точках не одинаков, и сосуществуют области, содержащие разные количества борокислородной и кремнекислородной составляющих.

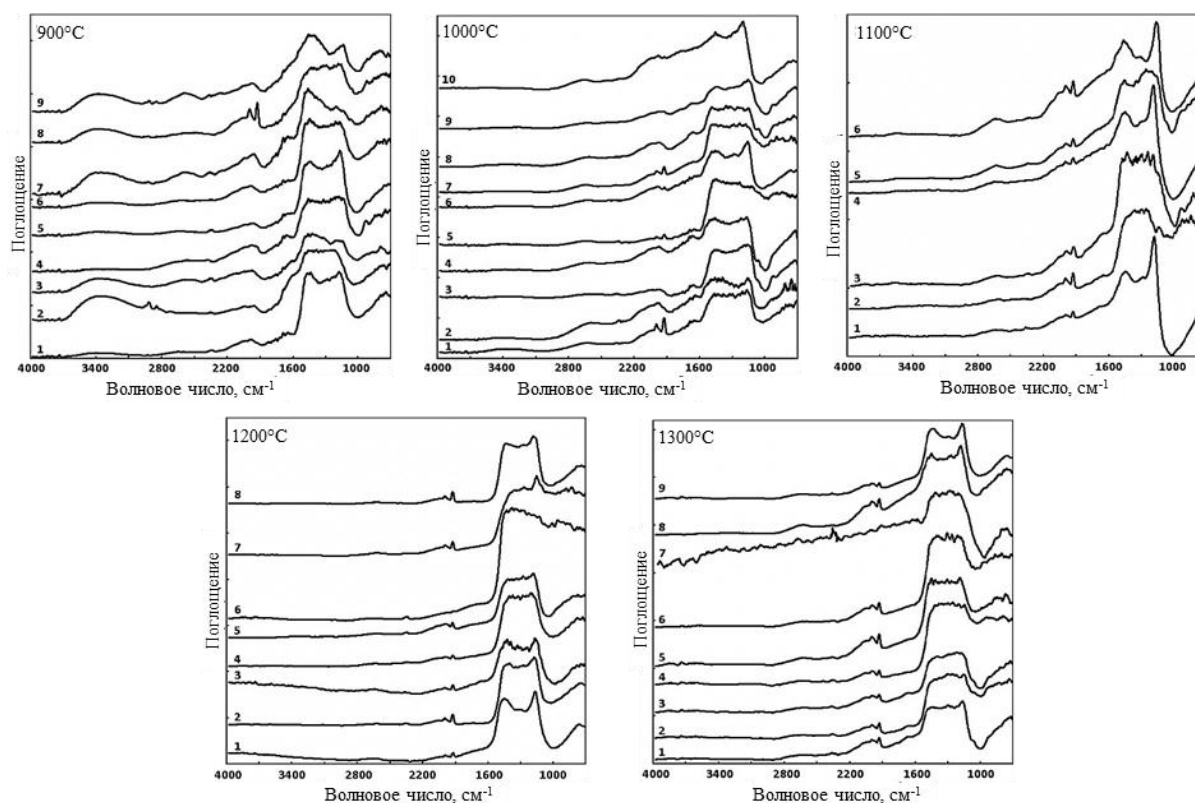


Рис. 6. ИК-спектры отражения образцов с натрий-тетраборатным флюсом, полученных при различных температурах спекания (цифры у кривых – аналитические точки)

Материалы, полученные при более высоких температурах, имеют сходный фазовый состав и микроструктуру. Спектры материала, полученного при 1300°C, в различных точках характеризуются расхождением полос из-за кристаллизации и агрегации бритолита и нефелина. В остальных точках спектры являются типичными для стеклофазы.

Заключения

Вне зависимости от состава флюсующих добавок в материалах с относительно небольшим содержанием оксидной шихты (не более 50% (по массе)) образуются преимущественно стеклообразные материалы с незначительным содержанием кристаллических фаз.

При повышении массовой доли оксидной шихты получают стеклокерамики, содержащие кристаллы нефелина, бритолиита и магнетита, имеющие размеры от десятков нанометров до нескольких микрометров. Эти кристаллы равномерно распределены в стекломатрице алюмосиликатного или алюмоборосиликатного состава.

Процесс варки стеклокерамик протекает с образованием промежуточных фаз, в которых содержится самарий – главным образом в виде силикофосфатов.

В конечном материале преобладающей является кристаллическая фаза бритолиита (разновидность природного минерала апатита), которая содержит самарий и отличается химической устойчивостью и механической прочностью.

Реакции фазообразования в целом завершаются до 1000°C, но для гомогенизации расплава требуются более высокие температуры. Если в системе с боратым флюсом механизм процесса близок к растворению компонентов в расплаве стекла, то в системе с натрий-дисиликатным флюсом механизм фазообразования более сложен и включает рекристаллизацию при плавлении с выделением новообразованной фазы нефелина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
3. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 3–10.
6. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №11. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-4-4.
7. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M. et al. Magnesium Potassium Phosphate Matrices for Immobilization of High-Level Liquid Wastes // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. No. 1. P. 65–72.
8. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Perspective high-temperature ceramic composite materials // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 986–991.
9. Стефановский С.В., Иванов И.А., Гулин А.Н. Исследование методом ИК спектроскопии структуры стекол, содержащих золу сожженных радиоактивных отходов // Журнал прикладной спектроскопии. 1992. Т. 57. №1–2. С. 67–74.

10. Стефановский С.В. ЭПР ионов железа, марганца, меди и радиационных центров в многокомпонентных стеклах и стеклокристаллических материалах // Журнал прикладной спектроскопии 1995. Т. 62. №6. С. 150–156.
11. Малинина Г.А. Строение и гидролитическая устойчивость самарий-, гафний- и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2016. 117 с.
12. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Псевдоморфное замещение бритолита Азовского цирконий-редкоземельного месторождения. Роль метамиктности и метосамотоза // Мінералогічний журнал. 2010. №3. С. 11.
13. Li H., Hrma P., Vienna J.D. et al. Effects of Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , and SiO_2 on Nepheline Formation in Borosilicate Glasses: Chemical and Physical Correlations // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 331. P. 202–216.
14. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л.: Химия, 1970. 281 с.
15. Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
16. Чеховский В.Г. Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. №1. С. 24–32.
17. Колесова В.А. Колебательные спектры и структура щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. №1. С. 4–13.

УДК 66.045.3

В.Г. Бабашов¹, Н.М. Варрик¹, Т.А. Карасева¹

ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-32-42

В последние годы появилось много сообщений о разработке и использовании нового класса материалов – аэрогелей различного состава. Аэрогели представляют собой твердое вещество с очень низкой плотностью и большим количеством пор, заполненных воздухом или газом. Аэрогель имеет низкие теплопроводность, коэффициент преломления света, диэлектрическую проницаемость и скорость распространения звука. Современные технологии позволили начать серийное производство аэрогелей диоксида кремния, которые находят все более широкое применение при изготовлении теплоизоляции для промышленного и строительного использования. Данная статья представляет собой обзор теплоизоляционных материалов, предназначенных для защиты как от высоких, так и от низких температур, с использованием аэрогелей.

Ключевые слова: аэрогель, диоксид кремния, теплоизоляция, композиционный материал, оксидные волокна, высокотемпературная теплозащита.

V.G. Babashov¹, N.M. Varrik¹, T.A. Karaseva¹

APPLICATION OF AEROGELS FOR THE HEAT INSULATION MATERIALS (review)

In recent years there were many messages about development and use of a new class of materials – aero gels of various structure. Aero gels represent solid substance with very low density and a large number of the time filled with air or gas. Aero gel has low heat conductivity, index of refraction of light, dielectric permeability and speed of distribution of a sound. Modern technologies allowed to begin mass production of aero gels of dioxide of silicon which find more and more broad application at production of thermal insulation for industrial and construction use. This article submits the review of the heat-insulating materials intended for protection both from high, and from low temperatures, with use of aero gels.

Keywords: aerogel, silicon dioxide, heat insulation, composite material, oxide fibers, high temperature heat insulation.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Создание теплоизоляционных материалов для высокотемпературного использования – например, в скоростных летательных аппаратах, горячих цехах, высокомоощных энергетических установках – является одной из приоритетных задач материаловедения [1–3]. Волокнистые материалы на основе тугоплавких волокон оксидов металлов составляют основу теплозащитных систем (ТЗС), используемых в настоящее время в самых разных отраслях промышленности. Как правило, такая система содержит несколько различных функциональных зон, состоящих из разных материалов. Низкоплотные материалы с хорошими теплоизоляционными свойствами,

но низкой прочностью упрочняют слоями более плотной армированной керамики; склонные к окислению материалы защищают покрытиями; в слои пористых материалов вводят наполнители, которые способны снижать теплопроводность ТЗС или увеличивать работоспособность ТЗС при максимальных температурах [4–7].

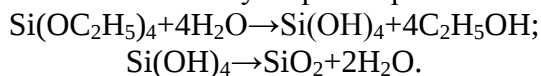
В последние годы в научно-технической литературе появилось большое количество сообщений об использовании аэрогелей различного состава в качестве высокопористых компонентов композиционных материалов.

Аэрогелями называют класс материалов, имеющих структуру с открытой пористостью микро- и нанодиапазона и большими площадями поверхности ($900 \text{ м}^2/\text{г}$ или более). Пористость аэрогеля превышает 90%. Аэрогель образован жестко связанными частицами органического или неорганического вещества, образующими высокопористый каркас, заполненный воздухом или газом.

Индивидуальные частицы размером в несколько нанометров образуют сложную трехмерную структуру с большим количеством пор. Благодаря такой структуре материал имеет низкие теплопроводность, коэффициент преломления света, диэлектрическую проницаемость и скорость распространения звука. Аэрогели известны с начала прошлого века, однако из-за отсутствия отработанной технологии их получения практическое применение материалов на их основе было невозможно. В конце двадцатого века методы получения различных видов аэрогелей были усовершенствованы, что дало новый импульс для их использования.

Процесс получения аэрогелей включает две основных стадии: формирование геля в среде соответствующего растворителя посредством золь-гель процесса, а затем его сушку в специальных условиях. По типу исходного вещества аэрогели можно разделить на органические, неорганические и гибридные. Из неорганических аэрогелей известны оксиды ряда химических элементов, а также их смеси. Наибольшее распространение получили аэрогели из оксида кремния.

Для получения механически устойчивого аэрогеля важно в процессе образования кластера получить прочный каркас. Наноструктурированная решетка кремниевых аэрогелей образуется в результате процессов гидролиза и конденсации молекул кремнийсодержащего прекурсора, в результате чего образуются силоксановые связи Si-O-Si . Первоначально гели получали гидролизом силиката натрия, однако в настоящее время в качестве исходного компонента для приготовления золя используют различные производные алкоксисиланов, чаще всего – доступный и недорогой тетраэтоксисилан (ТЭОС). Поскольку вода не смешивается с такими прекурсорами, для обеспечения гомогенности смеси используют растворители – чаще всего спирты:



Эти реакции, как правило, проводят в среде этанола или метанола. Скорость этих реакций довольно низкая, особенно при комнатной температуре. Важная стадия получения аэрогелей – это процесс сушки в сверхкритических условиях. В ходе сушки осуществляется удаление растворителя из пористой структуры геля. Его удаление должно происходить таким образом, чтобы избежать структурных изменений исходного геля и сохранить его нанопористую структуру (рис. 1). Поскольку в аэрогеле присутствует большое количество микропор, молекулы жидкости создают там высокое давление. Если проводить сушку на воздухе или в вакууме, внутренние напряжения, возникающие в каркасе, могут привести к его разрушению. Высушенный таким образом гель, хотя и сохраняет пористость структуры, но ее доля существенно ниже, чем у аэрогеля. Такую структуру называют ксерогель [8].

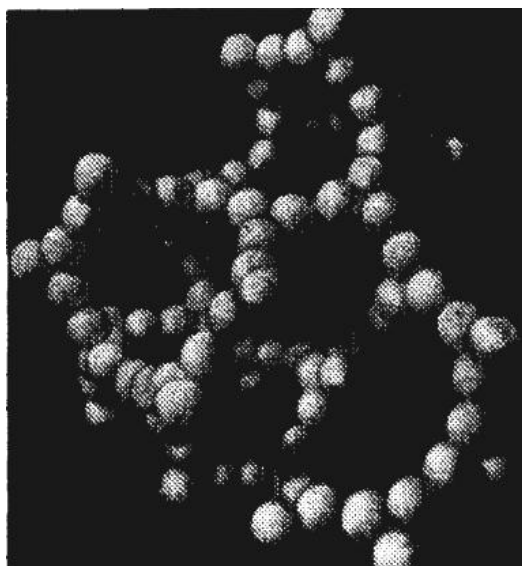


Рис. 1. Структура аэрогеля диоксида кремния [8]

В 1931 г. американский ученый С. Кистлер предложил метод сверхкритической сушки, позволивший получать относительно прочные аэрогели, и эта технология дала новый импульс для разработок аэрогелей и материалов с их использованием. Этим методом проводили сушку геля в автоклаве, обеспечивающем сверхкритические температуру и давление в порах геля.

Процесс сушки гелей в сверхкритических условиях является самым технологически сложным и затратным этапом получения аэрогелей. Различают высокотемпературную и низкотемпературную сушку.

Низкотемпературная сушка (лиогельная) – процесс, популярный при получении фармацевтических препаратов, проводится при отрицательных температурах. Высушиваемый продукт подвергают заморозке, удаление влаги происходит при сублимации, т.е. фазовом переходе из кристаллического состояния сразу в парообразное. В результате такой сушки структура геля частично сохраняется, но разрушение все-таки имеет место, поэтому получаемые криогели имеют вид мелкодисперсного порошка.

При высокотемпературной сушке в реакторе создают температуру и давление выше критических для спирта, содержащегося внутри высушиваемого геля. Затем осуществляют медленный сброс давления. Когда спирт достигает критических показателей температуры и давления, он начинает проявлять свойства одновременно и жидкости, и газа и называется сверхкритическим флюидом. При снижении давления флюид начинает выходить из вещества.

Однако после высушивания часть спирта остается внутри геля, из-за чего возникает его некоторая усадка. Для устранения границы раздела фаз внутри пор высушиваемого геля вводят дополнительный растворитель, критические параметры которого приведены далее. Важно, чтобы этот растворитель создавал однородную смесь со спиртом, содержащимся внутри высушиваемого геля. Как правило, используют диоксид углерода. В результате происходит диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический диоксид углерода, после чего давление снижают, диоксид углерода переходит в газообразное состояние, а исходная структура геля остается без изменений [8].

Применение технологии сверхкритических флюидов позволило получать аэрогели различных соединений, что значительно расширяло потенциальные области их применения. Высокопористую структуру аэрогеля можно использовать в качестве емкости для различных веществ и применять аэрогели в качестве матриц-носителей различных активных компонентов: лекарственных соединений, биополимеров, клеток, соединений металлов.

В 1990-е годы к аэрогелю проявили интерес специалисты NASA, в результате чего была образована компания Aspen Aerogels, Inc., продукция которой начала применяться при реализации проектов по исследованию космоса. Так, аэрогель Aspen стал наполнителем для ловушек для сбора проб, установленных на зонде Stardust. Множество аэрогелевых параллелепипедов уловили значительное количество частиц и послужили контейнерами, позволившими доставить звездную пыль на Землю. В 2006 г. зонд Stardust вернулся на Землю, и ученые получили образцы для анализа космического вещества из окружения кометы.

В настоящее время аэрогели получают для использования в различных отраслях промышленности – от медицины до строительства. В России аэрогели используются пока в основном для исследовательских целей. В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) и в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) получены такие аэрогели. Новосибирские ученые впервые в мире создали многослойный аэрогель, который позволит с рекордной точностью измерять скорости элементарных частиц – например, в экспериментах на большом адронном коллайдере. Оборудование с использованием аэрогелей работает в ускорителях и на борту станции «Мир»; в Антарктиде оборудование с радиатором из аэрогеля поднимали на стратостате в верхние слои атмосферы, чтобы регистрировать заряженные частицы из космоса [9].

Российские разработки по получению аэрогелей и материалов с их использованием отмечены в Институте физиологически активных веществ РАН (г. Черноголовка), Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), а также в ряде национальных университетов: РХТУ им. Менделеева, МГУ им. Ломоносова, Томском государственном университете [10–14].

Особо следует отметить стремительное расширение областей применения аэрогелей в качестве теплозащитных материалов. В частности, было разработано и появилось на рынке теплоизоляции большое количество композиционных материалов с использованием аэрогелей. Данная статья представляет собой обзор теплоизоляционных материалов, предназначенных для защиты как от высоких, так и от низких температур, с использованием аэрогелей.

Применение аэрогелей для создания теплоизоляционных материалов

Разрабатывать методы получения функциональных материалов с использованием аэрогелей материаловеды начали практически сразу после разработки метода получения аэрогелей различного состава. В настоящее время разработано большое количество композиционных материалов, содержащих аэрогели в сочетании с другими компонентами, придающими требуемые свойства композиту. Для теплоизоляционных и теплозащитных материалов это, как правило, неорганические тугоплавкие компоненты из числа уже используемых в качестве теплоизоляции, а именно керамические, стеклянные, минеральные волокна. В качестве аэрогелевого компонента используют как органические, так и неорганические материалы, однако, если необходима высокотемпературная теплозащита, то предпочтительно применять

неорганические аэрогели. Из неорганических аэрогелей практическое использование пока нашли только аэрогели диоксида кремния.

Методы соединения компонентов композиционного материала с использованием аэрогеля условно можно разделить на два варианта: введение вещества в аэрогель до сушки либо после нее. До сушки в сверхкритических условиях введение осуществляется либо на стадии формирования геля, либо в гель, заполненный соответствующим растворителем. После сушки в сверхкритических условиях введение армирующих компонентов осуществляется в готовый аэрогель, получаемый чаще всего с применением технологии сверхкритических флюидов.

В патенте US 5306555 (Battelle Memorial Institute, США) описан аэрогелевый матричный композит, а также способ его получения. Композит получают путем пропитки волокнистых как тканых, так и нетканых заготовок прекурсором геля, с последующей сушкой влажного геля в сверхкритических условиях. Полученный таким образом продукт имеет высокий модуль упругости, что придает ему достаточно высокую жесткость и относительно высокую теплопроводность – от 18 до 21 мВт/(м·К) [15].

Подобным образом получают композит, предложенный немецкой компанией Hoechst Actienglessellschaft в патенте US 5789075. Способ включает приготовление золя, добавление в золь неорганических или органических волокон, гелирование золя, получение в нем трещин путем деформации, сушку в сверхкритических условиях с получением аэрогеля [16]. В композите специально создают трещины управляемым образом. По утверждению авторов контролируемое образование трещин придает дополнительную гибкость композиту.

Компания Aspen Aerogels имеет ряд патентов на способы получения аэрогелей и материалов с их использованием. В частности, в патенте US 6068882 теплоизоляционный композиционный материал получают путем пропитки волокнистой матрицы раствором прекурсора аэрогеля, затем без старения золя и перехода его в гель проводят сушку в сверхкритических условиях, в результате чего получают материал, в котором аэрогель равномерно распределен внутри волокнистой матрицы [17]. Для того чтобы получить гибкий композит, волокнистая матрица должна также быть гибкой. Данная технология используется при получении серийно выпускаемых теплоизоляционных материалов, однако аэрогель в продукте скорее представляет собой аэрогелевый порошок, а не аэрогелевый монолит, поэтому изгиб изделия приводит к осыпанию существенного количества частиц порошка. Тепловые же параметры этого продукта существенно ниже по сравнению с аэрогелевым монолитом.

В патенте компании Aspen Aerogels (США) US 7078359 предложен аэрогелевый композиционный материал, который имеет упрочнение в виде волокнистого ватина из коротких волокон, получаемых распылением раствора или расплава, в сочетании с микроволокнами диаметром от 0,1 до 100 мкм извитой формы с отношением длины волокна к его диаметру от 5 до 100. По мнению авторов, такая структура волокнистой матрицы повышает теплоизоляционные свойства композита. Материалами для формирования неорганических аэрогелей являются оксиды металлов, таких как кремний, алюминий, титан, цирконий, гафний, иттрий, ванадий и т. п. [18]. Микроволокна вводят в композит путем их диспергации в прекурсоре аэрогеля 1 с последующей пропиткой волокнистого ватина 3 полученной смесью в форме 2 (рис. 2). После превращения золя в гель заготовку подвергают сушке в сверхкритических условиях, получая в результате композит на основе аэрогеля с волокнистым упрочнением. Согласно данному патенту, теплоизоляционный материал может содержать несколько слоев – например, слои аэрогелевого волокнистого композита, слои волокнистого тканого или нетканого материала, металлическую сетку.

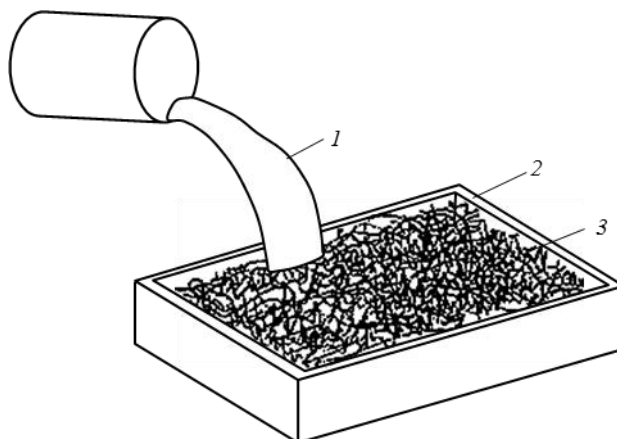


Рис. 2. Получение аэрогелевого волокнистого композита по технологии, предложенной в патенте US 7078359 [18]

В патенте компании Aspen Aerogels (США) US 7780890 предложен метод получения непрерывного полотна из аэрогеля или композиционного материала из волокна, пропитанного аэрогелем [19]. Процесс включает три основных этапа. На первом этапе происходит смешивание исходных компонентов (прекурсоры, добавки) для получения низковязкого золя, способного к непрерывной подаче на конвейер. Второй этап включает подачу золя в форму на движущемся конвейере и воздействие тепла или излучения в определенных зонах для изменения свойств золя либо для его гелирования. На третьем этапе происходит резка геля либо намотка гибкого волокнистого композиционного материала и доставка его для дальнейшей обработки.

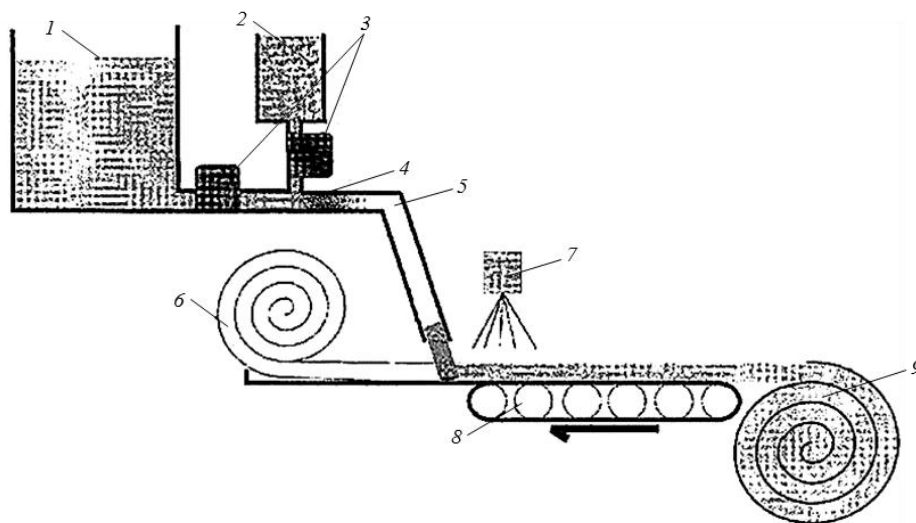


Рис. 3. Способ получения гелированных волокнистых заготовок на конвейере [19]

Стабильный золь раствора прекурсора 1 и катализатор для ускорения гелирования 2, регулируемые клапанами 3, через миксер 4 подают через зону 5, где в потоке золь смешивается с катализатором (рис. 3). Волокнистый материал 6, который может представлять собой отдельные листы или непрерывный рулон, поступает на конвейер. Устройство 7 нагревает или облучает золь или гель для изменения его свойств (например, для образования межмолекулярных связей – сшивки). Через участок конвейера 8, обеспечивающий длину прохождения гелирования, полученная заготовка накапливается на валках 9. Сушку гелированных листов осуществляют

с использованием сверхкритических флюидов при необходимых условиях для образования аэрогеля. Получаемый аэрогель может быть органическим или неорганическим. Неорганический аэрогель может содержать оксиды Zr, Y, Hf, Al, Ti, Ce, Si, Mg, Ca или их комбинации.

Для того чтобы аэрогели не поглощали влагу, компания Aspen Aerogels предложила вводить в состав материала гидрофобизирующие агенты. В частности, в прекурсор аэрогеля диоксида кремния предложено дополнительно вводить сопрекурсоры гелей, содержащих гидрофобные группы, такие как алкилсиланы или арилсиланы, для придания гидрофобности готовому продукту. Гидрофобная обработка может проводиться на разных стадиях получения аэрогеля введением прекурсора гидрофобизирующего агента в золь, во влажный гель или в аэрогель после извлечения жидкой фазы. В последнем случае схема получения аэрогеля включает приготовление раствора, содержащего прекурсор силикагеля и растворитель, введение в него армирующего наполнителя в виде волокон, гелирование заготовки, первую стадию сверхкритической сушки с удалением части растворителя из геля, введение гидрофобизирующего агента в полуфабрикат и вторую стадию сверхкритической сушки с получением армированного волокнами аэрогелевого композита с гидрофобными свойствами [20].

Разработав в 1990-х годах метод недорогого получения аэрогелей, компания Aspen Systems начала поставлять его на рынок. Кроме того, были получены гибридные материалы с использованием аэрогеля в композиции с другими материалами – например, аэрогель вводили в ткань или иную волокнистую структуру. В 2001 г. от компании Aspen Systems отделилась дочерняя компания Aspen Aerogels и начала производство теплоизоляции с аэрогелем для подводных нефтепроводов [21].

Американская компания Aspen Aerogels производит серийно теплоизоляцию марок: Pyrogel[®]XT на основе аэрогеля SiO₂, армированного стекловолокном с температурой эксплуатации до 650°C, и Cryogel[®]Z на основе аэрогеля SiO₂, армированного стеклянным холстом с температурами эксплуатации от -260 до +90°C (рис. 4), а также марок Spaceloft[®] и Spaseloft Subsea[®] на основе нетканого холста из стекловолокна с частицами аэрогеля SiO₂ с температурами эксплуатации от -100 до +200°C. На территории Российской Федерации официальным представителем производителя теплоизоляционных материалов на основе аэрогеля компании Aspen Aerogels с 2011 г. является ООО «Объединенная промышленная инициатива». Как указывают производители, теплоизоляционные материалы обладают гидрофобными свойствами (рис. 5).

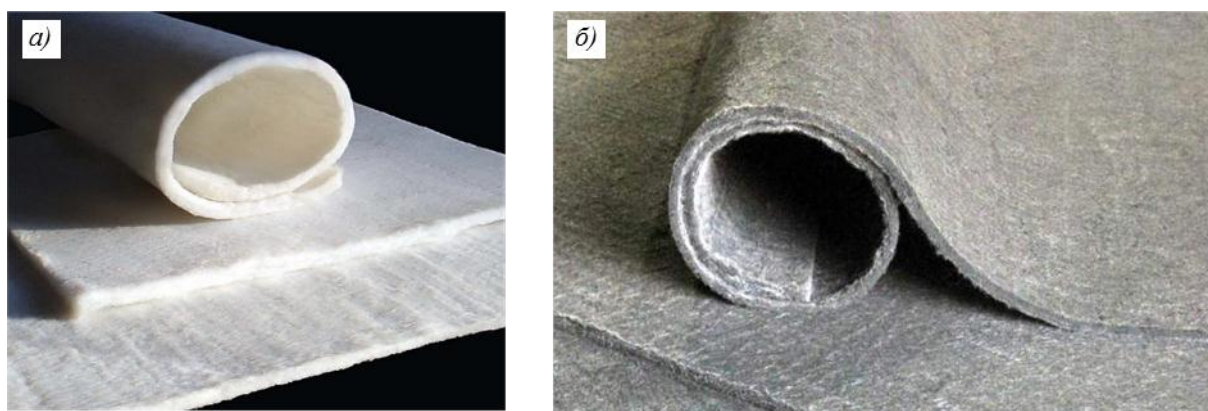


Рис. 4. Теплоизоляция марок Pyrogel[®]XT (а) и Cryogel[®]Z (б) производства компании Aspen Aerogels [21]



Рис. 5. Гидрофобный аэрогелевый композит, не смачиваемый водой [21]

Теплоизоляционные аэрогелевые материалы, поступившие в серийное производство, востребованы и у разработчиков теплоизоляции для летательных аппаратов. Компания Боинг (США) в патенте US 8357258 предложила использовать пропитанные аэрогелем волокнистые слои для изготовления теплоизоляционной керамической плитки из оксид-оксидного керамического композиционного материала для снижения ее теплопроводности [22].

Корпорация MRA Systems предложила слоистую теплоизоляцию для самолетов, содержащую аэрогелевый теплоизоляционный материал, заключенный между слоями композиционного материала, содержащего волокна в эпоксидной матрице [23].

Китайские разработчики запатентовали ряд теплоизоляционных материалов, включающих слои аэрогеля, армированного тугоплавкими волокнами в различных соотношениях и комбинациях [24–29].

Китайская компания Alison Aerogel также разработала и продает материалы на основе аэрогелей SiO_2 в виде гибкой рулонной и жесткой плиточной теплоизоляции, аналогичные производимым американским материалам [27–29]. В России официальным представителем этой фирмы является ООО «ТИМ» (Санкт-Петербург) [30].

На сайте компании указаны свойства гибкой теплоизоляции Alison Aerogel DRT 0610 (см. таблицу).

Свойства гибкой теплоизоляции Alison Aerogel DRT 0610 [30]

Плотность, кг/м ³	Максимальная температура применения, °C	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °C		Водо- поглощение, кг/м ²	Коэффициент паропроницаемости μ	Группа горючести
		10	300			
200	650	0,019	0,039	0,14	0,088	Негорючая

Теплоизоляцию с использованием аэрогелей SiO_2 также производит и поставляет, в том числе на российский рынок, Чжэнчжоуская техническая компания Joda (КНР). Материалы изготовлены на основе керамического волокна, стекловолокна и углеродного волокна; температуры их использования составляют ≤ 650 , 1000 и 650°C соответственно. Материалы применяются в основном в строительстве для теплового оборудования и труб [31].

На рынке также представлена американская корпорация Cabot с штаб-квартирой в США, у которой имеются производства в разных странах, она – мировой лидер в области специальной химии и материалов, в том числе аэрогелей. Несколько лет назад компания представила на рынок новый продукт для усиления естественного освещения светопрозрачных конструкций – аэрогель Lumira, который представляет собой полупрозрачную разновидность диоксида кремния. Производство аэрогеля налажено на современном заводе, расположенном недалеко от Франкфурта (Германия), открытом

в 2003 г. На основе этого аэрогеля компания Daylighting в ближайшее время будет поставлять на рынок систему структурного остекления AeroGlass ThermaDivide с применением аэрогеля Lumira. Система представляет собой панели из закаленного стекла с аэрогелем Lumira между ними. Это даст возможность создавать красивое, практически бесшовное фасадное остекление, с тепло- и звукоизоляцией как у сплошной стены, но с полным спектром дневного света в помещении.

Работы по совершенствованию технологий получения аэрогелей и улучшению их свойств активно ведутся во многих научных центрах. Так, в работах РХТУ (Россия) предложено получать гидрофобный аэрогель SiO_2 из ТЭОС с применением атмосферной сушки без использования сверхкритического диоксида углерода. Исходный золь готовили из ТЭОС с добавлением этанола, воды и соляной кислоты. Для повышения гидрофобности получаемого аэрогеля в золь также добавляли в качестве сопрекурсора октилтриэтоксисилан (ОТЭОС). Затем в полученный золь добавляли N,N-диметилформамид (ДМФ) и аммиак и проводили старение геля в два этапа. Сушку проводили без создания сверхкритических условий. Сравнение свойств аэрогеля, полученного с помощью тепловой сушки при атмосферном давлении, со свойствами аэрогелей, полученных в условиях сверхкритической сушки, показало, что полученный аэрогель обладает хорошими сорбционными свойствами, при этом упрощенная технология позволяет достигать низкой себестоимости [14].

Отмечены также публикации о разработке методов получения аэрогелей и ксерогелей диоксида циркония и оксида алюминия [11, 24, 32–34]. Однако сообщения об их серийном производстве не обнаружены.

Заключения

В результате проведенного изучения научно-технической литературы выяснилось, что в настоящее время в разработках развитых стран все активнее используется наноструктурированный инновационный материал – аэрогель. К широкому понятию аэрогели относят также такие его разновидности, как ксерогели и криогели, содержащие также воздух в порах, однако более плотные и имеющие порошковую структуру. Разработаны аэрогели органические, неорганические и гибридные. Аэрогели находят все более широкое применение при изготовлении тепло- и звукоизоляционных материалов в строительстве, транспортной, химической и энергетической отраслях; в качестве сорбционного материала при изготовлении фильтров; перспективны для использования в фармацевтике в качестве носителя активных веществ, а также для научных и исследовательских целей. Аэрогели выпускают в виде гранул или пластин (блоков).

На рынок теплоизоляции также поступили материалы с использованием аэрогеля. Единственный вид аэрогеля, выпускаемый серийно, – это аэрогель диоксида кремния. В качестве теплоизоляции производители предлагают волокнистые маты из стеклянных, углеродных и керамических волокон, содержащие аэрогели, а также стеклохолст с аэрогелевой пропиткой. Производство аэрогелей в основном сосредоточено в США, Европе и Китае. Безусловными преимуществами аэрогелей являются сверхлегкость, низкая теплопроводность, звукоизоляционные свойства, прозрачность для световых и радиоволн, гидрофобность и негорючесть.

Следует отметить, что промышленно производимый в настоящее время аэрогель на основе диоксида кремния способен работать до относительно невысоких температур – не более 1000°C , что связано с относительно низкой температурой плавления SiO_2 . Кроме того, использование аэрогелей в теплоизоляционных материалах ограничено высокой стоимостью их производства.

Для работы при более высоких температурах потенциально пригодны аэрогели оксидов алюминия или циркония, имеющие более высокую температуру плавления, однако технологии получения таких аэрогелей промышленно пока не отработаны. Хотя в научно-технической литературе отмечены сообщения о получении аэрогелей тугоплавких оксидов, их серийное производство пока отсутствует.

В научно-технической литературе также отмечен интерес к аэрогелям у компаний, занимающихся разработкой передовых летательных аппаратов – Boeing, NASA, MRA Systems (США), Aerospace Research Institute of Special Materials and Special Technologies (КНР) и др., которые разрабатывают теплоизоляционные материалы высокотемпературного назначения с использованием аэрогелей.

Разработка относительно недорогих технологий получения аэрогелей тугоплавких оксидов и их применение для создания новых видов высокотемпературной теплоизоляции является актуальной задачей для материаловедов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Металлург. 2013. №12. С. 4–8.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2019).
5. Бабахов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3.
6. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю. Особенности спекания высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-40-46.
7. Истомин А.В., Беспалов А.С., Бабахов В.Г. Придание повышенной огнестойкости теплозвукоизоляционному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // Авиационные материалы и технологии. 2018. №4 (53). С. 74–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.
8. Смирнов Б.М. Аэрогели // Успехи физических наук. 1987. Т. 152. Вып. 1. С. 133–157.
9. Данилюк А.Ф., Кононов С.А., Кравченко Е.А., Онучин А.П. Аэрогелевые черенковские детекторы в экспериментах на встречных пучках // Успехи физических наук. 2015. Т. 185. №5. С. 540–548.
10. Лермонтов С.А., Малкова А.Н., Сипягина Н.А. и др. Управление гидрофобностью/гидрофильностью аэрогелей на основе SiO₂: роль сверхкритического растворителя // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. №10. С. 1283–1286.
11. Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Малкова А.Н. и др. Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂ // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. №4. С. 415–424.
12. Шиндряев А.В., Кожевников Ю.Ю., Лебедев А.Е., Меньшутин Н.В. Исследование процесса получения теплоизоляционных материалов на основе аэрогелей // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №6. С. 130–132.
13. Лебедев А.Е. Моделирование и масштабирование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе: дис. ... канд. техн. наук. М., 156 с.

14. Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутин Н.В. Получение гидрофобных аэрогелей // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №4. С. 112–114.
15. Aerogel matrix composites: pat. US 5306555, No. 904777; filed 26.06.92; publ. 26.04.94.
16. Aerogel composites, process for producing the same and their use: pat. US 5789075, No. 793178; filed 17.08.95; publ. 04.08.98.
17. Flexible aerogel superinsulation and its manufacture: pat. US 6068882, No. 09/056413; filed 07.04.98; publ. 30.05.00.
18. Aerogel composite with fibrous batting: pat. US 7078359, No. 10/034296; filed 21.12.01; publ. 18.07.06.
19. Advanced gel sheet production: pat. US 7780890, No. 11/762654; filed 13.06.07, publ. 24.08.10.
20. Hydrophobic Aerogel Materials: pat. US 9868843, No. 14/873753; filed 02.10.15; publ. 16.01.18.
21. Теплоизоляция с аэрогелями // Компания Aspen Aerogels Inc.: офиц. сайт. URL: www.aerogel.com (дата обращения: 27.03.2019).
22. Thermal insulation assemblies and methods the fabrication the same: pat. US 8357258, №12/983918; filed 04.01.11; publ. 22.01.13.
23. Laminate Thermal Insulation Blanket for Aircraft Applications and Process thereof: pat. 20120308369, No. 13/118867; filed 31.05.11; publ. 06.12.12.
24. Preparation method of fiber-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aerogel material with wave transmission and heat insulation integrated function: pat. CH 106630931, No. 20161885973; filed 10.10.16; publ. 10.05.17.
25. Ceramic composite material of high temperature insulation sandwich structure and method for preparing ceramic composite material: pat. CH 10264235, No. 20121120442; filed 24.04.12; publ. 22.08.12.
26. External thermal insulation material and preparation method thereof: pat. CH 106584942, No. 201611114754; filed 07.12.16; publ. 24.06.17.
27. Silicon dioxide aerogel with high specific surface area and fast preparation method thereof: pat. US 106672985, No. 20171005206; filed 04. 01.17; publ. 17.05.17.
28. Preparation system and preparation method of gel composites: pat. CH 108381949, No. 201810130441; filed 08. 02.18; publ.10.08.18.
29. Packaging method for aerogel felts, and aerogel felt packaged product: pat. CH 108910112, No. 201810901381; filed 09.08.18; publ. 30.11.18.
30. Теплоизоляция с аэрогелями (Россия) // ООО «ТИМ»: офиц. сайт. URL: www.tim-firm.ru (дата обращения: 04.04.2019).
31. Теплоизоляция с аэрогелями (КНР) // Компания Joda: офиц. сайт. URL: www.joda-tech.ru (дата обращения: 04.04.2019).
32. Preparation method of high-zirconia aerogel: pat. CH 108483493, No. 201810522250; filed 28.05.18; publ. 04.09.18.
33. Method for preparing alumina aerogel: pat. CH 108328635, No. 201810234361; filed 21.03.18; publ. 27.07.18.
34. Preparation of a metastable tetragonal zirconia aerogel: pat. US 20190023581, No. 15/518599; filed 13.10.15; publ. 24.01.19.

УДК 620.179.1:678.8

Л.А. Кашарина¹, В.В. Махсидов¹**ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ПКМ ПО ОТКЛИКУ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ (обзор). Часть II**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-43-50

Рассматриваются методы обнаружения, дифференцирования типа дефектов и их локализации в полимерных композиционных материалах с помощью встроенных оптоволоконных датчиков с применением прямой оптоволоконной интеррогации при повышенной частоте опроса датчиков. Рассмотрены виды и стадии возникновения дефектов и описаны этапы их роста. Приведены специфические особенности формы откликов от оптоволоконных датчиков, позволяющие проводить анализ механизмов формирования и идентификацию типа дефектов, возникающих в полимерных композиционных материалах при ударных воздействиях различной природы.

Ключевые слова: идентификация дефектов, мониторинг конструкций, полимерные композиционные материалы, оптоволоконная брэгговская решетка, деформация, ударное повреждение.

L.A. Kasharina¹, V.V. Makhsidov¹**IDENTIFICATION OF DEFECTS IN POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS BY FIBER BRAGG GRATING RESPONSE (review). Part II**

The paper discusses the methods of detection, differentiation of the type of defects and their localization in polymer composite materials using embedded fiber-optic sensors using direct fiber-optic interrogation with an increased sampling rate of sensors. The types and stages of occurrence of defects are considered and the stages of their growth are described. The specific features of the response form from fiber-optic sensors are presented, which allow the analysis of formation mechanisms and the identification of defects types that occur in polymer composites under impact effects of different nature.

Keywords: defect identification, structure monitoring, polymer composite materials, fiber optic Bragg grating, deformation, impact damage.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Рассмотрение неразрушающих методов обнаружения и идентификации повреждений конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ), появляющихся вследствие ударных воздействий различной природы, особенно актуально, так как с развитием технологий ремонта и создания новых способов самозалечивания в ПКМ становится возможным продление срока эксплуатации конструкции.

В то же время ассортимент ПКМ, применяемых для создания изделий авиационного назначения, непрерывно расширяется [1–3]. Повышаются требования к прочности материалов, к усталостным характеристикам, в том числе и требования по устойчивости к ударным воздействиям. Вследствие этого появляется задача эффективного

контроля состояния конструкции из ПКМ в первую очередь методами неразрушающего и встроенного контроля [4–7].

Несмотря на широкое распространение и значительное увеличение интереса к данному вопросу во всем мире, остается много вопросов к точности интерпретации и локализации ударных воздействий, в связи с этим проведение работ по анализу методов идентификации дефектов, появляющихся в результате ударных воздействий, является своевременным и актуальным.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 4.1. «Интеллектуальные ПКМ II и III поколений» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Идентификация дефектов, возникающих в полимерных композиционных материалах и появляющихся вследствие ударных воздействий различной природы

Способы идентификации дефектов в ПКМ, возникающих вследствие ударных (динамических) воздействий, во многом схожи со способами идентификации усталостных воздействий, а главной особенностью, как правило, является частота опроса и чувствительность датчиков, воспринимающих воздействие. Так, для идентификации повреждений применяются как оптоволоконные датчики, волоконные брэгговские решетки, так и пьезоэлектрические датчики, регистрирующие, в том числе, акустические сигналы и волны Лэмба.

Как правило, идентификация типа дефекта в ПКМ, возникающего в результате ударного воздействия, начинается с оценки энергии удара. Выделяют низко- и высокоэнергетичные ударные воздействия на ПКМ, но явно выраженной границы раздела между этими понятиями нет. Существует несколько классификационных признаков, таких как характеристика материала или точные границы скоростей ударника (при проведении испытаний) – например, низкоскоростным ударом принято считать перемещение падающего ударника со скоростью до 10 м/с, высокоскоростным – до 100 м/с и сверхвысокоскоростным (баллистическим) – до 1000 м/с, но и эти цифры довольно условны [8, 9]. Подобным классификационным признаком также является энергия удара, которая в некоторых случаях может быть более удобной и информативной для оценки удара. Необходимо также отметить, что наиболее опасным, с точки зрения дальнейшей эксплуатации конструкции, является низкоскоростной удар, так как разрушения, появляющиеся вследствие такого воздействия, часто не видны на поверхности конструкции из ПКМ и при визуальном осмотре не могут быть обнаружены [10–12]. Для низкоскоростного ударного воздействия также принято особое определение – едва видимое ударное повреждение (BVID – от англ. barely visible impact damage) [13, 14].

Обособленно в классификации типов ударных повреждений стоит температурный удар (локальный высокоэнергетичный нагрев), отличающийся основным внешним воздействием и механизмом образования дефектов, который будет рассмотрен далее более подробно.

Важным этапом при идентификации дефектов в ПКМ, возникающих вследствие ударного воздействия, также является обработка получаемого сигнала от оптоволоконной брэгговской решетки (ВБР) и локализация места разрушения в конструкции. Наиболее часто для обработки сигнала от ВБР применяют метод быстрого Фурье-преобразования (FFT), Вейвлет-преобразования Шеннона, теорию нечетких доказательств (FETF) и другие, но появляется все больше методов, уточняющих и улучшающих эффективность вышеуказанных методов [10, 15, 16].

Идентификация дефектов в ПКМ по анализу сигналов от ВБР, формирующихся при низко- и высокоскоростных ударных воздействиях

Регистрация ударных воздействий и определение типа дефектов по отклику от ВБР в настоящее время проходит стадию перерождения, опровергая более ранние выводы о невозможности широкого практического применения ВБР для регистрации и идентификации ударных воздействий на ПКМ в связи с очень низкой частотой опроса чувствительных элементов. Так, появляются новые работы, например [10, 17], в которых показано успешное применение ВБР для идентификации и локализации ударных воздействий и подтверждено высокоточное определение места ударного воздействия. Благодаря использованию лазера с широкозонной модуляцией, стало возможным увеличение частоты и скорости опроса ВБР и повышение точности локализации. Такие доработки способствуют применению легких и электромагнитно независимых датчиков ВБР в качестве отличной альтернативы ультразвуковому контролю.

Определение типов усталостных дефектов по форме спектра ВБР [18] является в некоторой степени несложным процессом и в ходе анализа спектра ВБР становится очевидным тип дефекта – расслоение, трещина в матрице и т. д. Однако идентификация дефекта, возникшего в ходе ударного воздействия, является более сложным процессом по ряду причин: в силу высокой скорости процесса, величины приложенного воздействия и других факторов. В связи с этим в случае ударных воздействий чаще говорят о механизме возникновения и распространения дефектов, а началом чаще всего служит первая, появляющаяся в ходе удара, трещина в матрице ПКМ. Необходимо также отметить, что применение датчиков на основе ВБР является наиболее информативным при оценке низкоскоростных ударных воздействий. Как видно из рис. 1, центральная длина волны каждого датчика ВБР волнообразно сдвигается приблизительно на 0,18 с.

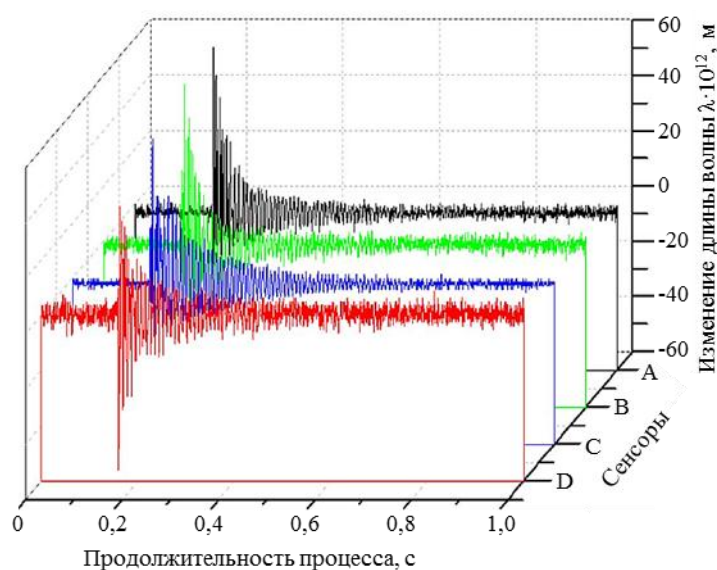


Рис. 1. Спектры откликов датчиков от волоконных брэгговских решеток [10]

По приведенным откликам (рис. 1) можно отслеживать только сдвиг резонансных длин волн ВБР, но о форме спектра судить невозможно. Такой отклик с высоким коэффициентом шума свидетельствует о мгновенном возбуждении колебаний в ПКМ в результате ударного воздействия длительностью $\sim 0,18$ с с амплитудой сигнала, постепенно ослабевающей до полного затухания. Такой сигнал датчика ВБР может быть обработан с помощью быстрого Фурье-преобразования и стать более информативным (рис. 2).

Амплитуды сигналов датчиков ВБР меняются под влиянием энергии удара, в то время как формы спектров остаются практически неизменными. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что механизм образования и распространения дефектов в ПКМ одинаков в тех местах конструкции, в которых расположены датчики ВБР.

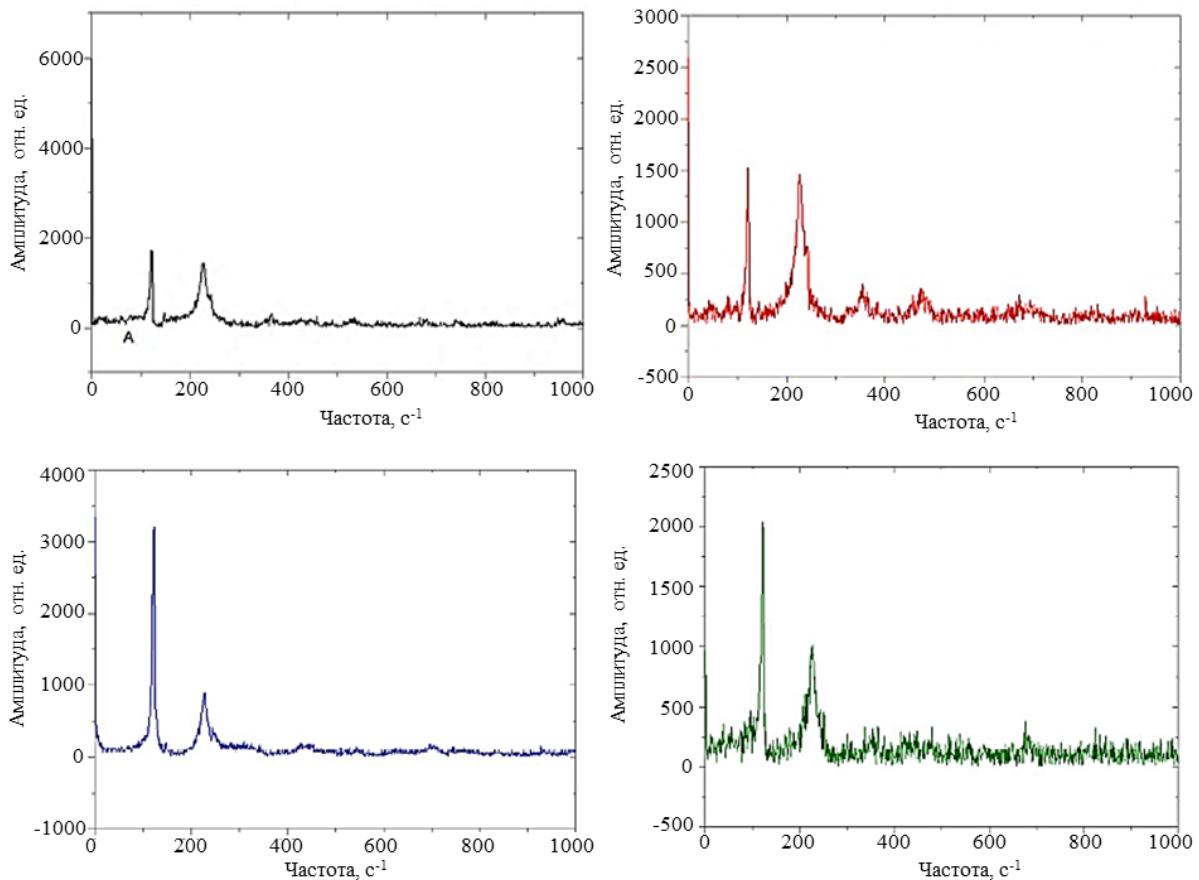


Рис. 2. Спектры откликов датчиков от волоконных брэгговских решеток после быстрого Фурье-преобразования [10] для сенсоров А (а), В (б), С (в) и D (г)

В данной ситуации возникает также предположение о том, что сходство формы спектров связано с изначальным внесением некоторых напряжений (дефектов) в ПКМ при интеграции оптоволокна диаметром 125 мкм с ВБР в структуру материала. Так, в работе [19] показано, что при использовании оптоволокна диаметром 52 мкм с ВБР для интеграции в структуру ПКМ удастся значительно уменьшить вносимые напряжения и деформации. Применение такого тонкого волокна позволяет избежать появления высокого соотношения сигнал/шум при регистрации и локализации ударных воздействий.

Согласно исследованиям авторов работы [20], в результате ударного воздействия происходит зарождение трещины в матрице ПКМ и далее рост трещины описывается двумя этапами:

- трещина растет в том же направлении, в котором приложена нагрузка, и доходит до «затупления» за счет интенсивного образования микротрещин;
- трещина меняет направление, а дальнейшее ее развитие происходит аналогично росту магистральной трещины.

Необходимо отметить, что степень разрушающего напряжения на второй стадии как минимум в 2 раза превышает данный показатель первой стадии, а при ударном

воздействии микронапряжения в ПКМ распространяются довольно неравномерно и максимально сконцентрированы в области контакта. Релаксация скопленных микронапряжений проходит путем продольного растрескивания, роста трещины и окончательным разломом частей ПКМ в месте удара.

Для дальнейшего исследования разрушения ПКМ применяют методы определения предела прочности при сжатии после ударного воздействия. Как правило, при приложении сжимающей нагрузки на образец из ПКМ начинается и развивается процесс расслоения материала в области ударного воздействия перпендикулярно направлению сжимающего усилия [9, 14, 21]. Затем процесс разрушения под действием сжимающей нагрузки приводит к разрушению волокон матрицы, что существенно снижает предел прочности при сжатии конструкции из ПКМ.

Прочность при сжатии после удара (σ_{CAI}) рассчитывается на основе максимальной нагрузки (P_{max}) и площади поперечного сечения образца по формуле [14]

$$\sigma_{CAI} = P_{max} / (b \cdot h),$$

где b и h – длина и ширина образца соответственно, CAI (от англ. compression after impact) – сжатие после удара.

Высокоскоростные и сверхвысокоскоростные (баллистические) удары приводят к дефектам со значительными расслоениями и отделениями фрагментов материала в области ударного воздействия и становятся отчетливо видимыми при визуальном осмотре. Так, испытания, проводившиеся группой авторов [22], показывают, что образцы стеклопластика в 4 и 6 слоев под воздействием ударов со скоростями, незначительно превышающими и незначительно не достигающими баллистического предела, подвергаются расслоению. В результате попадания снаряда в мишень верхние слои материала смешаются в поперечном направлении, что приводит к сжатию в плоскости и межслойному растрескиванию. В случае удара со скоростью менее баллистического предела разрушение материала не переходит в стадию отделения фрагментов, как это наблюдается в случае удара со скоростью, превышающей баллистический предел, но наблюдаемый характер разрушения материала в обоих случаях одинаков. Повреждение начинается с растрескивания матрицы, за которым следует снижение межслойной прочности ПКМ, а дальнейшая нагрузка и деформация вызывают расслоение и отделение фрагментов материала. При этом важно отметить, что разрушение волокон наполнителя при сверхвысокоскоростном ударе происходит одинаково, независимо от ориентации наполнителя при укладке.

При регистрации ударных воздействий в отклике ВБР также наблюдаются значительные изменения, указывающие на практически мгновенное расслоение. Так, в работе [23] показано, что до ударного воздействия и при статической нагрузке спектр отклика ВБР характеризуется тем, что с постепенным повышением нагрузки резонансная длина волны сдвигается в ту или иную сторону и происходит незначительное снижение амплитуды сигнала, в то время как при ударном воздействии не происходит сдвига резонансной длины волны оптоволоконного датчика и амплитуда сигнала резко снижается. Такое изменение формы спектра сигнала ВБР свидетельствует о том, что датчик теряет сцепление с материалом за счет значительного расслоения и разрушения ПКМ. Таким образом, описанное изменение формы спектра, происходящее в течение нескольких секунд, является четким признаком высокоскоростного или сверхвысокоскоростного ударного повреждения.

Идентификация дефектов в ПКМ по анализу сигналов от ВБР, формирующихся при температурных ударных воздействиях

При изучении методов идентификации дефектов в ПКМ, возникающих вследствие ударных воздействий различной природы, необходимо отметить и ударное температурное воздействие. Ударные температурные воздействия на изделия из ПКМ случаются реже механических, но их идентификация и локализация представляет собой не менее важную задачу. Сложность решения такой задачи заключается в качественной изоляции ВБР от механической деформации и, вследствие этого, искажения результатов измерений из-за температурного расширения материала.

Так, в работе [24] авторы исследовали способ крепления сети датчиков ВБР на образце, позволяющий быстро и точно проводить измерения температуры. Исключение механических воздействий проводилось за счет интегрированной ВБР, показания которой учитывались при расчете значений температуры. Представленная сеть датчиков ВБР, измеряющих температуру, также позволяет проводить локализацию ударного температурного воздействия.

Авторы работы [24] проводили испытания образцов ПКМ со стекло- и углеволоконным наполнителями на устойчивость к термоудару в воздушной среде и в потоке азота. Такие эксперименты позволили установить, что условия окружающей среды значительно влияют на форму отклика датчика ВБР (рис. 3).

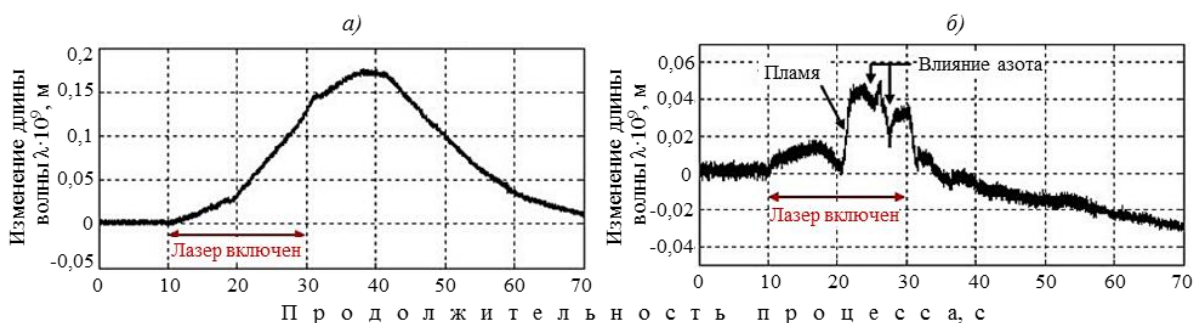


Рис. 3. Спектры откликов от волоконных брэгговских решеток, размещенных на образцах из угле- (а) и стеклопластика (б) [24]

Необходимо также отметить, что в общем случае высокотемпературный удар (нагрев) приводит к тому, что спектр отклика изменяет свою форму и отображает частые подъемы и спады интенсивности сигнала, а при повышении температуры удара амплитуда описанных колебаний интенсивности значительно снижается. При этом весь спектр отклика имеет вид кривой, характерной для окончания процесса затухания колебаний.

Обсуждение и заключения

В настоящее время рассмотренные возможности идентификации дефектов в ПКМ по отклику оптоволоконных сенсоров (в силу специфического технологического процесса интеграции датчиков) имеют свои недостатки и достоинства. В связи с этим для более полноценного определения типа дефекта и механизма его распространения целесообразно применение комплекса, состоящего из нескольких методов, уже рассмотренных ранее в данной работе. Эффект, получаемый от использования нескольких взаимодополняющих методов, может позволить создавать подробные базы данных о типах дефектов в ПКМ, причинах их возникновения, методах наиболее эффективной диагностики и идентификации, механизмах развития дефектов и повреждений, способов ремонта и т. д.

В заключении необходимо отметить, что основными критериями идентификации типа дефектов и повреждений по спектрам откликов оптоволоконных брэгговских решеток при статических и циклических нагрузках являются изменения формы спектра (расширение, расщепление на две и более частей) и сдвиг резонансной длины волны без значительных изменений амплитуды сигнала, характеризующие появление трещин, начальные стадии и развитие расслоений и другие виды дефектов. В свою очередь, основными критериями при идентификации ударных воздействий являются значительные изменения амплитуды спектров откликов ВБР (для высокоскоростных и сверхвысокоскоростных (баллистических) ударных воздействий), а также повышенный уровень шума в необработанном спектре (для низкоскоростных ударных воздействий). В то же время изменения формы спектров откликов оптоволоконных датчиков при высокотемпературных ударных воздействиях характеризуются в основном изменениями амплитуды, аналогичными затухающим процессам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. №3. С. 97–105.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.
5. Сорокин К.В., Мурашов В.В. Мировые тенденции развития распределенных волоконно-оптических сенсорных систем (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №3 (36). С. 90–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-90-94.
6. Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н. и др. Применение оптического волокна в качестве датчиков деформации в полимерных композиционных материалах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №3. С. 10–15.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
8. Беклемишева К.А., Петров И.Б. Моделирование разрушения гибридных композитов под действием низкоскоростного удара // Математическое моделирование. 2018. Т. 3. №11. С. 27–43.
9. Кудрин А.М., Караева О.А., Габриельс К.С., Солопченко А.В. Определение предела прочности полимерного композиционного материала на сжатие после удара в соответствии со стандартом ASTM D 7137 // Вестник Воронежского гос. техн. ун-та, 2018. Т. 14. №2. С. 164–169.
10. Zhao G., Li S., Hu H. et al. Impact localization on composite laminates using fiber Bragg grating sensors and a novel technique based on strain amplitude // Optical Fiber Technology. 2018. Vol. 40. P. 172–179. DOI: 10.1016/j.yofte.2017.12.001.
11. Rezayat A., De Pauw B., Lamberti A. et al. Reconstruction of impacts on a composite plate using fiber Bragg gratings (FBG) and inverse methods // Composite Structures. 2016. Vol. 149. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.03.065.
12. Kim H., Shin H., Lee M., Kwac L. Impact Properties of Laminating Type in EVA and CFRP // Indian Journal of Science and Technology. 2015. Vol. 8 (26). P. 1–7. DOI: 10.17485/ijst/2015/v8i326/80679.

13. Ostré B., Bouvet C., Minot C., Aboissiére J. Experimental analysis of CFRP laminates subjected to compression after edge impact // *Composite Structures*. 2016. Vol. 152. P. 767–778. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.05.068.
14. García-Moreno I., Caminero M.Á., Rodríguez G.P., López-Cela J.J. Effect of Thermal Ageing on the Impact Damage Resistance and Tolerance of Carbon-Fibre-Reinforced Epoxy Laminates // *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 160. DOI: 10.3390/polym11010160.
15. Li H., Wang Z., Forrest J., Jiang W. Low-Velocity Impact Localization on Composites Under Sensor Damage by Interpolation Reference Database and Fuzzy Evidence Theory // *Access IEEE*. 2018. Vol. 6. P. 31157–31168. DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2844802.
16. Jiang M., Sai Y., Geng X., Sui Q. Development of an FBG Sensor Array for Multi-Impact Source Localization on CFRP Structures // *Sensors*. 2016. Vol. 16. No. 1770. P. 1–12. DOI: 10.3390/s16101770.
17. Sai Y., Zhao X., Wang L., Hou D. Impact Localization of CFRP Structure Based on FBG Sensor Network // *Photonic Sensors*. 2019. DOI: 10.1007/s13320-019-0546-9.
18. Кашарина Л.А., Махсидов В.В., Смирнов О.И., Рузаков И.А. Дифференцирование дефектов в ПКМ по отклику волоконно-оптических сенсоров (обзор). Часть I // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №2 (74). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-97-104.
19. Takeda N., Minakuchi S. Recent development of structural health monitoring technologies for aircraft composite structures in japan // *Smart materials structure*. 2003. No. 6. P. 456–467.
20. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Панин С.В. и др. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении // *Физическая мезомеханика*. 2014. Т. 17. №2. С. 65–83.
21. Han G., Guan Z., Li X., Du S. Failure analysis of carbon fiber reinforced composite subjected to low velocity impact and compression after impact // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2016. DOI: 10.1177/0731684415627381.
22. Ganesh Babu M., Velmurugan R., Gupta N.K. Heavy mass projectile impact on thin and moderately thick unidirectional fiber/epoxy laminates // *Latin American Journal of Solids and Structures*. 2007. No. 4. P. 247–265.
23. Dellicolli A. Development of self-diagnostic composite structures using embedded fiber-bragg grating sensors: master of science dissertation. Michigan State University, 2012. URL: <https://d.lib.msu.edu/etd/434> (дата обращения: 11.04.2019). DOI: 10.25335/M5VB6J.
24. Brian Jenkins R., Joyce P., Mechtel D. Localized Temperature Variations in Laser-Irradiated Composites with Embedded Fiber Bragg Grating Sensors // *Sensors*. 2017. Vol. 17. No. 251. P. 2–18. DOI: 10.3390/s17020251.

УДК 620.179

В.В. Антипов¹, И.М. Медведев¹, А.Е. Кутырев¹, С.В. Житнюк¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНАПОЛНЕННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МАРОК 1163, В-1461 И В96ЦЗп.ч. ПРИ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64

С использованием импедансной спектроскопии (ИС) и эквивалентных электрических схем (ЭЭС) исследованы защитные свойства ненаполненных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах трех систем: Al–Cu–Mg марки 1163, Al–Cu–Li–Zn марки В-1461, Al–Zn–Mg–Cu марки В96ЦЗп.ч., отличающихся различной защитной способностью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок. Испытания проведены в 3%-ном растворе NaCl и в камере солевого тумана (КСТ) при распылении 5%-ного раствора NaCl. При испытаниях в 3%-ном растворе NaCl показана быстрая деградация барьерных свойств покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461, в то время как покрытие на сплаве В96ЦЗп.ч. сохраняет высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний. При испытаниях в КСТ существенная деградация наблюдается только для покрытий на сплаве 1163, в то время как покрытия на сплавах В-1461 и В96ЦЗп.ч. сохраняют высокие барьерные свойства. Для указанных сплавов исследовано явление наполнения покрытия при испытаниях в КСТ, которое приводит к увеличению модуля импеданса, а также появлению в импедансном спектре второй временной константы.

Ключевые слова: анодно-окисные покрытия, электрохимия, импедансная спектроскопия, алюминиевые сплавы.

V.V. Antipov¹, I.M. Medvedev¹, A.E. Kutyrev¹, S.V. Zhitnyuk¹

THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NON-SEALED OXIDE COATINGS ON 1163, V-1461, V96C3pch ALUMINUM ALLOYS DURING ACCELERATED TESTING

Protective properties of non-sealed oxide coatings on 1163 (Al–Cu–Mg), V-1461 (Al–Cu–Li–Zn), V96C3pch (Al–Zn–Mg–Cu) aluminum alloys were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), coupled with equivalent electrical circuits (EECs) fitting. Aluminum oxide coatings on these alloys had a different protective ability due to the influence of alloying elements. Coatings were tested in 3% NaCl solution and in a neutral salt spray (NSS) chamber (5% NaCl solution). When immersed in 3% NaCl solution, 1163 and V-1461 coatings' barrier properties rapidly degraded, while V96C3pch coating had high barrier properties even after 1440 h of immersion. When tested with NSS, significant degradation was observed only for 1163 coating, while V-1461 and V96C3pch coatings had high barrier properties. Partial sealing of the anodic oxide layer was observed for these coatings during NSS testing, which leads to an increase of impedance modulus and an emergence of second time constant in impedance spectra.

Keywords: anodic oxide coatings, electrochemistry, EIS, aluminum alloys.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Коррозия алюминиевых сплавов – один из факторов, ограничивающих сроки эксплуатации летательных аппаратов и увеличивающих затраты на техническое обслуживание. Сплавы авиационного назначения с оптимальными механическими характеристиками легированы медью, цинком, литием [1–3], что существенно снижает их коррозионную стойкость [4]. Одним из наиболее распространенных способов защиты алюминиевых сплавов является создание на их поверхности оксидной пленки (анодирование).

В данной работе рассмотрены барьерные свойства ненаполненных анодно-оксидных покрытий на ряде наиболее распространенных систем легирования, таких как Al–Zn–Mg–Cu (сплавы B95, B96 и их зарубежные аналоги типа сплава 7X5X), Al–Cu–Mg (сплавы D16, 1163 и их зарубежный аналог 2024), Al–Cu–Li–Zn (сплав B-1461 и его зарубежный аналог 2X99). Как правило, анодно-оксидные покрытия наполняются для уменьшения пористости и увеличения барьерных свойств. В ряде случаев, например, при использовании покрытий для космической техники наполнение покрытий в водной среде нежелательно, поскольку некоторое количество воды задерживается в запечатанных порах и в вакууме возможно интенсивное растрескивание покрытий в процессе высвобождения воды [5–7].

В большинстве работ, посвященных исследованию барьерных свойств анодно-оксидных покрытий, рассматриваются покрытия на сплавах системы Al–Cu–Mg, в то время как другие системы легирования (особенно с литием) рассматриваются значительно реже. В ряде работ исследована морфология и химический состав анодных покрытий, получаемых на сплаве AA 2099-T8 системы Al–Cu–Li, но не проведена оценка их защитных свойств [8, 9]. Авторы работы [10] исследовали защитные свойства анодных покрытий на алюминий-литиевом сплаве 2195 при испытаниях в растворе NaCl и камере солевого тумана (КСТ); по результатам электрохимических измерений показано, что ненаполненные покрытия обладают крайне низкой защитной способностью для данного сплава. Авторы работы [11] исследовали влияние добавки церия на свойства анодных покрытий на алюминий-литиевом сплаве 1420, а работы [12] – влияние анодных покрытий на стойкость Al–Li сплава 2060-T8 и его электрохимические свойства в исходном состоянии. В указанных работах не проводилась оценка изменения электрохимических характеристик в процессе коррозионных испытаний и не выполнялось сравнение защитных свойств анодных покрытий на алюминий-литиевых сплавах с покрытиями на других широко известных сплавах.

Цель данной работы – сравнительная оценка изменения электрохимических характеристик анодно-оксидных покрытий на сплавах систем Al–Zn–Mg–Cu, Al–Cu–Mg и Al–Cu–Li–Zn при ускоренных испытаниях в растворе NaCl и КСТ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Алюминиевые сплавы

Для создания анодно-оксидных покрытий применены сплавы систем: Al–Cu–Mg (марки 1163), Al–Zn–Mg–Cu (марки B96ЦЗп.ч.), Al–Cu–Li–Zn (марки B-1461), отличающиеся особенностями формирования анодно-оксидных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок.

Материалы покрытия

Для исследования кинетики электрохимического взаимодействия необходимо создание покрытий с различным количеством и размерами дефектов. При погружении в нейтральные растворы хлоридов наиболее интенсивные электрохимические процессы происходят в дефектах покрытий, образующихся при формировании анодно-оксидного слоя, – порах. Анодирование выполняли в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм². Электролитом служил 20%-ный раствор серной кислоты при комнатной температуре (18–22°C). Продолжительность формирования покрытий составляла 30 мин.

Исследование микроструктуры

Исследование микроструктуры проведено с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO MA 10.

Коррозионные испытания

Испытания покрытий проводили в 3%-ном растворе NaCl при комнатной температуре и в КСТ при непрерывном распылении солевого тумана (5%-ный раствор NaCl) при температуре 35°C. Поскольку в КСТ образцы располагаются под углом 20±5 градусов, скорость выпадения хлоридов и, как следствие, интенсивность коррозионных процессов существенно отличаются для лицевой и оборотной стороны. Электрохимические измерения образцов покрытий после испытаний в КСТ проводили с обеих сторон.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения выполняли с использованием комплекса для электрохимических измерений на базе Bio-Logic VSP-300 с компьютерным управлением. Измерения проводили в ячейке с трехэлектродной схемой подключения, электролитом служил нейтральный 3%-ный раствор NaCl. Площадь рабочего электрода составляла 10 см², платинированная сетка служила противэлектродом, использовался хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом измерений образец находился в электролите не менее 30 мин для стабилизации потенциала. Процесс измерений контролировали с помощью программного обеспечения EC-Lab (фирма Bio-Logic, Франция). Импедансную спектроскопию проводили в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц (8 точек на одну декаду) посредством приложения синусоидального сигнала с амплитудой 10 мВ. Для подбора параметров эквивалентных схем использовали программное обеспечение ZView (Scribner Associates, Inc.).

Функция деградации

Для оценки защитных свойств наполненных и ненаполненных покрытий авторы работ [14, 15] предложили использование изменения модуля импеданса в области низких частот, так называемой функции деградации $D(t)$ в виде

$$D(t) = \log \frac{Z_0}{Z_t}, \quad (1)$$

где Z_0 , Z_t – соответственно модуль импеданса на частоте 0,1 Гц в исходном состоянии и в момент времени t (в работах [16, 17] – $t=168$ ч, в работе [18] – $t=360$ ч).

Эквивалентные электрические схемы

Использование функции деградации позволяет быстро количественно оценить барьерные свойства ненаполненных покрытий, но не позволяет оценить степень

наполнения покрытия. Для количественной интерпретации импедансных спектров покрытий широко используются эквивалентные электрические схемы (ЭЭС). С использованием пассивных элементов возможно создание ЭЭС, характеризующих электрохимические свойства покрытий с учетом их структуры. Бездефектное неметаллическое покрытие на металле, расположенное в электролите, с точки зрения отклика на электрический сигнал представляет собой конденсатор, обкладками которого являются металл подложки и электролит, а само покрытие выступает в роли диэлектрика, способствующего разделению и накоплению заряда на обкладках. Для любого реального конденсатора характерно наличие тока утечки, обусловленного ненулевой проводимостью при постоянном токе. В случае электрохимической системы, состоящей из непроводящего покрытия на металле, погруженного в электролит, импеданс складывается из реактивного и активного сопротивления покрытия и активного сопротивления электролита (реактивное сопротивление наиболее распространенных электролитов пренебрежимо мало). Индуктивность практически не применяется в эквивалентных схемах покрытий, потому что данный элемент не имеет физического смысла и связан с особенностями конструкции измерительной оснастки.

В реальности поведение емкостных элементов может существенно отличаться от идеального конденсатора. Импеданс таких элементов хорошо описывается элементами постоянной фазы (CPE – constant phase element):

$$Z(\omega) = \frac{1}{T(i\omega)^P}, \quad (2)$$

где T – емкость; P – степенной показатель, равный 1 в случае идеального конденсатора.

Обычно элементы постоянной фазы вводятся эмпирически, но есть ряд теорий, в которых рассматривается физический смысл, как правило, сводящийся к шероховатости поверхности конденсатора и неравномерному распределению тока по площади.

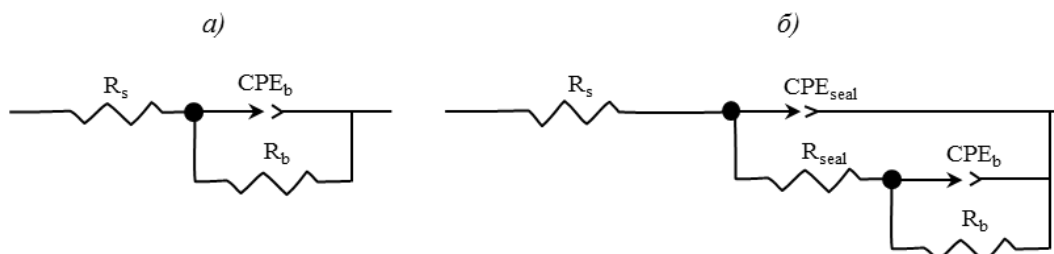


Рис. 1. Эквивалентные схемы для ненаполненных (а) и наполненных (б) анодно-оксидных покрытий

В большинстве исследований используется представление об анодных покрытиях как о системе неидеальных конденсаторов (параллельные R–C- или R–CPE-контуры). Для ненаполненных покрытий, как правило, применяется ЭЭС из одного R–CPE(C)-контура (рис. 1, а) [19, 20], в котором параметру R_s соответствует активное сопротивление электролита, CPE_b – элемент постоянной фазы, характеризующий емкостные свойства покрытия, R_b – активное сопротивление покрытия. При наполнении покрытия возникает дополнительная временная константа, для описания которой вводятся элементы CPE_{seal} и R_{seal} . Эквивалентные электрические схемы с двумя R–CPE(C)-контурами (рис. 1, б) широко используются для исследования свойств наполненных анодно-оксидных покрытий [19–23].

Результаты и обсуждение

Исходные покрытия

Микроструктура поверхности

Микроструктура поверхности покрытий при различном увеличении ($\times 100$, $\times 500$, $\times 1000$) показана на рис. 2. На поверхности покрытий на алюминиевом сплаве 1163 (рис. 2, а) наблюдается большое количество глубоких пор различных размеров, что характерно для сплавов данной системы легирования [20, 24]. При анодировании сплава В96Ц3п.ч. получено значительно меньшее число пор небольших размеров диаметром ~ 1 мкм; наблюдается зернистость, связанная с неравномерным травлением по границам зерен при подготовке образцов к анодированию (рис. 2, б). На рис. 2, в показано, что на поверхности анодированного сплава В-1461 наблюдаются небольшое количество глубоких узких пор и большая неровность поверхности, связанная, по-видимому [9, 25], с различной скоростью окисления интерметаллидов, таких систем, как Al-Fe-Mn-Cu и Al-Cu-Mn-Li.

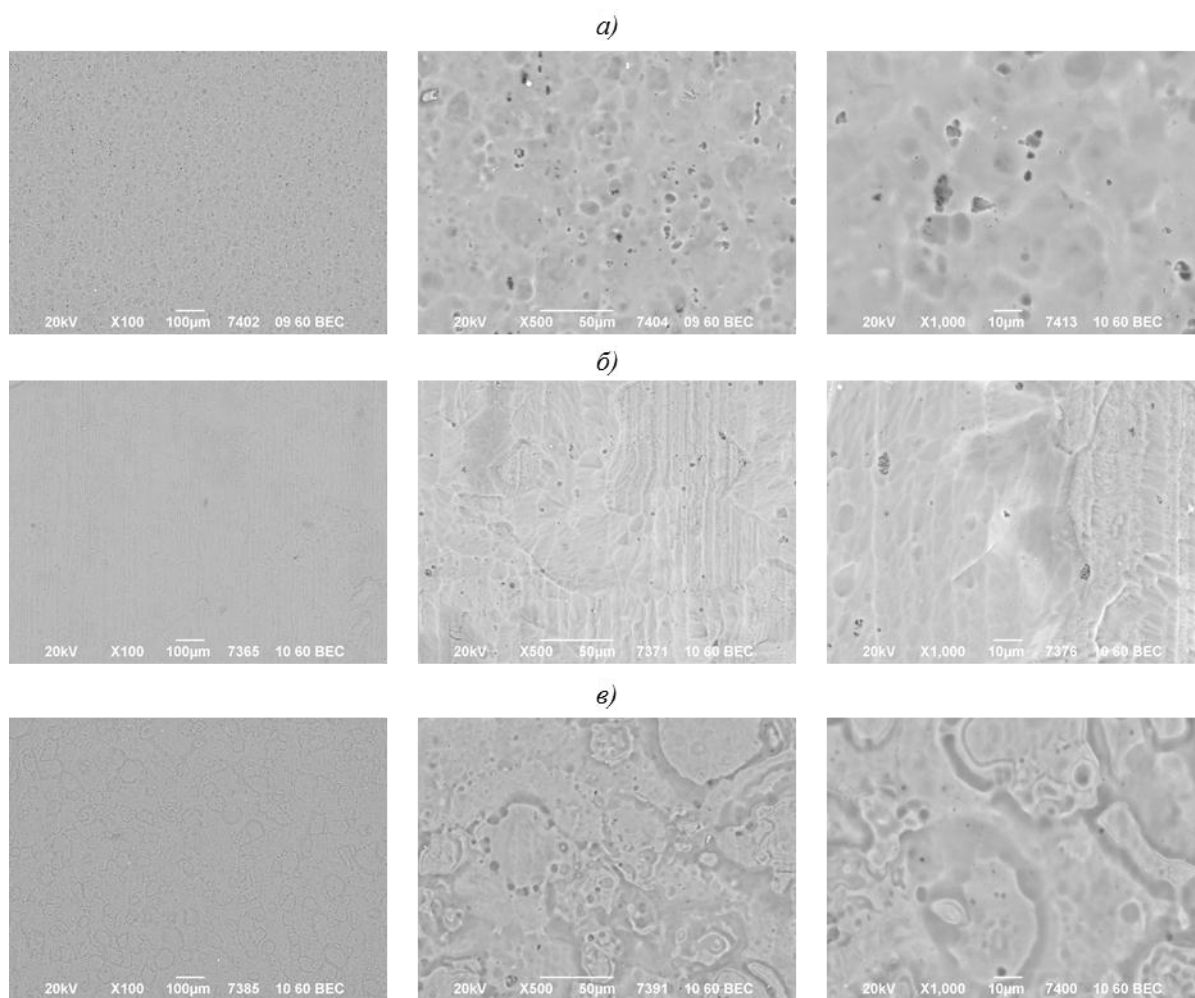


Рис. 2. Морфология поверхности анодного покрытия на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

Толщина покрытий

Измерение толщины покрытия проводили на поперечных шлифах (рис. 3). Для получения средних значений и стандартных отклонений (табл. 1) выполнено не менее 10 измерений на различных участках шлифов.

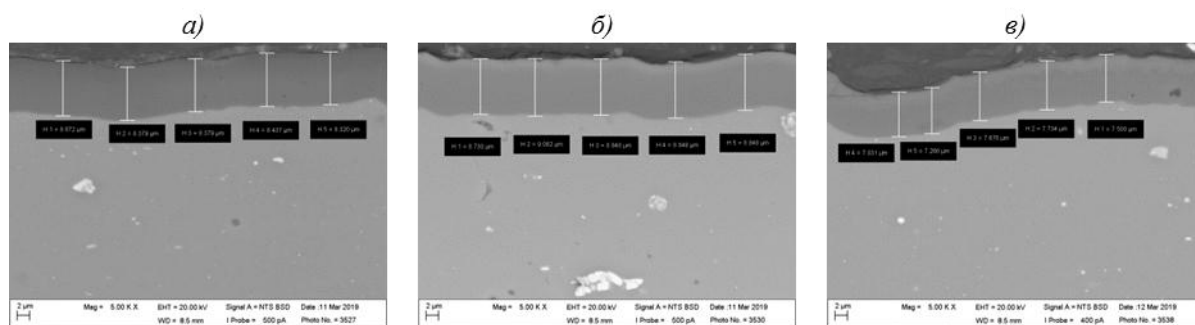


Рис. 3. Изображения поперечного сечения покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

Таблица 1

Толщина покрытия в зависимости от типа сплава

Система сплава	Марка сплава	Толщина покрытия, мкм	
		среднее значение	стандартное отклонение
Al-Cu-Mg	1163	8,85	0,13
Al-Zn-Mg-Cu	В96Ц3п.ч.	8,47	0,36
Al-Cu-Li-Zn	В-1461	7,31	0,43

Спектры импеданса покрытий в исходном состоянии

В исходном состоянии импедансные спектры покрытий на всех трех алюминиевых сплавах (рис. 4) могут быть описаны простой ЭЭС с одной временной константой (рис. 1, а). Следует отметить, что для покрытий на сплавах В96Ц3п.ч. и В-1461 характерны высокие значения модуля импеданса в диапазоне низких частот (до 10^7 Ом·см²), в то время как для покрытий на сплаве 1163 значения практически на порядок ниже.

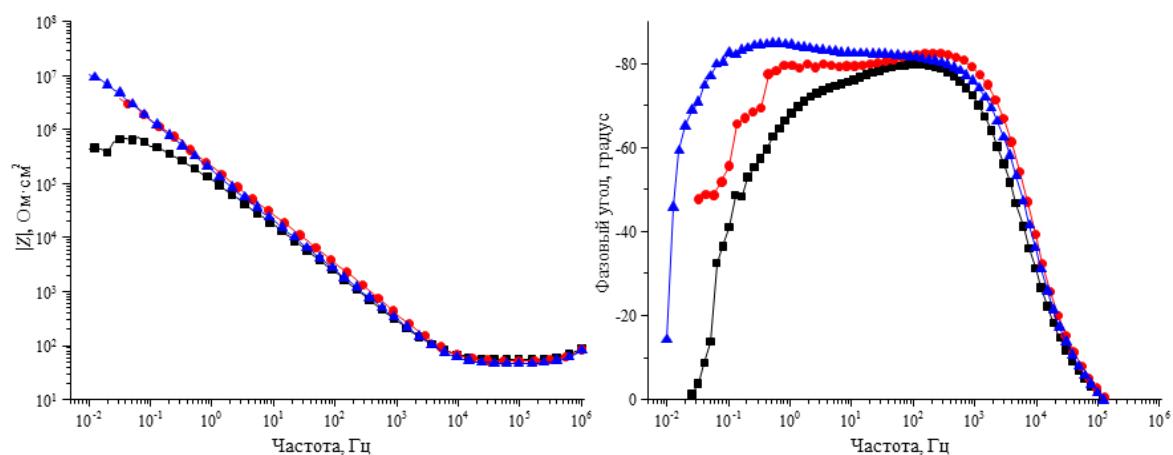


Рис. 4. Спектры импеданса покрытий в исходном состоянии на сплавах 1163 (■), В96Ц3п.ч. (●) и В-1461 (▲)

Испытания в 3%-ном растворе NaCl

На рис. 5 показаны диаграммы Бode импеданса покрытий при выдержке в 3%-ном растворе NaCl продолжительностью до 72 ч. Малая продолжительность испытаний связана с быстрой деградацией свойств ненаполненных покрытий на сплавах 1163 и В-1461: модуль импеданса в области низких частот снижается более чем на один порядок после 24 ч испытаний.

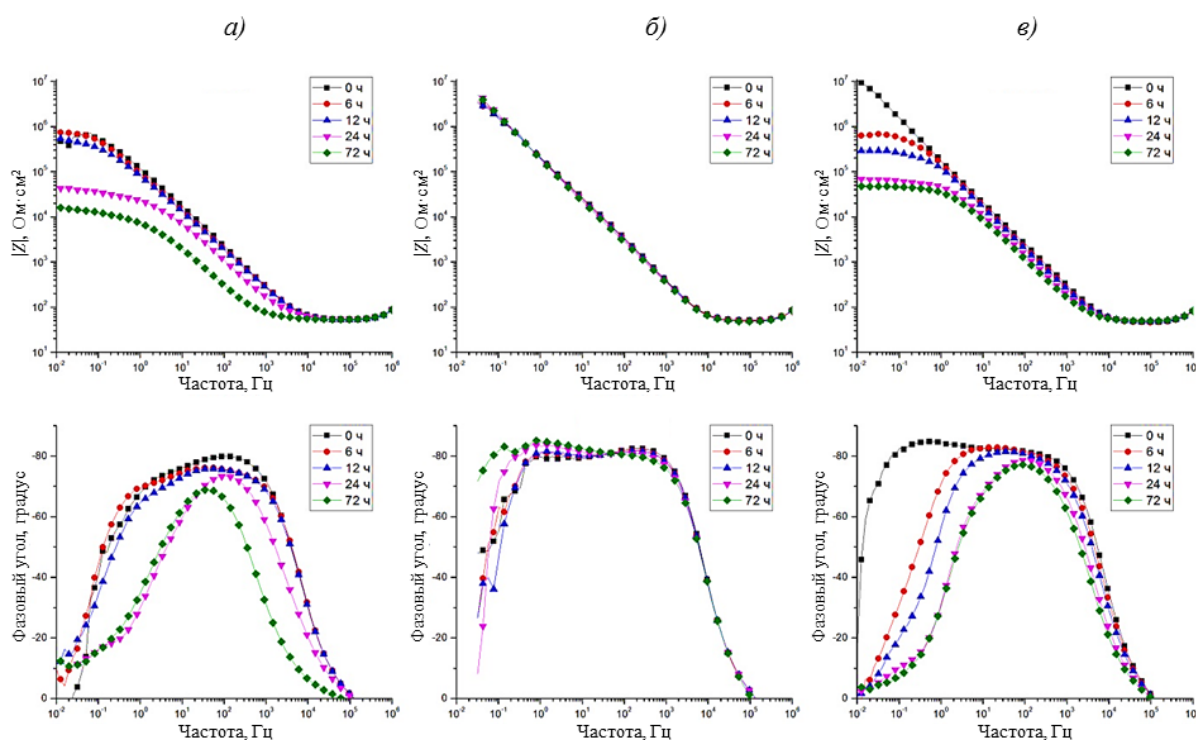


Рис. 5. Спектры импеданса покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в) при испытаниях в 3%-ном растворе NaCl в течение 72 ч

Для покрытий на сплавах 1163 и В-1461 наблюдается быстрая деградация защитных свойств покрытий, в то время как на сплаве В96Ц3п.ч. изменения практически отсутствуют. При этом для покрытия на сплаве 1163 деградация в течение первых часов испытаний незначительна, затем наблюдается резкое снижение модуля импеданса и уменьшение ширины пика фазового угла, что свидетельствует о снижении сопротивления R_b и увеличении емкости. Для покрытия на сплаве В-1461 наблюдается постепенная деградация покрытия с первых часов испытаний, выражающаяся в снижении модуля импеданса в области низких частот и уменьшении ширины пика фазового угла. Импеданс покрытия на сплаве В96Ц3п.ч. практически не изменяется в течение первых 72 ч испытаний. Изменение параметра R_b , характеризующего активное сопротивление покрытия, показано на рис. 6.

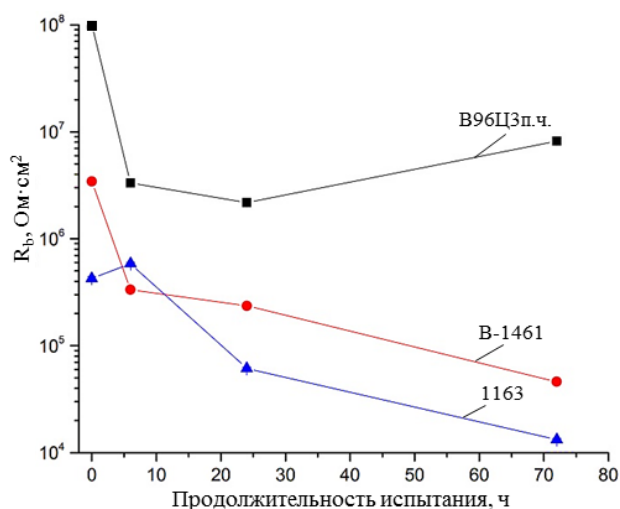


Рис. 6. Значения параметра R_b при испытаниях сплавов в 3%-ном растворе NaCl в течение 72 ч

Ввиду того, что в течение первых 72 ч испытаний в 3%-ном растворе NaCl существенных изменений свойств покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. не обнаружили, испытания продолжали до 1440 ч выдержки (рис. 7). После 720 ч испытаний в 3%-ном растворе NaCl наблюдается увеличение модуля импеданса и изменение фазового угла в области частот 10^3 – 10^5 Гц, что связано с частичным наполнением покрытия.

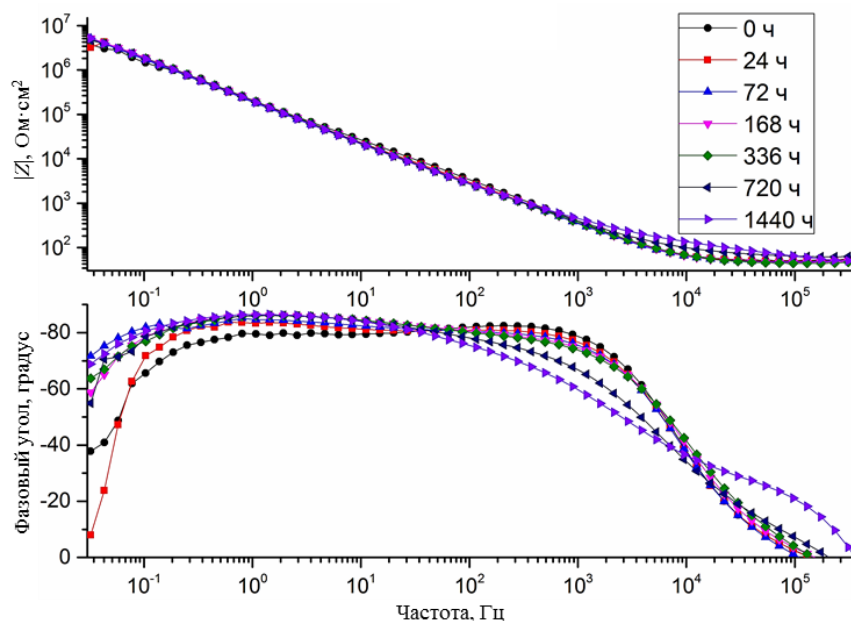


Рис. 7. Диаграммы Бode импеданса покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. при выдержке в 3%-ном растворе NaCl продолжительностью до 1440 ч

Испытания в КСТ

Для дополнения результатов испытаний в 3%-ном растворе NaCl выполнены испытания в КСТ с выдержкой до 336 ч с периодическим съемом образцов и измерением импеданса в диапазоне заданных частот. Поскольку скорость выпадения хлоридов на лицевую и обратную сторону образцов существенно отличается, измерения импеданса проводили с обеих сторон (рис. 8 и 9). Для покрытия на сплаве 1163 в первые 24 ч модуль импеданса снижается на один порядок, затем модуль импеданса немного возрастает. Для покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. модуль импеданса в области низких частот остается на высоком уровне, в то время как для сплава В-1461 модуль импеданса или не изменяется (рис. 8), или повышается до максимального значения в первые 72 ч. Для всех покрытий после 72 ч начинается увеличение модуля импеданса в области частот 10^3 – 10^5 Гц и наблюдается появление второй временной константы, что связано с наполнением покрытий – особенно явным для сплава В96ЦЗп.ч. и в меньшей степени для сплавов В-1461 и 1163.

Для всех покрытий наполнение происходит более интенсивно на обратной стороне образца, что выражается в большем модуле импеданса. Так, для покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. после 168 ч в КСТ модуль импеданса на частоте 1,2 кГц для обратной и лицевой стороны составляет $1,7 \pm 0,3$ и $0,8 \pm 0,1$ кОм·см² соответственно. Для покрытия на сплаве В-1461 модуль импеданса для лицевой и обратной стороны составляет 260 ± 20 и 320 ± 20 Ом·см², а для покрытия на сплаве 1163 – соответственно 260 ± 10 и 400 ± 30 Ом·см².

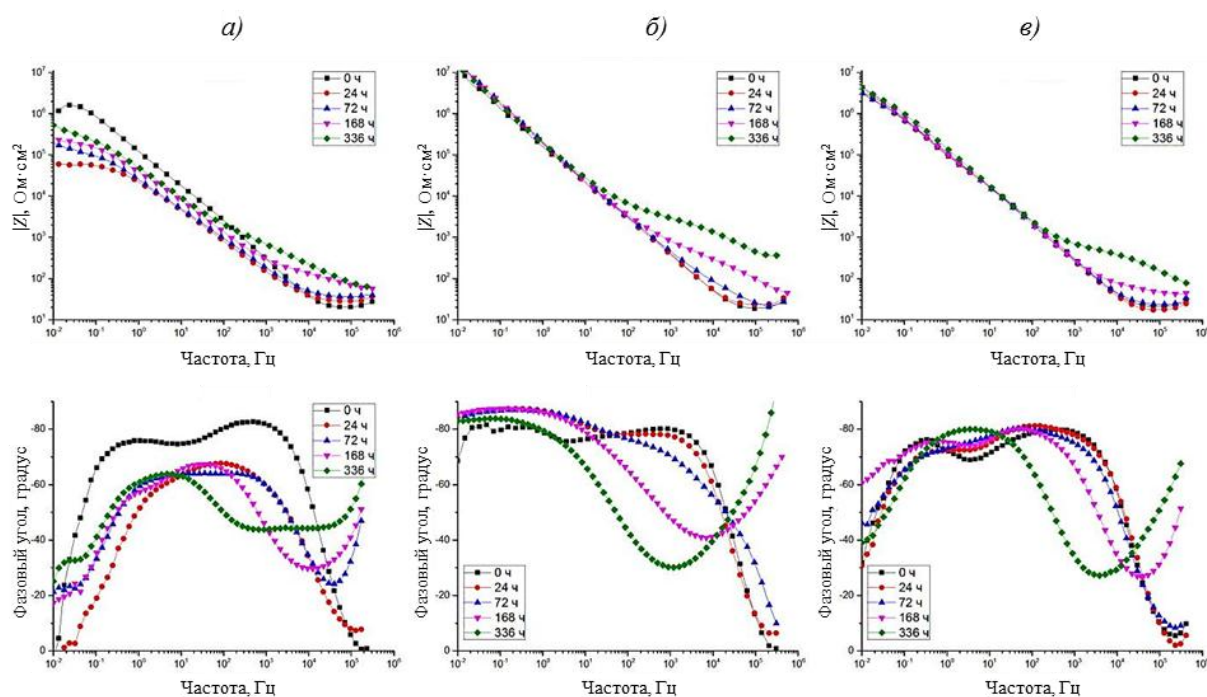


Рис. 8. Спектры импеданса покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в) при испытаниях в КСТ (лицевая сторона образца)

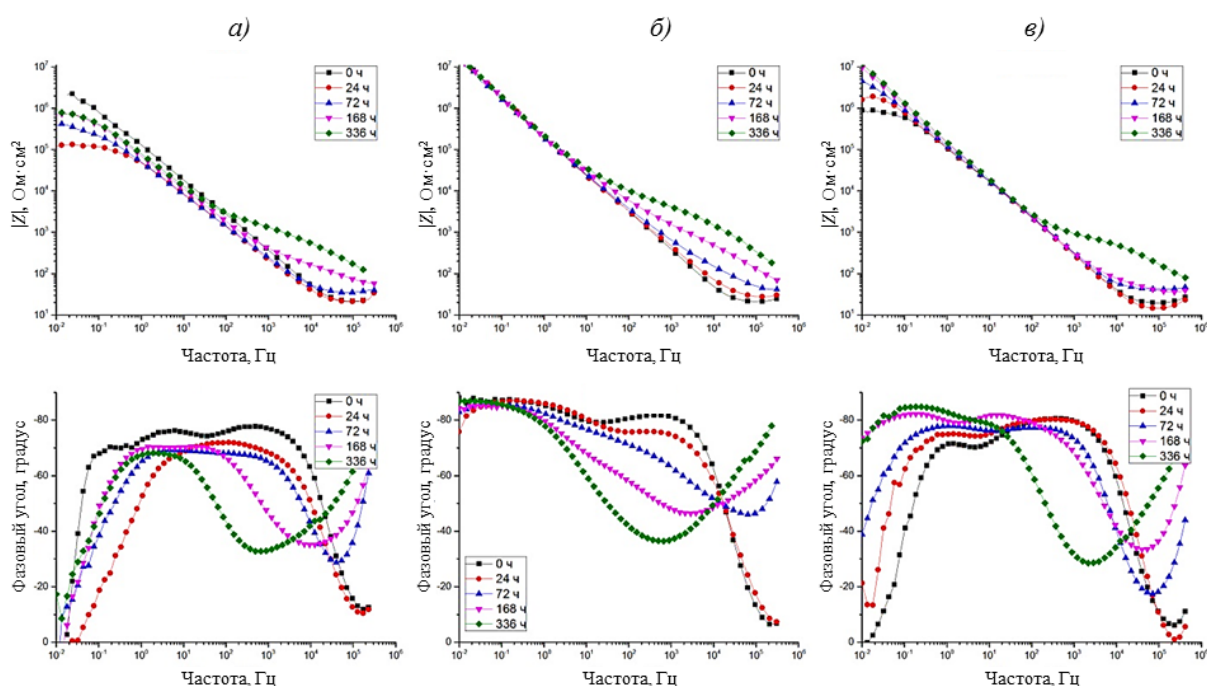


Рис. 9. Спектры импеданса покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в) при испытаниях в КСТ (оборотная сторона образца)

Для аппроксимации импедансных спектров в исходном состоянии и после 24 ч испытаний использовали ЭЭС с одним СРЕ–R-контуром (рис. 1, а), а потом, в связи с появлением эффекта наполнения, ЭЭС с двумя СРЕ–R-контурами (рис. 1, б). Параметры элемента постоянной фазы СРЕ_б (СРЕ_б-Т – емкостной параметр; СРЕ_б-Р – степенной показатель (см. формулу (2))) показаны на рис. 10. Для покрытий на сплавах В96Ц3п.ч.

и В-1461 параметры $СРЕ_b-T$ и $СРЕ_b-P$ практически не изменяются во времени (с учетом погрешности измерений) как на лицевой, так и на оборотной стороне образца. Для покрытия на лицевой стороне на сплаве 1163 происходят значительные изменения параметров $СРЕ_b-T$ и $СРЕ_b-P$ в первые 24 ч, обусловленные появлением коррозионных поражений, в то время как параметры оборотной стороны изменяются менее существенно. Образование коррозионных поражений приводит к снижению параметра $СРЕ_b-P$, который связан с шероховатостью поверхности (при идеально ровной поверхности значение $СРЕ_b-P$ равно 1), и увеличению параметра $СРЕ_b-T$, что может быть связано с увеличением общей емкости, обусловленной возникновением двойного электрического слоя на участках коррозионных поражений.

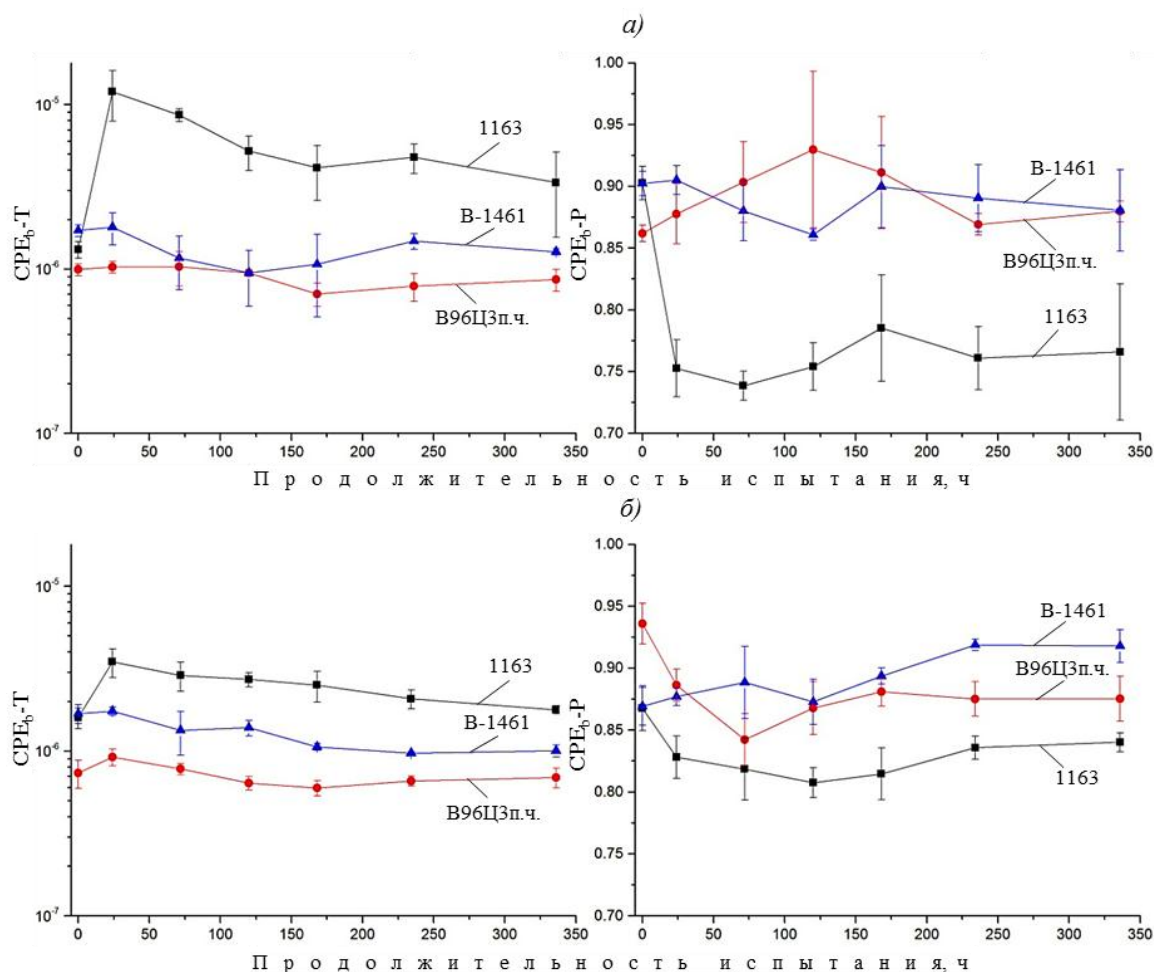


Рис. 10. Параметры элемента постоянной фазы ЭЭС ($СРЕ_b-T$ и $СРЕ_b-P$) покрытий с лицевой (а) и оборотной (б) стороны образца при испытаниях в КСТ

Параметр R_b (рис. 11) характеризует активное сопротивление анодно-оксидного покрытия, а R_{seal} – степень наполнения покрытия. Для покрытия на сплаве В96Ц3п.ч. наблюдаются высокие значения параметра R_b в течение всего времени испытаний: $R_b \geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что свидетельствует о высоких барьерных свойствах покрытий. В выбранном диапазоне частот невозможно точно определить значение параметра R_b при $R_b \geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, поскольку необходимо использование частот $< 0,01 \text{ Гц}$. Это приведет к большой продолжительности измерений (более 30 мин), что является нежелательным, так как стационарность системы в течение продолжительности измерений является

необходимым условием для импедансной спектроскопии, а при длительных измерениях гетерогенных систем, таких как анодно-оксидные покрытия, это условие будет неизбежно нарушаться. На рис. 11 оценочные значения $R_b \geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ отмечены пунктирной линией. Для покрытия на сплаве 1163 наблюдается снижение значений R_b более чем на порядок, что свидетельствует о быстрой деградации барьерных свойств в первые 24 ч испытаний. Значения R_b для покрытий на сплаве В-1461 постепенно увеличиваются, достигая максимума после 336 ч выдержки в КСТ.

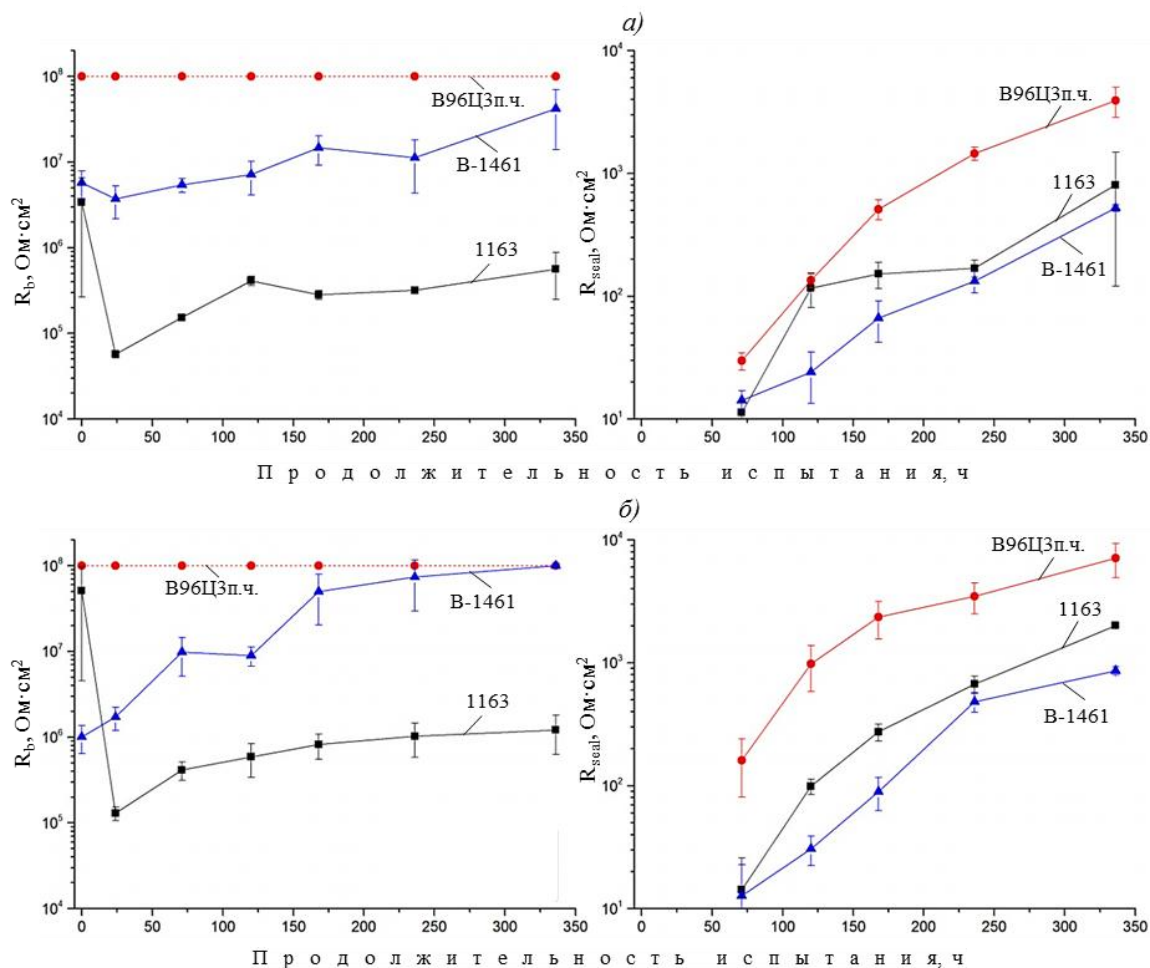


Рис. 11. Параметры активных сопротивлений в ЭЭС (R_b и R_{seal}) покрытий с лицевой (а) и оборотной (б) стороны образца при испытаниях в КСТ

За счет наполнения покрытий, в КСТ при повышенной температуре (35°C) и относительной влажности, близкой к 100%, после 72 ч выдержки возникает вторая временная константа и постепенно увеличиваются значения R_{seal} – параметра, характеризующего степень наполнения. Наибольшие значения R_{seal} характерны для оборотной стороны образцов – например, для сплава В96Ц3п.ч. после 336 ч испытаний $R_{seal} = 3,9 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (для лицевой стороны) и $7,1 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (для оборотной стороны). Следует отметить, что при кипячении в дистиллированной воде в течение 30 мин значения R_{seal} для такого покрытия составляют $\sim 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Для покрытия на сплаве В-1461 картина аналогичная – как и для покрытия на сплаве 1163 после достижения на лицевой поверхности значений $R_{seal} \approx 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ в течение 120 ч, далее значения параметра меняются незначительно, что связано с конкурирующими процессами в покрытии: деградацией и наполнением покрытия.

Сравнительный анализ защитных свойств покрытий с использованием функции деградации

В табл. 2 представлены значения функции деградации для исследованных покрытий. Для покрытий на алюминиевом сплаве 1163 характерны большие значения функции деградации как при испытаниях в 3%-ном растворе NaCl, так и в КСТ, что свидетельствует о низких защитных свойствах покрытия. Покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. показывают высокие барьерные свойства после 72 ч, несмотря на небольшое падение барьерных свойств после 24 ч в 3%-ном растворе NaCl, после которого наблюдается восстановление модуля импеданса до значений, близких к исходным. На обратной стороне образцов наблюдается повышение модуля импеданса (отрицательные значения функции деградации), что связано с наполнением покрытия. При испытаниях в 3%-ном растворе NaCl наблюдается стремительная деградация барьерных свойств покрытий на сплаве В-1461, в то время как при 72 ч испытаний в КСТ на поверхности отсутствуют коррозионные поражения, а модуль импеданса снижается незначительно. На обратной стороне образцов наблюдается увеличение модуля импеданса, аналогичное таковому для покрытий на сплаве В96ЦЗп.ч.

Таблица 2

Значения функции деградации после испытаний в 3%-ном растворе NaCl и КСТ

Система сплава	Марка сплава	Значения функции деградации после испытаний					
		в 3%-ном растворе NaCl		в КСТ			
				лицевая сторона		оборотная сторона	
		24 ч	72 ч	24 ч	72 ч	24 ч	72 ч
Al–Cu–Mg	1163	1,15	1,60	1,34	1,05	0,80	0,64
Al–Zn–Mg–Cu	В96ЦЗп.ч.	0,29	0,05	0,01	0,01	-0,11	-0,11
Al–Cu–Li–Zn	В-1461	1,39	1,52	0,03	0,06	-0,07	-0,17

Примечание. Отрицательные значения функции деградации соответствуют увеличению модуля импеданса после испытаний.

Заключения

С использованием импедансной спектроскопии исследованы защитные свойства ненаполненных оксидных покрытий на алюминиевых сплавах трех систем: Al–Cu–Mg (марки 1163), Al–Zn–Mg–Cu (марки В96ЦЗп.ч.), Al–Cu–Li–Zn (марки В-1461), отличающихся различной коррозионной стойкостью и особенностями формирования анодных покрытий, обусловленными наличием легирующих добавок. Показано, что для покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461 наблюдается существенная деградация барьерных свойств: $D_{t=24\text{ ч}}$ составляет 1,15 и 1,39 соответственно, в то время как покрытия на сплаве В96ЦЗп.ч. сохраняют высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний в 3%-ном растворе NaCl. Следует отметить, что барьерные свойства анодных покрытий на сплавах 1163 и В-1461 могут быть в дальнейшем существенно улучшены путем использования различных способов наполнения пор.

1. При испытаниях в 3%-ном растворе NaCl происходит быстрая деградация барьерных свойств покрытий на сплавах марок 1163 и В-1461, в то время как покрытие на сплаве В96ЦЗп.ч. сохраняет высокие барьерные свойства даже после 1440 ч испытаний.

2. При испытаниях в КСТ продолжительностью до 336 ч существенная деградация наблюдается только для покрытий на сплаве 1163, в то время как покрытия на сплавах В-1461 и В96ЦЗп.ч. сохраняют высокие барьерные свойства.

3. Показано, что функция деградации, представляющая собой логарифм отношения модуля импеданса на частоте 0,1 Гц в момент времени t и в исходном состоянии, может быть использована для экспресс-оценки барьерных свойств ненаполненных анодно-оксидных покрытий.

4. Исследовано явление наполнения покрытия при испытаниях в КСТ, которое приводит к увеличению модуля импеданса, а также к появлению в импедансном спектре второй временной константы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. №8. С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
4. Чесноков Д.В., Антипов В.В., Кулюшина Н.В. Метод ускоренных лабораторных испытаний алюминиевых сплавов с целью прогнозирования их коррозионной стойкости в условиях морской атмосферы // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №5 (41). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-10-10.
5. He C.C., Heslin T.M. Preventing cracking of anodized coatings: NASA Technical Memorandum 104622. 1995. 18 p.
6. Sheng X.Y., Klampfl B.F., Barrera E.V. Effects of vacuum and vacuum-ultraviolet radiation on sulfuric acid anodized aluminum oxide coatings // Scripta Materialia. 1996. Vol. 35. P. 205–210. DOI: 10.1016/1359-6462(96)00106-6.
7. Sheng X.Y., Callahan D.L., Barrera E.V. The degradation of optical properties in a sulfuric acid anodized aluminum coating system exposed to vacuum or vacuum-ultraviolet radiation // Materials and Manufacturing Processes. 1997. Vol. 12. P. 215–228. DOI: 10.1080/10426919708935137.
8. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric–Sulfuric Acid // Journal of the Electrochemical Society. 2011. Vol. 158. P. 17. DOI: 10.1149/1.3523262.
9. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Anodic film growth on Al–Li–Cu alloy AA2099-T8, Electrochimica Acta. 2012. Vol. 80. P. 148–159. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.126.
10. Yang K., Song L., Chen Y. et al. Corrosion Behavior of Anodized 2195 Al–Li Alloys with Different Sealing Methods // Corrosion Science and Technology. 2014. Vol. 26. P. 494–498. DOI: 10.11903/1002.6495.2013.347.
11. Li D., Deng Y.P., Guo B.L., Li G.Q. Investigation of cerium salt/sulfuric acid anodizing technology for 1420 aluminum alloy // Materials Science Forum. 2000. Vol. 331. P. 1695–1699. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.331-337.1695.
12. Shen Y.Z., Li H.G., Tao H.J. et al. Effect of anodic films on corrosion resistance and fatigue crack initiator of 2060-T8 Al–Li alloy // International Journal of Electrochemical Science. 2015. Vol. 10. P. 938–946.
13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Mansfeld F., Kendig M.W. Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings // Materials and Corrosion. 1985. Vol. 36. P. 473–483. DOI: 10.1002/maco.19850361102.

15. Mansfeld F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of the Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135. P. 828. DOI: 10.1149/1.2095786.
16. Mansfeld F., Kendig M.W. Technical Note: Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys // *Corrosion*. 1985. Vol. 41. P. 490–492. DOI: 10.5006/1.3583832.
17. Siva Kumar C., Rao V.S., Raja V.S. et al. Corrosion behavior of solar reflector coatings on AA 2024T3 – An electrochemical impedance spectroscopy study // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44. P. 387–393. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00082-8.
18. Franco M., Anoop S., Uma Rani R., Sharma A.K. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies // *ISRN Corrosion*. 2012. P. 1–12. DOI: 10.5402/2012/323676.
19. Wang S., Peng H., Shao Z. et al. Sealing of anodized aluminum with phytic acid solution // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 286. P. 155–164. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.024.
20. García-Rubio M., De Lara M.P., Ocón P. et al. Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 4789–4800. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.03.083.
21. López V., Bartolomé M.J., Escudero E. et al. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153. Issue 3. B75–B82. DOI: 10.1149/1.2163811.
22. Carangelo A., Curioni M., Acquesta A. et al. Application of EIS to In Situ Characterization of Hydrothermal Sealing of Anodized Aluminum Alloys: Comparison between Hexavalent Chromium-Based Sealing, Hot Water Sealing and Cerium-Based Sealing // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163. Issue 10. C619–C626. DOI: 10.1149/2.0231610jes.
23. Veys-Renaux D., Chahboun N., Rocca E. Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 211. P. 1056–1065. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.131.
24. García-Rubio M., Ocón P., Curioni M. et al. Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 2219–2227. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.03.004.
25. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. P. 4141–4151. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.08.023.

УДК 678.026

В.А. Кузнецова¹, А.А. Силаева¹, Г.Г. Шаповалов¹, С.А. Марченко¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА ПЛАСТИКАЦИИ
КАРБОКСИЛАТНОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА
И ЕГО СОДЕРЖАНИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ
НА СВОЙСТВА ТОПЛИВОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-65-74

Данная работа посвящена исследованию влияния содержания и времени пластикации карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука на свойства топливостойкого эпоксидно-каучукового покрытия. Проведены исследования сорбции свободных пленок и покрытий в воде и топливе, определены физико-механические характеристики (прочность при растяжении σ_p и относительное удлинение ε_p), на основании чего выбраны оптимальное содержание и продолжительность пластикации каучука для достижения требуемых свойств. Установлено, что содержание каучука и способ его подготовки влияют на важнейшие показатели для топливостойких покрытий.

Ключевые слова: топливостойкие покрытия, каучук, эпоксидная смола, кривые сорбции, физико-механические испытания, свободные пленки.

V.A. Kuznetsova¹, A.A. Silaeva¹, G.G. Shapovalov¹, S.A. Marchenko¹**RESEARCH OF INFLUENCE OF MODE OF PLASTIKATION
OF CARBOXYLATED BUTADIENE NITRILE RUBBER
AND ITS CONTENTS IN POLYMERIC MATRIX
ON PROPERTIES OF FUEL RESISTANT COATING**

In this work the analysis of researches of influence of the contents and time of plastikation of carboxylated butadiene nitrile rubber for properties of fuel resistant epoxy and rubber coatings is carried out. Researches of absorption process of free films and coatings on metal plates in water and in fuel were conducted, physicomachanical characteristics (tensile strength at break σ_p and relative lengthening ε_p) on the basis of what the optimum contents and time of plastikation of rubber for achievement of required properties was chosen. It is established that the content of rubber and way of its preparation influences the major indicators for fuel resistant coatings.

Keywords: fuel resistant coatings, rubber, epoxy, absorption curves, physicomachanical tests, free films.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Для современной авиационной техники все более широкое применение находят топливостойкие покрытия, которые используются для защиты топливных кессон-баков. Одним из наиболее важных требований к таким покрытиям является их водо- и топливостойкость, поскольку в процессе эксплуатации покрытие на протяжении длительного времени находится в контакте с топливом, при этом за счет перепада температур образуется водный конденсат, который оседает на дно топливного бака [1–6].

Под водо- и топливостойкостью принято понимать способность полимерного покрытия противостоять и сохранять свои свойства при длительном воздействии воды или жидкого топлива [7–9].

Известно, что при взаимодействии полимеров с агрессивными средами протекает целый ряд физических и химических процессов, из которых наиболее важными являются:

- адсорбция агрессивной среды на поверхности полимера;
- диффузия агрессивной среды в объеме полимера;
- химическая реакция агрессивной среды с химически нестойкими связями полимера;
- диффузия продуктов деструкции к поверхности полимера;
- десорбция продуктов деструкции с поверхности полимера [10–12].

Процесс переноса низкомолекулярных физически агрессивных жидкостей в полимере происходит по механизму активированной диффузии, а также по механизму субмикроракапиллярного потока, за счет образования в структуре полимера микропор [13–15].

При анализе научно-технической литературы установлено, что на диффузионные процессы, протекающие в полимере, и его способность к набуханию влияют следующие факторы:

- химическая природа полимера;
- молекулярная масса полимера;
- гибкость цепи полимера;
- плотность упаковки макромолекул;
- фазовое состояние полимера;
- наличие и частота пространственной сетки [16, 17].

Существенное влияние на процесс взаимодействия с жидкой средой (топливостойкостью и водостойкостью) является введение в полимерную систему модификаторов, отвердителей и наполнителей, влияющих на структуру полимерной композиции, а также технологические режимы их изготовления [18].

Наиболее часто в качестве пленкообразующего используются эпоксидные олигомеры, модифицированные каучуками. Ранее [19–21] установлено, что применение в качестве модификатора нитрильных карбоксилатных каучуков в количествах 20–25% (по массе) способствует повышению эластичности и устойчивости к воздействию агрессивных сред. При этом образуется двухфазная полимерная система, в которой непрерывной фазой является эпоксидный олигомер, а дисперсной фазой – каучук.

При отверждении эпоксидных пленкообразующих отвердителями аминного типа, в том числе алкоксисиланами, образуются достаточно прочные покрытия, обладающие высокими адгезионными свойствами [22–24].

Для улучшения совместимости эпоксидных диановых олигомеров (молекулярная масса ~900–1100) с твердыми карбоксилатными бутадиен-нитрильными каучуками (молекулярная масса ~25000) наиболее часто используется процесс пластикации каучука, когда его подвергают механической деструкции на вальцах. Результатом пластикации каучука является уменьшение его молекулярной массы, улучшение совместимости с эпоксидными олигомерами, растворимости в органических растворителях, а также снижение вязкости раствора каучука, что способствует улучшению технологических свойств покрытий при нанесении.

В данной работе исследовано влияние эластомерного модификатора бутадиен-акрилонитрильного карбоксилатного каучука и продолжительности его пластикации на свойства полимерной композиции для топливостойкого покрытия с целью определения оптимального состава полимерной матрицы, а также оптимального режима его пластикации при изготовлении топливостойкого покрытия.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные

и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [25].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны композиции на основе эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой $\sim(900-1100)$, модифицированные карбоксилатным бутидиен-акрилонитрильным каучуком, в качестве пленкообразующего для топливостойких лакокрасочных покрытий. Эпоксидно-каучуковые композиции отверждались кремнийорганическим амином. Исследовали полимерные системы с различным содержанием карбоксилатного бутадие-акрилонитрильного каучука с содержанием метакриловой кислоты 1,25% (по массе). На основе эпоксидно-каучуковых композиций получены свободные пленки для изучения их прочностных (σ_p) и деформационных (ϵ_p) характеристик, а также исследования кинетики сорбции свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций в топливе и воде [26]. Исследование процесса сорбции проводили на свободных пленках эпоксидно-каучуковых композиций, а также на лаковых покрытиях, полученных на основе эпоксидно-каучуковых полимерных систем, сформированных на подложке сплава Д16 Ан.Окс.нхр. При исследовании сорбционных процессов использован гравиметрический метод по изменению массы при испытании в топливе и воде при температуре 20°C.

Механические свойства свободных пленок определяли на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 18299–72 при скорости нагружения образца 5 мм/мин.

Пластикацию каучука проводили на вальцах резиноперерабатывающего типа ПД 630 315/315Л при температуре, не превышающей 40°C.

Результаты

Известно, что модифицирование эпоксидных олигомеров каучуками существенно влияет на сорбционные свойства пленок [14]. Определяли сорбционные свойства свободных пленок и покрытий на основе эпоксидно-каучуковых композиций при контакте с топливом и водой, присутствующей в кессон-баках в виде водного конденсата. На рис. 1 приведены результаты, полученные при исследовании кинетики сорбции в зависимости от состава эпоксидно-каучуковых композиций в покрытиях и свободных пленках в топливе. Из полученных результатов следует, что для всех композиций происходит увеличение массы. При этом достижение равновесной сорбции протекает в одну стадию и достаточно быстро. Такие закономерности наблюдаются как для покрытий на подложке сплава Д16 Ан.Окс.нхр, так и для свободных пленок.

Анализ кривых равновесной сорбции лаковых покрытий и свободных пленок в топливе показывает, что сорбция топлива покрытием на основе эпоксидно-каучуковых композиций на подложке увеличивается с повышением содержания в композиции доли каучука (рис. 2). Для свободных пленок такая зависимость наблюдается для содержания каучука в полимерной композиции до 20% (по массе), после чего сорбция топлива свободной пленкой уменьшается. Следует отметить, что сорбция топливом значительно ниже, чем сорбция воды. После достижения состояния равновесия сорбция воды свободными пленками, в зависимости от количества в композиции каучука, может достигать 20%. Следует обратить внимание на резкое увеличение значений на кривой сорбции воды свободной пленкой при введении в композицию 25–30% (по массе) каучука, что может быть связано с изменением надмолекулярной структуры покрытий. На покрытии, нанесенном на подложку из сплава Д16 Ан.Окс.нхр, интенсивного увеличения значений на кривой сорбции не наблюдается (в сравнении со свободной пленкой). Это может быть связано с тем, что сорбция воды полимерным покрытием, сопровождаемая увеличением объема покрытия, при высокой адгезионной прочности

покрытия к подложке и небольшой толщине покрытия снижается, так как увеличение объема в приграничном слое затруднено. В реальных условиях эксплуатации воздействие воды на лакокрасочное покрытие, применяемое для защиты кессон-бака, происходит после воздействия топлива, поскольку водный подтопливный слой образуется при эксплуатации при резком изменении температуры.

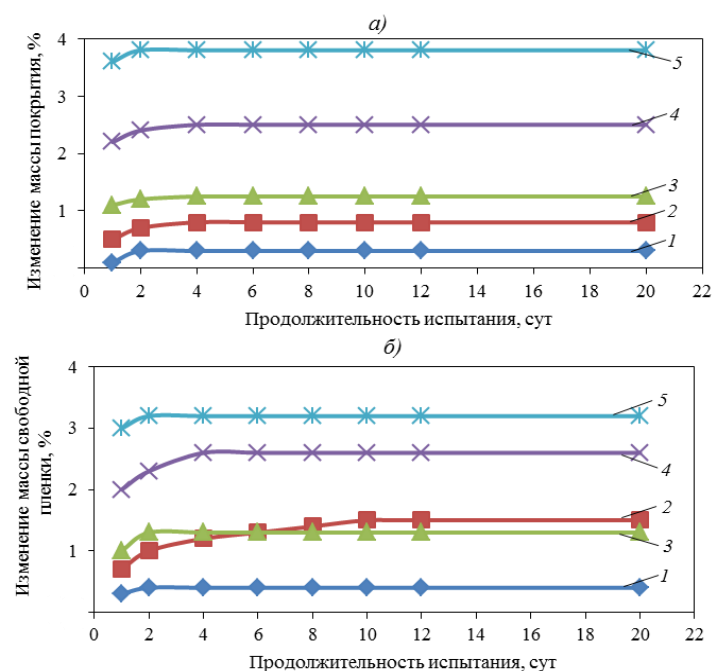


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции покрытий (а) и свободных пленок (б) в топливе при содержании каучука 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4) и 40% (по массе) (5)

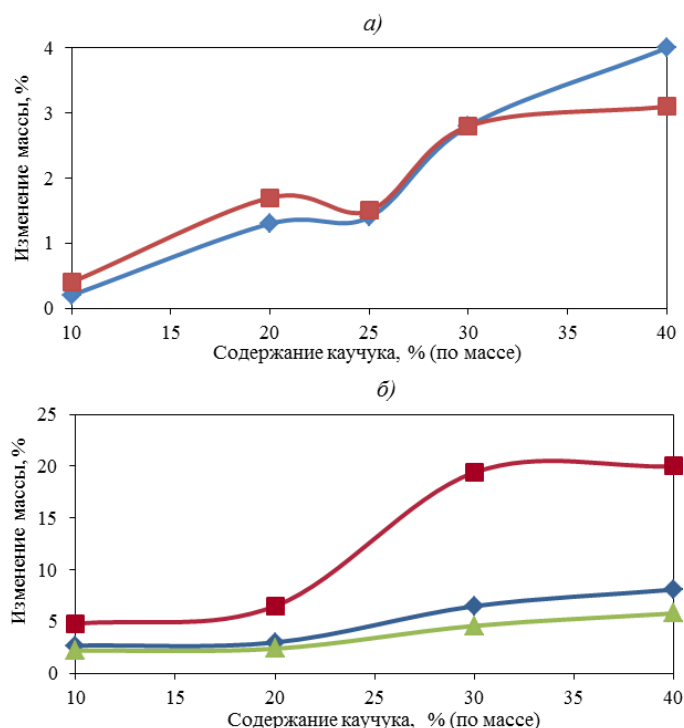


Рис. 2. Влияние содержания каучука на сорбцию топлива (а) и воды (б) покрытиями (■) и свободными пленками (◆) эпоксино-каучуковых композиций при температуре 20°C (▲ – покрытиями после выдержки в топливе)

Исследовано влияние содержания каучука на механические свойства (σ_p , ϵ_p) свободных пленок, результаты приведены на рис. 3. На кривой зависимости прочности (σ_p) от содержания каучука наблюдается экстремальное повышение значений разрывной прочности с четко выраженным максимумом. При этом максимум для смеси карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука с эпоксидным олигомером приходится на их массовое соотношение от 15/85 до 25/75. Экстремальное повышение значение прочности, вероятно, связано с образованием переходных надмолекулярных структур эпоксидного олигомера и каучука. При этом значения относительного удлинения при разрыве прямо пропорционально зависят от содержания каучука, с увеличением содержания каучука происходит ожидаемое увеличение значений относительного удлинения. Анализируя результаты определения механических свойств свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций, можно предположить, что оптимальное содержание каучука в эпоксидно-каучуковой композиции находится в пределах от 15 до 25% (по массе), при этом наиболее высокими механическими свойствами обладает композиция, содержащая 25% (по массе) каучука.

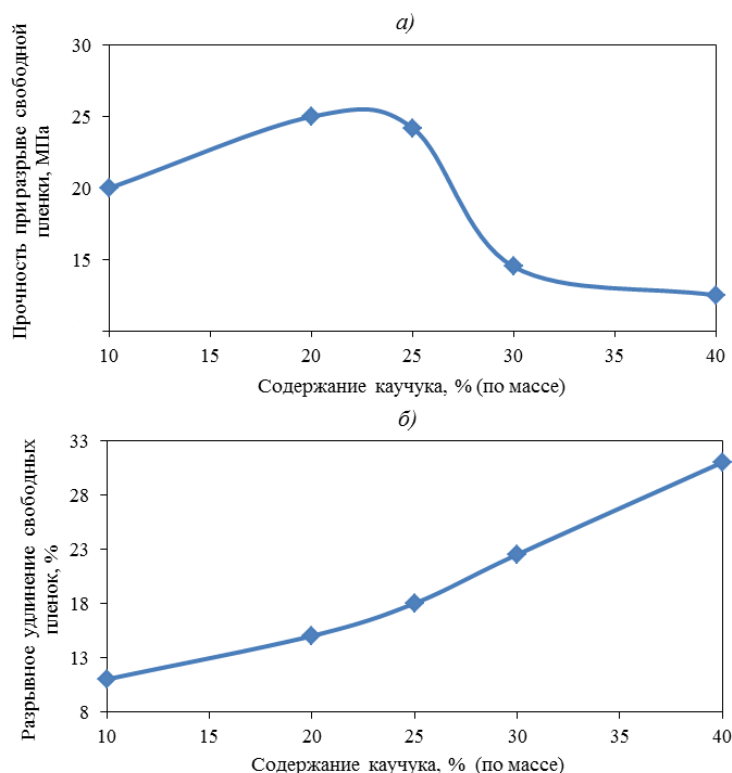


Рис. 3. Влияние содержания карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука на прочность (а) и удлинение (б) при разрыве свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций

Как указано ранее, большое влияние на совместимость эпоксидного олигомера с карбоксилатным бутадиен-нитрильным каучуком оказывает продолжительность пластикации. Для определения оптимальной продолжительности пластикации каучука выбрана эпоксидно-каучуковая композиция при соотношении эпоксидного олигомера и каучука 75:25 мас. ч.

Интересные результаты получены при исследовании влияния продолжительности пластикации карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука на механические свойства свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций. Результаты исследований приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1

Влияние продолжительности пластикации бутадиен-нитрильного карбоксилатного каучука на механические свойства свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций с расчетным (эквивалентным) количеством отвердителя АГМ-9, равным 0,875

Продолжительность пластикации, мин	σ_p , МПа	ε_p , %
0	20,18	23,37
5	21,78	26,90
10	24,24	33,12
15	25,31	32,10
20	25,43	31,05

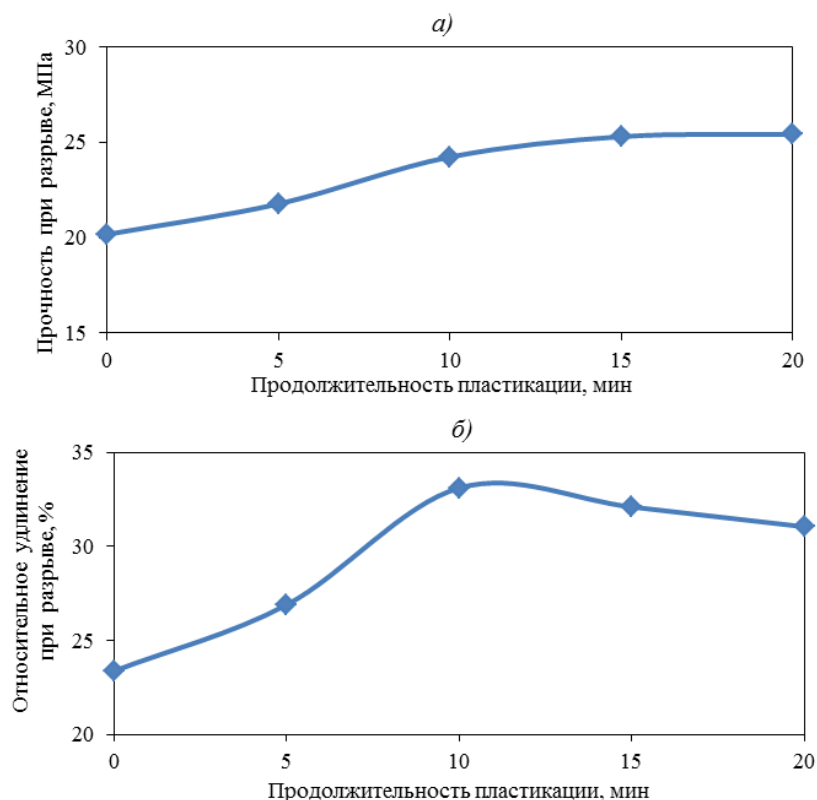


Рис. 4. Влияние продолжительности пластикации каучука СКН-26-1,25 на прочность (а) и относительное удлинение (б) при разрыве свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций

Выяснилось, что продолжительность пластикации каучука влияет на механические свойства свободных пленок – при увеличении этого параметра до 10–15 мин наблюдается повышение значений прочности и относительного удлинения. Это объясняется тем, что при пластикации каучука происходит механическая деструкция его макромолекул, которая, с одной стороны, может улучшить совместимость эпоксидного олигомера и каучука, а с другой – возможно образование активных радикалов, которые могут вступать во взаимодействие с эпоксидными группами олигомера [27, 28]. Увеличение продолжительности пластикации каучука не приводит к существенному изменению механических свойств свободных пленок.

Исследовано влияние содержания отвердителя АГМ-9 (кремнийорганического амина) на механические свойства эпоксидно-каучуковых композиций при соотношении эпоксидного олигомера и каучука 75:25 мас. ч. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 5.

Таблица 2

**Влияние количества отвердителя на механические свойства
свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций
при продолжительности пластикации 10 мин**

Расчетное количество отвердителя АГМ-9*	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0,75P	14,74	54,6
0,875P	24,24	32,3
1,0P	16,12	49,2
1,25P	16,0	48,4

* P – расчетное (эквивалентное) количество.

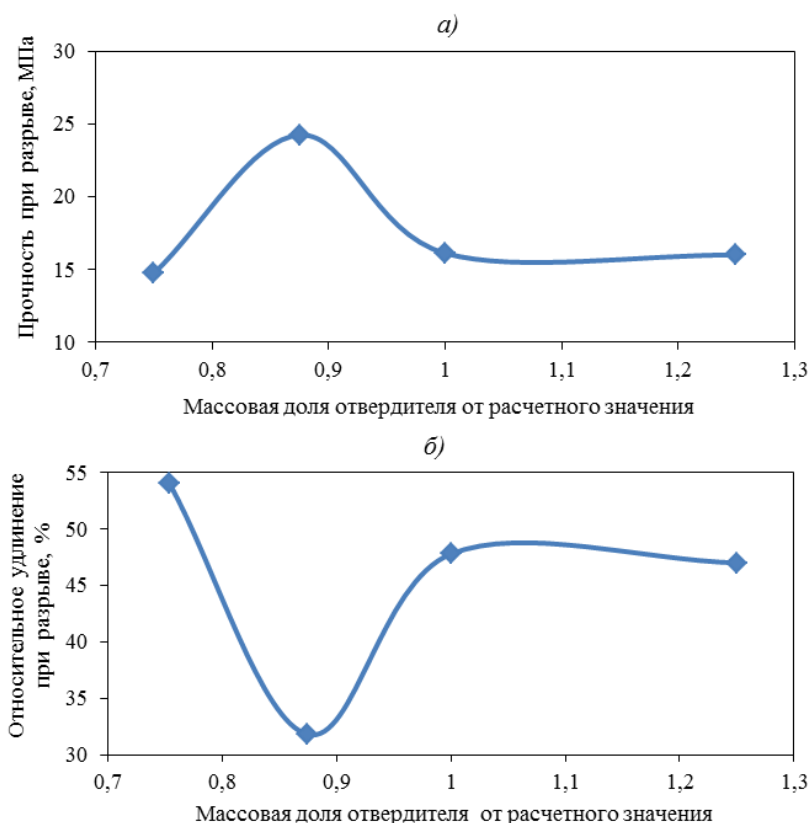


Рис. 5. Влияние содержания отвердителя на прочность (а) и относительное удлинение (б) при разрыве свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций

Из представленных результатов следует, что на механические характеристики свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций существенное влияние оказывает содержание отвердителя. На кривой зависимости прочности пленки при разрыве (σ_p) имеется максимум, соответствующий содержанию отвердителя 0,875 от эквивалентного значения. При этом количестве отвердителя значение удлинения при разрыве эпоксидно-каучуковой композиции минимально и соответствует 32,3%. Наблюдаемый максимум, возможно, связан с участием в процессе структурообразования карбоксильных групп.

Исследовано влияние продолжительности пластикации каучука на кинетику сорбции свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций в воде при соотношении эпоксидного олигомера и каучука 75:25 мас. ч. Из кинетических кривых сорбции следует (рис. 6), что продолжительность пластикации каучука в эпоксидно-каучуковых композициях влияет на процесс сорбции в воде. Следует отметить, что пластикация

каучука в течение 10 мин приводит к уменьшению сорбции свободной пленки эпоксидно-каучуковой композиции с 10 до 7% (по массе). Следовательно, оптимальной продолжительностью пластикации карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука, обеспечивающего повышение механических свойств свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций, является 10 мин. Полученные результаты исследований кинетики сорбции воды свободными пленками эпоксидно-каучуковых композиций подтвердили выбранный режим пластикации каучука при исследовании механических свойств свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций.

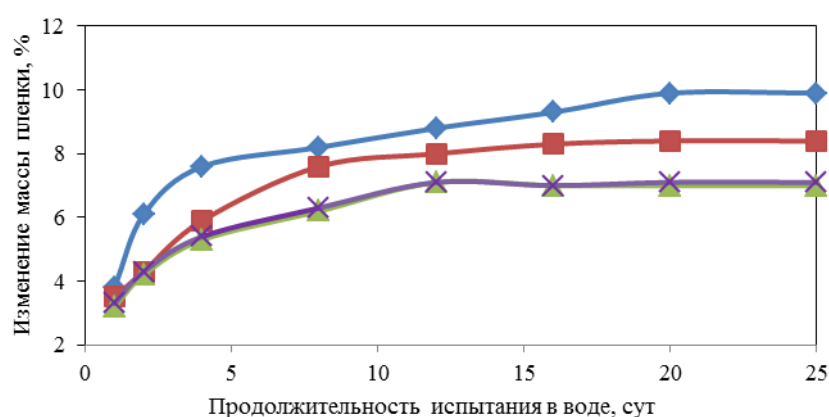


Рис. 6. Влияние продолжительности пластикации в течение 5 (■), 10 (▲) и 15 мин (×) каучука СКН-26-1,25 на сорбцию свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций в воде (♦ – без пластикации)

На основе полученных результатов выбран состав эпоксидно-каучуковой композиции, изготовлены лаковые покрытия и исследованы их физико-механические свойства в исходном состоянии и после длительных испытаний в топливе ТС-1 и в воде при температуре 20°C в течение 3000 ч. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства эпоксидно-каучуковых лаковых покрытий в исходном состоянии и после длительных испытаний в топливе ТС-1 и воде

Адгезия к сплаву Д16-АТ Ан.Окс.нхр, балл	Прочность при растяжении, мм	Прочность при ударе, см (Дж)	Твердость по прибору ТМЛ, отн. ед.	Набухание, %
В исходном состоянии				
1	7,5	50 (5,0)	0,4	–
После 3000 ч испытаний в дистиллированной воде				
1	8,0	45 (4,5)	0,36	2,4
После 3000 ч испытаний в топливе ТС-1				
1	7,7	45 (4,5)	0,37	1,6

Из полученных результатов следует, что лаковое покрытие на основе эпоксидно-каучуковой полимерной матрицы обладает высокой адгезией к алюминиевому сплаву Д16-АТ Ан.Окс.нхр как в исходном состоянии, так и после длительных испытаний в дистиллированной воде и топливе ТС-1 при температуре 20°C в течение 3000 ч.

При этом длительное воздействие воды и топлива не приводит к существенному изменению твердости и физико-механических свойств.

Следует отметить, что длительное воздействие воды и топлива в течение 3000 ч оказывает пластифицирующее действие на эпоксидно-каучуковое лаковое покрытие, приводящее к:

- повышению эластичности при растяжении после воздействия топлива – на 2,7%, дистиллированной воды – на 7,0%;
- снижению твердости после воздействия топлива – на 7,5%, дистиллированной воды – на 10,0%;
- снижению прочности при ударе после воздействия топлива и дистиллированной воды – на 10,0%. При этом набухание покрытия в топливе после 3000 ч испытаний не превышает 1,6%, а в дистиллированной воде 2,4%.

Обсуждение и заключения

Исследовано влияние эластомерного модификатора бутадиен-нитрильного каучука и технологии его пластикации на свойства полимерной композиции для топливостойкого покрытия с целью определения оптимального режима пластикации каучука и определения оптимального состава полимерной матрицы для топливостойкого покрытия.

Исследована кинетика топливонабухаемости и водопоглощения (сорбции) лаковых покрытий и свободных пленок, полученных на основе эпоксидно-каучуковых полимерных композиций. Анализ кривых равновесной сорбции лаковых покрытий и свободных пленок в топливе показывает, что сорбция топлива покрытием на основе эпоксидно-каучуковых композиций на подложке увеличивается с повышением содержания в композиции доли каучука.

Исследовано влияние содержания каучука на механические свойства (σ_p , ϵ_p) свободных пленок на основе эпоксидно-каучуковых композиций.

Исследовано влияние продолжительности пластикации карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука на механические свойства свободных пленок, а также на топливо- и водостойкость.

Выбран оптимальный режим пластикации каучука, обеспечивающий улучшение сорбционных, физико-механических свойств эпоксидно-каучуковых композиций, а также технологических свойств (снижение вязкости при изготовлении топливостойкой грунтовки).

ЛИТЕРАТУРА

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
2. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-ой Междунар. конф. «Алюминий-21. Сварка и пайка». Спб, 2012. Ст. 08.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Методы соединения алюминиевых композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 35–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-35-42.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
7. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.

8. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
9. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. С. 214–220.
10. Воробьев Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 296 с.
11. Зуев Ю.С. Разрушение полимера под действием агрессивных сред. 2-е изд. М.: Химия, 1972. 232 с.
12. Чертков Я.В., Спиркин В.Г. Применение реактивных топлив в авиации. М.: Транспорт, 1974. 160 с.
13. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. Пер. с яп. М.: Химия, 1987. 364 с.
14. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
15. Еськов А.А., Лебедева Т.А., Белова М.В. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием летучих веществ (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-8-8.
16. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В., Шаповалов Г.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидной смолы на адгезионные, физико-механические свойства и эрозионную стойкость покрытий // *Труды ВИАМ: электрон. научн.-технич. журн.* 2014. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 19.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-8-8.
17. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
18. Соснина С.А., Кулешова И.Д. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2011. №1. С. 60–62.
19. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №11. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8.
20. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Котова А.В. Особенности получения эпоксидно-каучуковых композиций на основе жидких бутадиен-нитрильных каучуков и эпоксидных олигомеров // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1998. №11. С. 27–28.
21. Состав для покрытия по металлу: пат. 2260610С1 Рос. Федерация; заявл. 13.05.04; опубл. 20.09.05.
22. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Захарова А.А., Голова Н.А. Отверждение эпоксидных олигомеров аминоалкоксисиланами // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1986. №5. С. 24–28.
23. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 319 с.
24. Кузнецова В.А., Деев И.С., Кондрашов Э.К., Кузнецов Г.В. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. №11. С. 38–41.
25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
26. Луценко А.Н., Славин А.В., Ерасов В.С., Хвацкий К.К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 527–546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546.
27. Кочнова З.А. Модифицированные эпоксидные лакокрасочные материалы для антикоррозионной защиты: дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ, 1990. 464 с.
28. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Захарова А.А., Голова Н.А. Отверждение эпоксидных олигомеров аминоалкоксисиланами // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 1986. №5. С. 24–27.

629.7.023.222

*В.А. Кузнецова¹, А.А. Силаева¹, В.В. Емельянов¹, С.А. Марченко¹***ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-75-83

Изучено влияние режимов диспергирования пигментных суспензий на степень дисперсности, шероховатость поверхности, а также физико-механические и адгезионные свойства, эрозионную стойкость и износостойкость отвержденных лакокрасочных покрытий, полученных на их основе.

В качестве наполнителей пигментированных составов лакокрасочных материалов исследованы оксид цинка, наполнители волокнистой (игольчатой) структуры, а также мелкодисперсный квазикристаллический наполнитель. Выбраны оптимальные режимы диспергирования, обеспечивающие максимальный уровень свойств отвержденных покрытий.

Ключевые слова: диспергирование, пигментные суспензии, лакокрасочные покрытия, шероховатость поверхности, адгезия, физико-механические свойства.

*V.A. Kuznetsova¹, A.A. Silaeva¹, V.V. Emelyanov¹, S.A. Marchenko¹***INFLUENCE OF MANUFACTURING TECHNIQUES
OF THE DISPERSE REINFORCED PAINT AND VARNISH MATERIALS
ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COVERINGS ON THEIR BASIS**

Influence of modes of dispersion process of pigmental suspensions on dispersion degree, surface roughness, also physicomachanical, adhesive properties, erosion resistance and wear resistance of cured paint coatings received on their basis is studied.

As extenders of filled structures of paint and varnish materials zinc oxide with fibrous (needle) structure and also finely divided quasicrystal extender are investigated. The optimum modes of dispersion providing maximum level of properties of cured coverings are chosen.

Keywords: dispersion process, pigment suspensions, paint coatings, surface roughness, adhesion, physical mechanical properties.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Лакокрасочные материалы находят широкое применение в современном самолетостроении, поскольку летательный аппарат (ЛА) представляет собой сложную конструкцию, изготовленную из разнородных материалов – металлических и неметаллических. В процессе эксплуатации ЛА подвергаются воздействию солнечной радиации, влаги, перепадам температур и другим факторам, вызывающим коррозию и старение материала [1–3]. В зависимости от условий эксплуатации для защиты изделий авиационной техники применяются различные системы лакокрасочных покрытий, которые состоят из грунтовочного покрытия и изолирующих слоев эмали [4–6].

Известно, что лакокрасочные материалы представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят пленкообразующие вещества, пигменты, модифицирующие полимерные добавки, растворители, поверхностно-активные вещества и другие компоненты.

При диспергировании пигментов и наполнителей в растворе пленкообразующего вещества (полимера) происходит ряд сложных физико-химических процессов, при которых осуществляется взаимодействие поверхностей частиц наполнителей и пигментов с компонентами жидкой среды. В процессе диспергирования в связующем происходит разрушение конгломератов частиц и приближение размеров частиц к первоначально полученным при их изготовлении. Процесс диспергирования связан с образованием новой поверхности раздела фаз и сопровождается снижением запаса свободной энергии пигментных частиц вследствие адсорбции на них молекул компонентов дисперсионной среды [7–9].

Процесс диспергирования наполнителей и пигментов в жидких средах состоит из трех основных стадий, частично совмещающихся друг с другом:

- смачивание компонентами жидкой среды твердых частиц пигментов и наполнителей и вытеснение с твердой поверхности адсорбированных газов и влаги; поверхностное натяжение при этом на границе раздела «жидкая среда–наполнитель (пигмент)» значительно снижается;

- частичное разрушение крупных агрегатов в результате адсорбционного блокирования компонентами жидкой среды большей части коагуляционных активных центров;

- стабилизация пигментных дисперсий в результате возникновения уплотненных структурированных оболочек при адсорбции на твердой поверхности больших молекул пленкообразующего вещества и добавляемых поверхностно-активных веществ [10, 11].

Для эффективного протекания процесса адсорбции большое значение имеет способность частиц наполнителя или пигмента смачиваться компонентами жидкой среды. Смачивающая способность жидких компонентов зависит от их поверхностной активности. При одновременном присутствии на твердой поверхности частиц двух или нескольких компонентов связующего смачивать твердую поверхность будет компонент с наименьшей разностью дипольных моментов с молекулами твердого тела. Избирательность смачивания имеет огромное значение при изготовлении лакокрасочных материалов. Высокополярные пленкообразующие вещества проникают сквозь неплотный адсорбционный слой к поверхности частицы пигмента, вытесняют адсорбированные из воздуха жидкости и газы, растекаются по твердой поверхности и закрепляются на ней, образуя хемосорбционный слой [12].

Смачивание пигментов и наполнителей связующим происходит ступенчато, последовательным вытеснением одних компонентов другими, способными снижать свободную энергию данной твердой поверхности наполнителя (пигмента). Молекулы легкоподвижных низкомолекулярных растворителей вытесняют с поверхности твердого тела адсорбированные молекулы паров и газов и в свою очередь могут быть вытеснены с твердой поверхности веществами с более высоким дипольным моментом [13].

Молекулы полимеров в растворах могут образовывать различные надмолекулярные структуры в зависимости от химического строения макромолекул полимера, природы растворителя, а также концентрации раствора, поэтому адсорбция из растворов является сложным процессом. В высококонцентрированных растворах адсорбируются не отдельные молекулы, а их ассоциаты. В результате число макромолекул, связанных непосредственно с твердой поверхностью наполнителя (пигмента) значительно снижается, так как на ней адсорбируются лишь некоторые сегменты молекул из пачки. С течением времени в слое адсорбированных пачек макромолекул происходят изменения в результате теплового движения молекул, проникновения растворителя и т. п. Эти явления сопровождаются вытеснением избытка молекул, не связанных непосредственно с твердой

поверхностью в раствор. Образование ассоциатов макромолекул в концентрированных растворах может уменьшить адсорбцию вследствие пониженной активности ассоциатов. В случае высокой прочности надмолекулярных структур адсорбция может вообще не произойти. Только длительное механическое воздействие в определенном тепловом режиме может способствовать частичному разрушению ассоциатов и снижению их активности. При диспергировании пигментов и наполнителей в разбавленных растворах полимеров длительность и интенсивность механического воздействия могут быть уменьшены, так как степень ассоциации макромолекул меньше и их адсорбция на поверхности твердых частиц происходит быстрее [8].

Для изготовления лакокрасочных материалов применяется оборудование для дезагрегации и диспергирования пигментов и наполнителей в пленкообразующем. Выбор типа оборудования зависит от рецептуры изготавливаемых лакокрасочных суспензий, состава компонентов связующих и наполнителей (пигментов). Большое значение для выбора смесительного и диспергирующего оборудования имеет вязкость связующего, а также микро- и макроструктура пигментов и наполнителей [14, 15].

Следует отметить, что технологические режимы изготовления лакокрасочных материалов могут оказывать существенное влияние на качество изготавливаемых лакокрасочных материалов и их эксплуатационные свойства [16].

В данной работе исследовано влияние технологических режимов изготовления пигментированных лакокрасочных материалов на их адгезионные, физико-механические свойства и другие характеристики материала.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

Материалы и методы

Для определения влияния технологических режимов изготовления пигментированных лакокрасочных материалов требовалось выбрать полимерную матрицу, установить оптимальное соотношение компонентов в композиции и выяснить влияние наполнителя на свойства покрытий. Для этого провели всесторонние исследования полученных лакокрасочных суспензий и покрытий на их основе.

В качестве объектов исследования выбраны модифицированные композиции эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой $\sim(900-1100)$, содержащие пигменты и наполнители различной структуры, отверждаемые отвердителем аминного типа.

В качестве наполнителей пигментированных составов лакокрасочных суспензий исследованы оксид титана, наполнители волокнистой (игольчатой) структуры, а также мелкодисперсный квазикристаллический наполнитель [17–23].

Исследовано влияние продолжительности диспергирования как основного параметра, определяющего качество лакокрасочного материала при его изготовлении, на степень перетира (дисперсность по «Клину»), а также на шероховатость поверхности отвержденных лакокрасочных покрытий.

Качество покрытий оценивали с помощью стандартных методик: прочность при ударе (ГОСТ 4765–73) на приборе У-1А; прочность пленки покрытия при растяжении (эластичность) на приборе «пресс Эриксона» (ГОСТ 29309–2007); адгезию покрытий методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140–78). Шероховатость поверхности покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 2789–73.

Исследовано влияние продолжительности диспергирования пигментных суспензий на эрозионную стойкость и износостойкость полученных на их основе покрытий. Эрозионную стойкость покрытий определяли в соответствии с СТП 1-595-9-111–84 на

установке «Тайфун» центробежного типа при температуре 20°C. Износостойкость покрытий (устойчивость к абразивному износу при истирании) определяли в соответствии с ISO 7784-2 с применением электронного абразиметра Табера. Стойкость покрытий к истиранию оценивали величиной индекса Табера (Т), которую вычисляли по формуле: $T = (\Delta G \cdot 10^3) / N$, где ΔG – потери массы образца после испытаний; N – число абразивных циклов. Таким образом, чем меньше величина индекса Табера, тем выше износостойкость покрытия. Испытания проводили при загрузочной массе абразивных колес CS-10, равной 1 кг, и количестве циклов $N=200$.

Результаты и обсуждение

Для проведения экспериментальных работ изготовлены экспериментальные образцы пигментированных лакокрасочных композиций, содержащих наполнители различной структуры, изготовленные по различным режимам диспергирования – от 10 до 45 мин, для композиций, содержащих волокнистый наполнитель, и от 20 до 100 мин – для композиций, содержащих квазикристаллический наполнитель. Следует отметить, что диспергирование полимерных суспензий проводили на лабораторной бисерной мельнице. Композиции содержали одинаковое количество пигмента TiO_2 и отличались природой наполнителя и его структурой. Покрытия наносили на образцы из сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр, окрашенные грунтовкой ВГ-28.

На рис. 1 приведены результаты по определению влияния продолжительности диспергирования пигментированных эпоксидных композиций, содержащих наполнитель волокнистой структуры и квазикристаллический наполнитель, на степень перетира (дисперсность по «Клину»).

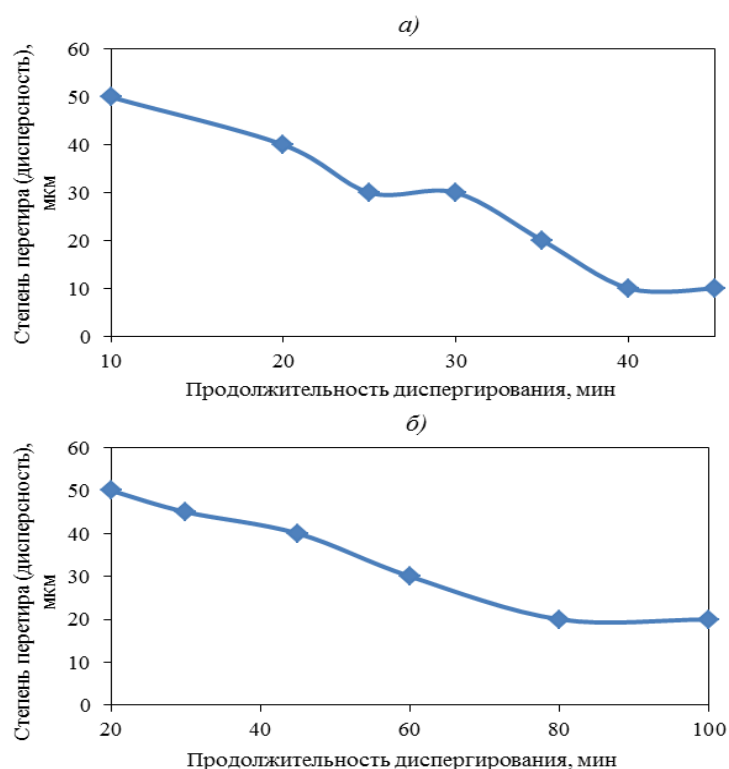


Рис. 1. Влияние продолжительности диспергирования пигментированных эпоксидных композиций, содержащих волокнистый (а) и квазикристаллический наполнитель (б), на степень перетира (дисперсность по «Клину»)

Из результатов, представленных на рис. 1, видно, что продолжительность диспергирования существенно влияет на качество получаемых полимерных суспензий. С увеличением продолжительности диспергирования степень перетира (дисперсность) диспергированных суспензий нелинейно снижается. Однако продолжительность диспергирования полимерных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, существенно превышает продолжительность диспергирования полимерных суспензий, содержащих наполнитель волокнистой структуры. Для достижения степени дисперсности ~ 10 мкм пигментированных суспензий, содержащих наполнитель волокнистой структуры, требуется 40 мин диспергирования. Для достижения степени дисперсности 20 мкм полимерных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, необходимо 100 мин. Это, видимо, связано с природой квазикристаллического наполнителя, который обладает достаточно высокой твердостью и меньшей смачиваемостью [18].

Полученные результаты подтверждены определением шероховатости отвержденных покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый и квазикристаллический наполнители (рис. 2). Из представленных результатов следует, что с увеличением продолжительности диспергирования шероховатость покрытий, определяемая среднеарифметическим отклонением профиля (R_a), монотонно снижается до определенного уровня, который зависит от структуры и химической природы применяемого наполнителя. Шероховатость покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель, выше шероховатости аналогичных покрытий, содержащих волокнистый наполнитель.

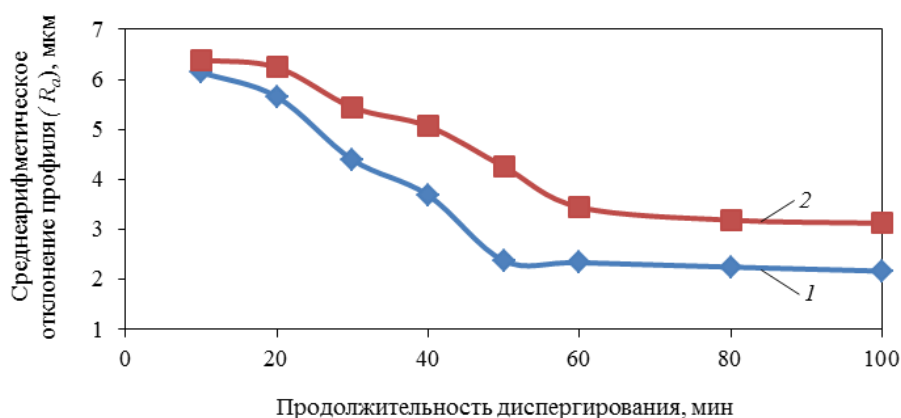


Рис. 2. Зависимость шероховатости отвержденных покрытий от продолжительности диспергирования лакокрасочных полимерных суспензий, содержащих волокнистый (1) и квазикристаллический наполнитель (2)

Исследовано влияние продолжительности диспергирования лакокрасочных суспензий на физико-механические свойства покрытий на их основе. На рис. 3, а приведены результаты определения прочности (эластичности) покрытия при растяжении в зависимости от продолжительности диспергирования лакокрасочных суспензий. Видно, что с увеличением продолжительности диспергирования пигментных суспензий происходит монотонное увеличение эластичности при растяжении. Максимальное значение эластичности (6,9 мм) покрытий на основе пигментированных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, достигается при диспергировании в течение 20 мин (кривая 1); для пигментированных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, максимальное значение эластичности 6,0 мм – за 80 мин (кривая 2).

На рис. 3, б представлены результаты определения прочности при ударе покрытий на основе пигментных суспензий в зависимости от продолжительности их диспергирования. На кривых зависимости прочности при ударе покрытий от продолжительности диспергирования лакокрасочных суспензий наблюдается аналогичная тенденция: с увеличением продолжительности диспергирования суспензий происходит монотонное увеличение прочности покрытий при ударе. Для кривой 1 максимальное значение прочности при ударе 5,0 Дж достигается за 30 мин диспергирования, а для кривой 2 – за 100 мин.

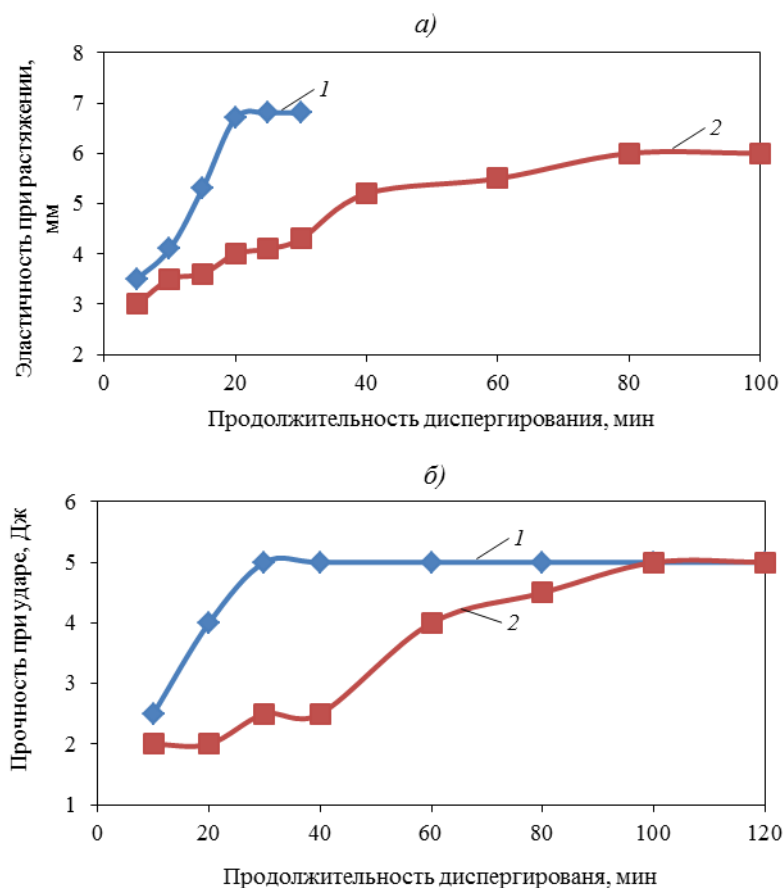


Рис. 3. Влияние продолжительности диспергирования пигментированных эпоксидных полимерных композиций, содержащих волокнистый (1) и квазикристаллический наполнитель (2), на эластичность при растяжении (а) и на прочность при ударе (б)

Установлено, что с увеличением продолжительности диспергирования наблюдается увеличение физико-механических свойств покрытий на основе пигментных суспензий. Это может быть связано с образованием более однородной по дисперсности фазы при уменьшении размера частиц и увеличении поверхности раздела фаз, что способствует увеличению адсорбционного взаимодействия полимерного пленкообразующего с поверхностью наполнителя.

Исследовано влияние продолжительности диспергирования пигментных суспензий на эрозионную стойкость и износостойкость покрытий, полученных на основе суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, и аналогичных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель.

На рис. 4 приведены результаты определения эрозионной стойкости покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель.

Из полученных результатов следует, что эрозионная стойкость покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, зависит от продолжительности их диспергирования. Видно, что с увеличением продолжительности диспергирования эрозионная стойкость покрытий возрастает. Максимальное значение эрозионной стойкости достигается при диспергировании пигментных суспензий, содержащих наполнитель волокнистой структуры, в течение 20–30 мин.

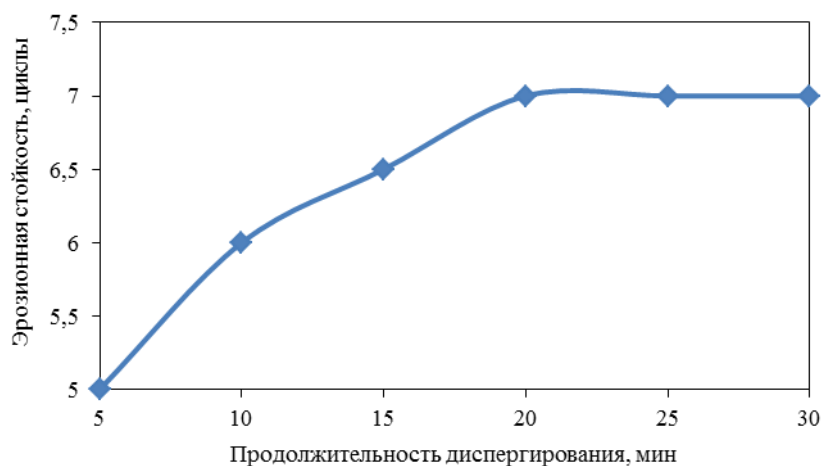


Рис. 4. Влияние продолжительности диспергирования на эрозионную стойкость покрытий на основе полимерных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель

Аналогичные результаты получены при определении износостойкости при истирании покрытий, содержащих квазикристаллический наполнитель (рис. 5). Кривая зависимости износостойкости покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, монотонно снижается, что свидетельствует о повышении износостойкости, определяемой индексом Табера.

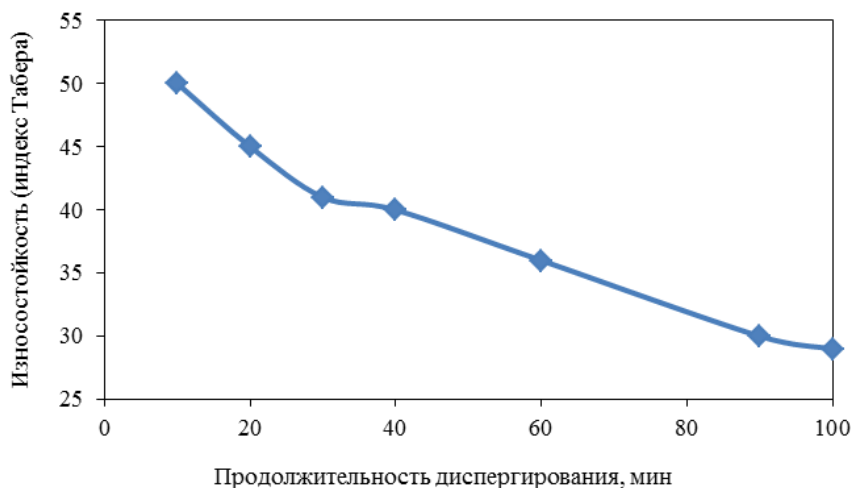


Рис. 5. Влияние продолжительности диспергирования на износостойкость покрытий на основе полимерных суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель

Исследована зависимость адгезии покрытий, полученных на основе пигментных суспензий, содержащих волокнистый и квазикристаллический наполнители, от продолжительности их диспергирования. В таблице приведена продолжительность

диспергирования пигментных суспензий, а также результаты определения адгезионных свойств покрытий, полученных на основе вышеуказанных пигментных суспензий.

Из полученных результатов следует, что продолжительность диспергирования пигментных суспензий влияет также и на адгезионные характеристики покрытий, полученных на основе пигментных суспензий.

Адгезия покрытий на основе пигментных суспензий

Наполнитель пигментированной суспензии	Продолжительность диспергирования, мин	Толщина покрытия*, мкм	Адгезия, балл		
			в исходном состоянии	после увлажнения, сут	
				1	7
Волокнистый	10	96–100	1	2	3
	20	92–96	1	1	2
	30	90–95	1	1	1
	40	86–92	1	1	1
Квазикристаллический	20	94–102	2	2	4 (сыпь)
	40	96–100	2	2	3
	60	92–96	1	1	2
	80	90–95	1	1	1
	100	90–94	1	1	1

* Средние значения.

Покрытия, полученные из недостаточно продиспергированных суспензий, обладают низкой адгезией после увлажнения, так как наличие в суспензии достаточно крупных твердых конгломератов частиц, плохо смоченных пленкообразующим, может адсорбировать на поверхности воду, способствуя набуханию такого покрытия и снижению адгезии. Диспергирование пигментных суспензий, содержащих волокнистый наполнитель, в течение 30–40 мин, а суспензий, содержащих квазикристаллический наполнитель, в течение 80–100 мин позволяет получить покрытия на их основе с высоким уровнем адгезионных свойств после увлажнения: 1 балл.

Заключения

Проведенные исследования показали, что продолжительность диспергирования пигментных полимерных суспензий существенно влияет на эксплуатационные свойства покрытий, полученных на их основе. Показано, что оптимальный режим диспергирования пигментных суспензий, содержащих волокнистый или квазикристаллический наполнитель, обеспечивает максимально высокий уровень адгезионных и физико-механических свойств покрытий.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что равномерное распределение дисперсной фазы пигментов и наполнителей в дисперсионной фазе пленкообразующих при диспергировании способствует упрочнению полимерного пленкообразующего благодаря структурообразованию поверхностных или граничных слоев в наполненных полимерных композициях.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» – инженеру 1 категории Г.Г. Шаповалову, технику 2 категории Н.А. Коврижкиной, лаборанту химического анализа 4 разряда А.В. Кобзевой – за помощь в изготовлении пигментных дисперсий, образцов для проведения испытаний покрытий, а также за участие в обсуждении результатов и объективную критику при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.

2. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Перспективные алюминиевые сплавы и технологии их соединения для изделий авиакосмической техники // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. «Алюминий-21. Сварка и пайка». СПб., 2012. Ст. 8.
3. Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Методы соединения алюминиевых композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 35–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-35-42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
8. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. М.: Химия, 1971. 299 с.
9. Орлова О.В., Фомичева Т.Н., Окунчиков А.З., Курский Г.В. Технология лаков и красок. М.: Химия, 1980. 392 с.
10. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224 с.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
12. Соснина С.А., Кулешова И.Д. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1. С. 60–62.
13. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
14. Генкин А.Э. Оборудование химических заводов. М.: Высшая школа, 1978. 361 с.
15. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1988. 844 с.
16. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
17. Векилов Ю.Х., Исаев Э.И. Структура и физические свойства квазикристаллов // Сб. докл. Первого Всерос. совещания по квазикристаллам. М., 2003. С. 5–12.
18. Рыбин В.В., Улин И.В., Фармаковский Б.Ф., Юрков М.А. Изучение возможности практического использования квазикристаллов в качестве функциональных покрытий // Сб. докл. Первого Всерос. совещания по квазикристаллам. М., 2003. С. 53–56.
19. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 19.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
20. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Кузнецов Г.В. Дисперсно-армированные эрозионностойкие покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2003. Вып.: Лакокрасочные материалы и покрытия. С. 53–56.
21. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецов Г.В. О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий // Материаловедение. 2012. №12. С. 12–14.
22. Семенова Л.В., Родина Н.Д., Нефедов Н.И. Влияние шероховатости систем лакокрасочных покрытий на эксплуатационные свойства самолетов // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 37–40.
23. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наукова думка, 1983. 144 с.

УДК 620.193.8

А.М. Коган¹, Е.В. Николаев¹, А.В. Голубев², А.Б. Лаптев¹, Д.А. Мовенко¹

ЭТАПЫ БИООБРАСТАНИЯ И КОРРОЗИИ СТАЛИ В ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-94

Представлен анализ биообрастания и коррозии стали в черноморской воде методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) и профилометрии после их экспозиции в Геленджикском центре климатических испытаний в течение 10, 30, 40 и 60 дней. В результате работы установлено, что наибольшее влияние на коррозионное разрушение поверхности образцов стали 20 оказывают организмы вида беспозвоночных – морские губки класса Calcispongiae. Морские губки в процессе жизнедеятельности выделяют большое количество углекислого газа, что вызывает локальное снижение pH морской воды, выпадение солей жесткости и приводит к образованию гальванопар на поверхности стального образца и ускорению его электрохимической коррозии.

Ключевые слова: биокоррозия, микроорганизмы, морские губки, натурные климатические испытания.

А.М. Kogan¹, Е.В. Nikolaev¹, А.В. Golubev², А.Б. Laptev¹, D.A. Movenko¹

STAGES OF BIOFOULING AND CORROSION OF STEEL IN THE BLACK SEA WATER

The paper presents the analysis of biofouling and corrosion of steel in the black sea water by methods of RSMA and profilometry after their exposure to the Gelendzhik center of climatic tests for 10, 30, 40 and 60 days. As a result of the work, it was found that the greatest influence on the corrosion destruction of the surface of steel 20 samples is exerted by organisms of the invertebrate species – marine sponges of Calcispongiae class. Marine sponges in the process of life emit a large amount of carbon dioxide, which causes a local decrease in the pH of sea water, loss of hardness salts, which leads to the formation of galvanopairs on the surface of the steel sample and accelerate its electrochemical corrosion.

Keywords: corrosion, micro-organisms, sponges, full-scale climatic testing.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» [State budgetary educational institution of higher education «Ufa State Petroleum Technological University»]; e-mail: info@rusoil.ru

Введение

В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии являются одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за ряда нерешенных проблем борьбы с коррозией. Ежегодно в результате коррозии промышленность теряет сотни тысяч тонн металла. Это является наиболее актуальным в промышленно развитых странах с большим металлофондом в связи с все более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и особо агрессивных сред, высоких температур и давлений. Экономические убытки от коррозии металлов огромны. Только

из-за подземной биокоррозии железных труб, например, США теряют ежегодно от 500 млн до 2 млрд долларов. Убытки от биокоррозии железных дорог в Германии достигают ежегодно 50 млн евро [1, 2].

Проблемы стойкости материалов в естественных природных средах невозможно решить без учета влияния биологических факторов [3, 4]. Биодеструкция – это процесс разрушения материала под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов или изменения состава окружающей среды при их метаболизме.

Вопросам биокоррозии и биоповреждения материалов уделяется достаточно много внимания, разработаны основные подходы к борьбе с биоповреждениями материалов. В работах [5–7] отражены основные подходы к влиянию поверхностного потенциала поверхности, ингибиторов коррозии, лакокрасочных и гальванических покрытий на развитие локальных видов коррозии, что дает понимание механизмов биокоррозии металлов [8–12]. Наиболее разрушительно для материалов воздействие тропического климата в экваториальных и субэкваториальных районах. Тропический климат характеризуется повышенной относительной влажностью воздуха, высокой температурой воздуха и большим количеством солнечной радиации на протяжении всего года. Эксплуатация техники в тропических регионах затруднена из-за влияния высокой температуры и влажности воздуха, коррозии металлов и сплавов под воздействием морских аэрозолей, повреждений микроорганизмами-биодеструкторами и климатического старения материалов.

Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах являются стратегическими направлениями развития материалов и технологий [13].

Материалы и методы

Исследования проводились в морской акватории, прилегающей непосредственно к территории Геленджикского центра климатических испытаний (ГЦКИ), предназначенной для проведения климатических испытаний образцов, узлов, элементов конструкций в естественной морской среде Черного моря на глубинах до пяти метров, а также позволяющей изучить комплексное влияние естественно воздействующих факторов на изменение параметров, свойств и характеристик материалов и изделий при их эксплуатации. Экспозиция образцов проводилась с августа по сентябрь 2018 г.

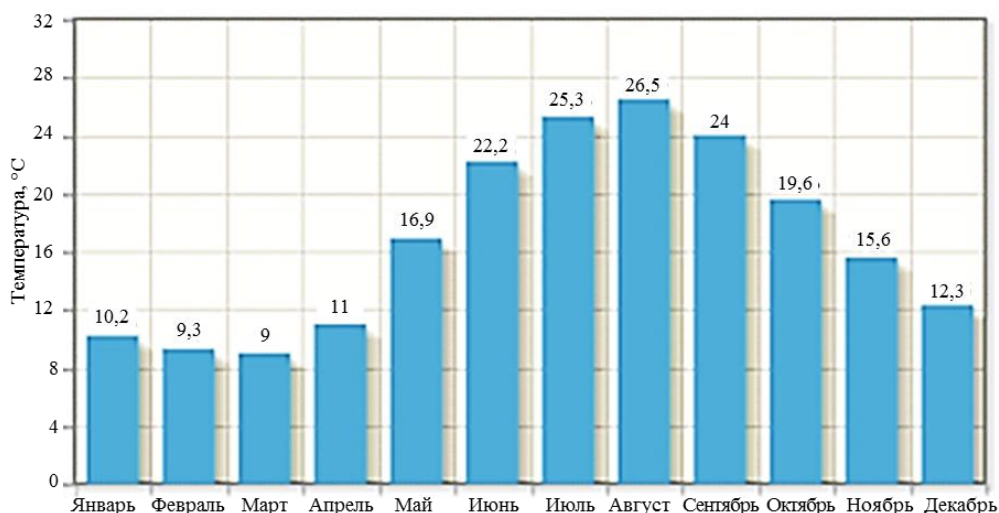


Рис. 1. Температура воды в Геленджикской бухте в течение года

Для оценки влияния микроорганизмов на сталь 20 проведена экспозиция образцов в течение 10, 30, 40 и 60 дней в условиях воздействия морской воды, показатели

которой приведены в табл. 1. Средняя температура воды Черного моря по месяцам приведена на рис. 1. Поверхность стальных образцов перед экспонированием обрабатывали методом плоского шлифования до $R_a=1,6$ мкм (6 класс шероховатости). Из многочисленных исследований известно, что металлы наиболее подвержены деструкции в водных средах по причине интенсивной электрохимической коррозии, которая дополнительно усиливается микроорганизмами [4].

Таблица 1

Среднегодовые показатели воды Черного моря

Показатель	Соленость, %	Растворенный кислород, мл/л	pH
Пределы колебаний	16–18	8–12	7,5–8,5

Состав среды (основные соли в морской воде) – содержание, в %:

Хлористый натрий	77,8
Хлористый магний	10,9
Сернокислый магний	4,7
Кальций	3,6

Профилометрия поверхности образцов проведена на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе Olympus Lext OLS3100 при увеличении $\times 50$ (площадь поля зрения 1920×2560 мкм) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287–2014. Съемка изображений проведена в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом. Восстановление моделей поверхности и компьютерная обработка с целью удаления шумов проведена с применением программы LEXT-OLS3000.

Исследование микроструктуры поверхности образцов шифра ГМ (Г – Геленджик, М – металл), а также определение локального химического состава образцов ГМ проведены на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 1,5 нА. Определение локального химического состава образцов ГМ проведено методом качественного электронно-зондового анализа в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Результаты и обсуждение

На рис. 2–5 приведены модели образцов с изображением поверхностей, представленных в топографической цветовой кодировке. Величина арифметического среднего отклонения оцениваемого профиля R_a для оценки шероховатости поверхности рассчитана для каждого образца по результатам 10 измерений и приведена в подписях к рисункам.

Так, рис. 2 иллюстрирует, что через 10 дней экспозиции профиль поверхности не имеет ярко выраженных коррозионных повреждений. Наблюдаются участки с высоким профилем по отношению к другим, выделенные красным цветом. Следовательно, нарастание поверхности относительно равномерное. Средняя высота неровностей профиля на первом этапе составляет 4,7 мкм.

На топографической схеме поверхности образца после 30 дней экспозиции (рис. 3) заметен рост неровностей, средняя высота которых составляет уже 9,2 мкм. Поверхность образца делится на катодные и анодные зоны, имеющие четкую границу.

После 40 дней экспозиции (рис. 4) наблюдаются многочисленные локальные коррозионные повреждения, которые в совокупности ведут к выравниванию профиля поверхности, что подтверждается отсутствием четких границ между анодными и катодными зонами. Средняя высота неровностей уменьшается до 5,7 мкм.

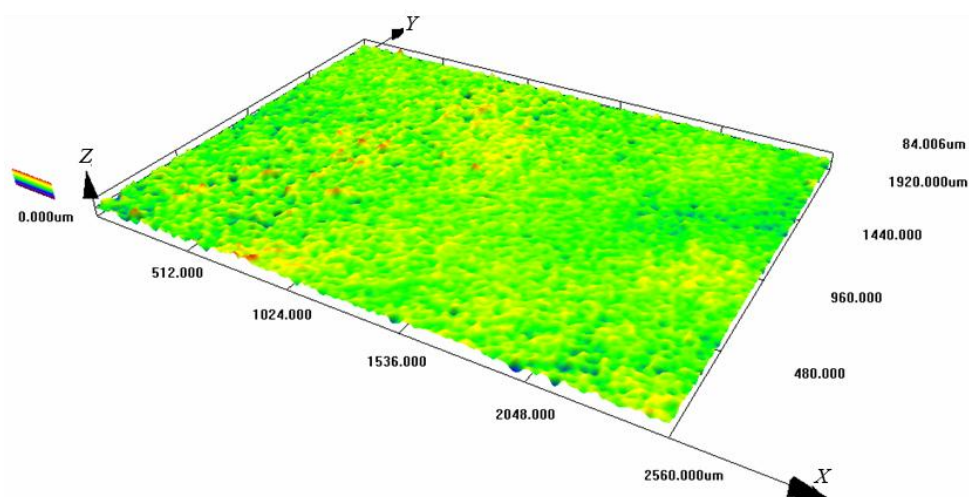


Рис. 2. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ1 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 10 дней: шероховатость $R_a=4,7$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям)

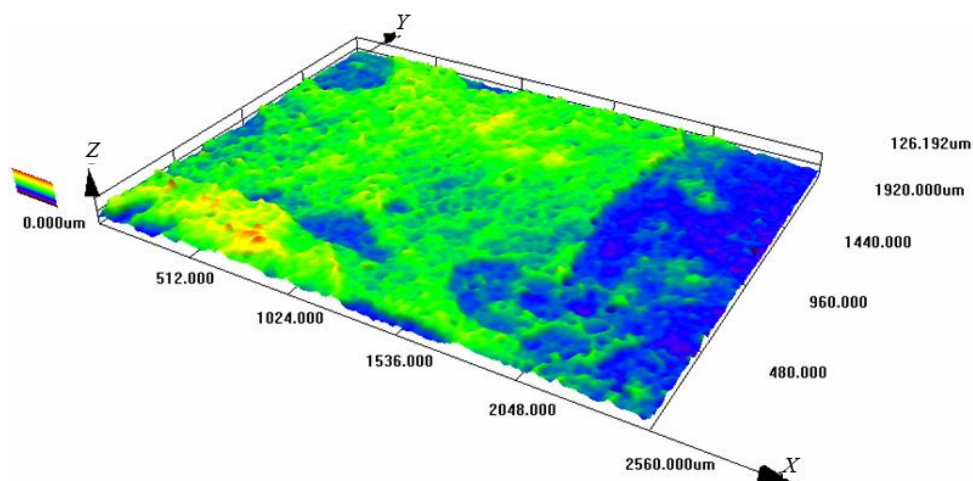


Рис. 3. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ2 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 30 дней: шероховатость $R_a=9,2$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям)

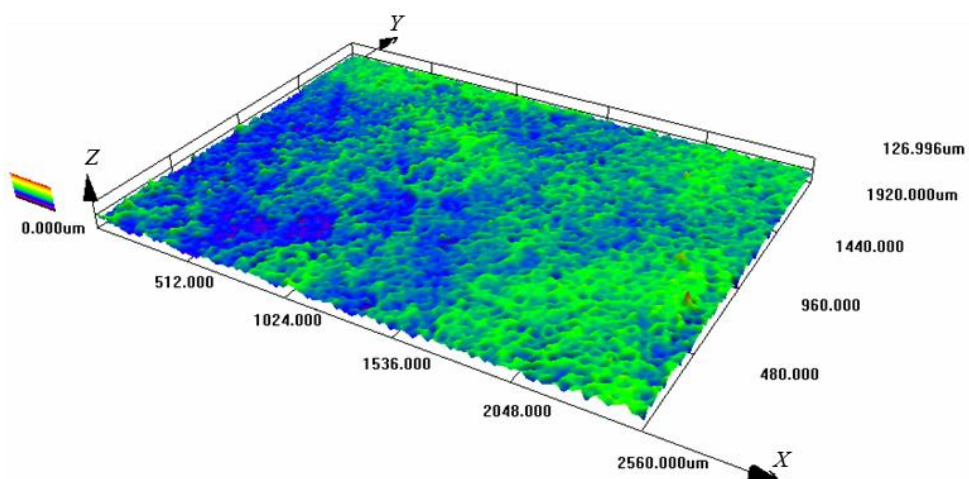


Рис. 4. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ3 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 40 дней: шероховатость $R_a=5,7$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям).

На рис. 5 видно, что средняя высота неровностей практически не изменилась по сравнению с выдержкой в течение 40 дней и составляет 5,5 мкм. Однако внешний вид отложений несколько отличается от отложений на образце ГМ3 – после 60 дней выдержки поверхность обросла более плотным и равномерным слоем. При этом коррозия металла протекает в меньшей степени, а именно – идет сплошная равномерная коррозия, которая не представляет опасности. Однако в местах отсутствия отложений наблюдаются локальные коррозионные поражения, вызываемые метаболизмом губок и бактерий. Скорость коррозии в местах отсутствия отложений выше, чем на поверхности под биопленкой.

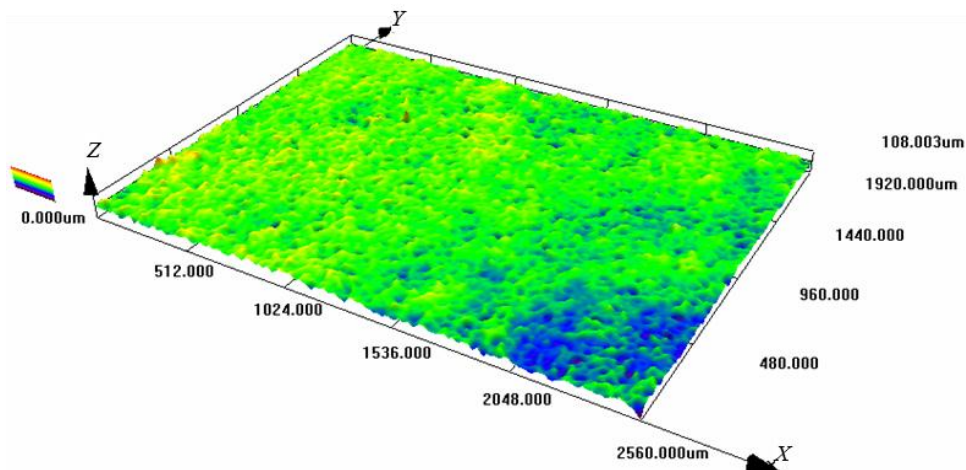


Рис. 5. Изображение ($\times 50$) поверхности образца ГМ4 с цветовой градацией рельефа и модель поверхности в топографическом режиме при экспозиции в течение 60 дней: шероховатость $R_a=5,5$ мкм (среднее значение по 10-ти измерениям)

Первыми на поверхности образца поселяются губки, которые имеют достаточную силу сцепления с поверхностью (рис. 6). Большинство губок отфильтровывают мелкие пищевые частицы из воды, которая протекает через их тело [14, 15]. Размеры частиц обычно находятся в пределах от 1 до 50 мкм, но могут быть еще меньше [16]. Удалению из тела губки подлежат непереваренные остатки пищи, а также неорганические частицы, попавшие в губку с током воды [17]. Кроме того, с током воды губка выводит из своего тела токсичные вещества и продукты метаболизма, углекислый газ [18]. Результатом жизнедеятельности губки является локальное подкисление поверхности и образование анодных и катодных зон (рис. 7).

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участках 1–3, приведены в табл. 2.

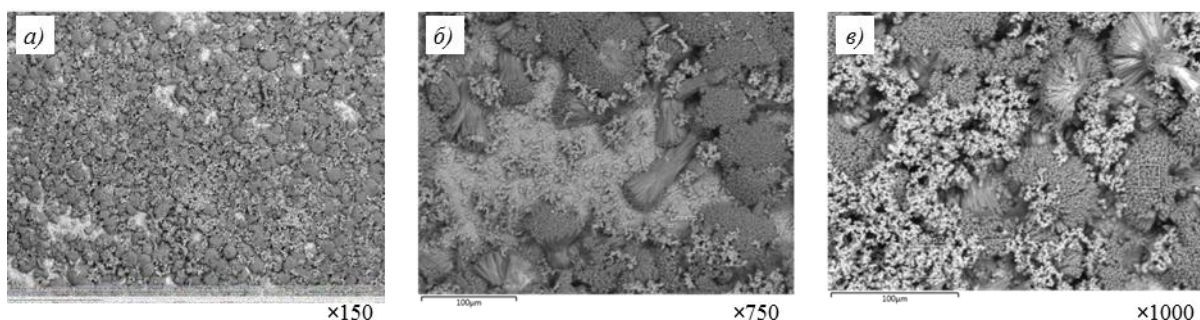


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца ГМ1 после экспозиции в течение 10 дней

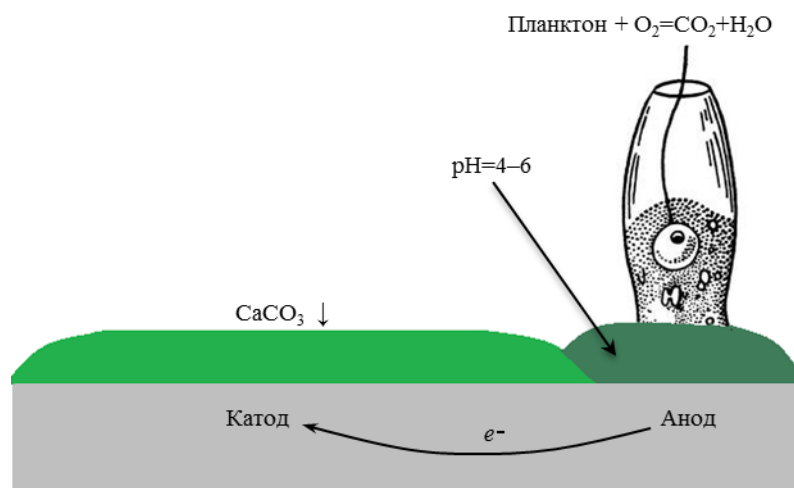


Рис. 7. Результаты жизнедеятельности губки на поверхности образца

Таблица 2

Химический состав отложений в спектрах 1–3

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)							Σ
1	C	Ca	O	Fe	—	—	—	100
	18,63	44,72	34,78	1,86	—	—	—	
2	Ca	O	Fe	Si	Cl	—	—	100
	5,07	67,57	20,28	3,37	3,71	—	—	
3	Ca	O	Fe	Cr	Cl	Mg	Mn	100
	4,57	28,96	42,68	7,62	8,53	4,57	3,05	

На основании данных, полученных со спектров 1 и 2, можно сделать вывод, что на рис. 6, в (спектр 1) наблюдается зарастание поверхности образца отложениями нерастворимых солей жесткости (солей кальция – CaCO_3 , CaSO_4), а также продуктов коррозии стали – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (спектр 2). Таким образом, первые 10 дней экспозиции характеризуются образованием продуктов коррозии стали на поверхности образца, а также образованием отложений солей кальция на катоде, где начинают расти губки, которые выделяют кислоту, снижая pH среды.

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участках 4–10, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав отложений в спектрах 4–10

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)								Σ
4	Fe	Cl	O	—	—	—	—	—	100
	17,28	9,87	72,84	—	—	—	—	—	
5	Ca	O	Fe	—	—	—	—	—	100
	5,88	70,59	23,53	—	—	—	—	—	
6	C	Ca	O	Fe	Cl	—	—	—	100
	17,42	36,36	40,91	3,03	2,73	—	—	—	
7	C	Ca	O	Fe	Mg	P	S	Cl	100
	37,80	11,02	23,62	2,99	5,51	3,46	2,99	12,60	
8	Cr	Ca	Fe	—	—	—	—	—	100
	26,11	6,01	67,89	—	—	—	—	—	
9	Si	Ca	O	Fe	Cl	—	—	—	100
	15,59	9,83	50,85	15,25	8,47	—	—	—	
10	C	Ca	O	Fe	Cl	—	—	—	100
	42,16	6,72	28,99	3,69	18,45	—	—	—	

Спустя 30 дней экспозиции образцов на поверхности наблюдается разнообразие форм и химического состава отложений. Имеются нетронутые участки стали, о чем свидетельствует спектр 4 на рис. 8, *а*. Видны также отложения солей кальция на рис. 8, *б*, наличие которых подтверждается данными со спектра 6. Данные спектра 5 свидетельствуют об избыточном содержании кальция и кислорода, т. е. об образовании на поверхности отложений солей жесткости – карбоната кальция. Наличие таких химических элементов, как фосфор, сера, кальций, хлор и др. на спектре 7, доказывает, что данный участок содержит элементы живого организма, так же как и спектр 10.

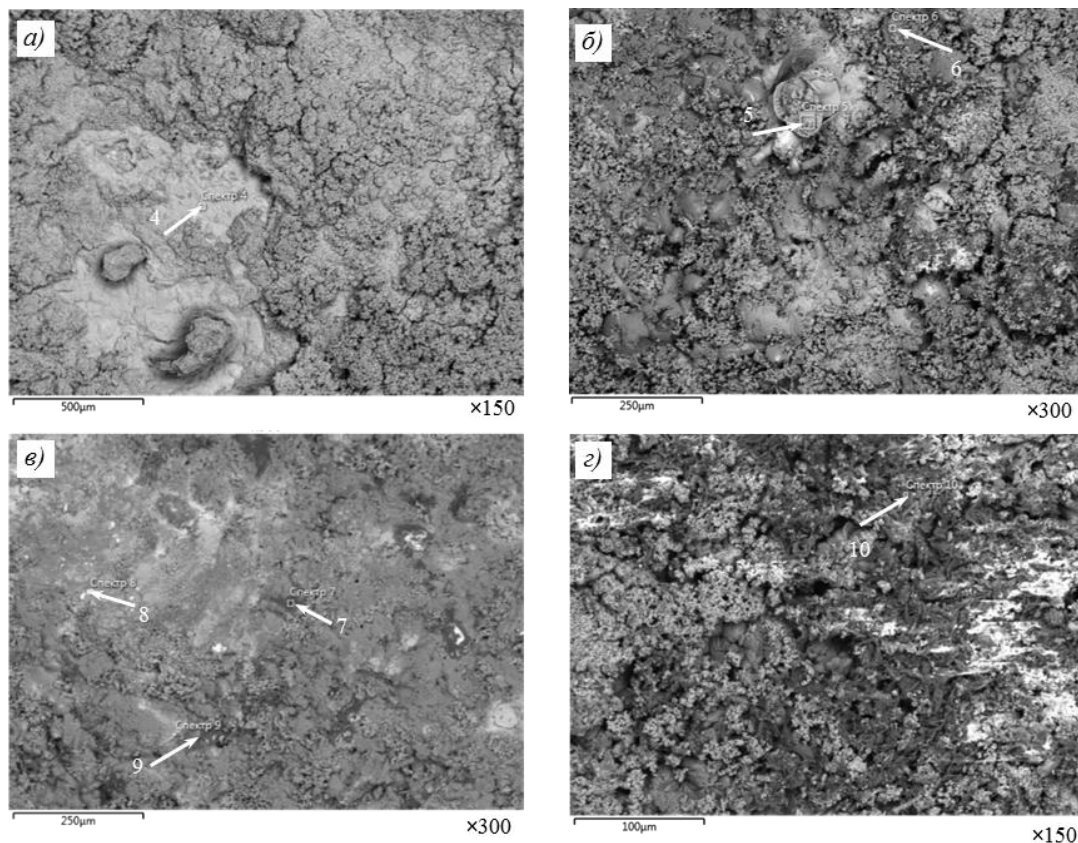


Рис. 8. Микроструктура поверхности образца ГМ2 после экспозиции в течение 30 дней

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участках 11–16, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав отложений в спектрах 11–16

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)									Σ
11	Cr	Ca	O	Fe	Na	Mg	Si	Al	–	100
	15,45	2,81	30,90	33,43	4,21	5,48	4,63	3,09	–	
12	C	Ca	O	Fe	Al	Sr	P	S	Cl	100
	17,86	28,71	40,00	2,14	2,29	2,29	2,43	1,57	2,71	
13	Ca	O	Fe	P	S	Cl	–	–	–	100
	5,54	62,50	14,20	7,53	2,98	7,24	–	–	–	
14	C	Ca	O	Fe	Na	Mg	P	S	Cl	100
	45,83	8,98	29,33	1,10	3,76	3,57	1,83	1,74	3,85	
15	C	Ca	O	Na	–	–	–	–	–	100
	25,22	24,21	47,92	2,65	–	–	–	–	–	
16	S	Ca	O	Fe	Cl	–	–	–	–	100
	2,88	6,00	73,14	13,19	4,80	–	–	–	–	

Отложения солей кальция являются плотными и жесткими, поэтому защищают поверхность стали от морской воды. Однако они могут быть частично удалены с поверхности путем механического воздействия. На рис. 9, в наблюдается процесс развития трещины, результатом которого может быть отрыв отложений и образование участков локальной коррозии, на которых начинается язвенная коррозия. Спектры 11–16 свидетельствуют о наличии множества живых организмов на поверхности образца – в частности, на спектре 11 значительно превышено содержание кремния, что свидетельствует о росте на данном участке поверхности диатомовых водорослей (рис. 9, а).

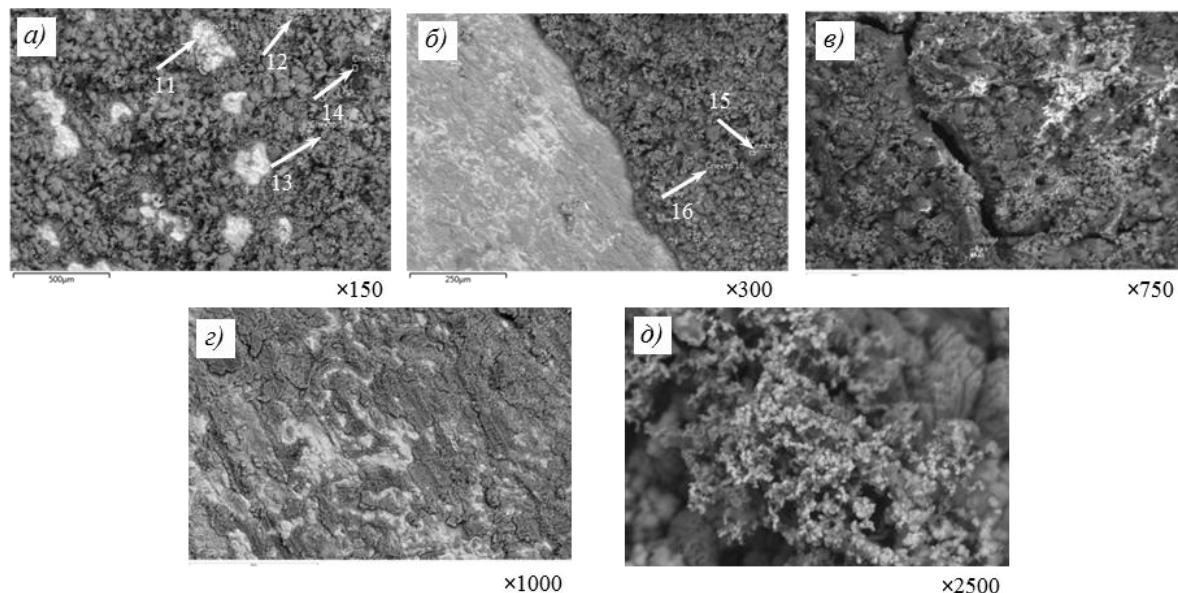


Рис. 9. Микроструктура поверхности образца ГМЗ после экспозиции в течение 40 дней

Данные, полученные со спектра характеристического рентгеновского излучения на участке 17, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав отложений в спектре 17

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)										Σ
	C	Ca	O	Na	Mg	Si	Cl	K	P	S	
17	57,67	3,44	23,31	3,80	1,35	3,68	1,35	0,86	1,10	3,44	100

Результат выдержки образца в течение 60 дней иллюстрирует рис. 10. Высокое содержание углерода и кислорода на спектре 17, а также снимок поверхности (рис. 10, в) позволяют сделать вывод о наличии водорослей на поверхности образца. По всей площади поверхности наблюдается равномерное зарастание. Скорость коррозии минимальна, характер коррозии – сплошная равномерная. Однако в местах прикрепления микроорганизмов наблюдаются глубокие коррозионные поражения. Видна многослойная система. Установилась постоянная скорость коррозии вследствие изоляции поверхности стали от морской воды с помощью образовавшихся слоев. Однако в случае откалывания с поверхности кальциевых отложений, бактерий, а также самих губок, на этом месте образуется чистая поверхность, на которой высока вероятность развития питтинга, язв либо коррозионного разрушения другого типа.

Из проведенных исследований поверхности и анализа спектров методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) видно, что процесс разрушения образцов имеет несколько стадий. Сначала на поверхности начинается образование очагов коррозии и отложений нерастворимых солей кальция (образец ГМ1). Затем происходит заселение поверхности губками класса *Calcispongiae*, бактериями и водорослями. Вследствие неоднородности процесса обрастания поверхности и образования отложений начинается локализация коррозионных процессов, что заметно по изменению рельефа поверхности на образцах ГМ2–ГМ4.

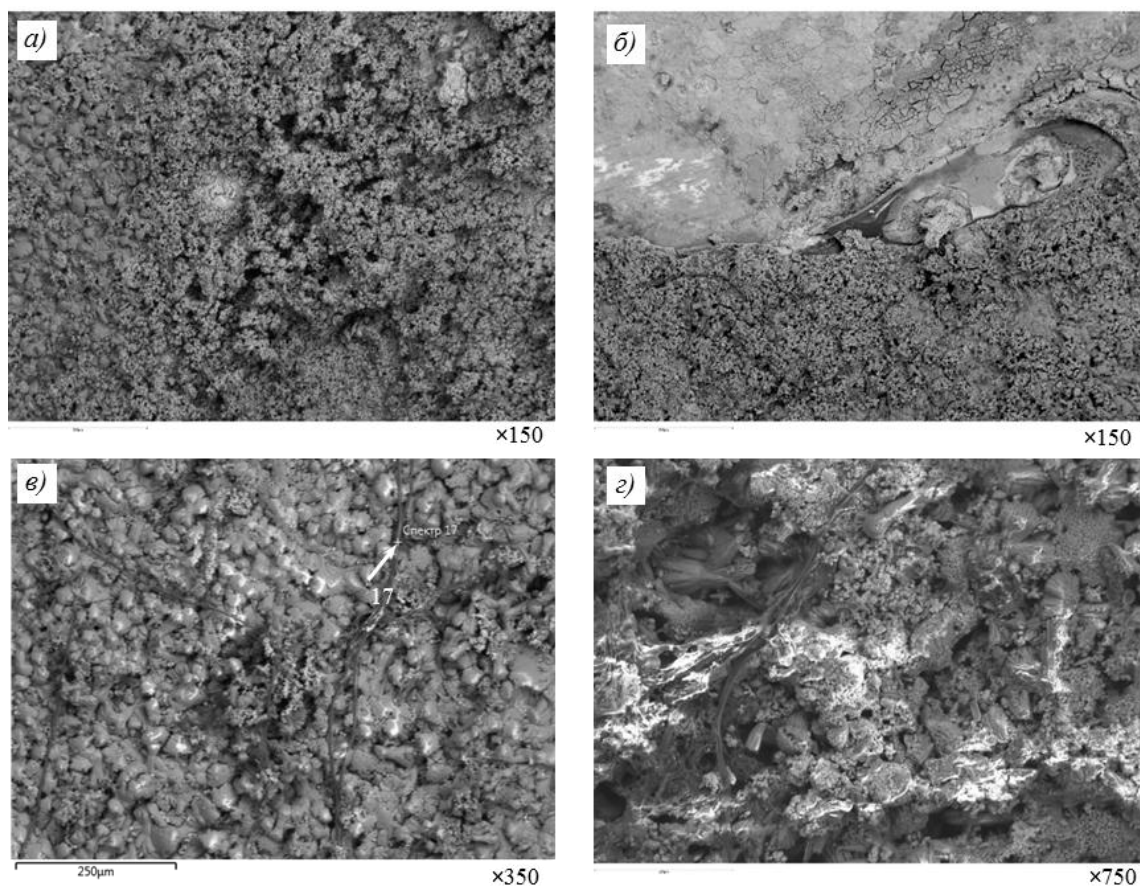


Рис. 10. Микроструктура поверхности образца ГМ4 после экспозиции в течение 60 дней

Отложения солей кальция достаточно хрупкие и могут быть частично удалены с поверхности в результате механического воздействия. Результатом отрыва отложений является образование участков локальной коррозии.

Губки прикрепляются к субстрату с помощью базопинакоцитов – уплощенных клеток, формирующих базальную поверхность губок и обеспечивающих прикрепление к поверхности за счет синтеза спонгина и хитина [19]. У обыкновенных губок, имеющих массивный арагонитовый скелет, базопинакоциты участвуют в синтезе карбоната кальция, который обнаружен на поверхности (спектр б).

Заключения

Результаты исследований свидетельствуют, что в прибрежных черноморских водах коррозия низкоуглеродистой стали носит неравномерный характер. Одной из наиболее коррозионноопасных групп микроорганизмов являются организмы вида

беспозвоночных – морские губки класса *Calcispongiae*, которые первыми прикрепляются к поверхности. Продукты их метаболизма вызывают локальное подкисление воды углекислым газом, что вызывает деструкцию образцов и образование отложений в виде солей кальция. Затем поверхность заселяется бактериями и водорослями. В результате наложения данного ряда факторов происходит синергизм биоповреждений, взаимное стимулирование процессов разрушения материалов при развитии биоценозов.

Отсутствие обработки поверхности стали приводит к заселению поверхности микроорганизмами. Во избежание этого необходимо принимать меры для уменьшения адсорбирующей способности поверхности – например, с помощью ее гидрофобизации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Договор №18-29-05033/18 на выполнение гранта «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах».

ЛИТЕРАТУРА

1. Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G. et al. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Washington D.C.: FHWA, 2001. P. 1–36.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник. М.: Машиностроение, 1987. Т. 1. 688 с.
4. Герасименко А.А. Биокоррозия и защита металлоконструкций. 1. Особенности процесса биокоррозии. Микробная коррозия в природных средах // *Практика противокоррозионной защиты*. 1998. №4. С. 14–26.
5. Арабей Т.И., Белоглазов С.М. Улучшение защитного действия грунта-модификатора ржавчины на сталь, корродирующую в морской воде и под действием *Aspergillus niger* // *Практика противокоррозионной защиты*. 2010. Вып. 1 (55). С. 17–22.
6. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И. и др. Локальная коррозия сталей в условиях эквипотенциальности поверхности // *Практика противокоррозионной защиты*. 2011. Вып. 3 (61). С. 55–63.
7. Герасименко А.А. Биокоррозия и защита металлоконструкций. 2. Микробная коррозия оборудования нефтяной промышленности // *Практика противокоррозионной защиты*. 2001. №2. С. 35–36.
8. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // *Нефтепромысловое дело*. 2009. №3. С. 44–46.
9. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // *Деловая слава России*. 2013. №2. С. 4–9.
10. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // *Нефтепромысловое дело*. 2008. №9. С. 61–65.
11. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Nomoto N., Hatamoto M., Ali M. et al. Characterization of sludge properties for sewage treatment in a practical-scale down-flow hanging sponge reactor: Oxygen consumption and removal of organic matter, ammonium, and sulfur // *Water Science and Technology*. IWA Publishing. 2018. P. 608–616.
15. Song J.E., Kim A.R., Lee C.J. et al. Effects of purified alginate sponge on the regeneration of chondrocytes: In vitro and in vivo // *Carbohydrate Polymers*. Polymer Edition, 2013. P. 1470–1476.
16. Lazzeri L., Cascone M.G., Danti S. et al. PLLA sponge-like scaffolds: Morphological and biological characterization // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007. P. 1399–1405. DOI: 10.1007/s10856-006-0594-8, 10.1007/s10856-007-0127-0.
17. Zdarta J., Anteck K., Frankowski R. et al. The effect of operational parameters on the biodegradation of bisphenols by *Trametes versicolor* laccase immobilized on *Hippospongia communis* spongin scaffolds // *Science of the Total Environment*. 2018. P. 784–795.
18. Sun L., Li B., Jiang D., Hou H. Nile tilapia skin collagen sponge modified with chemical cross-linkers as a biomedical hemostatic material // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. P. 89–96.
19. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 476 с.

УДК 621.793.71

Ю.В. Лощинин¹, М.Г. Размахов¹, С.И. Пахомкин¹, А.Н. Луценко¹**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ
МНОГОСЛОЙНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ИЗГОТОВЛЕННЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ,
НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-95-103

На основании результатов измерения температуропроводности методом лазерной вспышки в диапазоне температур от 20 до 1100°C многослойных теплозащитных покрытий, полученных газотермическим напылением, установлено существенное увеличение (от 40 до 50%) эффективности теплозащитных свойств покрытий, имеющих два керамических слоя: один – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, другой – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ +оксиды РЗМ, по сравнению с теплозащитными покрытиями, имеющими один керамический слой – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$. Такой же эффект наблюдается на покрытиях, имеющих один керамический слой $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ большей толщины, легированный оксидами иттербия и гадолиния. Определена теплопроводность керамического слоя $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, изготовленного по технологии воздушно-плазменного напыления, равная 1,5 Вт/(м·К), и по технологии магнетронного нанесения, равная 2,4 Вт/(м·К).

Ключевые слова: теплозащитное покрытие, электронно-лучевое и магнетронное нанесение, термоциклическая долговечность, температуропроводность, теплопроводность, теплоемкость, метод лазерной вспышки, термическое сопротивление.

Yu.V. Loshchinin¹, M.G. Razmakhov¹, S.I. Pakhomkin¹, A.N. Lutsenko¹**INFLUENCE OF STRUCTURE AND TECHNOLOGY OF DRAWING
OF MULTILAYER HEAT-PROTECTIVE COATINGS
PRODUCED BY THERMAL SPRAYING DUSTING
ON THERMAL CONDUCTIVITY**

On the basis of results of measurement of thermal diffusivity the method of laser flash with the temperature range from 20 to 1100°C multilayer heat-protective coatings received by thermal spraying dusting has establishes essential increase (from 40 to 50%) efficiency of heat-protective properties of coverings of having two ceramic layers: one – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, of other – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ +oxides REM in comparison with the heat-protective coverings having one ceramic layer of – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$. The same effect is observed on the coverings having one ceramic layer of $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ of bigger thickness, alloyed by ytterbium and gadolinium oxides. Thermal conductivity of ceramic layer of $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ made on technologies of atmospheric plasma spraying, equal 1,5 W/(m·K) and is determined by technology of the magnetron drawing, equal 2,4 W/(m·K).

Keywords: heat-protective covering, cathode-ray and magnetron drawing, thermocyclic durability, thermal diffusivity, thermal conductivity, heat capacity, method of laser flash, thermal resistance.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; E-mail: admin@viam.ru

Введение

Известно, что повышение тяговооруженности газотурбинного двигателя (ГТД) достигается, прежде всего, за счет увеличения температуры газа при сгорании топлива. Большая часть этого прироста обеспечивается благодаря применению более жаропрочных материалов, совершенствованию системы воздушного охлаждения деталей горячего тракта ГТД и применению высокоэффективных многослойных жаростойких и теплозащитных покрытий (ТЗП) на лопатках турбины. Использование различных технологий нанесения ТЗП и состава защитных слоев на детали горячего тракта ГТД вызвано жесткими условиями работы и высокими требованиями при их эксплуатации. Как правило, для защиты от агрессивного эрозионного и высокотемпературного воздействия газовой среды используются многокомпонентные жаростойкие соединительные слои (ЖСС) и внешний теплозащитный керамический слой на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия – $ZrO_2-Y_2O_3$ (YSZ) [1–6]. Керамический слой теплозащитного покрытия YSZ может быть получен со слоисто-пористой структурой по технологии газотермического напыления: воздушно-плазменного (APS) или вакуумно-плазменного (VPS) и со столбчатой структурой в процессе электронно-лучевого (EP-PVD) или среднечастотного магнетронного напыления [7]. В отличие от более высокой теплопроводности, равной $\sim(1,5-2,5)$ Вт/(м·К), для керамического слоя YSZ ТЗП [7, 8, 11–13] со столбчатой микроструктурой, имеющей меж- и внутрисклончатую пористость, полученную по технологии EP-PVD или магнетронного нанесения, теплопроводность керамических слоев YSZ, нанесенных воздушно-плазменным напылением APS, составляет 0,8–1,1 Вт/(м·К) [7, 8] и определяется слоистой структурой с высокой пористостью, поперечной тепловому потоку. Однако, имея более низкие эксплуатационные свойства, особенно по количеству теплосмен и др., плазменные (APS) ТЗП широко применяются для защиты деталей горячего тракта ГТД благодаря низкой теплопроводности, универсальности применения, наименьшим затратам при производстве. Снижение активности диффузионных процессов и компенсация разницы в величине теплового расширения защищаемого жаропрочного сплава и керамических слоев ТЗП обеспечиваются нанесением многокомпонентных металлокерамических ЖСС системы Ni–Cr–Al–Y–Hf(Re) (покрытия ВСДП-3, ВСДП-16 и др.) по ионно-плазменной технологии высоких энергий (ВППТВЭ) или с использованием технологий газотермического напыления – APS и VPS [3, 6, 9, 10]. В результате эксплуатационных нагревов или дополнительной термообработки между ЖСС и керамическим слоем YSZ образуется термически выращенный оксид (TGO), длительно препятствующий воздействию агрессивной газовой среды продуктов сгорания топлива на защищаемый жаропрочный сплав.

Дополнительное легирование керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$ оксидами редкоземельных металлов (Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Nd_2O_3 и др.) снижает теплопроводность керамических слоев ТЗП, полученных по технологиям APS или электронно-лучевого (EP-PVD) нанесения. Уменьшение теплопроводности керамических слоев ТЗП при этом связывают со снижением фоновой части проводимости теплового потока через сформировавшуюся кристаллическую решетку более дефектной флюоритной структуры $Gd_2Zr_2O_7$ [12]. Однако при легировании оксидами РЗМ керамического слоя YSZ наблюдается снижение термоциклической долговечности покрытия, в связи с чем используются двухслойные керамические композиции [YSZ+(YSZ+оксид РЗМ)], в которых нижний слой, контактирующий с ЖСС, – традиционный YSZ, а внешний – YSZ+оксид РЗМ [12–15]. Результаты оценки влияния состава и технологии нанесения покрытий на теплопроводность ТЗП явно недостаточно – как для прогнозирования свойств при разработке и конструировании систем высокоэффективных многослойных покрытий, так и для усовершенствования серийных технологий и отработки новых перспективных способов нанесения ТЗП.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» и 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Цель исследования – изучение влияния технологий ионно-плазменного ВПТВЭ и вакуумно-плазменного (VPS) или воздушно-плазменного (APS) нанесения ЖСС разного состава металлических сплавов, а также изучение влияния толщины и состава керамических слоев ТЗП, нанесенных методом APS, на температуропроводность и теплопроводность ТЗП.

Измерение температуропроводности образцов многослойных покрытий ТЗП на подложке из сплава ВКНА-1В выполнено с использованием метода лазерной вспышки на приборе LFA 427 (фирма Netzsh, Германия) в диапазоне температур от 20 до 1100°C, в динамической среде аргона с расходом 70 мл/мин [16]. Методика определения теплопроводности методом лазерной вспышки образца, включающего многослойное покрытие, состоящее из слоев ЖСС и одного или двух керамических слоев, нанесенных на металлическую подложку с известной теплопроводностью, предпочтительна [8, 11, 12], так как, в отличие от образца изолированного слоя, не требует нанесения толстых слоев и особой осторожности обращения с образцами в процессе и после их отделения от подложки ввиду их пористости и хрупкости. Оценку эффективности влияния технологии и технологических факторов, состава и структуры на теплопроводность многослойных ТЗП в случае использования подложки одинаковой толщины одного сплава целесообразно проводить по величине температуропроводности всей многослойной конструкции: ЖСС+керамический слой+подложка. При этом не требуется определение плотности и теплоемкости отдельных слоев образца многослойной конструкции, включая материал подложки.

В качестве подложки использованы образцы диаметром 10 мм и толщиной 2 мм из никелевого интерметаллидного сплава ВКНА-1В. На образцы подложки сначала методами ВПТВЭ, APS или VPS наносили 2–3 слоя ЖСС из сплава системы Ni–Cr–Al–Y (покрытия ВСДП-3, ВСДП-3п, СДП-1, ВСДП-16 и др.). Затем методом APS наносили один или два керамических слоя $ZrO_2+7\%$ (по массе) Y_2O_3 (далее: $7\%Y_2O_3$) или керамические слои $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, дополнительно легированные оксидами РЗМ (см. таблицу). Суммарная толщина покрытия для образцов разных составов изменялась от 160 до 600 мкм. При изготовлении образца 6 нанесение керамического покрытия по технологии APS осуществляли с использованием плазматрона Metco 205 NS.

Состав и технология нанесения многослойных теплозащитных покрытий на подложку из сплава ВКНА-1В

Условный номер образца	Состав и технология нанесения покрытия
1	[ВСДП-3+ВСДП16] (ВПТВЭ)+ВСДП-3п (APS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3$] (APS)
2	СДП-1 (ВПТВЭ)+ПНХ20К20Ю13 (APS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3$] (APS)
3	ВСДП-3п (VPS)+ПВ-Н70Ю30 (VPS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3$] (APS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3+Yb_2O_3+Gd_2O_3$] (APS)
4	ВСДП-3п (VPS)+ПВ-Н70Ю30 (APS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3$] (APS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3+Yb_2O_3+Gd_2O_3$] (APS)
5	ВСДП-3п (VPS)+ПВ-Н70Ю30 (VPS)+[$ZrO_2+7\%Y_2O_3+Yb_2O_3+Gd_2O_3$] (APS)
6	ВСДП-3п (VPS)+ПВ-Н70Ю30 (VPS)+Metco 205 NS [$ZrO_2+24\%CeO_2+2,5\%Y_2O_3$] (APS)

Целью исследования была также оценка теплопроводности керамического слоя ТЗП системы $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$, изготовленного по технологии магнетронного нанесения, в сравнении с керамическим слоем ТЗП такого же состава, нанесенным по технологии газотермического напыления APS.

Теплопроводность керамического слоя ТЗП системы $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$, полученного по технологии магнетронного нанесения определяли на образце диаметром 10 мм, состоящим из керамического слоя толщиной 50 мкм и подложки толщиной 1,965 мм из жаропрочного никелевого сплава ЖС36. Теплофизические свойства подложки из сплава ЖС36 были изучены ранее [17]. Теплопроводность керамического слоя ТЗП ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$) рассчитывали по двухслойной модели термического сопротивления (1), исходя из данных теплопроводности сплава ЖС36 и измеренных результатов температуропроводности двухслойного образца – керамический слой ТЗП ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$)+сплав ЖС36:

$$\frac{L}{\lambda_{\text{эф}}} = \frac{L_{\text{кс}}}{\lambda_{\text{кс}}} + \frac{L_{\text{подл}}}{\lambda_{\text{подл}}}, \quad (1)$$

где L – суммарная толщина слоев ТЗП-покрытия и подложки; $L_{\text{кс}}$ и $L_{\text{подл}}$ – толщина керамического слоя покрытия и подложки из сплава ЖС36 соответственно; $\lambda_{\text{эф}}$, $\lambda_{\text{кс}}$ и $\lambda_{\text{подл}}$ – эффективная теплопроводность двухслойного образца, теплопроводности керамического слоя покрытия и подложки из сплава ЖС36 соответственно.

Теплопроводность $\lambda_{\text{эф}}$ двухслойного образца рассчитывали по выражению

$$\lambda_{\text{эф}} = a \cdot c_p \cdot d, \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{эф}}$ – эффективная теплопроводность, Вт/(м·К); a – температуропроводность двухслойного образца, м²/с; c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К); d – плотность, кг/м³.

Теплоемкость двухслойного образца является величиной аддитивной и равна сумме теплоемкостей керамического слоя покрытия и подложки, умноженных на их массовые доли. Поскольку масса подложки больше массы керамического слоя более чем в 100 раз, то при расчете эффективной теплопроводности двухслойного образца достаточно использовать данные теплоемкости подложки из сплава ЖС36. Вышеприведенное соображение относится также и к плотности двухслойного образца. Неопределенность такой замены не превышает 1%.

Для исключения частичной прозрачности керамического слоя и для удовлетворения требований метода измерения [16] о поглощении энергии лазерного излучения в тонком слое поверхности, перед измерением температуропроводности многослойных образцов на поверхность керамического слоя, обращенную к лазерному излучению, катодным напылением наносили покрытие из платины толщиной от 1 до 2 мкм. Увеличение поглощательной способности металлизированной поверхности керамического слоя обеспечивали нанесением тонкого зачерняющего графитового покрытия.

Результаты

Результаты измерения температуропроводности двухслойного образца керамический слой ТЗП ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$)+сплав ЖС36, полученного магнетронным способом нанесения керамического слоя на подложку из сплава ЖС36, и данные температуропроводности для сплава ЖС36 [17] приведены на рис. 1. Данные теплопроводности для сплава ЖС36, используемые для расчета теплопроводности керамического слоя ТЗП ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$), представлены в виде температурной зависимости в диапазоне от 20 до 1250°C, описанной полиномом 5-й степени:

$$\lambda = 8,76 + 1,63 \cdot 10^{-2} \cdot t + 4,17 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 1,27 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 - 1,35 \cdot 10^{-10} \cdot t^4 + 4,72 \cdot 10^{-14} \cdot t^5, \quad (3)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); t – температура, °C.

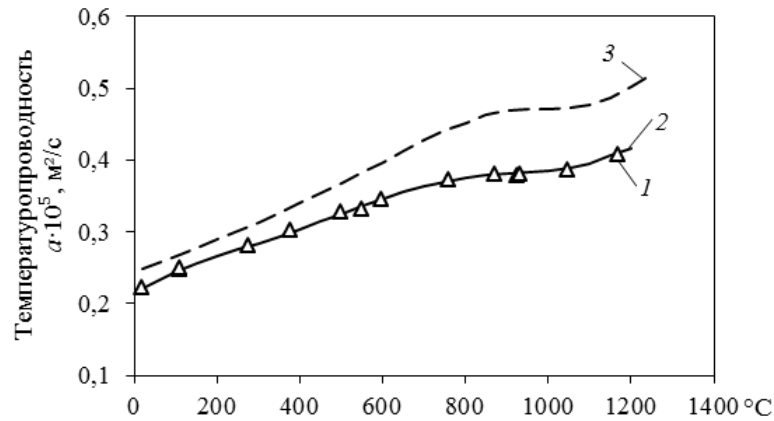


Рис. 1. Температуропроводность двухслойного образца – керамический слой теплозащитного покрытия ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$)+сплав ЖС36:

1 – результаты измерения; 2 – аппроксимированные значения; 3 – сплав ЖС36

Исходя из данных по теплопроводности (3), теплоемкости и плотности подложки из сплава ЖС36 [17] и результатов расчета по выражению (2) теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ двухслойного образца, состоящего из керамического слоя ТЗП ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$)+сплав ЖС36, по выражению (1) рассчитали теплопроводность керамического слоя ТЗП – $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Теплопроводность этого слоя, полученного магнетронным способом, в диапазоне температур от 20 до 1100°C путем аппроксимации можно описать следующим уравнением:

$$\lambda = 2,38 - 2,60 \cdot 10^{-4} \cdot t + 2,40 \cdot 10^{-7} \cdot t^2, \quad (4)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); t – температура, °C.

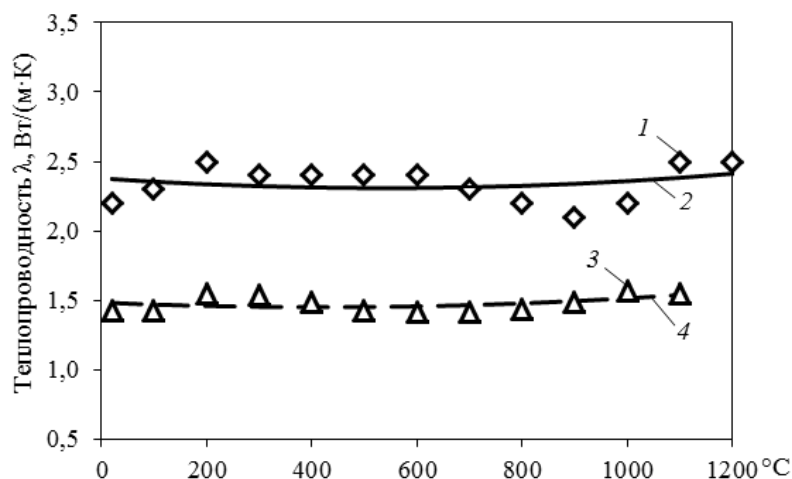


Рис. 2. Теплопроводность керамического слоя теплозащитного покрытия системы $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$, изготовленного магнетронным (1) и воздушно-плазменным нанесением (3); 2 и 4 – результаты аппроксимации

Измерения температуропроводности образцов 1–6 (см. таблицу) многослойных ТЗП на подложке из сплава ВКНА-1В, нанесенных газотермическим напылением, выполнены в диапазоне температур от 20 до 1100°C (рис. 3).

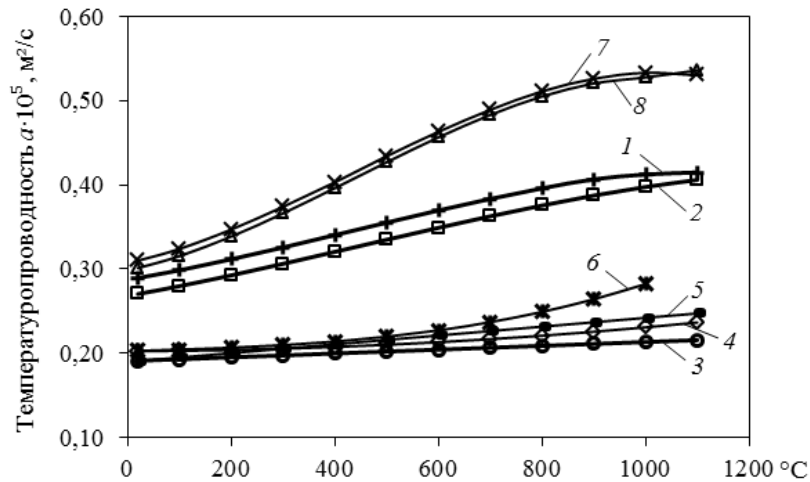


Рис. 3. Температуропроводность многослойных теплозащитных покрытий на подложке из сплава ВКНА-1В, нанесенных газотермическим напылением: образцы 1–6 (см. таблицу); 7 – сплав ВКНА-1В; 8 – данные для сплава ВКНА-1В [17]

На рис. 3 представлены также результаты измерения температуропроводности сплава ВКНА-1В в качестве подложки в сравнении с ранее полученными данными. Немонотонное изменение температуропроводности сплава ВКНА-1В при температурах $>800^{\circ}\text{C}$ характеризует растворение вторичной дисперсной γ' -фазы.

Используя результаты измерения температуропроводности образца 2 с керамическим слоем $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$, данные по теплопроводности, теплоемкости и плотности сплава ВКНА-1В, по выражению (1) рассчитали теплопроводность керамического слоя $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 20 до 1100°C , нанесенного по технологии воздушно-плазменного напыления. Результаты определения (рис. 2) описаны выражением

$$\lambda = 1,48 - 1,59 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,90 \cdot 10^{-7} \cdot t^2, \quad (5)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); t – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Обсуждение результатов

Теплопроводность керамического слоя ТЗП ($\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$), изготовленного по технологии магнетронного нанесения, составляет 2,4 Вт/(м·К), практически не изменяется с ростом температуры и находится в диапазоне известных значений [11–13, 18]. Разработанные технологические способы и режимы нанесения ТЗП по достаточно известной электронно-лучевой технологии и по новой перспективной магнетронной технологии направлены на получение столбчатой структуры керамического теплозащитного слоя, обеспечивающей низкую теплопроводность [2, 19] и высокую термоциклическую долговечность. На теплопроводность керамического слоя, прежде всего, оказывает влияние диаметр столбчатых кристаллитов, наличие межкристаллитной пористости в виде каналов, направленных перпендикулярно к поверхности металлической подложки, а также внутрикристаллическая пористость. Размеры и текстура столбцов существенно зависят от технологических параметров нанесения. Увеличение толщины столбцов с 1,5 до 10–15 мкм приводит к возрастанию теплопроводности [12, 18, 19]. В данном случае столбчатая структура керамического слоя на исследованных образцах недостаточно совершенна, не имеет дендритной структуры с развитой пористостью [20], толщина столбцов достигает 20 мкм (рис. 4), что и приводит к завышенной величине теплопроводности.

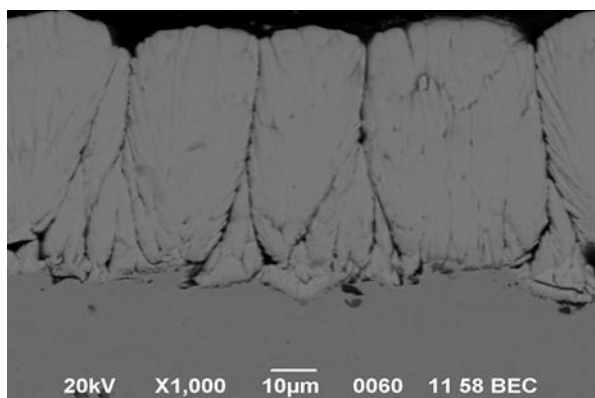


Рис. 4. Структура керамического слоя системы $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, полученного по технологии магнетронного нанесения [5]

Для сравнения далее представлено схематическое изображение структуры керамического слоя покрытия, нанесенного газотермическим напылением по APS- или VPS-технологиям (рис. 5).

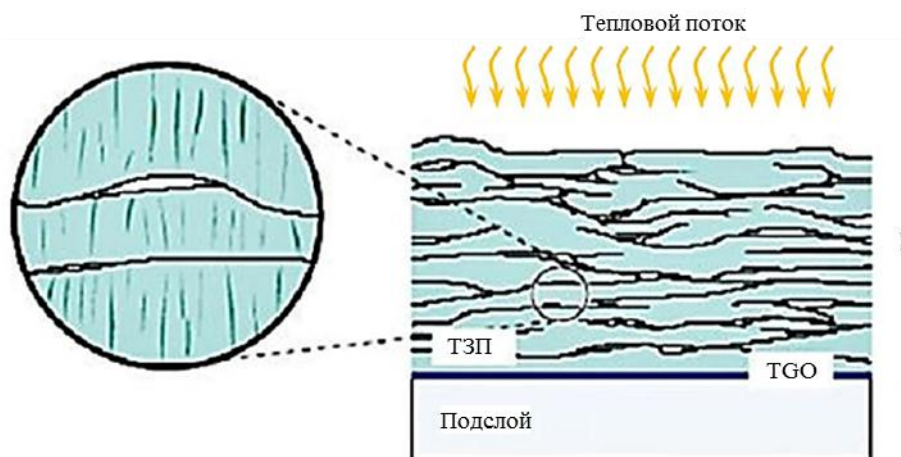


Рис. 5. Схематическое изображение структуры керамического слоя покрытия, нанесенного по новой воздушно-плазменной технологии [7]. Показана морфология пор, расположенных перпендикулярно направлению теплового потока (TGO – термически выращенный оксидный слой)

Из результатов измерения температуропроводности образцов с многослойными ТЗП на подложке из сплава ВКНА-1В, изготовленными газотермическим напылением по технологиям APS и VPS (рис. 3), следует, что нанесение двухслойной композиции керамического слоя $YSZ+(YSZ+оксид\ PЗМ)$, направленное на повышение термоциклической долговечности и уменьшение теплопроводности, приводит к существенному увеличению (с 40 до 50%) эффективности теплозащитных свойств покрытий образцов 3 и 4 (см. таблицу), по сравнению с покрытиями образцов 1 и 2. Такой же эффект наблюдается на образцах 5 и 6, имеющих один керамический слой $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, легированный оксидами иттербия и гадолиния. Полученные результаты подтверждают имеющиеся данные [12, 14, 15] о значительном уменьшении теплопроводности керамических слоев YSZ ТЗП, легированных оксидами Yb_2O_3 и Gd_2O_3 .

Теплопроводность ЖСС из сплавов системы $Ni-Cr-Al-Y$ (покрытия ВСДП-3, ВСДП-3п, СДП-1, ВСДП-16 и др.) находится на уровне теплопроводности жаропрочных никель-хромовых и интерметаллидных никелевых сплавов и изменяется в среднем от 8 до 20 Вт/(м·К) в диапазоне температур от 20 до 1100°C. В связи с этим термическое

сопротивление ЖСС не выделяли для отдельного слоя, а принимали толщину подложки и ЖСС за общую толщину подложки по отношению к толщине керамического слоя. При оценке результатов измерения температуропроводности образцов с многослойными покрытиями ТЗП на подложке из сплава ВКНА-1В влияние термического сопротивления ЖСС не выявлено. Возможно, для этого требуется проведение дополнительных исследований, что не входило в задачу проведенных исследований.

Заключения

Исходя из полученных результатов, показана высокая эффективность методики определения теплопроводности керамического теплозащитного слоя ТЗП по измерению температуропроводности образцов состоящих из двух и более слоев испытываемых материалов для керамических слоев ТЗП, нанесенных на металлическую подложку с известными теплофизическими свойствами. Результаты определения теплопроводности керамического слоя ТЗП со столбчатой структурой, полученной по магнетронной технологии (2,4 Вт/(м·К)), и слоисто-пористой структурой, изготовленной по плазменной APS-или VPS-технологии (1,5 Вт/(м·К)), совпадают с известными данными и могут затем использоваться при отработке технологических режимов и параметров нанесения ТЗП. Методика оценки теплозащитных свойств и эффективности керамических слоев многослойных ТЗП по величине температуропроводности всей многослойной конструкции (ЖСС+керамический слой+подложка) при варьировании способов нанесения и состава в случае использования подложки одинаковой толщины из одного и того же сплава может быть признана успешной. Установлено существенное увеличение (от 40 до 50%) эффективности теплозащитных свойств покрытий образцов 3 и 4 (см. таблицу), имеющих два керамических слоя: один – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, другой – $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ +оксиды РЗМ, по сравнению с покрытиями образцов 1 и 2, имеющими один керамический слой $ZrO_2+7\%Y_2O_3$. Подобный эффект наблюдается на образцах 5 и 6, имеющих один керамический слой $ZrO_2+7\%Y_2O_3$, легированный оксидами иттербия и гадолиния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия с керамическим слоем пониженной теплопроводности на основе оксида циркония для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники: сб. докл. конф. М.: ВИАМ, 2015. Ч. 1. Доклад №3. URL: <http://conf.viam.ru/conf/172/proceedings> (дата обращения: 25.03.2019).
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
4. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°C // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №4. Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-4-7-7.
5. Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для рабочих и сопловых лопаток турбины из жаропрочных и интерметаллидных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №4. Ст. 05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2019). DOI: 10.18577-2307-6046-2015-0-4-5-5.

6. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Чубаров Д.А. Технология получения ионно-плазменных жаростойких подслоев с повышенным содержанием алюминия для перспективных ТЗП // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 56–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-56-60.
7. Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-38-44.
8. Тамарин Ю.А., Качанов Е.Б. Свойства теплозащитных покрытий, наносимых электронно-лучевой технологией // *Новые технологические процессы и надежность ГТД*. М.: Изд-во ЦИАМ, 2008. Вып. 7. С. 125–144.
9. Гаямов А.М., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутенийсодержащего сплава марки ВЖМ4 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №1. Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-1-1-1.
10. Матвеев П.В., Будиновский С.А. Исследование свойств защитных жаростойких покрытий для интерметаллидных никелевых сплавов типа ВКНА для рабочих температур до 1300°C // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №3. С. 22–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-22-26.
11. Попов П.А., Соломенник В.Д., Ломонова Е.Е. и др. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ в интервале температур 50–300 К // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. Вып. 3. С. 615–618.
12. Яковчук К.Ю. Теплопроводность и термоциклическая долговечность конденсационных термобарьерных покрытий // *Современная электрометаллургия*. 2014. №4. С. 25–31.
13. Лощинин Ю.В., Будиновский С.А., Размахов М.Г. Теплопроводность теплозащитных легированных оксидами РЗМ покрытий $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных магнетронным нанесением // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
14. Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu. Advanced graded protective coatings, deposited by EB-PVD // *Materials Science Forum*. 2007. No. 546–549. P. 1681–1688.
15. Zhong X., Zhao H., Zhou X. et al. Thermal shock behaviour of toughened gadolinium zirconate / YSZ double-layered thermal barrier coating // *Journal of Alloy and Compounds*. 2014. No. 593. P. 50–55.
16. ASTM E 1461. Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method. West Conshohocken: ASTM International, 2001. P. 1–8.
17. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринев Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
18. Slifka A.J., Filla B.J. Thermal conductivity measurement of an electron-beam physical-vapor-deposition coating // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2003. Vol. 108. P. 147–150.
19. Ratzer-Scheibe H.-J., Schulz U., Krell T. The effect of coating thickness on the thermal conductivity of EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. P. 5636–5644.
20. Jang B.K., Yoshiya M., Yamaguchi N., Matsubara H. Evaluation of thermal conductivity of zirconia coating layers deposited by EB-PVD // *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. P. 1823–1825.

УДК 66.017

П.Л. Журавлева¹, П.А. Щур¹, А.А. Мельников¹

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-104-113

Описаны возможности, особенности и ограничения применения методов атомно-силовой микроскопии и рентгеновской рефлектометрии для определения основных структурных параметров тонкопленочных систем на твердых подложках (силикатное стекло, Si) а также полимерных материалах. Показаны возможные подходы к минимизации расхождения модели и экспериментальных данных при определении параметров пленок (плотности, толщины, качества границ раздела) методом рентгеновской рефлектометрии. Показаны результаты исследований тонких пленок Ag, Al и Ti, нанесенных на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, атомно-силовая микроскопия, тонкие пленки, магнетронное распыление, толщина, плотность, шероховатость.

P.L. Zhuravleva¹, P.A. Schur¹, A.A. Melnikov¹

THIN FILMS STRUCTURAL PARAMETERS RESEARCH BY ANALYTICAL METHODS

Opportunities, features and restrictions of atomic force microscopy and X-ray reflectometry methods for thin-film systems on firm substrates (silicate glass, Si) and polymeric materials key structural parameters determination are described. Possible approaches to model and experimental data deviation minimization are shown in case of films parameters (density, thickness, surfaces and interfaces roughness) measurement by x-ray reflectometry. Research results of thin films Ag, Al and Ti obtained by magnetron reactive deposition of metal targets are shown.

Keywords: x-ray reflectometry, atomic force microscopy, thin films, magnetron reactive deposition, thickness, density, roughness.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время тонкопленочные покрытия широко используются в различных областях науки и техники – в частности, в авиации и космонавтике. Прозрачные нитридные, оксидные, фторидные тонкие пленки (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgF₂ и т. д.) используются в качестве составных слоев многослойных оптических покрытий – просветляющих, антибликовых, спектрально-селективных, изготавливаемых в большинстве случаев вакуумными методами – в частности, магнетронным и электронно-лучевым распылением. Контроль толщин каждого слоя является критически важным для попадания в заданные оптические характеристики составных покрытий при их изготовлении. Контроль толщин может быть осуществлен *in-situ* по спектральным кривым отражения и/или пропускания наносимых покрытий, по показаниям емкостного пьезоэлектрического датчика во время нанесения либо по завершении изготовления

каждого слоя покрытия оптическими методами или методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Недостатком оптических методов является взаимосвязанность оптической толщины и показателя преломления, что в некоторых случаях затрудняет определение физической толщины и истинного показателя преломления покрытий, а также сложность модели расчета оптических показателей и толщины поглощающих покрытий и подложек. Для получения достоверных результатов АСМ необходимо образование резкой ступени между чистой подложкой и нанесенным покрытием, что невозможно в случаях нанесения сплошного покрытия на изделие. Таким образом, неразрушающие методы контроля, позволяющие определять толщину, в том числе поглощающих покрытий, являются актуальными для применения в науке и технике. Одним из таких методов является рентгеновская рефлектометрия, позволяющая определять толщину тонкопленочных покрытий при разнице в электронной плотности пленки и подложки в сотые доли процента. Метод не требует сложной пробоподготовки и кроме контроля толщины слоев позволяет получать информацию о шероховатости поверхности (в сочетании с АСМ), шероховатости границ раздела и массовой плотности.

Цель данной работы состояла в проверке применимости метода рентгеновской рефлектометрии для исследования тонкопленочных оптических покрытий, изготавливаемых во ФГУП «ВИАМ», а также сопоставлении полученных результатов с результатами АСМ.

Работа проведена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования», 4.2. «Адаптивные материалы и покрытия», 15.4. «Оптические материалы и материалы остекления» и 15.5. «Функциональные материалы для снижения заметности в оптическом и радиодиапазонах» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–4].

Материалы и методы

Исследованные пленки нанесены на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней в вакуумной установке УНИП-900П [5–9]. В случае нанесения металлических пленок распыление проводили в атмосфере аргона при рабочем давлении 0,3 Па, в случае нанесения оксидных пленок – в атмосфере аргона и кислорода при рабочем давлении 0,3 Па и минимальном парциальном давлении кислорода, необходимом для получения полных оксидов, соответствующих стехиометрическому составу. Удельную мощность распыления мишеней варьировали в диапазоне 1,2–5,8 Вт/см² в зависимости от распыляемого материала. Скорость нанесения пленок контролировали во время процесса распыления по кварцевому датчику.

Параметры структуры пленок исследованы методом рентгеновской рефлектометрии с применением θ – θ -дифрактометра Empyrean (фирма PanAlytical), регистрация кривых рефлектометрии выполнена в режиме симметричного сканирования θ – 2θ , на углах падения от 0 до ~5 градусов. Шероховатость пленок определяли методом АСМ с применением сканирующего зондового микроскопа Solver Next (фирма NT MDT), а толщину – по спектрам пропускания в диапазоне длин волн λ =380–780 нм с применением спектрофотометра Agilent Cary 5000.

Атомно-силовая микроскопия

Метод АСМ широко используется для исследования морфологии тонких пленок и позволяет детектировать шероховатость в диапазоне от нескольких микрометров до десятой доли нанометра. По изображениям, полученным с помощью метода АСМ, устанавливают следующие основные параметры шероховатости: R_a , R_q , расстояние между пиками неоднородностей, высоту пиков, глубину впадин и др. Значение R_a вычисляется следующим образом:

$$R_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |z|(x_i, y_j), \quad (1)$$

а R_q – посредством уравнения

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M z^2(x_i, y_j)}, \quad (2)$$

где M и N – число колонок и рядов на поверхности.

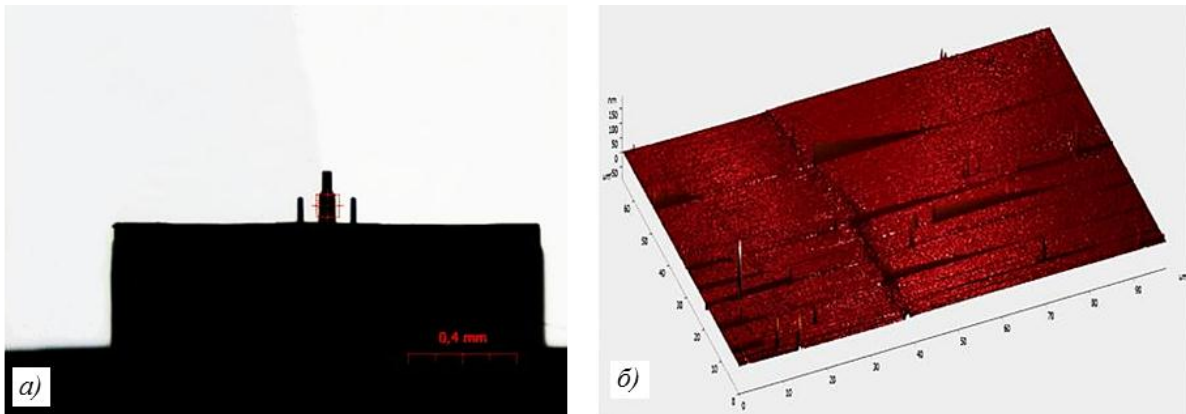


Рис. 1. «Ступенька» между тонким серебряным покрытием толщиной 7 нм и подложкой из кремния:

а – 2D-изображение; б – 3D-изображение

Измерение толщины покрытия в большинстве случаев может быть затруднено вследствие неярко выраженной «ступеньки» между покрытием и подложкой (рис. 1). Однако метод АСМ позволяет исследовать неплоские образцы, что актуально для подложек из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и затруднительно с применением рентгеновской рефлектометрии.

Рентгеновская рефлектометрия

Исчерпывающие обзоры по аналитическим методам исследований тонких пленок, в том числе по методу рентгеновской рефлектометрии, представлены в публикациях [10–12]. Метод применим как для кристаллических, так и для аморфных материалов, но имеет ряд ограничений: пленки должны быть латерально однородными, плоскими, с шероховатостью границ не более нескольких нанометров. Толщина пленок, доступная для измерения, зависит от применяемой длины волны излучения λ , оптической схемы прибора и в общем случае составляет от единиц до нескольких сотен нанометров.

Стандартом при проведении исследований методом рефлектометрии является применение многослойного зеркала Гебеля, формирующего квазипараллельный рентгеновский пучок с высокой яркостью. В данной работе в качестве первичной оптики применен гибридный монохроматор, в котором зеркало Гебеля совмещено с двухкристальным монохроматором Ge (220), а также высокоразрешающий четырехкристальный монохроматор Ge (440). Оба оптических модуля исключают $K_{\alpha 2}$ -линию из спектра излучения рентгеновской трубки. Толщина пленок, доступная для измерения и оцененная по ширине прямого рентгеновского пучка, составляет 110 нм для гибридного монохроматора и 260 нм для высокоразрешающего монохроматора.

Аналогично оптической интерференции от тонких пленок в основе метода лежит интерференция рентгеновских лучей при отражении от границ слоев с различной электронной плотностью. В ходе рентгеновского эксперимента на очень малых углах падения (θ) регистрируют кривую рассеяния с интерференционными осцилляциями – полосами Киссига, чей период связан с толщинами слоев d :

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}, \quad (3)$$

где $\Delta\theta$ – расстояние между максимумами или минимумами интерференционных пиков.

До некоторого критического угла θ_c на кривой рассеяния наблюдается эффект полного внешнего отражения, далее за счет прохождения луча в образце интенсивность рассеяния резко убывает. Соотношение показателей преломления воздуха (вакуума) n_1 и среды n_2 определяется законом Снелла:

$$n_1 \cdot \cos\theta_1 = n_2 \cdot \cos\theta_2, \quad (4)$$

где θ_1 и θ_2 – углы падения и рефракции.

Поскольку коэффициент преломления рентгеновского луча в любой среде <1 , то существует критический угол θ_c , при котором θ_2 обращается в ноль. При малом угле падения $\theta_1 = \theta_c$, следовательно, можно записать:

$$n_2 \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2}. \quad (5)$$

Для рентгеновской части спектра электромагнитных волн показатель преломления n [13]:

$$n = 1 - \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} n_e, \quad (6)$$

где r_0 – боровский радиус; n_e – электронная плотность.

В свою очередь:

$$n_e = f \cdot n_a = f \cdot \frac{N_a}{A} \rho, \quad (7)$$

где f – атомный фактор рассеяния; n_a – атомная концентрация; N_a – число Авогадро; A – атомная масса; ρ – плотность.

Таким образом, определяют массовую плотность из выражения $\rho \approx \theta_c^2$, сопоставив выражения (5) и (6) и зная элементный состав пленки. Шероховатость границ раздела или наличие некоторого переходного слоя с градиентом состава определяют по характеру спада кривой рассеяния.

Непосредственно из кривой рассеяния данные о структуре среды получить весьма затруднительно, так как проблема относится к классу обратных задач с ограниченными экспериментальными данными [14]. Поэтому выполняется моделирование профиля рефлектометрической кривой (рис. 2) на основе представлений о системе «подложка–тонкая пленка» (табл. 1). Специализированные программы для моделирования основаны на формализме Парратта [10, 15, 16]. Для вычисления интенсивности рассеяния на каждом угле падения применяется рекурсивная процедура, объединяющая амплитуды отраженного и проходящего излучения по всей глубине образца. Расхождение расчетных и экспериментальных данных минимизируется путем последовательного изменения начальных структурных параметров. Результаты представлены в табл. 2 (в скобках дана погрешность измерения).

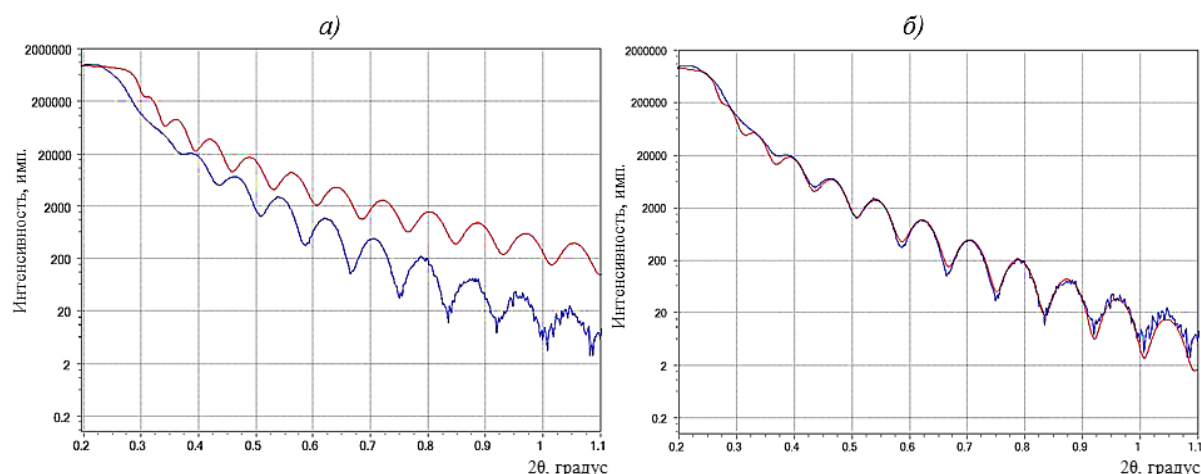


Рис. 2. Рефлектометрическая кривая тонкой пленки TiO_2 толщиной ~ 50 нм (— экспериментальные данные; — расчетные):

a – начальное приближение; *б* – результат моделирования

Таблица 1

Исходные параметры для моделирования

Слой	Состав	Плотность, г/см ³	Толщина, нм	Шероховатость, нм
1	TiO_2	4,17	50	1,5
Подложка	SiO_2	2,64	600000	0,5

Таблица 2

Результаты моделирования

Слой	Состав	Плотность, г/см ³	Толщина, нм	Шероховатость, нм
1	TiO_2	3,29*	48,3 (9)	1,3 (4)
2	Переходный слой	4,12	1,4 (1)	1,4 (4)
Подложка	SiO_2	2,64	600000	1,2 (3)

* Покрытие в аморфном состоянии.

Основные типы тонкопленочных структур, информацию о которых можно получить методом рентгеновской рефлектометрии, представлены на рис. 3. Однослойное покрытие (рис. 3, *a*) является наиболее простым для интерпретации данных, однако по нескольким причинам сходимость данных модели и эксперимента может быть неудовлетворительной. Металлические пленки окисляются, в этом случае в модель структуры должен быть добавлен тонкий (~ 2 нм) слой оксида исследуемого металла. На границе между подложкой и пленкой может существовать переходный слой, и, поскольку шероховатость и градиент состава в стандартном эксперименте различить невозможно [14], при моделировании вводится промежуточный монослой со своими значениями параметров. В случае двух и более слоев в составе покрытия (рис. 3, *б*) каждый слой будет вносить свой вклад в суммарную картину рассеяния. Особенностью картины рассеяния от многослойных пленок с повторяющейся последовательностью слоев (рис. 3, *в*) является появление брэгговских максимумов, по расстоянию между которыми определяется период сверхрешетки.

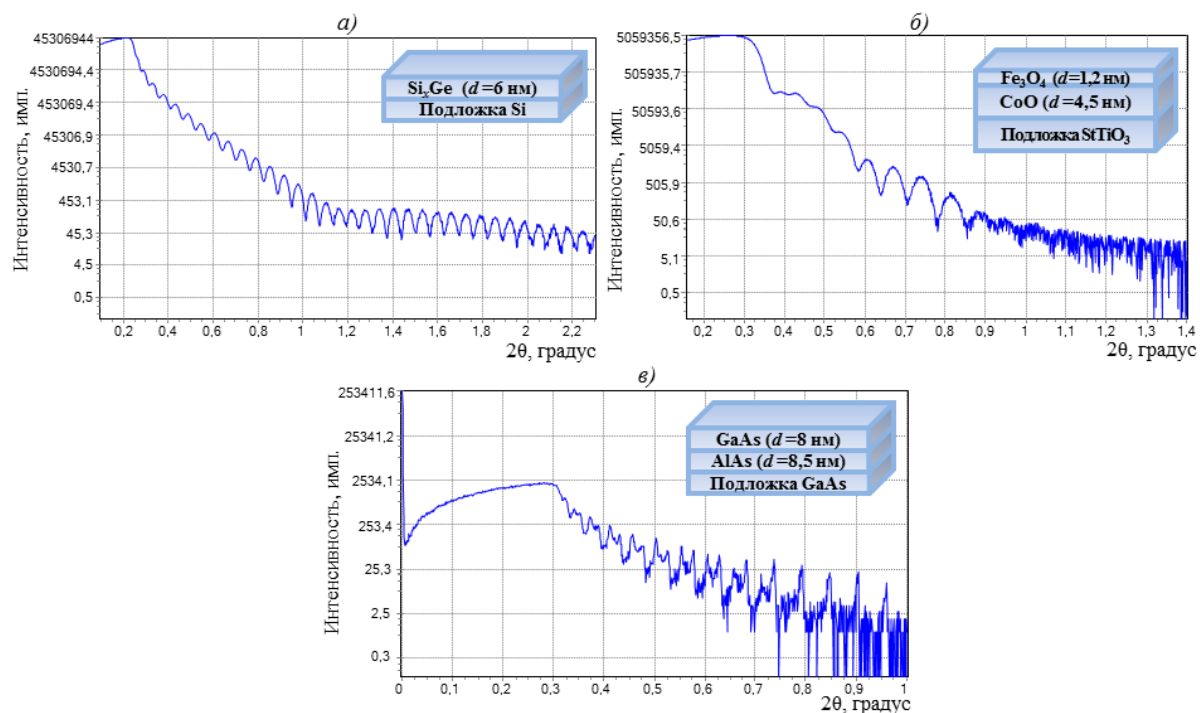


Рис. 3. Кривые рассеяния однослойного (а) и двухслойного покрытий (б) и периодической структуры (в) (данные предоставлены компанией PanAlytical B.V.)

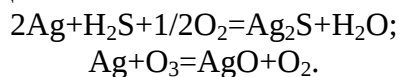
Результаты и обсуждение

На рис. 4–6 представлены топографические карты поверхности тонких пленок Ti, Ag и Al, нанесенных на стеклянную подложку, и профили их сечения. Выступающие над поверхностью пики на 3D-изображении тонкой пленки Ti соответствуют характерным сферическим образованиям (островкам), формирующимся в процессе напыления пленки [17]. Высота данных структурных элементов составляет $\sim(10\div 15)$ нм, диаметр $\sim(150\div 250)$ нм и расстояние между ними – до 2 мкм. Поверхности с подобным рельефом имеют негауссово распределение по высотам. В зависимости от поля зрения значения среднеквадратического отклонения шероховатости R_q для Ti-пленки составляют от 1,5 до 6,3 нм.

Профили шероховатости Ag- и Al-пленок имеют более равномерный вид, значения R_q составляют $\sim(2\div 5)$ и $0,9\div 4$ нм соответственно в зависимости от поля зрения. Для стеклянной подложки значение R_q составляет $0,4\div 1,5$ нм.

После регистрации кривых рефлектометрии тонких пленок Ti, Ag и Al, нанесенных на стеклянную подложку, толщина пленок оценена непосредственно по периоду осцилляций, полученные значения послужили начальным приближением для моделирования. При дальнейшей обработке получены расчетные значения толщины, шероховатости и плотности пленок (табл. 3 – в скобках дана погрешность измерения). Расчетные значения толщины пленок несколько корректируются (увеличиваются) относительно значений, определенных по периоду осцилляций.

В отличие от титана и алюминия, поверхность которых на воздухе покрывается оксидной пленкой, серебро непосредственно с кислородом не реагирует, но если в воздухе присутствует примесь сероводорода или озона, то, вероятно, образуется слой сульфида или оксида по реакциям



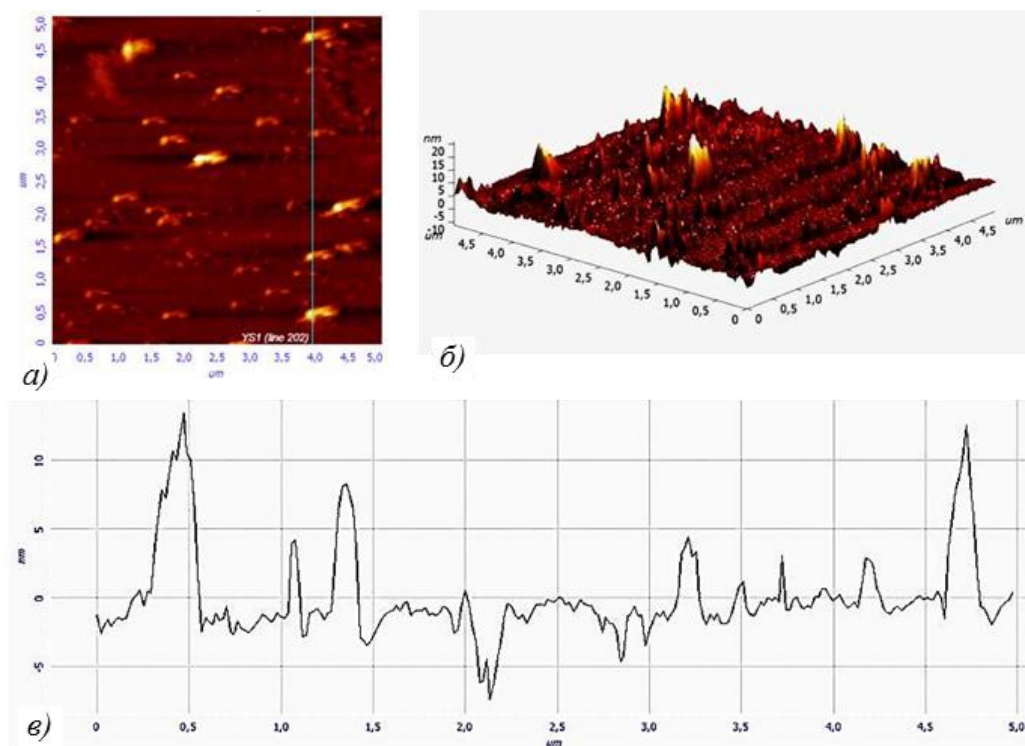


Рис. 4. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Ti-пленки:
 а – 2D-изображение с указанием линии измерения;
 б – 3D-изображение; в – профиль сечения

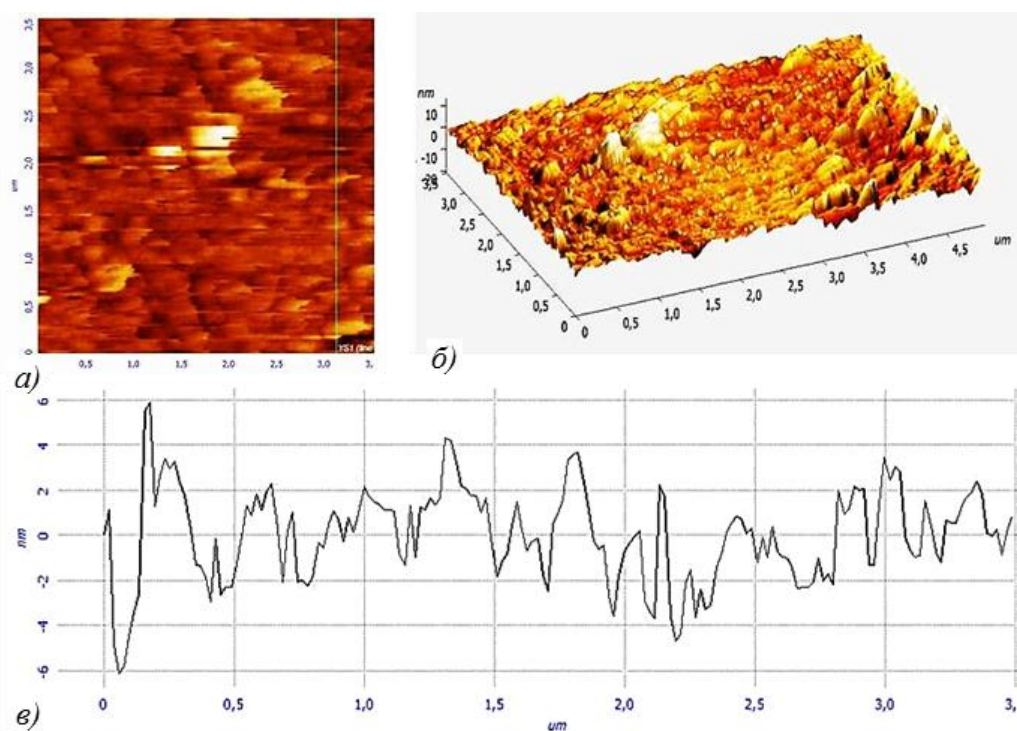


Рис. 5. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Al-пленки:
 а – 2D-изображение с указанием линии измерения;
 б – 3D-изображение; в – профиль сечения

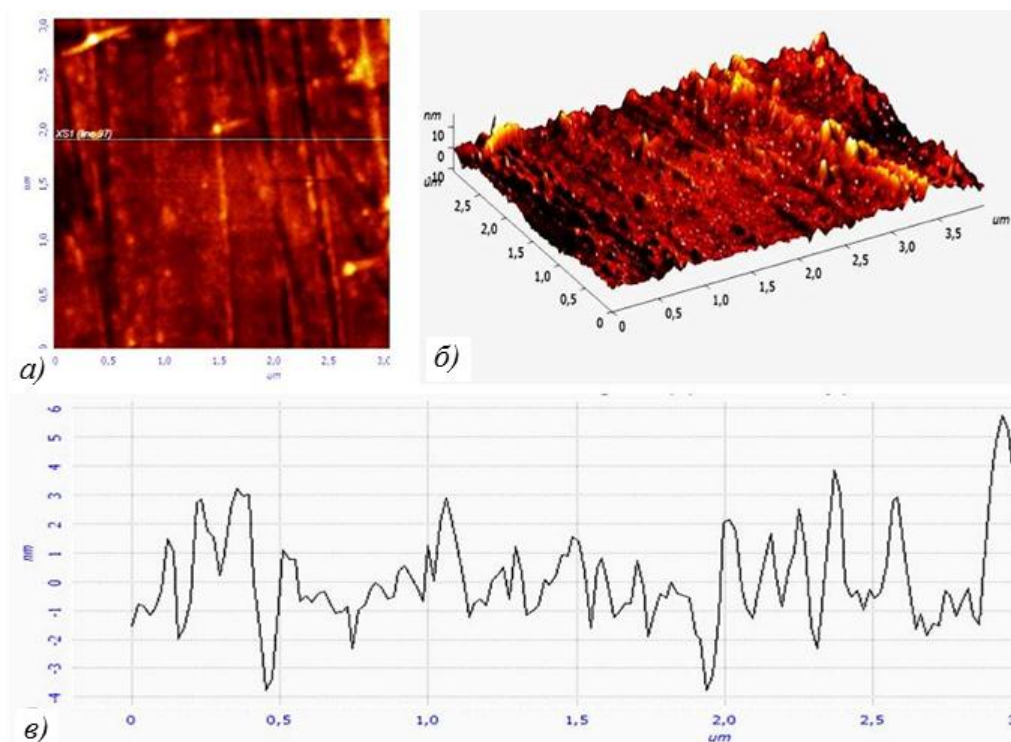


Рис. 6. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Ag-пленки:
 а – 2D-изображение с указанием линии измерения; б – 3D-изображение; в – профиль сечения

Таблица 3

Результаты обработки кривых рефлектометрии тонких пленок Ti, Ag и Al

Слой	Состав	Плотность, г/см ³	Толщина, нм		Шероховатость, нм
			прямое измерение	моделирование	
Титановая пленка					
1	TiO ₂	3,59	39	2,9 (0)	1,8 (6)
2	Ti	4,392		37,2 (9)	1,7 (5)
Подложка*	SiO ₂	2,64	600000	600000	1,2 (9)
Алюминиевая пленка					
1	Al ₂ O ₃	3,076	101	1	3,9 (9)
2	Al	2,593		101,7 (2)	3,2 (2)
Подложка*	SiO ₂	2,64	600000	600000	1,5 (9)
Серебряная пленка					
1	AgO	7,44	65	3,7 (9)	5
2	Ag	10,5		61,8 (0)	1,3 (4)
Подложка*	SiO ₂	2,64	600000	600000	1,3 (4)

* Плотность и толщина не уточнялись.

В процессе моделирования рассмотрены оба случая, и как показано на рис. 7 – наилучшее соответствие расчетной и экспериментальной кривых для Ag-пленки получено с учетом верхнего слоя оксида, так же как и для пленок Ti и Al.

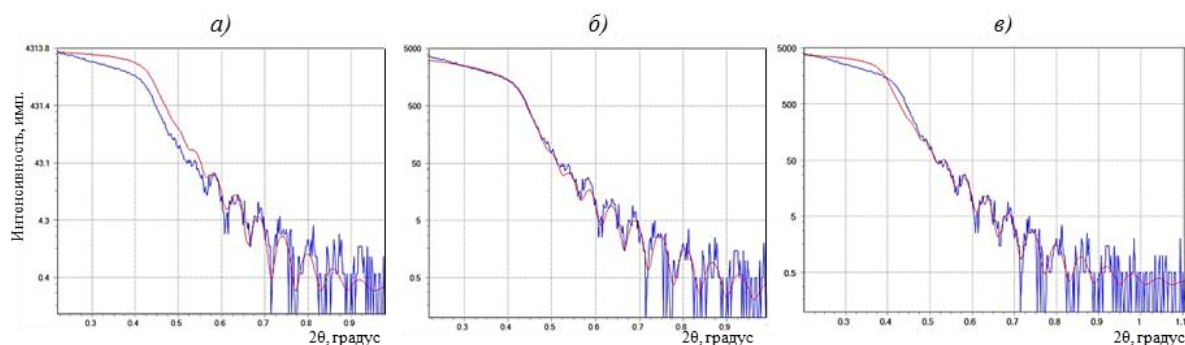


Рис. 7. Результаты моделирования рефлектометрической кривой Ag-пленки:
 а – без верхнего слоя; б – с окисленным слоем; в – со слоем сульфида

Известно, что для развитых поверхностей с негауссовым распределением высот наблюдается несоответствие между величинами шероховатости, измеренными методами АСМ и рентгеновской рефлектометрии [18, 19]. Наличие низкочастотной составляющей профиля поверхности Ti-пленки (островков) приводит к большему разбросу показателей шероховатости, определенных методом АСМ, в то же время характер рентгеновского рассеяния, как предполагается в работе [18], определяется гауссовой компонентой рельефа. Таким образом, значение шероховатости, определенное методом рентгеновской рефлектометрии, в данном случае условно. Для Ag- и Al-пленок и силикатного стекла значения шероховатости, полученные методом рентгеновской рефлектометрии, близки к верхним значениям шероховатости, полученным методом АСМ.

Толщина металлических покрытий, определенная по спектрам пропускания в диапазоне длин волн $\lambda=380\text{--}780$ нм, составляет: 60 нм – для Al-пленки, 32 нм – для Ti-пленки, 60 нм – для Ag-пленки. Приведенные значения хорошо соответствуют значениям, определенным методом рентгеновской рефлектометрии для Ti- и Ag-пленок. Существенное различие данных, полученных для Al-пленки, может быть объяснено неоднородностью пленки, большой толщиной и отличием оптических констант Al в полученной пленке от известных по научно-техническим литературным данным.

Заключения

Метод рентгеновской рефлектометрии является неразрушающим и не требует сложной пробоподготовки, но предъявляет высокие требования к качеству поверхности образцов – допустимая шероховатость не должна превышать ~ 5 нм. Результаты определения структурных параметров (толщины, шероховатости и плотности) необходимо интерпретировать с учетом информации о типе исследуемой поверхности. По итогам моделирования профиля рефлектометрической кривой можно предположить наличие переходных или верхних окисленных слоев и рассчитать их параметры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.

4. Kablov E.N., Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V., Buznik V.M., Yurkov G.Y., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Dyachkova T.P. Electroconductive hydrophobic polymer composite materials based on oxidized carbon nanotubes modified with tetrafluoroethylene telomers // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. Vol. 11. No. 11–12. P. 782–790.
5. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Получение градиентного покрытия оксинитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №3. С. 19–21.
6. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г., Попков О.В. Контроль реактивного осаждения ИТО покрытия по эмиссионному спектру плазмы магнетронного разряда // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 67–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-67-71.
7. Дермель И.В., Шашкеев К.А. Особенности магнетронного распыления металлов в присутствии реактивных газов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №11 (59). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-11-11.
8. Хохлов Ю.А., Березин Н.М., Богатов В.А., Крынин А.Г. Реактивное магнетронное осаждение оксида индия, легированного оловом, с контролем рабочего давления // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №3 (36). С. 60–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-60-63.
9. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №1 (54). С. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.
10. Fewster P.F. X-ray analysis of thin films and multilayers // *Reports on Progress Physics*. 1996. Vol. 59. No. 11. P. 1339–1407. DOI: 10.1088/0034-4885/59/11/001.
11. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А., Ковальчук М.В. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения и метод стоячих рентгеновских волн // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. №12. С. 1091–1119.
12. Stoev K., Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence x-ray reflectometry // *The Rigaku Journal*. 1997. Vol. 14. No. 2. P. 22–37.
13. Чижов П., Левин Э., Митяев А., Тимофеев А. Приборы и методы рентгеновской дифракции. Можайск: Можайский полиграфический комбинат, 2011. 151 с.
14. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. СПб.: Наука, 2002. 256 с.
15. Parratt L.G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays // *Physical Review*. 1954. Vol. 95. P. 359–369.
16. Fewster P.F. X-Ray Scattering from Semiconductors. London: Imperial College Press, 2003. 299 p.
17. Беляева А.О., Сидорова С.В., Миронов Ю.М., Панфилов Ю.В. Формирование наноразмерных пленок титана на кремнии // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*. 2010. Спецвыпуск. С. 169–177.
18. Protopopov V.V., Valiev K.A., Imamov R.M. Comparative study of rough substrates for x-ray mirrors by the methods of x-ray reflectivity and scanning probe microscopy // *Crystallography Reports*. 1997. Vol. 42. P. 686–694.
19. Востоков Н.В., Гапонов С.В., Миронов В.Л. и др. Определение эффективной шероховатости подложек из стекла в рентгеновском диапазоне длин волн по данным атомно-силовой микроскопии // *Поверхность*. 2001. Т. 1. С. 38–42.

УДК 620.192.63

Е.И. Косарина¹, Н.А. Михайлова¹, А.А. Демидов¹, А.В. Смирнов¹

ИНДИКАТОРЫ КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЯ В РАДИАЦИОННОМ КОНТРОЛЕ ПО РЕГЛАМЕНТУ ISO

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-114-127

Приведено описание теоретических исследований объективности определения чувствительности по индикаторам качества изображения (ИКИ), регламентированным международной системой стандартов (ISO).

Установлено, что оценка чувствительности по ИКИ типа «ступень–отверстие» более объективна, чем по проволочному. Индикаторы типа «ступень–отверстие» более технологичны, чем проволочные, и могут быть изготовлены самостоятельно организацией, проводящей радиационный контроль, с последующей аттестацией метрологической службой.

Ключевые слова: чувствительность контроля, индикатор качества изображения, пространственно-частотный спектр, оптическое изображение, преобразователь рентгеновского излучения.

E.I. Kosarina¹, N.A. Mikhailova¹, A.A. Demidov¹, A.V. Smirnov¹

IMAGE QUALITY INDICATORS IN RADIATION MONITORING ACCORDING TO ISO REGULATIONS

The description of theoretical researches of objectivity of determination of sensitivity is provided in article on the image quality indicators (IQI) regulated by the international system of standards (ISO).

It is established that the assessment of sensitivity on IQI of the step opening type is more objective, than on the wire. IQI of the step opening type are more technological, than wire and can be made independently by the organization which is carrying out radiation monitoring, with the subsequent certification by metrological service.

Keywords: sensitivity of control, image quality indicator, space and frequency range, optical pattern, converter of x-ray emission.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Рентгенографический метод неразрушающего контроля (НК), несмотря на трудоемкость, в производстве продукции ответственного назначения регламентирован целым рядом российских государственных (ГОСТ) и международных стандартов (ISO) [1–3].

Необходимое повышение качества материалов диктует ужесточение требований, предъявляемых к НК. Прогресс развития авиационной и космической техники привел к созданию нового класса авиационных материалов [4, 5]. Это жаропрочные и сверхлегкие сплавы и композиционные материалы, принципиально отличающиеся от сплавов и неметаллов, а также материалы, производимые по аддитивным технологиям [6].

Дефекты, свойственные такому широкому спектру материалов, – разнообразны и специфичны, поэтому по-разному влияют на свойства изделий. Существует тесная связь между наличием дефекта и эксплуатационными характеристиками изделия, его

содержащего. В результате проведения рентгеновского контроля должны быть обнаружены недопустимые для данного изделия дефекты. Определяющим фактором рентгеновского контроля является чувствительность – минимальный дефект, видимый на преобразователе (радиографическом снимке или экране монитора). В системе международных стандартов ISO, которую Росстандарт активно внедряет в народное хозяйство РФ, для оценки чувствительности используют индикаторы качества изображения (ИКИ). Некоторые из ИКИ отличаются от аналогов, регламентируемых системой ГОСТ, именуемых эталонами чувствительности [7].

В данной статье приведено описание теоретических исследований объективности определения чувствительности по ИКИ, регламентированным международной системой стандартов ISO.

В статье приведены результаты исследований, выполненных в рамках комплексной научной проблемы 2.3. «Методы неразрушающих исследований и контроля» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»[4]).

Материалы и методы

Метод математического моделирования формирования радиационных изображений элементов проволоочного ИКИ и ИКИ типа «ступень–отверстие»

Описание ИКИ проволоочного типа и типа «ступень–отверстие»

Проволоочный ИКИ представляет собой комплект из четырех наборов проволок разного диаметра, герметично запаянных в прозрачный пластиковый чехол. Каждый набор содержит семь проволок, диаметры которых изменяются в геометрической прогрессии (рис. 1, а; табл. 1). Существуют два варианта комплектов с длиной проволок, равной 60 и 25 мм.

Второй тип ИКИ, регламентированный системой стандартов ISO, «ступень–отверстие» представляет собой комплект из четырех ступенчатых клиньев со сквозными отверстиями в каждой ступеньке. Каждый клин запаян в прозрачный пластиковый чехол, имеющий маркировку (рис. 1 б, табл. 2).

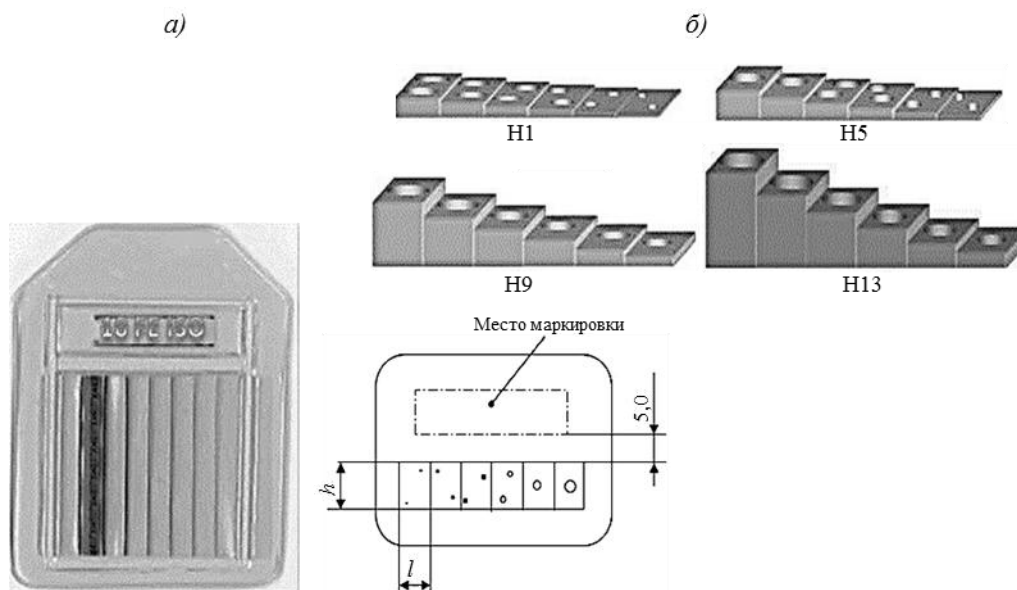


Рис. 1. Индикаторы качества изображения проволоочного типа – железный №10 (а) и типа «ступень–отверстие» (б)

Таблица 1

Индикатор качества изображения (ИКИ) проволочного типа

Номер проволочного ИКИ*				Элементы ИКИ	
W1	W6	W10	W13	номер элемента	номинальный диаметр проволоки, мм
×	—	—	—	W1	3,20
×	—	—	—	W2	2,50
×	—	—	—	W3	2,00
×	—	—	—	W4	1,60
×	—	—	—	W5	1,25
×	×	—	—	W6	1,00
×	×	—	—	W7	0,80
—	×	—	—	W8	0,63
—	×	—	—	W9	0,50
—	×	×	—	W10	0,40
—	×	×	—	W11	0,32
—	×	×	—	W12	0,25
—	×	×	×	W13	0,20
—	—	×	×	W14	0,160
—	—	×	×	W15	0,125
—	—	×	×	W16	0,100
—	—	—	×	W17	0,080
—	—	—	×	W18	0,063
—	—	—	×	W19	0,050

* Знак × – наличие проволоки в наборе.

Таблица 2

Индикатор качества изображения типа «ступень–отверстие»

Номер ИКИ типа «ступень–отверстие»*				Элементы ИКИ	
H1	H5	H9	H13	номер элемента	номинальные диаметр отверстия и толщина ступеньки, мм
×	—	—	—	H1	0,125
×	—	—	—	H2	0,160
×	—	—	—	H3	0,200
×	—	—	—	H4	0,250
×	×	—	—	H5	0,320
×	×	—	—	H6	0,400
—	×	—	—	H7	0,500
—	×	—	—	H8	0,630
—	×	×	—	H9	0,800
—	×	×	—	H10	1,000
—	—	×	—	H11	1,250
—	—	×	—	H12	1,600
—	—	×	×	H13	2,000
—	—	×	×	H14	2,500
—	—	—	×	H15	3,200
—	—	—	×	H16	4,000
—	—	—	×	H17	5,000
—	—	—	×	H18	6,300

* Знак × – наличие отверстий в наборе.

При экспонировании ИКИ располагают непосредственно на объекте контроля (ОК) (рис. 2). Чувствительность контроля – минимальный видимый на рентгеновском снимке элемент ИКИ, определяемый условиями контроля. Разная конструкция ИКИ (проволочных и типа «ступень–отверстие») определяет разные условия их (элементов)

обнаружения, т. е. разную выявляемость. Следовательно, оценка чувствительности контроля различна в зависимости от того, какой используют ИКИ.

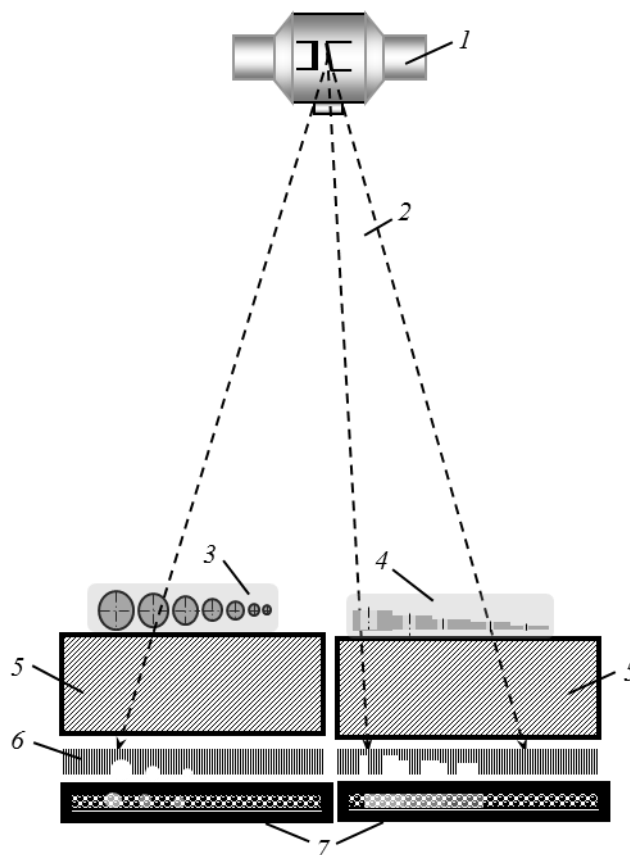


Рис. 2. Схема экспонирования объекта контроля (ОК) с индикатором качества изображения (ИКИ) проволоочного типа и типа «ступень-отверстие»: 1 – источник излучения; 2 – рентгеновское излучение; 3, 4 – ИКИ проволоочный и типа «ступень-отверстие» соответственно; 5 – ОК; 6 – радиационное изображение; 7 – оптическое изображение

Получение пространственно-частотных спектров элементов ИКИ

Для того чтобы определить, у какого ИКИ выявляемость выше, воспользуемся методом пространственно-частотного анализа, применяемого для оценки качества изобразительной информации [8].

Рассмотрим систему радиационного контроля как систему передачи информации. Для всякой системы передачи информации характерны следующие понятия: входной сигнал, канал передачи информации и детектор. Для схемы, изображенной на рис. 2, входным сигналом является ОК с расположенным на нем ИКИ, каналом передачи информации – источник излучения, преобразующий информацию об ОК в радиационное изображение, а детектор – это радиографическая пленка, которая после фотообработки представляет выходной сигнал – радиографический снимок. На радиографическом снимке информация об ОК представлена его проекцией в виде распределения оптической плотности. Упростим задачу исследования. Поскольку на рис. 2 объект контроля один и тот же, будем считать, что входной сигнал – это только ИКИ, который можно представить как функцию толщины при некоторой постоянной плотности материала, из которого ОК изготовлен: для проволоочного ИКИ – $z_{\text{пр}} = f_{\text{пр}}(x, y)$; для ИКИ типа «ступень-отверстие» – $z_{\text{с/о}} = f_{\text{с/о}}(x, y)$ [8–10].

Входной сигнал – представим как функцию толщины и плотности материала в трехмерном пространстве. Элемент ИКИ типа «ступень–отверстие» в трехмерном пространстве представлен на рис. 3. Видно, что в плоскостях XOZ и YOZ сечение отверстия представляет собой прямоугольный импульс с размерами $D_{c/o} \times D_{c/o}$, где $D_{c/o}$ – диаметр отверстия и толщина ступеньки (рис. 4, а). В плоскостях XOZ и YOZ уравнение пространственных функций элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» можно записать аналитическими выражениями вида

$$z_{c/o}(x) = \begin{cases} D_{c/o} & \text{при } -\frac{D_{c/o}}{2} \leq x \leq +\frac{D_{c/o}}{2} \end{cases},$$

$$z_{c/o}(x) = 0 \text{ – для всех остальных } x;$$

$$z_{c/o}(y) = \begin{cases} D_{c/o} & \text{при } -\frac{D_{c/o}}{2} \leq y \leq +\frac{D_{c/o}}{2} \end{cases},$$

$$z_{c/o}(y) = 0 \text{ – для всех остальных } y.$$

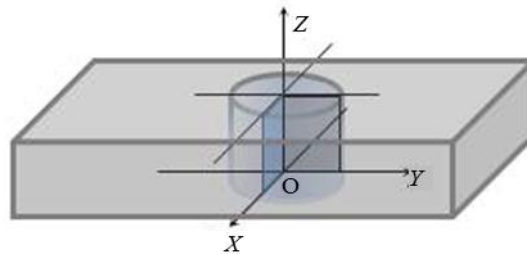


Рис. 3. Элемент индикатора качества изображения типа «ступень–отверстие» в трехмерной системе координат

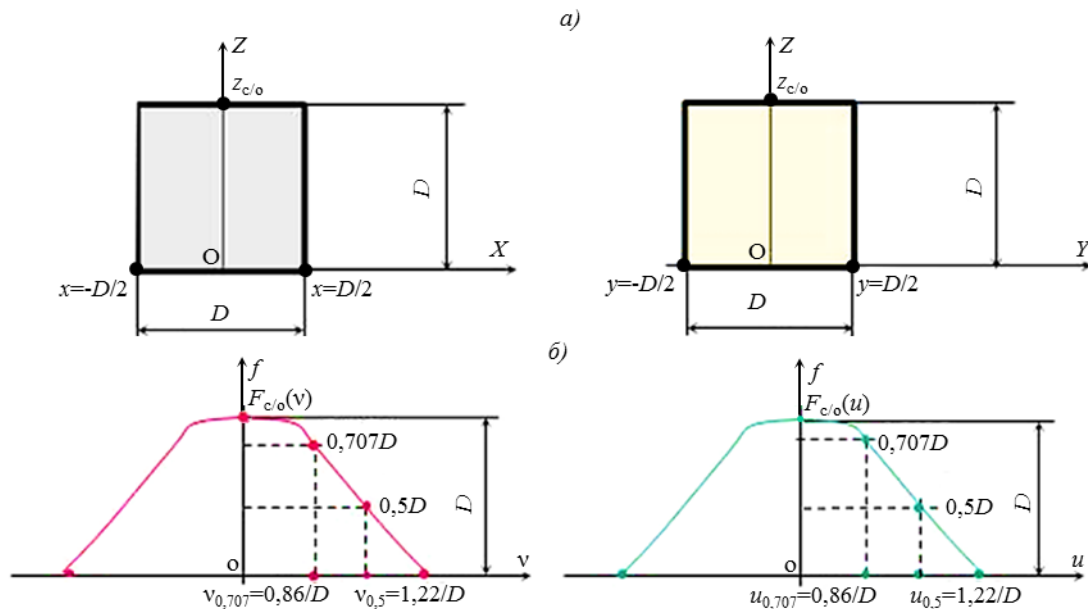


Рис. 4. Пространственные функции элементов индикатора качества изображения типа «ступень–отверстие» в плоскостях XOZ и YOZ (а) и их пространственно-частотные спектры в плоскостях f_{ov} и f_{ou} (б)

Пространственно-частотный спектр сечений ИКИ типа «ступень–отверстие» получаем прямым преобразованием Фурье (рис. 4, б) [11, 12]:

$$F_{c/o}(v) = \int_{-D_{c/o}/2}^{D_{c/o}/2} D_{c/o} \cdot e^{-j2\pi vx} dx = D_{c/o} \left(\frac{\sin \pi v D_{c/o}/2}{\pi v D_{c/o}/2} \right);$$

$$F_{c/o}(u) = \int_{-D_{c/o}/2}^{D_{c/o}/2} D_{c/o} \cdot e^{-j2\pi uy} dy = D_{c/o} \left(\frac{\sin \pi u D_{c/o}/2}{\pi u D_{c/o}/2} \right).$$

Пространственные частоты v и u , при которых $F_{c/o}(v)$ и $F_{c/o}(u)$ равны $D_{c/o}$; $0,707D_{c/o}$; $0,5D_{c/o}$ и 0 , представлены в табл. 3 и на рис. 5.

Таблица 3

Зависимость величины спектра $F_{c/o}$ от пространственных частот

Пространственный спектр			Пространственная частота, мм^{-1}		
$F_{c/o}(v)$	$F_{c/o}(u)$	$F_{c/o}(\omega) = \sqrt{[F_{c/o}(v)]^2 + [F_{c/o}(u)]^2}$	v	u	$\omega = \sqrt{v^2 + u^2}$
$D_{c/o}$	$D_{c/o}$	$D_{c/o}\sqrt{2} = 1,41D_{c/o}$	0	0	0
$0,707D_{c/o}$	$0,707D_{c/o}$	$D_{c/o}$	$0,86/D_{c/o}$	$0,86/D_{c/o}$	$1,21/D_{c/o}$
$0,5D_{c/o}$	$0,5D_{c/o}$	$0,707D_{c/o}$	$1,22/D_{c/o}$	$1,22/D_{c/o}$	$1,72D_{c/o}$
0	0	0	$2/D_{c/o}$	$2/D_{c/o}$	$2,82/D_{c/o}$

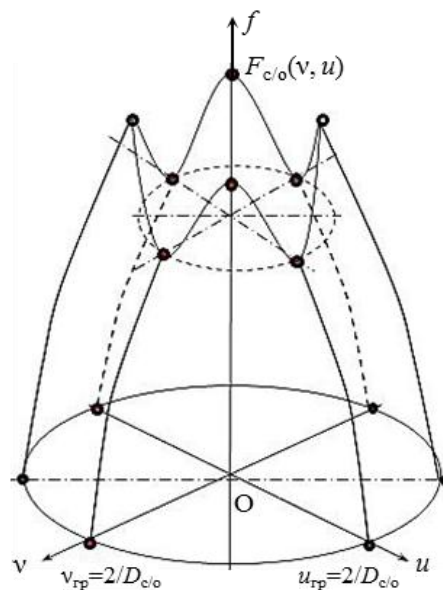


Рис. 5. Пространственный спектр отверстия ($v_{гр}=2/D_{c/o}$ и $u_{гр}=2/D_{c/o}$ – граничные пространственные частоты, при которых пространственный спектр $F_{c/o}=0$;

$$\omega_{гр} = \sqrt{v_{гр}^2 + u_{гр}^2} = \sqrt{\frac{4}{D_{c/o}^2} + \frac{4}{D_{c/o}^2}} = \frac{1}{D_{c/o}} \sqrt{8} = \frac{2,82}{D_{c/o}})$$

Итак, спектр пространственных частот ИКИ типа «ступень–отверстие» определен пространственной частотой $2,82/D_{c/o}$, где $D_{c/o}$ – диаметр отверстия, который должен быть виден на радиографическом снимке. Самый малый диаметр ИКИ равен $0,125$ мм (рис. 5). В пространственно-спектральной интерпретации $\omega_{гр}=2,82/0,125=22,56 \approx 23$ мм^{-1} – самая высокая пространственная частота.

Элемент проволочного ИКИ представлен на рис. 6. Видно, что в плоскости XOZ сечение проволоки представляет собой круг диаметром $D_{\text{пр}}$, а в плоскости YOZ прямоугольный импульс с размерами $l \times D_{\text{пр}}$, где l – длина проволоки; $D_{\text{пр}}$ – диаметр проволоки.

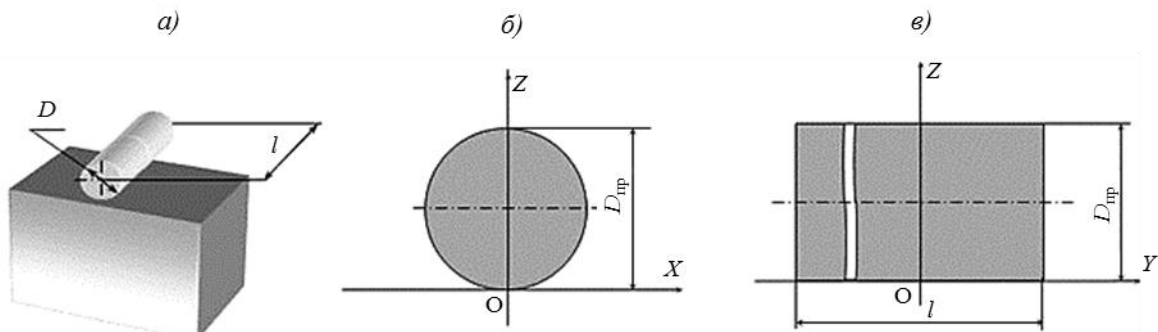


Рис. 6. Расположение элемента проволочного индикатора качества изображения на объекте контроля (а); ориентация проволоки в плоскостях XOZ (б) и YOZ (в)

В плоскостях XOZ и YOZ уравнение пространственных функций элемента проволочного ИКИ можно записать аналитическими выражениями вида

$$z_{\text{пр}}(x) = D_{\text{пр}} - \sqrt{(D_{\text{пр}}/2)^2 - x^2} \quad \text{— для } -D_{\text{пр}}/2 \leq x \leq +D_{\text{пр}}/2,$$

$$z_{\text{пр}}(x) = 0 \quad \text{— для всех остальных } x;$$

$$z_{\text{пр}}(x) = \left\{ D_{\text{пр}} \quad \text{при } -\frac{l}{2} \leq y \leq +\frac{l}{2} \right\},$$

$$z_{\text{пр}}(y) = 0 \quad \text{— для всех остальных } y.$$

Пространственно-частотный спектр сечений проволочного ИКИ получаем прямым преобразованием Фурье (рис. 7):

– в плоскости fov

$$F_{\text{пр}}(v) = \int_{-D_{\text{пр}}/2}^{D_{\text{пр}}/2} \sqrt{\left(\frac{D_{\text{пр}}}{2}\right)^2 - x^2} \cdot e^{-j2\pi vx} dx \quad \text{— решение этого интеграла} \quad F_{\text{пр}}(v) = \frac{D_{\text{пр}}}{2} \cdot \sin(\pi \cdot v D_{\text{пр}});$$

– в плоскости fou

$$F_{\text{пр}}(u) = \int_{-l/2}^{l/2} D_{\text{пр}} \cdot e^{-j2\pi ux} dx \quad \text{— решение этого интеграла} \quad F_{\text{пр}}(u) = D_{\text{пр}} \cdot \frac{\sin \pi(u l / 2)}{\pi(u l / 2)}.$$

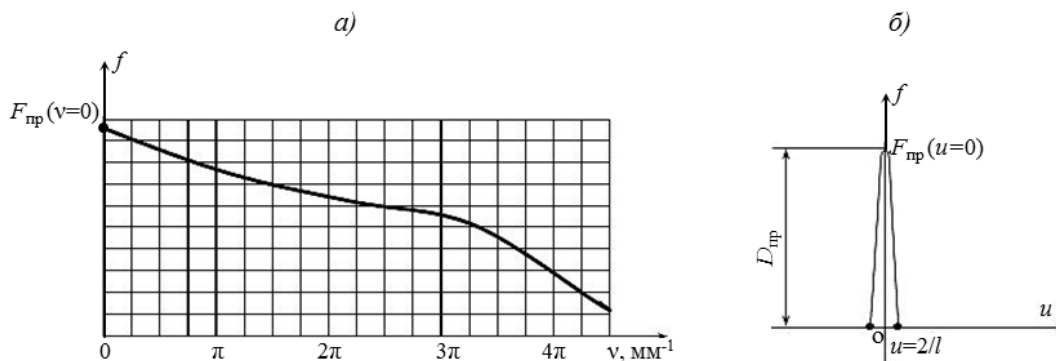


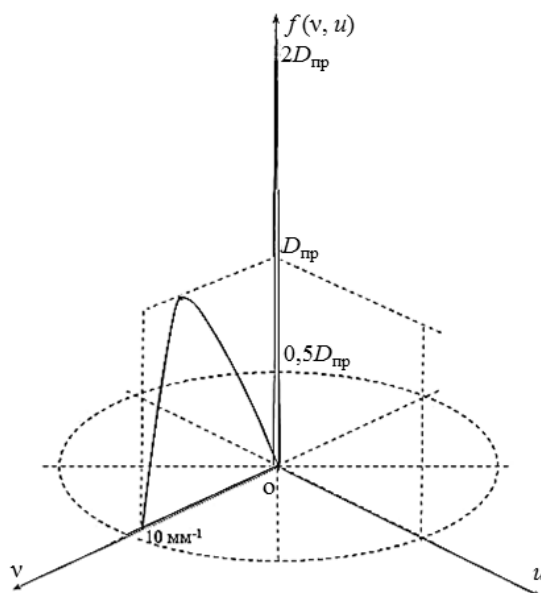
Рис. 7. Пространственно-частотные спектры проволоки в плоскостях fov (а) и fou (б)

Пространственные частоты v и u , при которых спектры $F_{\text{пр}}(v)$ и $F_{\text{пр}}(u)$ – не равны. В плоскости YOZ проволока ориентирована по длине, спектр ее узкий – для проволоки длиной 25 мм практически достигает максимума на нулевой пространственной частоте (табл. 4). В плоскости XOZ проволока ориентирована диаметром – спектр ее широкий.

Таблица 4

Зависимость величины спектра $F_{\text{пр}}$ от пространственных частот

$F_{\text{пр}}(v) = \frac{D_{\text{пр}}}{2} \sin(\pi \cdot v D_{\text{пр}})$			$F_{\text{пр}}(u) = D_{\text{пр}} \cdot \frac{\sin \pi(u l / 2)}{\pi(u l / 2)}$		
пространственная частота		$\frac{F_{\text{пр}}(v)}{D_{\text{пр}}/2}$	пространственная частота		$\frac{F_{\text{пр}}(u)}{D_{\text{пр}}}$
$\pi v D_{\text{пр}}$	$v, \text{мм}^{-1}$		$\pi(u l / 2)$	$u, \text{мм}^{-1}$	
0	0	0	0	0	1
$\pi/6$	1,67	0,500	$\pi/6$	0,013	0,955
$\pi/4$	2,50	0,707	$\pi/4$	0,020	0,900
$\pi/3$	3,34	0,866	$\pi/3$	0,026	0,827
$\pi/2$	5	1,000	$\pi/2$	0,040	0,637
$2\pi/3$	6,68	0,866	$2\pi/3$	0,053	0,413
$3\pi/4$	7,50	0,707	$3\pi/4$	0,060	0,300
$5\pi/6$	8,35	0,500	$5\pi/6$	0,066	0,191
π	10	0	π	0,08	0

Рис. 8. Пространственный спектр проволоки диаметром $D_{\text{пр}}=0,100$ мм и длиной $l_{\text{пр}}=25$ мм

При сравнении пространственных спектров отверстия и проволоки (рис. 5 и 8) видно, что пространственный спектр проволоки, хотя и шире, чем частотно-пространственный спектр отверстия, но только в плоскости fov . В плоскости foi он практически отсутствует: его значение, равное $D_{\text{пр}}$, существует только на нулевой пространственной частоте, а далее на всем диапазоне пространственных частот u он равен нулю. Вероятность формирования радиационного изображения элемента проволочного эталона выше, чем вероятность формирования радиационного изображения элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» того же диаметра.

Радиационные изображения элементов ИКИ

Пространственно-частотные свойства источника излучения ограничены соотношением фокусного расстояния (источник–детектор) и размером фокусного пятна. При формировании радиационного изображения элементов ИКИ типа «ступень–отверстие» и проволочного они будут претерпевать искажения. Определим, какова должна быть частотно-пространственная характеристика (ЧПХ – $f_{\text{ист.изл}}$) источника излучения, чтобы сформировать радиационное изображение проволоки $D_{\text{пр}}$ и отверстия $D_{\text{с/о}}$ при условии $D_{\text{с/о}}=D_{\text{пр}}$. Приведем пример для самой высокой чувствительности контроля. Согласно ISO 5579–2013, при контроле объектов толщиной до 2,5 мм чувствительность контроля для изделий класса В должна быть $H_2=0,160$ мм. При каких условиях радиационное изображение отверстия диаметром 0,160 мм будет сформировано? В стандарте [12] рассмотрено формирование радиационных изображений дефектов методом пространственно-частотного анализа, в работе [13] проведены исследования объективности контроля при использовании проволочных и канавочных эталонов чувствительности при рентгеновском контроле, в результате которых установлено аналитическое выражение ЧПХ источника излучения. Воспользуемся результатами проведенных теоретических исследований. Для фокусного пятна источника излучения размером $\Phi \times \Phi$, с расстоянием от источника до кассеты с радиографической пленкой, равным F , и расстоянием от объекта до кассеты, равным d , ЧПХ имеет вид

$$f(v)_{\text{ист.изл}} = \int_0^{\frac{\Phi d}{F-d}} F \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi + x} \right) \cdot e^{-j2\pi vx} dx \cong F \frac{\sin\left(\pi v \cdot \frac{\Phi d}{F-d}\right)}{\pi v \cdot \frac{\Phi d}{F-d}};$$

$$f(u)_{\text{ист.изл}} = \int_0^{\frac{\Phi d}{F-d}} F \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi + y} \right) \cdot e^{-j2\pi uy} dy \cong F \frac{\sin\left(\pi u \cdot \frac{\Phi d}{F-d}\right)}{\pi u \cdot \frac{\Phi d}{F-d}}.$$

Согласно международному стандарту ISO 17636, при рентгеновском контроле ответственных объектов, относящихся к классу В, толщиной до $d=2,5$ мм, следует использовать ИКИ типа «ступень–отверстие», а видимый на снимке элемент должен иметь размер не более $D_{\text{с/о}}=0,160$ мм, при этом рекомендуемое фокусное расстояние должно удовлетворять условию: $f/d \geq 15\Phi^{2/3}$, где f – расстояние «источник–объект». Проверим, выполнимо ли такое условие.

Рассмотрим конкретный пример. Объект контроля толщиной 2,5 мм из стали относится к классу В. Его экспонируют посредством источника излучения РАП 220-5 с фокусным пятном $2,0 \times 2,0$ мм, тогда расстояние «источник–объект» равно $f = d \cdot 15\Phi^{2/3} = 2,5 \cdot 15 \cdot 2^{2/3} \approx 60$ мм, а фокусное расстояние «источник–пленка»: $F = f + d = 60 + 2,5 = 62,5$ мм.

Частотно-пространственная характеристика источника излучения с приведенными параметрами F , f и Φ имеет вид

$$f(v)_{\text{ист.изл}} = F \frac{\sin\left(\pi v \cdot \frac{\Phi d}{F-d}\right)}{\pi v \cdot \frac{\Phi d}{F-d}} = 62,5 \frac{\sin(0,083\pi v)}{0,083\pi v},$$

аналогично

$$f(u)_{\text{ист.изл}} = 62,5 \frac{\sin(0,083\pi u)}{0,083\pi u}.$$

Обратимся к рис. 9, на котором изображены нормированные ЧПХ рентгеновского аппарата РАП220-5 при фокусных расстояниях 62,5 и 137, мм:

$$\bar{f}_{\text{ист.изл}}(v)_{62,5 \text{ мм}} = \frac{f(v)_{62,5 \text{ мм}}}{f_{\text{max}}(v=0)_{62,5 \text{ мм}}};$$

$$\bar{f}_{\text{ист.изл}}(v)_{137,5 \text{ мм}} = \frac{f(v)_{137,5 \text{ мм}}}{f_{\text{max}}(v=0)_{137,5 \text{ мм}}}.$$

На уровне 0,707 показана так называемая «полоса пропускания» – диапазон пространственных частот, в пределах которого элементы ОК должны иметь пространственные спектры уже «полосы пропускания». Только в этом случае источник излучения сформирует радиационное изображение элемента ОК. На рис. 9 показаны нормированный пространственный спектр элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» ($D_{c/o}=0,160$ мм):

$$\bar{F}_{D_{c/o}=0,160 \text{ мм}}(v) = \frac{F_{D_{c/o}=0,160 \text{ мм}}(v)}{F_{\text{max}D_{c/o}=0,160 \text{ мм}}(v=0)},$$

а также нормированный пространственный спектр элемента проволочного ИКИ ($D_{\text{пр}}=0,100$ мм):

$$\bar{F}_{D_{\text{пр}}=0,100 \text{ мм}}(v) = \frac{F_{D_{\text{пр}}=0,100 \text{ мм}}(v)}{F_{\text{max}D_{\text{пр}}=0,100 \text{ мм}}(v=5)}.$$

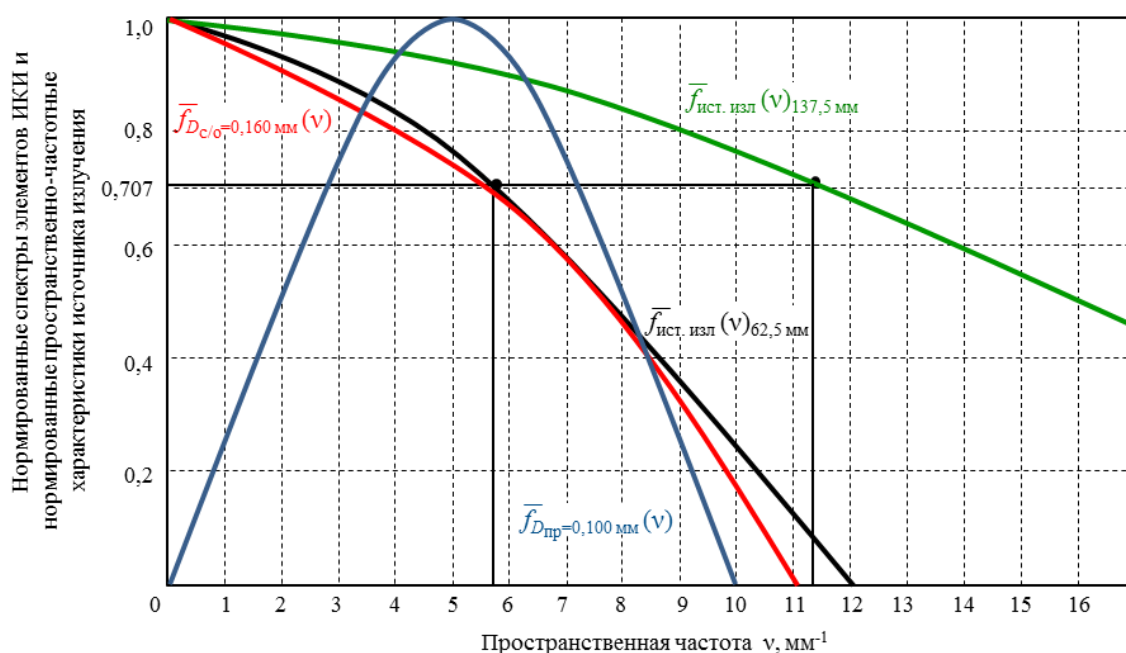


Рис. 9. Нормированные частотно-пространственные характеристики источника излучения при фокусных расстояниях 62,5 и 137,5 мм, а также спектр элемента индикатора качества изображения (ИКИ) типа «ступень–отверстие» ($D_{c/o}=0,160$ мм) и спектр проволоки ($D_{\text{пр}}=0,100$ мм)

Для воспроизведения элемента размером $D_{c/o}=0,160$ мм необходимо выполнение такого условия, чтобы пространственный спектр отверстия полностью укладывался в «полосу пропускания» источника излучения по уровню 0,707 от его максимального значения (рис. 9). Ширина спектра элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» составляет

$$2/D_{c/o}=2/0,160 \text{ мм}=12,5 \text{ мм}^{-1}.$$

При минимальном рекомендуемом фокусном расстоянии, равном 62,5 мм, ЧПХ источника излучения такова, что не сформирует радиационное изображение этого элемента (рис. 9). Расчет показывает, что для того, чтобы изображение отверстия диаметром 0,160 мм было сформировано, фокусное расстояние должно быть не менее 135 мм. Элемент ИКИ типа «ступень–отверстие» симметричен в плоскостях fov и fou , и, следовательно, его спектр в плоскости fou точно такой же, как и в плоскости fov , а значит, условия формирования радиационного изображения одинаковые.

Рассмотрим условия формирования радиационного изображения проволоки. Согласно требованиям ISO 17636-1 (класс В), минимальный элемент проволоочного ИКИ при толщине 2,5 мм должен иметь диаметр 0,1 мм. Минимальное фокусное расстояние 62,5 мм. Если источником излучения является рентгеновский аппарат РАП 220-5 с фокусным пятном 2×2 мм, то воспроизведение радиационного изображения проволоки диаметром 0,1 мм (ширина спектра 10 мм^{-1}) на расстоянии 62,5 мм невозможно, так как в плоскости fov ширина спектра не попадает в «полосу пропускания» источника излучения по уровню 0,707. В плоскости fou ширина спектра радиационного изображения сформируется полностью, так как ширина спектра проволоки длиной 25 мм практически равна нулю. При увеличении фокусного расстояния до 137,5 мм радиационное изображение проволоочного ИКИ ($D_{пр}=0,1 \text{ мм}$) будет полностью сформировано. По пространственно-частотным свойствам проволока более благоприятна к формированию радиационного изображения.

Результаты

Оптические изображения элементов ИКИ, регламентированных ISO 19232 (части 1 и 2)

Сформированные радиационные изображения посредством детектора преобразуются в их оптические изображения [14–16]. Это преобразование осуществляется с некоторой потерей полезной информации, поэтому даже сформированное радиационное изображение не является достаточным условием создания оптического изображения, на котором видны элементы ИКИ. Определим вероятность обнаружения элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» и вероятность обнаружения элемента проволоочного ИКИ при анализе оптического изображения на рентгенограмме. Процесс расшифровки рентгенографического изображения заключается в обнаружении области с аномальным отклонением оптической плотности по сравнению с фоном, определении его формы и размеров. Однако фоновые значения оптической плотности снимка не являются постоянной величиной. Установлен нормальный закон распределения оптической плотности рентгенограммы, полученной при равномерно экспонированной радиографической пленке [17, 18]:

$$\Phi(S) = \frac{1}{\sigma_S \sqrt{2\pi}} \int_{S_{\min}}^S \exp \left[-\frac{(S_\phi - \overline{S_\phi})^2}{2\sigma_S^2} \right],$$

где S_ϕ – оптическая плотность фоновых участков рентгеновского снимка; $\overline{S_\phi}$ – среднее значение оптической плотности; σ_S – отклонение оптической плотности от среднего значения.

Для радиографической пленки σ_S – это так называемая гранулярность, т. е. воспринимаемые приборными средствами неравномерности оптической плотности равномерно экспонированного эмульсионного слоя радиографической пленки. Количественные

значения гранулярности радиографических пленок разных классов приведены в технических условиях на них, а также в работе [14] (табл. 5).

Таблица 5

**Значения гранулярности радиографических пленок фирмы Agfa
при оптической плотности рентгенограмм $S=2$ Б**

Класс радиографической пленки	C1 (D2)	C2 (D3)	C3 (D4)	C4 (D5)	C5 (D7)	C6 (D8)
Гранулярность σ_S	0,013	0,016	0,020	0,026	0,032	0,035

Рентгенографическое изображение элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» – зона с повышенной оптической плотностью, а рентгенографическое изображение элемента проволочного ИКИ – зона с пониженной оптической плотностью. Распределение оптической плотности на изображениях элементов ИКИ также подчиняется нормальному закону, с теми же значениями отклонения σ_S , но с другими средними значениями оптической плотности (рис. 10).

Для получения оптического изображения ОК толщиной 2,5 мм с элементом ИКИ типа «ступень–отверстие» необходимы следующие условия, диктуемые ISO 17636-1 (класс В):

- анодное напряжение – не более 120 кВ;
- радиографическая пленка класса С3;
- оптическая плотность снимка – не менее 2,3 Б.

Элемент ИКИ должен быть виден. Для этого необходимо, чтобы оптическая плотность его изображения отличалась от оптической плотности фоновой области на величину не менее абсолютного порогового контраста глаза. Величина порогового контраста глаза составляет 0,02 Б [19].

У радиографической пленки класса С3 гранулярность равна 0,020, поэтому, если оптическая плотность элемента ИКИ отличается от фона на 0,02 Б, то его изображение затеряется в шумовых колебаниях оптической плотности. Необходимо, чтобы изображение элемента ИКИ отличалось по плотности по крайней мере на величину $4\sigma_S$ (рис. 10).

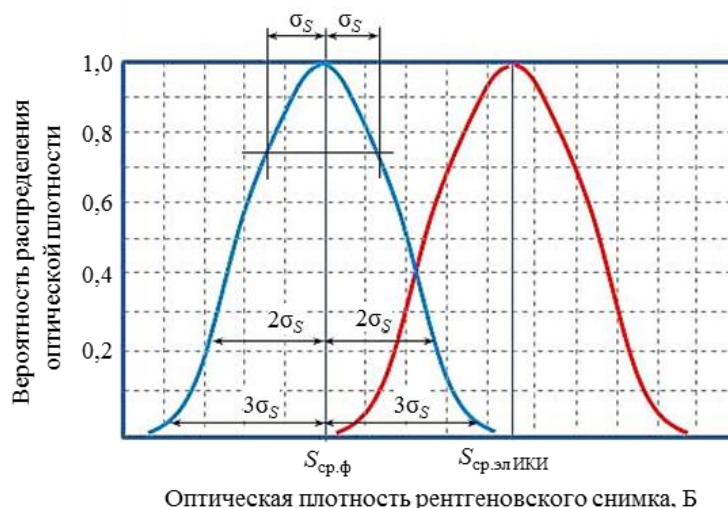


Рис. 10. Распределение оптической плотности рентгеновских снимков на фоновом участке и на изображении элемента индикатора качества изображения (ИКИ) типа «ступень–отверстие»

Проведем расчет для проверки – достигим ли такой контраст по регламенту ISO 17636-1 (класс В).

Радиационный контраст $K_{\text{радс/о}}$ элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» ($D_{\text{с/о}}=0,016$ см) при напряжении 120 кВ [18, 19]:

$$K_{\text{радс/о}} = \frac{\mu \delta}{B} = \frac{4,76 \cdot 0,016}{1,5} = 0,051,$$

где μ – линейный коэффициент ослабления излучения материалом ОК, см^{-1} ; δ – размер элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» в направлении оси пучка излучения, $\delta=D_{\text{с/о}}=0,016$ см; B – фактор накопления рассеянного излучения $B=1,5$ [20].

В стандарте ISO 17636-1 (класс В) регламентировано использовать пленочную систему класса С3, у которой средний градиент при оптической плотности равен $g=4,6$, тогда оптический контраст K_o , определяемый как произведение радиационного контраста и среднего градиента, составит $K_o=K_{\text{радс/о}} \cdot g=0,051 \cdot 4,6=0,23$. С другой стороны, оптический контраст равен относительной разнице оптических плотностей участков изображения элемента ИКИ ($S_{\text{эл ИКИ}}$) и фоновых участков ОК ($S_{\text{ф}}$), Б:

$$K_o = \frac{|S_{\text{эл ИКИ}} - S_{\text{ф}}|}{S_{\text{ф}}} = 0,23,$$

если $S_{\text{ф}}=2,3$ Б, то $S_{\text{эл ИКИ}}=2,83$ Б $> 2,38$ Б.

Результаты расчета показывают, что режим, регламентируемый ISO 17636-1 для стального ОК толщиной 2,5 мм, относящегося к классу В, обеспечивает требуемый контраст оптического изображения для элемента ИКИ типа «ступень–отверстие» диаметром $D_{\text{с/о}}=0,160$ мм.

Аналогичный расчет проведен для элемента диаметром $D_{\text{пр}}=0,10$ мм проволочного ИКИ. По требованиям ISO 17636-1 для ОК толщиной 2,5 мм, относящегося к классу В, чувствительность по проволочному ИКИ должна быть не хуже 0,10 мм. По результатам расчета установлено, что требуемый оптический контраст изображения проволоки обеспечен режимом, регламентируемым ISO 17636-1.

Заключения

1. Проведены теоретические исследования формирования радиационных изображений минимальных элементов ИКИ типа «ступень–отверстие» и ИКИ проволочного типа, регламентируемых ISO 17636-1 и преобразования их в оптические. При исследовании применен метод частотно-пространственного анализа.

2. Установлено, что оптические изображения элементов ИКИ типа «ступень–отверстие» на рентгеновских снимках менее четкие, чем элементов ИКИ проволочного типа. Этот факт определяется их конфигурацией.

3. Оценка чувствительности по ИКИ типа «ступень–отверстие» более объективна, чем по проволочному ИКИ. Однако при контроле сварных соединений конструктивные особенности ИКИ типа «ступень–отверстие» менее удобны, чем проволочные ИКИ. Поэтому при контроле сварных швов предпочтительнее применять проволочные ИКИ, а при контроле отливок следует пользоваться ИКИ типа «ступень–отверстие».

4. Индикаторы качества изображения типа «ступень–отверстие» технологичны в большей степени, чем проволочные ИКИ. Они могут быть изготовлены самостоятельно организацией, проводящей радиационный контроль, с последующей аттестацией метрологической службой, а также могут быть использованы при проведении контрольных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 17636-1–2017. Неразрушающий контроль сварных соединений. Радиографический контроль. Ч. 1. Способы рентгено- и гаммаграфического контроля с применением пленки. М.: Стандартиформ, 2018. 34 с.
2. ГОСТ 7512–82. Контроль неразрушающий. Соединения сварные. Радиографический метод // Государственные и международные стандарты в области неразрушающего контроля: сб. документов. М.: Науч.-технич. центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России, 2004. Сер. 28. Вып. 6. С. 9–26.
3. ISO 16371-1. Non-destructive testing – Industrial computed radiography with storage phosphor imaging plates. Part 1: Classification of systems. 2011. 25 p.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №5. С. 79–82.
6. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
7. Косарина Е.И., Генералов А.С., Демидов А.А. Проблемы в государственной системе стандартизации РФ в области радиационного неразрушающего контроля // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11 (71). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-86-92.
8. Головинский П.А. Математические модели. М.: Научная и учебная литература, 2011. С. 56–73.
9. Моисеев Н.Н. Математические задачи системного анализа: учеб. пособие. 2-е изд. М.: Либроком, 2012. 488 с.
10. Калман Р., Фарб П., Арбиб М. Очерки по математической теории систем. М.: Либроком, 2012. 354 с.
11. Сухарев А.Г. Минимаксные алгоритмы в теории численного анализа. М.: Научная и учебная литература, 2010. 281 с.
12. ISO 19232-3–2013. Неразрушающие испытания. Качество радиографических снимков. Ч. 3: Классы качества изображения. М.: Стандартиформ, 2013. 9 с.
13. Косарина Е.И., Степанов А.В., Крупнина О.А., Демидов А.А. Объективность оценки чувствительности радиационного контроля по эталонам чувствительности, регламентированным ГОСТ 7512 // Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам: приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2016. №5. С. 2–10.
14. Добромислов В.А. Радиационные методы неразрушающего контроля. М.: Машиностроение, 1999. 104 с.
15. Ключев В.В., Соснин Ф.Р. Теория и практика радиационного контроля: учеб. пособие для студентов вузов. М.: Машиностроение, 1998. 170 с.
16. Соснин Ф.Р. Неразрушающий контроль: справочник в 7 т. / под общ. ред. В.В. Ключева. М.: Машиностроение, 2006. Кн. 2: Радиационный контроль. 560 с.
17. Сасанпур М., Саввина Н.А. Моделирование процессов рентгенографии в целях оценки выявляемости дефектов в металлических отливках // Вестник МЭИ. 2009. №5. С. 74–77.
18. Демидов А.А., Степанов А.В., Турбин Е.М., Крупнина О.А. О режимах рентгеновского контроля, обеспечивающих формирование радиационных изображений с заданным контрастом // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 80–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-80-85.
19. ISO 11699-1. Контроль неразрушающий. Рентгенографические пленки. Ч. 1. Классификация пленочных систем для промышленной радиографии. изд. 2-е. М.: Стандартиформ, 2018. 9 с.
20. Косарина Е.И., Крупнина О.А., Демидов А.А., Михайлова Н.А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии // Авиационные материалы и технологии. 2019. №1. С. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.

РЕШЕНИЕ

**IV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«КЛИМАТ-2019: СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ
ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА МАТЕРИАЛЫ
И СЛОЖНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 10-ЛЕТИЮ ГЕЛЕНДЖИКСКОГО ЦЕНТРА
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ИМ. Г.В. АКИМОВА**

16–17 мая 2019 г.

ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова, г. Геленджик

IV Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы» осветила новейшие достижения в области актуального направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Материалы нового поколения и глубокая переработка сырья». Наиболее важным направлением, рассмотренным на конференции, признана комплексная оценка свойств новых перспективных материалов для различных отраслей машиностроения в реальных условиях эксплуатации и их способность противостоять коррозии, старению и биоповреждениям.

В работе конференции приняли участие ведущие ученые и специалисты Российской академии наук, государственных научных центров, национальных исследовательских университетов, предприятий и организаций различных отраслей промышленности.

Большинство докладов конференции относится к тематике «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. Содержание докладов отражает актуальность развития современного материаловедения в рамках Технологических платформ «Материалы и технологии металлургии» и «Новые полимерные композиционные материалы и технологии».

Доклады участников охватили следующие тематические направления:

- фундаментальные и прикладные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в природных средах;
- методы и результаты исследований коррозионной агрессивности атмосферы в различных климатических регионах;
- методы, оборудование и приборы для испытаний материалов и сложных технических систем на старение, коррозию, биологическую стойкость;
- системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия;
- взаимосвязь между результатами натурных и ускоренных испытаний материалов и элементов конструкций на старение, коррозию и биоповреждения;
- прогнозирование климатической стойкости материалов;
- коррозия, старение и биостойкость объектов инфраструктуры;
- стандарты и нормативные документы для испытаний материалов и техники в природных средах;
- подготовка и переподготовка кадров по направлению «Защита от коррозии, старения и биоповреждений материалов».

По итогам обмена мнениями по тематике конференции ее участники решили:

1. Заслушанные доклады подтверждают актуальность внесенных изменений в части комплексных научных проблем, направлений и задач при актуализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» по направлению 18 «Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах».

2. В Российской Федерации не осуществляется централизованный сбор и анализ ключевых факторов агрессивности окружающей среды, оказывающих разрушительное воздействие на материалы – концентрации агрессивных агентов, продолжительности увлажнения поверхности, появления новых штаммов микроорганизмов, не проводится анализ потерь от коррозии.

Необходимо на государственном уровне восстановить систему мониторинга агрессивности атмосферы и анализа потерь от разрушения и потери работоспособности сложных технических систем и инфраструктуры, для чего требуется периодически (не реже одного раза в 10 лет) оценивать изменение агрессивности климата и его разрушающего воздействия на типовые материалы в экстремальных пунктах климатических районов, включая:

- тропический климат (Куба, Индия, Вьетнам, Латинская Америка);
- очень холодный и арктический климат (с. Оймякон, п. Тикси, г. Якутск);
- умеренный климат (г. Мурманск, г. Владивосток);
- очень жаркий сухой климат (Узбекистан, Иран).

3. Особую важность имеет вопрос подготовки кадров. Так, единственная отрасль, учитывающая проблемы подготовки кадров в области коррозии в России, – нефтегазовая. Необходимо расширение соответствующих компетенций специалистов в других отраслях промышленности.

Вектор разработки профессиональных стандартов и образовательных программ для конкретной отрасли промышленности некорректен, поскольку процессы коррозии, старения и биоповреждений могут быть описаны как стохастические в связи с тем, что их протекание зависит от значительного количества неконтролируемых факторов (например, атмосферные условия). Таким образом, целесообразно в качестве направления подготовки определить получение обучающимся детального представления о самих процессах, а не о нормативной базе, регламентирующей процедуры обслуживания в конкретной сфере.

Поручить Организационному комитету подготовить по данному вопросу соответствующее обращение в адрес Минтруда России и Минобрнауки России.

4. Геленджикский центр климатических испытаний им. Г.В. Акимова – уникальный инфраструктурный объект, признанный мировым сообществом единственным на территории Российской Федерации климатическим центром, соответствующим современным требованиям.

В рамках реализации Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации на долгосрочный период и утвержденной государственной программы «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» целесообразно поддержать включение мероприятий по развитию ГЦКИ им. Г.В. Акимова как научного центра мирового уровня.

Заинтересованным участникам конференции направить письма поддержки в адрес Организационного комитета по данному вопросу.

Организационному комитету, обобщив поступившие письма поддержки, направить обращение в адрес Минобрнауки России.

5. Седьмого декабря 2018 года в г. Сьенфуэгос (Республика Куба) при поддержке Минпромторга России, Минобрнауки России, МИД России, Минобороны России и РФФИ состоялось открытие Российско-Кубинской станции климатических испытаний материалов в условиях тропического климата Карибского бассейна. Открытие совместной станции стало результатом сотрудничества ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ и Центра экологических исследований Сьенфуэгос (СЕАС) при непосредственном участии Министерства науки, технологии и окружающей среды Республика Куба (СИТМА).

Открытие Российско-Кубинской станции позволит отечественным предприятиям машиностроительных отраслей проводить натурные климатические испытания материалов и конструкций, в том числе горюче-смазочных материалов в ожидаемых условиях эксплуатации экспортно ориентированной продукции.

Заинтересованным участникам конференции направить в адрес Организационного комитета предложения по совместному сотрудничеству на базе Российско-Кубинской станции климатических испытаний.

6. Рекомендовать лучшие доклады, представленные на конференции, к печати в научно-технических журналах «Авиационные материалы и технологии» и «Труды ВИАМ».

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.