

На правах рукописи

Страполова Виктория Николаевна

**Разработка терморегулирующего
покрытия, содержащего наночастицы
оксидов металлов**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(химия и химическая технология)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель:

член-корр. РАН, доктор химических наук,
профессор,
Юртов Евгений Васильевич
профессор кафедры наноматериалов и
нанотехнологии ФГБОУ ВО «Российский
химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
Чалых Анатолий Евгеньевич
заведующий лабораторией структурно-
морфологических исследований Института
физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

кандидат химических наук
Попов Виктор Сергеевич
начальник отдела перспективных разрабо-
ток. Научно-исследовательский институт
«Полнос» им. М.Ф. Стельмаха

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохи-
мии и аналитической химии им. В.И. Вер-
надского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН)

Защита состоится «23» мая 2018 г. в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/224>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

Яровая О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современной космонавтике в связи с увеличением количества разрабатываемых изделий космической техники и усложнением условий их функционирования возрастают требования к применяемым материалам.

Важным фактором, определяющим надежность полета космического аппарата, является стабильность его теплового режима, поскольку современная радиоэлектронная аппаратура на борту искусственных спутников Земли и летательных аппаратов работает в строго определенном температурном диапазоне. Для обеспечения теплового режима космического аппарата (КА) применяются терморегулирующие покрытия (ТРП). Управление величиной теплового излучения является одним из основных подходов для поддержания допустимого диапазона рабочих температур КА.

Требования к разработке систем терморегулирования зависят от назначения КА, траектории его полета и ориентации, весовых и объемных ограничений, конфигурации и размещения полезной нагрузки, рассеиваемой мощности, плотности энергии, рабочего цикла и стоимости. Системы терморегулирования должны совершенствоваться одновременно с усложнением аппаратуры и самих КА. Использование наноматериалов может значительно улучшить защитные и эксплуатационные характеристики применяемых материалов. Поэтому создание ТРП с применением наноматериалов для использования в космической технике в условиях космического пространства является актуальным.

Цель работы

Разработка состава наномодифицированного терморегулирующего покрытия (ТРП) класса «истинный поглотитель» («ИП») с улучшенными оптическими и адгезионными свойствами для космических аппаратов различного назначения.

Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- Разработка модифицированного метода старения для получения наночастиц оксида железа размером 100 нм;
- Исследование влияния размеров наночастиц оксида железа, размера и форм частиц оксида цинка на адгезионные и оптические свойства терморегулирующих покрытий;
- Разработка рецептуры эмали на основе черного термостойкого пигмента с полученными наночастицами для изготовления ТРП;

- Разработка методики изготовления ТРП черного цвета класса «ИП» с полученными наночастицами. ТРП черного цвета класса «ИП» должны удовлетворять следующим требованиям:

- коэффициент поглощения солнечного излучения $\alpha_s \geq 0,96$;
- коэффициент теплового излучения (степень черноты) $\varepsilon \geq 0,93$;
- удельное объемное сопротивление $\rho_v \leq 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- газовыделение по ГОСТ Р 50109 (ОПМ $\leq 1,0 \%$, ЛКВ $\leq 0,1 \%$);
- адгезия к алюминиевому сплаву АМг6 ГОСТ 15140 (метод 4) не более 1 балла.

Научная новизна работы

1. Установлен эффект увеличения адгезии к сплаву АМг6 терморегулирующего покрытия за счет введения наночастиц Fe_3O_4 . Показано, что введение наночастиц Fe_3O_4 в рецептуру эмали способствует увеличению адгезии терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель» к алюминиевому сплаву АМг6 на 40% и прочности покрытия на 40%.
2. Разработана методика получения наночастиц Fe_3O_4 методом старения со средним размером 100 нм.
3. Выявлено влияние формы частиц ZnO (цветочноподобных, стержнеобразных, сферических) на оптические коэффициенты покрытий. Показано, что введение частиц (0,005 мас.%) стержнеобразной формы увеличивает коэффициент поглощения солнечного излучения до 0,98; частиц цветочноподобной формы – до 0,99. Коэффициент теплового излучения покрытий для образцов обеих форм увеличивался до 0,97. Введение частиц сферической формы в таких концентрациях практически не оказывает влияния на оптические коэффициенты покрытий.
4. Впервые установлено, что введение наночастиц ZnO цветочноподобной формы в рецептуру эмали способствует снижению коэффициента яркости покрытия до 1 %.

Практическая значимость

Разработаны лакокрасочные терморегулирующие покрытия класса «истинный поглотитель» с наночастицами частицами оксида железа и частицами оксида цинка. Разработана рецептура и технология изготовления эмали (ТУ 2313-732-56897835-2016 и ТИ № 932.2517300.01974) для изготовления ТРП класса «истинный поглотитель» с коэффициентом яркости покрытия менее 1%.

Разработанное лакокрасочное ТРП с частицами оксида цинка внедрено на оптических блоках звездных датчиков производства АО «НПП «Геофизика-Космос», на излучателях производства ООО НПЛ «Метропир».

Личный вклад автора

Все научные результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии. На всех этапах работы автор принимал активное участие в выборе методик исследования, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных. Экспериментальная часть работы выполнялась либо самим автором, или при его активном участии. Обсуждение задач исследований, анализ результатов экспериментов, окончательная редакция статей, защищаемых научных положений и выводов к работе проводились совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль 4–8 октября 2010 г.); III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Москва, 29 мая– 1 июня 2012 г.); IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 1-5 октября 2012 г.); V Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2013, (г. Звенигород 23-27 сентября 2013 г.); Международной конференции «Научные принципы и подходы, методы и технологии, системный анализ и статистическая обработка данных о создании, диагностике, модернизации композиционных материалов и покрытий с нанодобавками, работающих в условиях динамического и высокоэнергетического нагружения» (г. Москва, МГТУ им. Баумана, 26–27 сентября 2013 г.); 9 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 29 октября–1 ноября 2013 г.); V-ой международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 26-29 ноября 2013 г.); Координационном научно-техническом совете РКП в области нанотехнологий и наноматериалов (КНТС) в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» (г. Москва, 28 января 2014 г., 20 января 2015 г, 31 августа 2015 г., 28 январь 2016 г.); XXXIV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий (г. Миасс, 10–12 июня 2014 г.); V Международной Конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (г. Волгоград 16-20 мая 2016г.); Научно-практической конференции с меж-

дународным участием «Космонавтика XXI века» (г.Королев, Московской обл, 28-30 ноября 2016 г.); VIII Ежегодной Конференции Нанотехнологического общества России (г. Москва, 29 - 31 марта 2017 г.)

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 2 научные статьи, 10 тезисов докладов и получены 3 патента РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 159 страницах, включая 48 таблиц и 51 рисунок. Библиография насчитывает 171 наименование. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, а также приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Терморегулирующие покрытия применяются для поддержания теплового режима внешних поверхностей космических аппаратов. Назначение ТРП КА – обеспечение расчетных величин внешних тепловых нагрузок от излучения Солнца и планет и сброс тепла в космическое пространство. Определяющими характеристиками ТРП, являются коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , характеризующий способность тела поглощать падающее на него излучение, и коэффициент теплового излучения (степень черноты) ϵ , являющийся, согласно закона Стефана-Больцмана, отношением энергии теплового излучения «серого тела» к излучению «абсолютно черного тела» при той же температуре. ТРП класса «истинный поглотитель» в конструкциях КА применяются на поверхности оптических приборов, обеспечивая высокое поглощение излучения Солнца (приемники излучений, модели абсолютно черного тела (АЧТ)), для оправ, линз, бленд и тубусов оптических приборов (фотоаппараты, телескопы, сканеры земной поверхности) на наружных поверхностях радиаторов – нагревателей системы терморегулирования КА. К ТРП предъявляются повышенные требования по радиационной стойкости в части сохранения оптических характеристик в период всего срока эксплуатации КА.

В первой главе приведен анализ публикаций по теме диссертации. Обозначено направление проводимых исследований в области наномодифицированных материалов в производстве материалов для космической техники, а именно терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» с целью улучшения их оптических и адгезионных характеристик.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов, методики получения наночастиц оксида железа и оксида цинка и методики проведения испытаний.

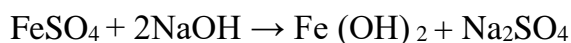
В третьей главе представлены результаты разработки терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель» и исследования изменения его свойств при воздействии имитации факторов космического пространства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Разработка покрытия с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4

Для изучения влияния наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на оптические свойства сополимера АС выбраны образцы наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 10, 25, 70, 80 и 100 нм. Частицы со средним размером 10, 25, 70, 80 нм были получены по известным методикам. Для получения наночастиц размером 100 нм при выполнении диссертации была разработана модифицированная методика, основанная на методе старения. Модификация методики заключалась в изменении концентрации прекурсора и осадителя в процессе осаждения частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а именно в увеличении концентрации прекурсора железа и избыточной концентрации осадителя NaOH в 8 раз по сравнению с исходной методикой.

Протекающие реакции в модифицированном методе могут быть описаны следующими уравнениями:



ПЭМ-изображение и распределение по размерам наночастиц полученного порошка Fe_3O_4 приведены на рис. 1.

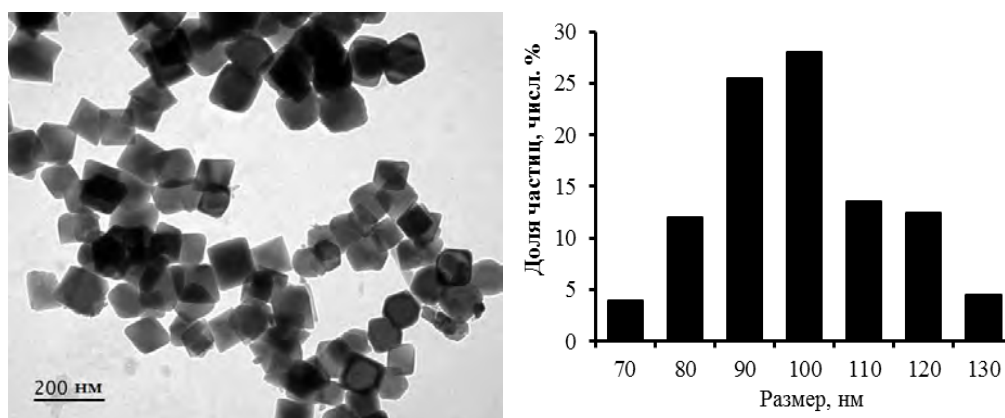


Рис. 1. ПЭМ-микрoизображение и распределение по размерам наночастиц Fe_3O_4 со средним размером 100 нм

Для обеспечения равномерного распределения в покрытии частицы были покрыты оболочкой из SiO_2 с толщиной 42 ± 5 нм.

Наночастицы распределялись в растворе сополимера АС с помощью ультразвукового диспергатора (рабочая частота 22 ± 1 кГц).

После удаления растворителя были получены пленки, сколы которых имели ячеистую структуру с размером ячейки 1,5-2,0 мкм (рис. 2). Наночастицы Fe_3O_4 были равномерно распределены по объёму сополимера.

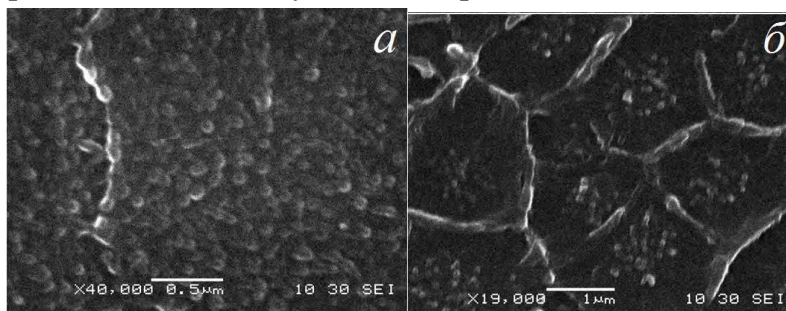


Рис. 2. СЭМ изображение плёнки с добавлением наночастиц Fe_3O_4 с диаметром 80 нм, концентрация наночастиц: а) 0,1; б) 0,01 мас. %

С целью исследования влияния наночастиц оксидов железа на оптические свойства покрытий растворы сополимера АС с наночастицами были нанесены на алюминиевый сплав АМгб, который является конструкционным материалом узлов КА, методом пневматического распыления. Покрытие наносилось в виде нескольких слоев. После нанесения каждого слоя определялись: толщина покрытия, коэффициент поглощения солнечного излучения и коэффициент теплового излучения. По полученным результатам были построены графики зависимостей оптических характеристик от толщины покрытия (рис. 3).

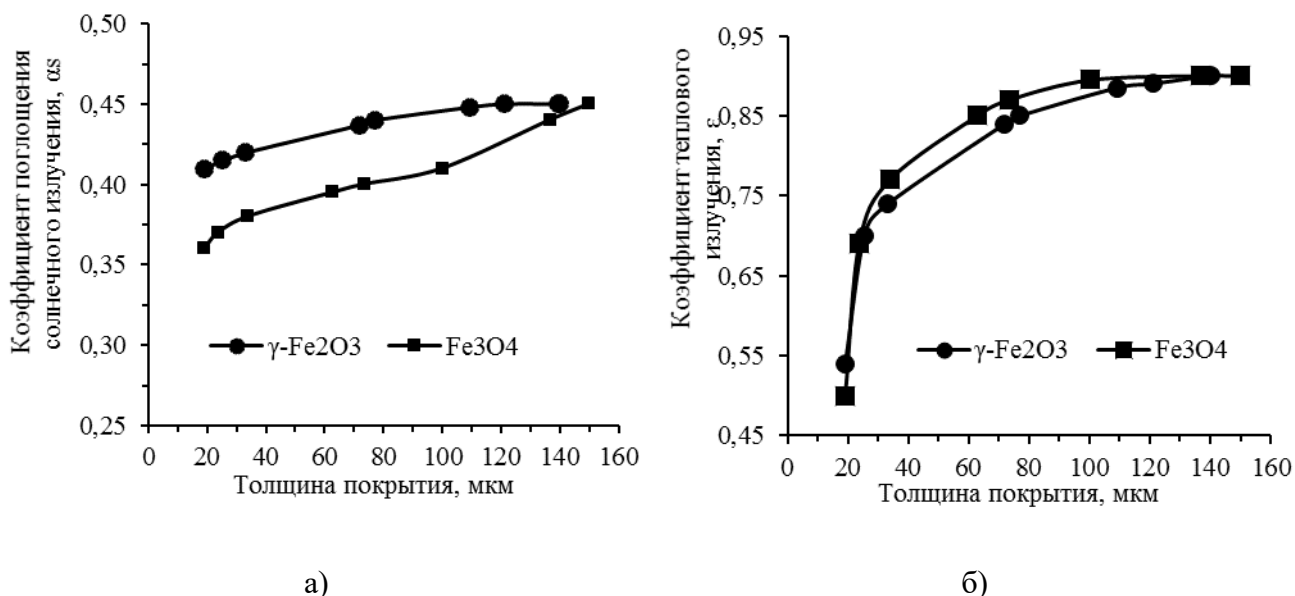


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения солнечного излучения α_s (а) и коэффициента теплового излучения (б) покрытий с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 нм или с наночастицами Fe_3O_4 размером 25 нм от толщины покрытий. Концентрация наночастиц в растворе сополимера АС была 0,02 мас. %.

Полученные результаты показали, что значение коэффициента солнечного поглощения α_s возрастало с 0,36 до 0,45 с увеличением толщины покрытия от 15 до 150 мкм, коэффициент теплового излучения ε увеличивался с 0,50 до 0,90. Размер частиц не

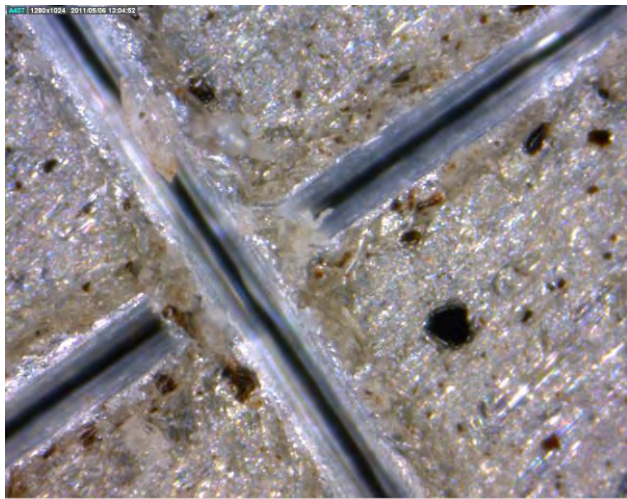


Рис. 4. Покрытие с наночастицами Fe_3O_4

влиять на оптические свойства покрытий.

При определении адгезии разработанных покрытий к алюминиевому сплаву методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140 было установлено, что для всех покрытий адгезия составила 1 балл (рис. 4). Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решетки.

С целью определения адгезии методом отрыва были проведены испытания по ГОСТ 27890. Покрытия,

полученные из композиций с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 , имели адгезию к алюминиевому сплаву выше, чем покрытие без наночастиц. Отрыв покрытий проходил по клеевому шву. Для отрыва покрытия из сополимера АС без наночастиц требовалась нагрузка в 6 МПа, для отрыва покрытий, содержащих наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 , нагрузка составляла 13 МПа. Включение наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 в покрытие увеличивало адгезию к сплаву АМгб более чем в два раза.

Разработка рецептуры эмали и покрытия на ее основе

Для изготовления ТРП класса «истинный поглотитель» разработана рецептура эмали черного цвета. В состав эмали вошли пигмент черный термостойкий «Антрацит», карбонильный никель, сажа и раствор сополимера бутилметакрилата и амида метакриловой кислоты (сополимер АС) в смеси о-ксилола и бутанола в массовом соотношении 4:1.

Изготовление эмали с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 проводили в два этапа. Вначале получали суспензию наночастиц в растворе сополимера АС. Затем в полученной суспензии диспергировали остальные компоненты эмали.

На основе эмали с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 были получены покрытия методом пневматического распыления. Для разработанных покрытий были определены оптические (α_s , ε) и адгезионные характеристики.

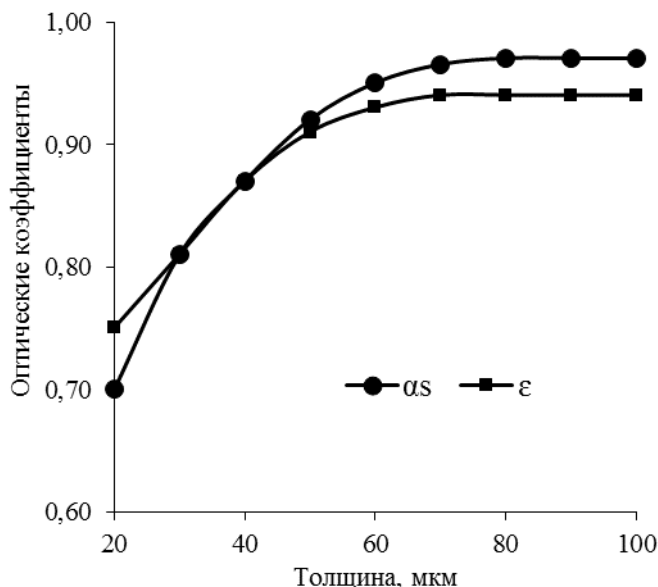


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения α_s и коэффициента теплового излучения ϵ покрытия от толщины покрытия

покрытия от сплава АМгб резко возрастает с увеличением концентрации наночастиц (рис. 6).

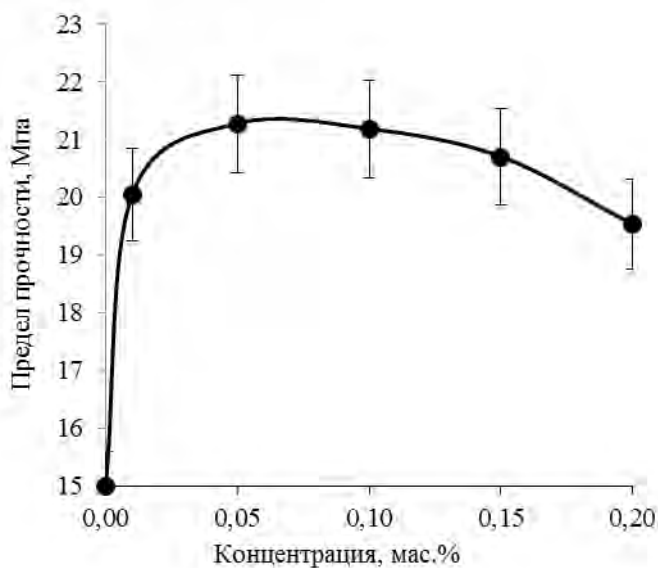


Рис. 6. Зависимость предела прочности на отрыв покрытия с наночастицами Fe_3O_4 диаметром 100 нм, от концентрации наночастиц в эмали

Результаты измерений оптических характеристик показали, что введение наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ или Fe_3O_4 не оказывало влияния на оптические (α_s , ϵ) свойства покрытия. Максимальное значение коэффициента поглощения солнечного излучения $\alpha_s = 0,97$ и коэффициента теплового излучения $\epsilon = 0,94$ для эмалей с наночастицами и без наночастиц достигалось при толщине покрытия более 60 мкм (рис.5).

Исследования адгезии показало, что предел прочности отрыва по-

крытия от сплава АМгб резко возрастает с увеличением концентрации наночастиц (рис. 6). Для покрытий без наночастиц предел прочности на отрыв был равен 14-16 МПа. Максимальные значения предела прочности на отрыв 20-21 МПа были получены для покрытий, содержащих 0,05-0,08 мас.% наночастиц Fe_3O_4 . Увеличение предела прочности на отрыв в среднем составляет 40 %.

Изучение адгезии методом решетчатых надрезов, по ГОСТ 15140, показало, что введение наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ или Fe_3O_4 привело к увеличению адгезии от 2 до 1 балла.

Разработка покрытия с частицами ZnO

Для изучения влияния частиц ZnO на адгезионные и оптические свойства покрытий были изготовлены растворы сополимера АС с 4 видами частиц:

1 - цветочной формы размером $6,1 \pm 1,1$ мкм, с диаметром стержня в «цветке» 560 ± 180 нм,

2 - стержнеобразными длиной $2,5 \pm 0,6$ мкм, диаметром стержня 210 ± 90 нм,

3 - стержнеобразными длиной $0,8 \pm 0,3$ мкм, диаметром стержня 110 ± 50 нм,

4 - сферические размером 20 ± 5 нм.

На основе полученных растворов были изготовлены покрытия, адгезия которых к сплаву АМгб была определена методом отрыва. Полученные данные показали, что среднее значение прочности на отрыв покрытий со всеми исследованными видами частиц ZnO составило 8,31 МПа, предел прочности сополимера АС без частиц равен 6,22 МПа.

Полученные растворы с частицами ZnO были использованы для изготовления эмалей. Концентрация частиц в растворах была 0,008 мас.% и 0,08 мас.%. На основе эмалей изготовили покрытия толщиной 80 мкм. Для полученных покрытий определены оптические и адгезионные характеристики. Оптические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1 Характеристики черных покрытий с 0,008 мас.% (1) и 0,08 мас.% (2) с частицами ZnO

Частицы ZnO	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s		Коэффициент теплового излучения, ε	
	1	2	1	2
Покрытие без частиц	0,970 \pm 0,003		0,94 \pm 0,01	
Цветки	0,977	0,982	0,95	0,96
Стержни 2,5 мкм	0,978	0,981	0,94	0,96
Стержни 0,8 мкм	0,975	0,975	0,94	0,95
Сферы	0,976	0,980	0,94	0,95

Как следует из данных таблицы, включение частиц ZnO в состав покрытия приводило к увеличению значений оптических коэффициентов.

Адгезия покрытий, определенная методом решетчатых надрезов, составила 1 балл.

Определен предел прочности на отрыв покрытий. Максимальное значение предела прочности при отрыве наблюдается для покрытий, содержащих частицы ZnO цветочной формы 0,008 мас.%, составило 19 МПа. Это в среднем на 38 % выше, чем у покрытий без частиц.

Разработка способа нанесения покрытия с низким коэффициентом яркости

Наибольшие значения оптических коэффициентов получены на покрытиях, содержащих частицы ZnO формы цветки и стержни 2,5 мкм. Изготовлены образцы покрытий с разным содержанием частиц ZnO этих форм. В табл. 2 представлены данные коэффициентов поглощения солнечного излучения при различном содержании частиц ZnO.

Таблица 2. Данные коэффициента поглощения солнечного излучения и коэффициента яркости покрытий, содержащих частицы ZnO формы цветки и стержни

Содержание частиц ZnO, мас.%	Стержни ZnO длиной 2,5 мкм		Частицы ZnO цветки	
	Коэффициент поглощения солнечного излучения	Коэффициент яркости	Коэффициент поглощения солнечного излучения	Коэффициент яркости
0,005	0,979	0,021	0,987	0,013
0,010	0,980	0,020	0,980	0,020
0,025	0,980	0,020	0,980	0,020
0,050	0,978	0,022	0,980	0,020
0,100	0,980	0,020	0,978	0,022

Значение предела прочности при отрыве для покрытий, содержащих частицы ZnO цветочной формы - 19 МПа; для покрытий, содержащих стержни - 18 МПа.

С целью получения покрытия с низким коэффициентом яркости были модифицированы условия нанесения покрытия методом пневматического распыления. Модификация заключалась в определении наиболее подходящей вязкости эмали, содержащей частицы ZnO цветочной формы, диаметра сопла краскораспылителя, толщины каждого слоя многослойного покрытия и пр.

Значения коэффициента яркости разработанных покрытий находились в пределах от 1,0 до 2,5% для длин волн 200 - 2500 нм. Данное покрытие позволило увеличить коэффициент подавления засветки системы бленды в оптических аппаратах приблизительно на порядок, что позволило существенно уменьшить массу и габариты приборов звёздной ориентации в космических аппаратах.

При этом разработанное покрытие имеет коэффициент поглощения солнечного излучения $\alpha_s = 0,987$, коэффициент теплового излучения $\varepsilon = 0,97$ и коэффициент

яркости 1 %, что лучше, чем характеристики покрытий, наносимых традиционным способом.

Испытание покрытий к воздействию факторов космического пространства (ФКП)

Для оценки изменения коэффициентов α_s и ε покрытий при условиях эксплуатации в космическом пространстве проведены испытания, имитирующие воздействие ФКП (электронное, протонное и ультрафиолетового излучение, воздействие знакопеременных температур). Облучение образцов проводилось на экспериментальной установке УВ ½ (ОАО «Композит»). Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s от флюенса протонов приведено на рис. 7.

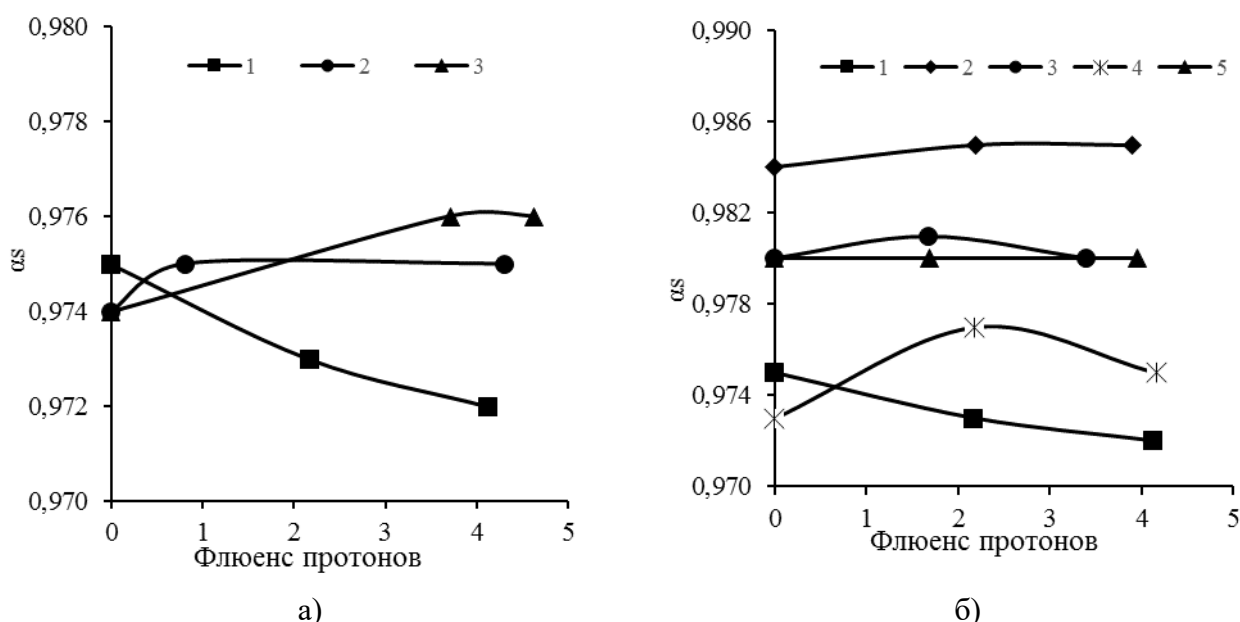


Рис. 7. Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s покрытий от флюенса протонов $\Phi_p \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$:

(а) покрытий 1 – без наночастиц, с наночастицами: 2 - Fe_3O_4 размером 25 нм, 3 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 нм. Концентрация частиц в покрытии - 0,08 мас.%;

(б) 1 – без частиц, с частицами ZnO: 2 – цветки, 3 – стержни длиной 2,5 мкм, 4 – стержни длиной 0,8 мкм, 5 – сферы. Концентрация частиц в покрытии - 0,08 мас.%

Данные по изменению коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta\alpha_s$ покрытий приведены в таблице 2. Коэффициент теплового излучения ε покрытий в результате испытаний не изменяет своих значений. Удельное объемное электрическое сопротивление покрытий существенно не изменило своих значений. Адгезия покрытий составила 1 балл.

Неметаллические материалы наружных поверхностей изделий космической техники подвергаются вакуумно-тепловому воздействию и загрязняются продуктами

газовыделения расположенные близко к ним элементы и окружающую среду. Проведены испытания по определению газовыделения разработанных покрытий. Полученные результаты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям (ОПМ $\leq 1,0\%$, ЛКВ $\leq 0,1\%$). Результаты приведены в табл.3.

Испытания на циклическое воздействие знакопеременных температур, от плюс 150 °С до минус 150 °С проведено в течение 200 циклов. После проведения испытаний оптические характеристики покрытий остаются практически неизменными.

Таблица 3. Характеристики разработанных покрытий, содержащих наночастицы Fe₃O₄ и частицы ZnO цветочной формы

Параметры ТРП	ТРП	ТРП с НЧ Fe ₃ O ₄	ТРП с частицами ZnO
Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s , по ОСТ 92-0909	0,970	0,970	0,987
Коэффициент теплового излучения, ϵ , по ОСТ 92-0909	0,94	0,94	0,97
Адгезия по ГОСТ 15140, балл	2	1	1
Предел прочности на отрыв по ГОСТ 27890, МПа	14 - 16	20 - 22	17 - 19
Толщина, мкм	60 - 80	60 - 80	60 - 80
Относительный коэффициент яркости, %	2,5 - 3,5	2,5 - 3,5	1
Газовыделение по ГОСТ Р 50109 ОПМ*, % ЛКВ**, %	0,81 0,05	0,82 0,05	0,56 0,03
Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$ при воздействии ФКП, по РТМ-2-К	0,004 - 0,007	0,004 - 0,007	0,001 - 0,003

*ОПМ – общая потеря массы

** ЛКВ - летучие конденсирующиеся вещества

Наночастицы Fe₃O₄ и частицы ZnO не оказывают влияния на радиационную деградацию оптических характеристик покрытия и обеспечивают высокую стабильность поверхности к радиационному разрушению ее структуры. Параметры газовыделения покрытий соответствуют требованиям ГОСТ Р 50109.

Для оценки изменения оптических характеристик покрытия с низким коэффициентом яркости, содержащего частицы ZnO, проведены комплексные испытания,

включающие в себя последовательно проведенные ускоренные климатические испытания, имитацию воздействия ФКП и термоциклирование.

Было установлено, что оптические характеристики (α_s и ε) покрытия не изменяли своих значений ($\alpha_s = 0,987$, $\varepsilon = 0,97$) после проведения комплексных испытаний. Адгезия покрытия до и после испытаний составила 1 балл. Внешний вид покрытия остался без изменений - покрытие черное, матовое, бархатистое, без сколов и трещин. Коэффициент яркости - не более 1 %.

Сравнение разработанных покрытий с имеющимися отечественными и зарубежными аналогами

В настоящее время известны ТРП российского и зарубежного производства. Характеристики покрытий приведены в табл.4.

Таблица 4. ТРП класса «ИП» российского и зарубежного производства

Покрытие	Страна	α_s	ε
ЭКОМ-2	Россия	0,95	0,92
ЭКОМ-ЖС-Ч	Россия	0,96	0,95
АК-512	Россия	0,92	0,92
Aeroglase Z307 (AZ Technology)	США	0,97	0,88
MAP-PUC (Societe MAP S.A.)	Франция	0,94	0,80
Electrodag 501 (Acheson Colloiden)	Нидерланды	0,96	0,83
Разработанное покрытие	Россия	0,99	0,97

Разработанные покрытия с наночастицами Fe_3O_4 и частицами ZnO имеют высокие коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) и коэффициент излучения (ε) и соответствуют требованиям, предъявляемым к ТРП класса «ИП» ($\alpha_s \rightarrow 0$, $\varepsilon \rightarrow 0$). Полученные покрытия имеют оптические характеристики, превышающие известные российские и зарубежные аналоги.

Разработанное покрытие с частицами оксида цинка нанесено на штатные изделия АО «НПП «Геофизика-Космос» и на приборы ООО НПЛ «Метропир».

Выводы

1. Впервые для улучшения оптических и адгезионных свойств терморегулирующего покрытия разработан состав и способ изготовления эмали для терморегулирующих покрытий внешних поверхностей космических аппаратов класса «истинный поглотитель» (ИП) с наночастицами оксидов железа и цинка. На состав разработанных эмалей получен Патент РФ № 2524384 от 04.06.2014.

2. Установлено, что введение частиц Fe_3O_4 в рецептуру эмали способствует увеличению адгезии терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель» к алюминиевому сплаву АМгб на 40% и прочности покрытия на 40%.
3. Для выявления размерного эффекта были использованы наночастицы оксидов железа, полученные ранее разработанными методами. Для наночастиц Fe_3O_4 размером 100 нм в работе разработан метод получения наночастиц, основанный на повышении концентрации Fe^{2+} в исходном растворе от 0,1 М до 0,8 М.
4. Установлено, что введение наночастиц ZnO различной формы (сферы, стержни, цветки) способствуют увеличению адгезии к алюминиевому сплаву АМгб. Было выявлено, что максимальное значение адгезии до 38% наблюдается при введении частиц ZnO цветочной формы с диаметром стержня в «цветке» 560 ± 180 нм.
5. Установлено, что частицы ZnO различной формы увеличивают значения коэффициента поглощения солнечного излучения α_s и коэффициента теплового излучения ε покрытий. Определено, что наибольшие оптические коэффициенты, $\alpha_s = 0,99$, $\varepsilon = 0,97$, получены на покрытии, содержащем частицы ZnO цветочной формы.
6. Впервые установлено, что введение наночастиц ZnO цветочноподобной формы в рецептуру эмали способствует снижению коэффициента яркости терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель» до 1 %.
7. Установлено, что введение наночастиц оксида железа и оксида цинка не влияет на газовыделение терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель», общая потеря массы покрытия не превышает 1 %, летучих конденсирующихся веществ не более 0,1 %.

Автор выражает благодарность первому заместителю генерального директора ОАО «Композит» Тимофееву А.Н., главному специалисту Киселевой Л.В., начальнику испытательного центра Григорьевскому А.В. за помощь при работе над диссертацией.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в изданиях из перечня ВАК

1. **Страполова В.Н., Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г.** Исследование влияния наночастиц оксида железа на оптические и адгезионные свойства терморегулирующих покрытий классов «солнечный отражатель» и «истинный поглотитель» // Химическая технология. 2015. Т.16. № 11, С. 663–666.

Strapolova V.N., Yurtov E.V., Kiseleva L.V., Muradova A.G. A Study of the Effect of Iron Oxide Nanoparticles on the Optical and Adhesive Properties of Thermostatic Solar Reflector and True Absorber Coatings // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Vol. 50. No.5. pp. 828-831.

2. **Strapolova V.N.**, Yurtov E.V., Muradova A.G., Sharapaev A.I. Effect of Magnetite Nanoparticles' Modification on Optical Properties of Solar Absorber Coatings // Journal of Spacecraft and Rockets. Vol. 55. No. 1. 2018. pp. 49-53.

Другие публикации

1. Киселева Л.В., **Страполова В.Н.**, Токарь С.В., Просвириков В.М., Костюк В.И. Исследование новых ТРП класса «истинный поглотитель» // Сборник материалов III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 2010. С. 15–18.
2. **Страполова В.Н.** Исследование новых терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» // Сборник материалов IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» г. Суздаль. М: ИМЕТ РАН. 2012. С. 285–286.
3. **Страполова В.Н.**, Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г. Влияние поверхностной модификации наночастиц оксида железа, вводимых в сополимер АС на адгезию покрытия к алюминиевому сплаву // Сборник трудов V Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2013. Звенигород. 2013. С. 116–117.
4. **Страполова В.Н.**, Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г. Оценка начальных оптических коэффициентов черных пигментов и наполнителей для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2013. Т. XXVII. С. 113–115.
5. **Страполова В.Н.**, Юртов Е.В., Киселева Л.В. Высокотемпературные терморегулирующие покрытия на силикатных связующих // Сборник трудов международной конференции «Научные принципы и подходы, методы и технологии, системный анализ и статистическая обработка данных о создании, диагностике, модернизации композиционных материалов и покрытий с нанодобавками, работающих в условиях динамического и высокоэнергетического нагружения». Москва. 2013. С. 96–97.
6. **Страполова В.Н.**, Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г., Субчева Е.Н. Влияние наночастиц на структуру поверхности покрытия // Сборник материалов V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» г. Москва. М: ИМЕТ РАН. 2013. С. 498–500.

7. Алифанов О.М., Будник С.А., Еремин А.Г., Токарь С.В., **Страполова В.Н.** Экспериментальное исследование высокотемпературного терморегулирующего покрытия // Материалы XXXIV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий г. Миасс. М: РАН. 2014. Т. 2. С. 17–19.
8. **Страполова В.Н.**, Юртов Е.В., Мурадова А.Г. Сравнение терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» // Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» сб. материалов / Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. М: ООО «Ваш полиграфический партнер». 2015. С. 38 – 39.
9. Авдеева А.В., **Страполова В.Н.**, Мурадова А.Г., Юртов Е.В. «Влияние частиц ZnO стержнеобразной формы на свойства терморегулирующего покрытия» // V Международная конференция–школа по химической технологии ХТ'16 / Сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. ВолгГТУ. 2016. Т. 1. С. 174–176.
10. **Страполова В.Н.**, Шарапаев А.И., Юртов Е.В. «Влияние воздействия факторов космического пространства на свойства терморегулирующих покрытий, содержащих наноструктуры $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ и наночастицы ZnO» // Сборник тезисов VIII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва. 2017. С. 73 – 75.

Авторские свидетельства и патенты

1. Патент РФ 2524384, Терморегулирующее покрытие / **Страполова В.Н.**, Юртов Е.В., Киселева Л.В., Мурадова А.Г., Токарь С.В., заявл. 22.01.2013; опубл. 04.06.2014
2. Патент РФ 2560396, Терморегулирующее покрытие на основе неорганического связующего класса «истинный поглотитель» / **Страполова В.Н.**, Киселева Л.В., Пучков Г.В., заявл. 29.04.2014, опубл. 21.07.2015
3. Патент РФ 2563281, Способ получения эмалевой композиции для терморегулирующих покрытий / **Страполова В.Н.**, Пучков Г.В., Панина М.Н., Токарь С.В., Белобрагина Е.Г. заявл. 30.06.2014, опубл. 21.08.2015

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева