

На правах рукописи



**Токарь Сергей Вячеславович**

**Разработка композиции на основе литиевого жидкого стекла и  
сложнооксидных функциональных наполнителей для  
терморегулирующего покрытия класса «солнечный отражатель»**

Специальность 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Москва – 2019 год**

Работа выполнена в АО «Композит» и на кафедре общей технологии силикатов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

**Научный руководитель:** кандидат технических наук, доцент **Барина Ольга Павловна**, доцент кафедры общей технологии силикатов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор **Косенко Надежда Федоровна**, профессор кафедры технологии керамики и наноматериалов факультета неорганической химии и технологии Ивановского государственного химико-технологического университета

кандидат технических наук **Лысенков Антон Сергеевич**, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов (№33) Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 29 августа 2019 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/1116/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Интенсивное освоение космического пространства (КП) требует создания эффективных, с длительным сроком активного существования космических аппаратов (КА), в том числе функционирующих на геостационарной орбите (ГСО). Актуальной задачей является поддержание заданного теплового режима на борту КА для бесперебойного функционирования радиоэлектронной аппаратуры. В настоящее время заданный тепловой режим обеспечивается активными и пассивными системами терморегулирования (СТР). Активные системы терморегулирования, представляющие собой сложные конструкции специальных жалюзи, соединенных системой трубопроводов с циркулирующим теплоносителем, увеличивают массу космического аппарата и требуют управления. Для повышения их эффективности используют пассивные системы терморегулирования, представляющие собой терморегулирующие покрытия (ТРП), наносимые на радиаторы и охлаждаемые приборы. Для отражения электромагнитного излучения (ЭМИ) Солнца и переизлучения тепла в КП применяют покрытия класса «солнечный отражатель». Для эффективного применения покрытия должны иметь низкое значение коэффициента поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ), близкий к единице коэффициент излучения ( $\epsilon$ ) и высокую стойкость к воздействию факторов космического пространства (ФКП).

Покрытия класса «солнечный отражатель» по типу отражения света подразделяются на зеркальные и диффузные. В настоящее время для КА, функционирующих на геостационарной и высокоэллиптической орбитах, применяются зеркальные терморегулирующие покрытия типа К-208 и ОСО, представляющие собой квадратные кварцевые пластинки шириной 20-40 мм и толщиной 100-200 мкм с напыленным слоем серебра, которые вручную наклеиваются на подложку радиатора. Такие покрытия являются дорогостоящими, неремонтопригодными, хрупкими и нетехнологичными при использовании. Наибольший интерес представляют диффузно отражающие покрытия. В настоящее время для создания покрытий такого типа используют различные материалы: органические и неорганические связующие, пигменты на основе порошков  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и функциональные добавки. Такие покрытия, наносимые методом пневматического распыления, лишены вышеуказанных недостатков, но обладают очень низкой радиационной стойкостью при длительных сроках эксплуатации КА. Поэтому возрастающие требования к длительности эксплуатации КА определяют **актуальность** поиска и исследования эффективных функци-

ональных материалов для создания на их основе композиций с целью получения радиационноустойчивых ТРП класса «солнечный отражатель», наносимых методом пневматического распыления.

Работа проводилась в рамках Федеральной целевой программы «Разработка, восстановление и организация производства стратегических дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», раздел 4 (постановление Правительства Российской Федерации от 11.09.2008 г. № 658-25) и Федеральной космической программы на 2006 – 2015 годы, раздел-1.1.

**Цель работы** – разработка жидкостекольной композиции на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей для терморегулирующего радиационноустойчивого покрытия КА со сроком активного существования 15 лет в КП.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов состава  $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$  (где R-Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, m-силикатный модуль, n-водосодержание) и их стойкости к протонному облучению;

- исследование оптических характеристик (коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$ ) сложнооксидных белых функциональных наполнителей, добавок и их стойкости к протонному облучению;

- разработка жидкостекольной композиции для ТРП класса «солнечный отражатель» с увеличенной радиационной стойкостью; исследование физико-химических свойств моноалюмината бария  $BaAl_2O_4$ , сульфата бария  $BaSO_4$  для применения в составе разрабатываемой композиции;

- исследование стойкости разработанного жидкостекольного покрытия к комплексному воздействию ФКП и прогнозирование по результатам наземных испытаний изменения его оптических характеристик при долговременной эксплуатации на геостационарной орбите;

- внедрение разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М в изделия ПАО «РКК «Энергия».

#### **Объекты и методики исследования**

Объектами исследования являются неорганические композиции на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей. Для исследований при разработке жидкостекольных композиций были использованы современные методы: сканирующая электронная микроскопия (Jeol JSM-6480LV), эле-

ментный анализ (INCA-Energy фирмы OXFORD Instruments X-Max), измерение инфракрасных (ИК) спектров (ИК-Фурье спектрофотометр Nicole 380), рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-3), измерение спектров диффузного отражения (спектрофотометр «MPS-2000» с многоцелевой приставкой RTA-2000 и интегрирующей сферой), измерение нормальной степени черноты  $\epsilon$  (терморadiометр ТРМ «И»), измерение коэффициента отражения солнечного излучения (фотометр ФМ-59М) относительно эталонных образцов, ускоренные климатические испытания (климатическая камера 3626/11), испытания на комплексное воздействие ФКП (специализированная установка УВ-1/2), а также определение технологических характеристик композиций и покрытий на их основе в соответствии с ГОСТами.

#### **Научная новизна работы:**

- Впервые определены оптические характеристики силикатов щелочных металлов состава  $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$  (где R- $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ , m-силикатный модуль, n-водо-содержание), в том числе при воздействии протонного облучения. Установлено, что коэффициент поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ) снижается в ряду неорганических связующих на основе натриевого ( $\alpha_s=0,322$ ), калиевого ( $\alpha_s=0,267$ ), литиевого ( $\alpha_s=0,205$ ) жидких стекол. При воздействии протонного облучения (флюенс= $1 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) коэффициент поглощения снижается с различной интенсивностью для натриевого ( $\alpha_s=0,424$ ), калиевого ( $\alpha_s=0,350$ ), литиевого ( $\alpha_s=0,287$ ) жидкого стекла. Наилучшими показателями по величине коэффициента поглощения и его стойкости обладает литиевое жидкое стекло.

- Впервые на основании систематических исследований оптических характеристик получены справочные данные по коэффициенту поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$ , до и после воздействия протонного облучения для 63 соединений: оксидов, гидроксидов, карбонатов, алюминатов, фторидов, вольфраматов, сульфатов, силикатов, фосфатов, боратов, молибдатов, комплексных фторидов.

#### **Практическая значимость работы:**

- Разработана жидкостекольная композиция ЭКОМ-ЖС-2М (ТУ № 2316-513-56897835-2011) и технология получения терморегулирующего покрытия класса «солнечный отражатель» на ее основе (ТИ № 932-0654-85-2011).

- В результате успешного проведения наземных испытаний, имитирующих факторы космического пространства, разработанного терморегулирующего покрытия ЭКОМ-ЖС-2М, покрытие внедрено в производство ПАО «РКК «Энергия». Получены заключение к летным испытаниям № 084 1/160-5 и допуск к летным испытаниям № 1ПО-4/755-490ТРП покрытия на основе разработанной жидкостекольной

композиции ЭКОМ-ЖС-2М в составе транспортно-грузового корабля (ТГК) «Прогресс МС-02».

- Получены данные по сохранности адгезионных, оптических и антистатических свойств разработанного покрытия после проведения натуральных испытаний на международной космической станции (МКС-40 – МКС-46).

#### **На защиту выносятся:**

- Результаты исследований физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов и деградации их оптических характеристик при протонном облучении.

- Результаты исследований оптических характеристик сложнооксидных белых функциональных наполнителей, добавок и их деградации при протонном облучении.

- Состав жидкостекольной композиции и технология получения терморегулирующего покрытия класса «солнечный отражатель» с увеличенной радиационной стойкостью.

- Результаты наземных и натуральных испытаний терморегулирующего покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М.

#### **Достоверность результатов**

Включенные в диссертационную работу результаты получены путем исследований с использованием стандартизованных методик определения технологических параметров и современных инструментальных методов: результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов анализа, таких как сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ, конфокальная микроскопия, измерение ИК-спектров, измерение спектров диффузного отражения для расчета коэффициентов  $\alpha_s$ , РФА, испытания на стойкость к воздействию ФКП.

#### **Личный вклад**

Основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автором лично и при непосредственном его участии: проведены исследования по устойчивости к воздействию ФКП неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов, белых неорганических соединений; разработаны жидкостекольные композиции и ТРП класса «солнечный отражатель» на их основе; проведены наземные испытания стойкости полученного ТРП; проведено внедрение ТРП на штатное изделие ПАО «РКК «Энергия».

### **Апробация работы**

Основные результаты докладывались и обсуждались на ряде конференций: 11<sup>ой</sup> Международной конференции «Защита материалов и конструкций от воздействия космического пространства» (Lijiang, Yunnan, China, 19–23 may 2014); Молодежной конференции «Новые материалы и технологии в ракетно-космической и авиационной технике» (пгт. Звездный городок, ФГБУ «НИИ ЦПК имени Ю.А. Гагарина 22–24 июня 2016 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.); XXXIV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий (г. Миасс, 10–12 июня 2014 г.).

### **Публикации по теме диссертации**

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 3 работы в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 3 патента РФ на изобретение и 4 тезиса докладов на отечественных и международных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации – 163 страницы, включая 45 рисунков, 53 таблицы и библиографию, содержащую 183 наименования.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи работы, проведена оценка научной и практической значимости полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиты, обоснованы надежность и достоверность результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.17.11, приведены сведения об апробации работы.

**Первая глава - Обзор литературы**, посвящен проблемам получения и особенностям эксплуатации терморегулирующих покрытий для космических аппаратов. Рассмотрены основные виды связующих и функциональных наполнителей в композициях для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» и устойчивость их спектральных характеристик к воздействию факторов космического пространства. Отмечена перспективность использования жидкостекольных композиций для радиационностойких покрытий.

**Вторая глава - Методическая часть**, в которой приведены используемые материалы и реактивы, оборудование, методики нанесения терморегулирующих покрытий, методы исследования неорганических связующих, функциональных добавок, жидкостекольных композиций, терморегулирующих покрытий.

**Третья глава – Исследование физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов, сложно оксидных функциональных наполнителей, добавок и их стойкости к протонному облучению.** В состав композиций для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» входят: связующие, белые пигменты и функциональные добавки, которые должны обладать высокой стойкостью к воздействию факторов космического пространства.

В качестве неорганических связующих в работе исследованы жидкие стекла на основе силикатов щелочных металлов состава  $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$  (где R-Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, m-силикатный модуль, n-водосодержание). Неорганические связующие наносились на подложки из алюминиевого сплава АМг6 методом пневматического распыления с последующим отверждением при температуре от 18 до 25 °С в течение суток. Установлено, что все нанесённые жидкие стёкла после отверждения образуют прозрачные плёнки, без сколов и трещин, которые имеют адгезию к алюминиевому сплаву АМг6 1 балл. Исследование параметров газовой выделенности полученных на основе жидких стекол пленок проведено по общей потере массы (ОПМ), реальной потере массы (РПМ), величине возвращаемых водяных паров (ВВП) и летучих конденсируемых веществ (ЛКВ). По результатам проведенных исследований установлены низкие значения газовой выделенности (табл. 1). Газовыделение оказывает существенное влияние на формирование собственной внешней атмосферы и определяет степень загрязнения внешней поверхности космического аппарата.

**Таблица 1 – Параметры газовой выделенности покрытий на основе жидких стекол**

№	Состав	ОПМ, %	РПМ, %	ВВП, %	ЛКВ, %
1	Натриевое жидкое стекло	3,01	0,11	2,90	0,02
2	Калиевое жидкое стекло	3,18	0,25	2,93	0,06
3	Литиевое жидкое стекло	2,96	0,15	2,51	0,02

Установлено, что литиевое жидкое стекло имеет минимальное значение общей потери массы - 2,96% масс. По комплексу основных параметров (ОПМ и ЛКВ) покрытия на основе жидких стекол не будут являться источником загрязнения внешних поверхностей космических аппаратов. Анализ исходных оптических характеристик (коэффициентов отражения  $R_s$  и поглощения  $\alpha_s$  солнечного излучения) пленок

жидких стекол показал, что коэффициент поглощения  $\alpha_s$  имеет минимальное значение для литиевого жидкого стекла (0,205), а максимальное (0,322) для натриевого жидкого стекла (табл. 2). Исследование воздействия потока протонного облучения (флюенс протонов) в диапазоне от  $1,05 \cdot 10^{16}$  до  $1,18 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на пленки литиевого, натриевого, калиевого жидких стекол показало их высокую стойкость, низкую деградацию спектральных характеристик ( $\alpha_s$ ), причем, наименьшее значение коэффициента поглощения имеет литиевое жидкое стекло (0,287) (табл. 2).

**Таблица 2 – Значения коэффициента поглощения ( $\alpha_s$ ) пленок неорганических связующих до и после облучения протонами**

№ обр.	Состав	$\alpha_s$ исх.	$\alpha_s$ обл.	$\Delta\alpha_s$	Флюенс протонов, $\text{см}^{-2}$
1	Натриевое жидкое стекло	0,322	0,424	0,102	$1,05 \cdot 10^{16}$
2	Калиевое жидкое стекло	0,267	0,350	0,083	$1,11 \cdot 10^{16}$
3	Литиевое жидкое стекло	0,205	0,287	0,082	$1,18 \cdot 10^{16}$

По комплексу исследованных свойств наилучшими характеристиками обладает покрытие на основе литиевого жидкого стекла.

Впервые проведены систематические исследования по определению спектральных характеристик (коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$ ) до и после воздействия протонного облучения для сложнооксидных соединений: оксидов, гидроксидов, карбонатов, алюминатов, фторидов, вольфраматов, сульфатов, силикатов, фосфатов, боратов, молибдатов, комплексных фторидов (63 соединения), которые позволили получить справочные данные по коэффициенту поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$  и его изменению при воздействии протонного облучения. Формирование эффективных радиационностойких терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» требует использования пигментов и функциональных добавок, имеющих низкий коэффициент  $\alpha_s$ , максимально сохраняющий значение после воздействия облучения. Установлено, что коэффициенты поглощения солнечного излучения соединений имеют широкий диапазон как начальных (0,057 – 0,355), так и конечных (0,158 – 0,793) значений. Данные для соединений, имеющих наименьшее значение коэффициента поглощения солнечного излучения в исследованных группах соединений, показаны в таблице 3. Полученные данные по коэффициентам  $\alpha_s$  соединений и их стойкости позволяют осуществлять целенаправленный выбор пигментов и добавок при создании эффективных радиационностойких покрытий. Например, реализовано использование вольфрамата бария  $\text{BaWO}_4$  при получении радиационно-защитного терморегулирующего покрытия.

Установлено также, что моноалюминат бария и сульфат бария оптимально сочетают низкий коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$  ( $\text{BaSO}_4$ )=0,075,

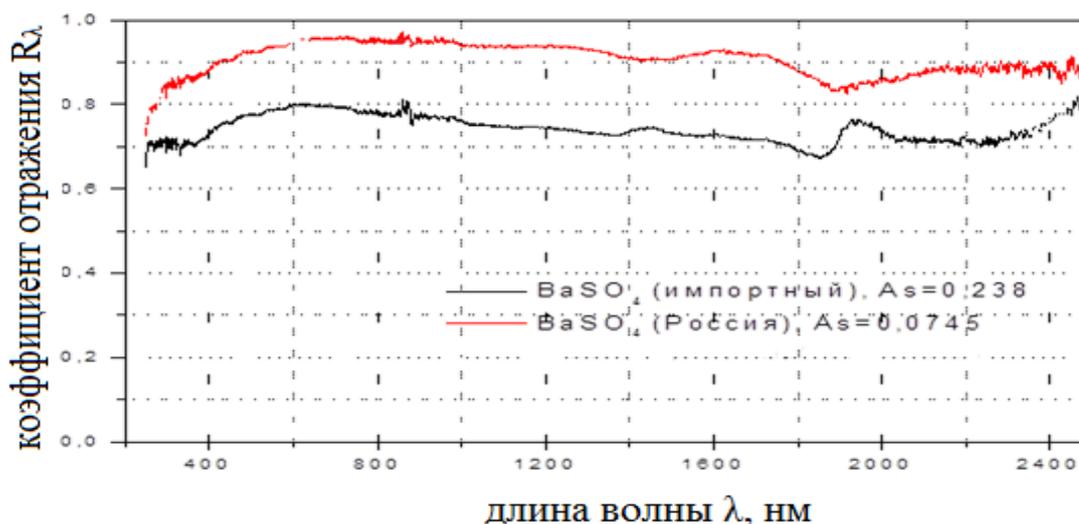
$\alpha_s$  ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ )=0,080 и высокую стойкость к протонному облучению, благодаря чему являются перспективными при создании покрытий класса «солнечный отражатель».

**Таблица 3 – Коэффициент поглощения для групп соединений до ( $\alpha_s$  исх.) и после ( $\alpha_s$  обл.) воздействия протонного облучения**

Группа	Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения $\alpha_s$ исх.	Коэффициент поглощения солнечного излучения $\alpha_s$ обл.	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ $\text{см}^{-2}$
Оксиды	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,057	0,357	4,39
Гидроксиды	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,120	0,170	1,76
Карбонаты	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0,062	0,199	2,31
Алюминаты	$\text{LiAlO}_2$	0,080	0,215	1,37
	$\text{Ba}(\text{AlO}_2)_2$	0,080	0,158	1,27
Фториды	$\text{ZnF}_2$	0,075	0,185	0,45
Вольфраматы	$\text{BaWO}_4$	0,065	0,417	2,47
Сульфаты	$\text{BaSO}_4$	0,075	0,178	2,5
Силикаты	$\text{Al}_2\text{SiO}_3$	0,097	0,238	2,40
Фосфаты	$\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$	0,113	0,481	2,58
Бораты	$\text{LiBO}_2$	0,177	0,338	3,11
Молибдаты	$\text{BaMoO}_4$	0,085	0,448	4,73
Комплексные фториды	$\text{KBF}_4$	0,078	0,173	2,34

Для эффективного использования белого пигмента ( $\text{BaSO}_4$ ) и функциональной добавки ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) исследованы их рентгеноструктурные, спектральные, морфологические характеристики.

Для сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  (импортного и отечественного производства) были исследованы спектры диффузного отражения в интервале 200–2400 нм (рис. 1).



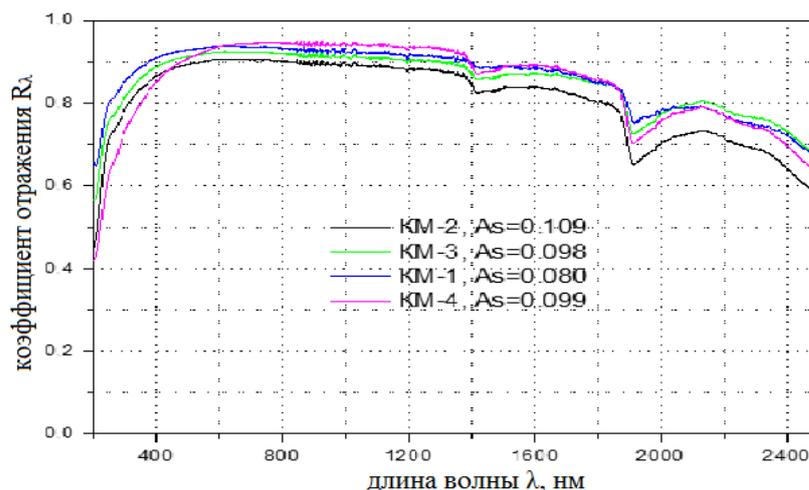
**Рис. 1. Спектры диффузного отражения сульфата бария импортного и отечественного производства**

Рассчитаны коэффициенты  $\alpha_s$ :  $\alpha_s$  (BaSO<sub>4</sub> имп.) = 0,238;  $\alpha_s$  (BaSO<sub>4</sub> отеч.) = 0,075.

Показано, что сульфат бария отечественного производства (АО «Химический завод им. Л.Я. Карпова») отличается высокой степенью белизны, которая позволит обеспечить эффективные оптические функциональные свойства покрытия.

**Четвертая глава – Разработка жидкостекольных композиций для термо-регулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» с увеличенной радиационной стойкостью.** Приведены результаты исследования технологических, функциональных свойств композиций и покрытий на их основе при варьировании компонентного состава и воздействии факторов космического пространства. Покрытия наносились на подложки из алюминиевого сплава АМгб методом пневматического распыления. Исследованы 4 разработанных состава (КМ-1÷КМ-4), в которые входят в качестве неорганического связующего – литиевое жидкое стекло, регулятора вязкости – дистиллированная вода, белого пигмента – BaSO<sub>4</sub> и функциональной добавки – Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (КМ-1), MgZrF<sub>6</sub> (КМ-2), Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (КМ-3), BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (КМ-4). Показано, что разработанные композиции технологичны, наносятся методом пневматического распыления, имеют жизнеспособность 6 месяцев и после отверждения формируют равномерную белую плёнку без трещин и сколов. По технологичности нанесения оптимальной является композиция КМ-4 с функциональной добавкой BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Исследование спектров диффузного отражения в диапазоне от 200 нм до 2400 нм показало, что покрытия (КМ-1–КМ-4) имеют высокую отражательную способность (рис. 2).



**Рис. 2. Спектры диффузного отражения покрытий (композиции КМ-1, КМ-2, КМ-3, КМ-4)**

Определение исходных оптических, электрофизических и адгезионных свойств покрытий (КМ-1, КМ-2, КМ-3, КМ-4) (табл. 4) показало их пригодность, для применения в качестве ТРП класса «солнечный отражатель».

**Таблица 4 – Исходные оптические характеристики покрытий: коэффициенты отражения ( $R_s$ ), поглощения ( $\alpha_s$ ) и излучения ( $\epsilon_n$ ) композиций типа КМ**

№	Композиция	$\rho_{v \text{ исх.}}$ Ом*М	Адгезия, балл	$\epsilon_n \text{ исх.}$	$\alpha_s \text{ исх.}$
1	КМ-1	$4,2 \cdot 10^5$	1-2	0,91	0,080
2	КМ-2	$4,0 \cdot 10^6$	1-2	0,91	0,109
3	КМ-3	$5,2 \cdot 10^5$	1-2	0,94	0,098
4	КМ-4	$4,6 \cdot 10^5$	1-2	0,91	0,099

Исследование влияния термоциклирования показали высокую стойкость разработанных покрытий типа КМ к воздействию знакопеременных температур от минус 150 °С до плюс 150 °С (табл. 5), покрытие КМ-4 имеет наилучшее значение адгезионной прочности (1 балл).

**Таблица 5 – Адгезионные и оптические характеристики покрытий (коэффициент поглощения  $\alpha_s$  и коэффициент излучения  $\epsilon$ ) до и после термоциклирования (40 циклов)**

№ композиции	Адгезия до ТЦ	Адгезия после ТЦ	$\alpha_{s0}$	$\alpha_{s \text{ тц}}$	$\epsilon_0$	$\epsilon_{\text{тц}}$
КМ-1	2	2	0,080	0,075	0,91	0,96
КМ-2	2	2	0,110	0,100	0,91	0,95
КМ-3	2	2	0,092	0,091	0,94	0,96
КМ-4	1	1	0,099	0,102	0,91	0,95

Исследование газовыделения покрытий КМ-1–КМ-4 (табл. 6) проведено в соответствии с ГОСТ Р 50109 и показало низкое значение (0,02%) параметра ЛКВ (летучие конденсируемые вещества), который вносит основной вклад в собственную внешнюю атмосферу космического аппарата и является основным источником загрязнения оптико-электронной аппаратуры, причем минимальное газовыделение имеет покрытие КМ-4 (1,81%).

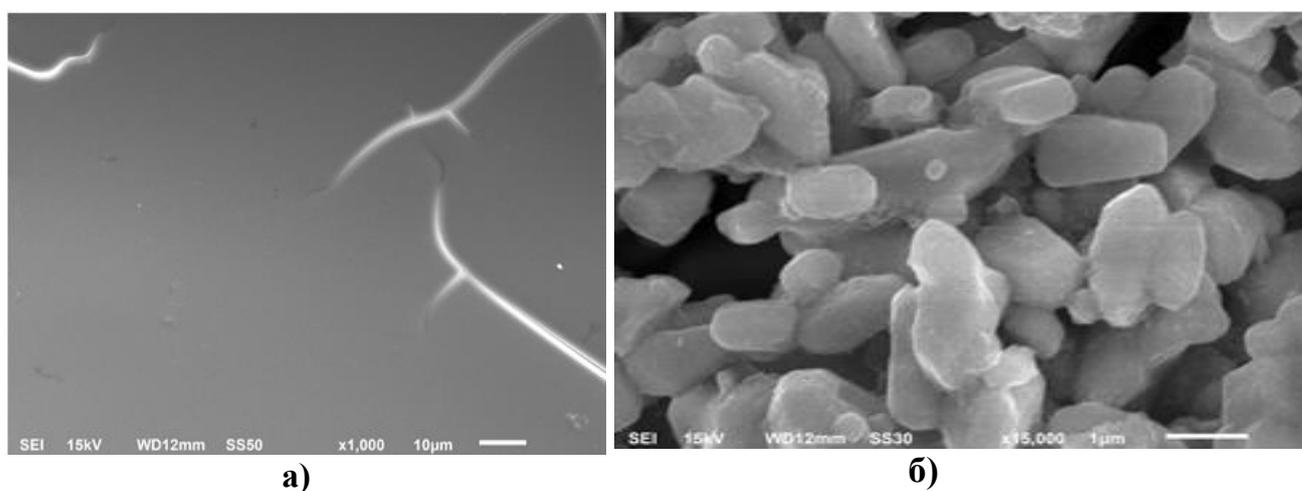
**Таблица 6 – Параметры газовыделения покрытий на основе жидкостекольных композиций КМ-1 – КМ-4**

№ покрытия	ППМ, %	РПМ, %	ВВП, %	ЛКВ, %
КМ-1	2,31	0,08	2,23	0,02
КМ-2	1,87	0,06	1,81	0,02
КМ-3	2,12	0,07	2,05	0,02
КМ-4	1,81	0,06	1,75	0,02

где: РПМ – реальная потеря массы, ППМ – полная потеря массы, ВВП – восстановленная потеря массы, ВВП – возвращаемые водяные пары, ЛКВ – летучие конденсируемые вещества. РПМ=ППМ-ВВП.

Для разработанных покрытий (КМ-1 – КМ-4) в АО «Композит» на испытательном стенде УВ ½ проведены наземные испытания, имитирующие воздействие факторов космического пространства (ФКП). Воздействие протонов оценивалось при величине плотности потока протонов ( $\Phi_p$ ) в диапазоне от  $10^{16}$  до  $10^{17}$  р/см<sup>2</sup>, воздействие электронов – по плотности потока электронов ( $\Phi_e$ ) в диапазоне от  $10^{16}$  до  $10^{17}$  е/см<sup>2</sup>,

величины которых приближены к 15 годам эксплуатации на геостационарной орбите. Для определения динамики деградации покрытий проведены три определения оптических характеристик при возрастании плотности потока протонного и электронного облучений. Покрытия после облучения сохраняют высокую степень белизны, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости разработанных композиций. Покрытия по возрастанию деградации можно расположить в следующем ряду КМ-4 ( $\alpha_{\text{скон}}=0,298$ ), КМ-2 ( $\alpha_{\text{скон}}=0,319$ ), КМ-1 ( $\alpha_{\text{скон}}=0,325$ ), КМ-3 ( $\alpha_{\text{скон}}=0,328$ ). Наилучшей стойкостью к воздействию протонного и электронного облучений обладает КМ-4, в составе которой в качестве функциональной добавки использован  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Установлено, что начальный коэффициент излучения  $\epsilon$  для всех покрытий (КМ-1 – КМ-4) находится в диапазоне от 0,91 до 0,94 и адгезия не более 2х баллов. При воздействии ФКП коэффициент излучения незначительно увеличивается и составляет 0,94–0,95. В результате проведенных исследований установлено, что покрытие на основе жидкостекольной композиции КМ-4 имеет по комплексу оцененных характеристик наилучшие показатели, существенно превосходящие существующие терморегулирующие покрытия. Жидкостекольной композиции КМ-4 присвоена марка ЭКОМ-ЖС-2М и разработаны технические условия ТУ № 2316-513-56897835-2011 «Эмалевая композиция ЭКОМ-ЖС-2М белая». В состав жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М входит литиевое жидкое стекло, сульфат бария, моноалюминат бария и вода. Процесс твердения композиции ЭКОМ-ЖС-2М происходит в результате потери влаги испарением, карбонизации и формирования труднорастворимых гидросиликатов, причем сульфат бария и моноалюминат бария выступают в роли пассивных отвердителей литиевого жидкого стекла. По данным электронной микроскопии при твердении композиции формируется плотносцементированное покрытие с высокой однородностью и достаточной сплошностью (рис. 3а).



**Рис. 3. СЭМ изображение структуры покрытия ЭКОМ-ЖС-2М, увеличение  $\times 1000$ (а) и  $\times 15000$  (б)**

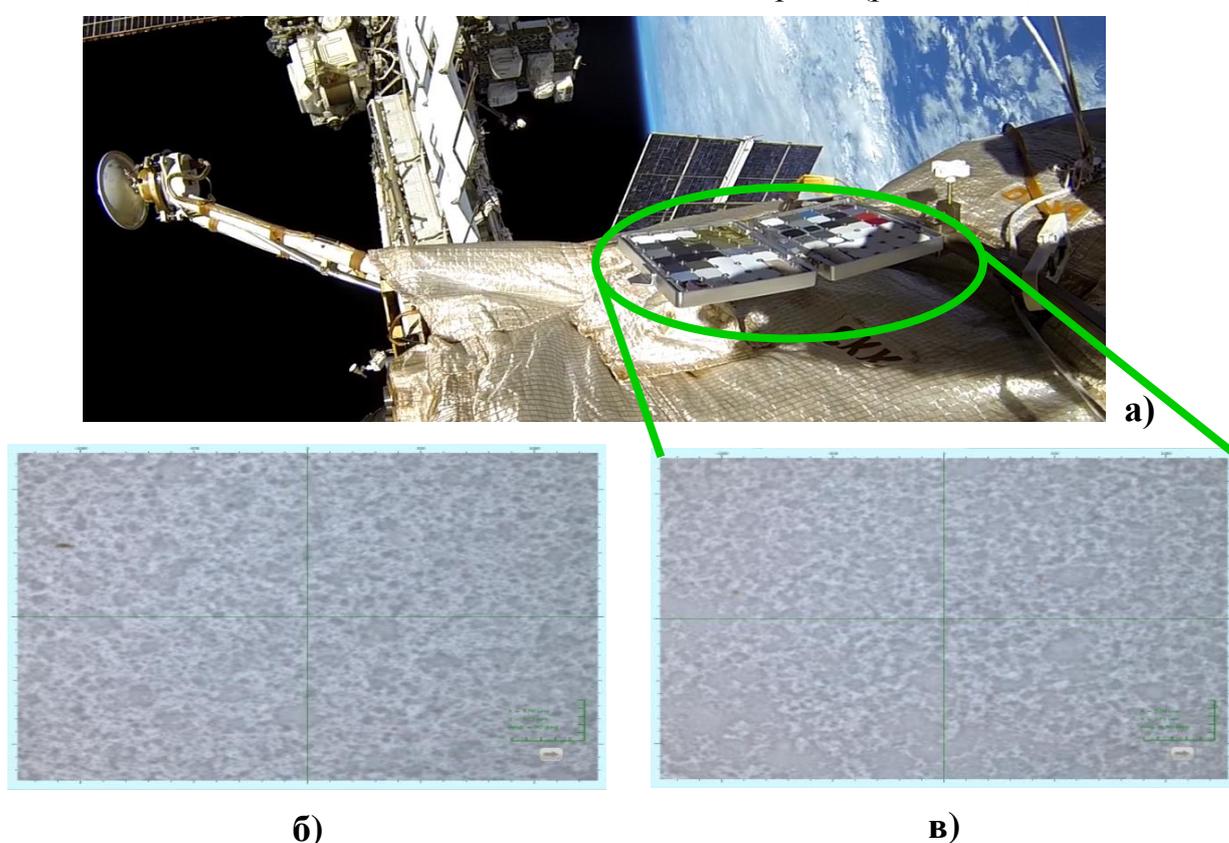
Покрытие состоит из остеклованных тонкодисперсных частиц сульфата бария, гидросиликатов бария, алюминия и лития (рис. 3б).

Для оценки изменения свойств покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М проведены комплексные испытания на стойкость к воздействию ФКП и прогнозирование деградации оптических характеристик при имитации эксплуатации на геостационарной орбите (ГСО) в течении 15 лет. Оценка изменения коэффициента  $\alpha_s$  покрытий при имитации их эксплуатации на ГСО в течение 15 лет была выполнена по сравнительным результатам комплексного облучения покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М и штатных, исследованных ранее: покрытия ЭКОМ-1 (имеется прогноз на 15 лет эксплуатации на ГСО, выполненный в рамках долговременных испытаний) и покрытия ТП-15 (имеются данные натуральных испытаний на ГСО в течении 10 лет). По результатам проведенных исследований и прогнозировании изменения оптических свойств установлено, что стабильность коэффициента поглощения  $\alpha_s$  существенно лучше у разработанного покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М ( $\alpha_s = 0,290$ ) по сравнению со штатными покрытиями ЭКОМ-1 ( $\alpha_s = 0,780$ ) и ТП-15 ( $\alpha_s = 0,700$ ). Это свидетельствует о перспективности разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М и покрытия на ее основе. Разработана методика (ТИ № 932-0654-85-2011) получения покрытия класса «солнечный отражатель» на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М с хорошими адгезионными (адгезия 1-2 балла) и оптическими характеристиками:  $\alpha_s=0,12$ ,  $\varepsilon=0,91$ .

**Пятая глава – Эксплуатация терморегулирующих покрытий на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М в составе транспортно-грузового корабля «Прогресс МС-02»** Для внедрения жидкостекольной композиции в производство ПАО «РКК «Энергия» были проведены наземные испытания по оценке эксплуатационных характеристик. По их результатам получен допуск к летным испытаниям № 1ПО-4/755-490. Разработанное терморегулирующее покрытие на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М успешно внедрено на транспортно-грузовом корабле «Прогресс МС-02» (в составе МКС находился на орбите в течении 6 мес.). Произведена замена ранее применявшегося покрытия ТРСО-2 на ЭКОМ-ЖС-2М. ТК «Прогресс МС-02» находился на орбите с 31 марта по 14 октября 2016 г. в составе МКС (Акт внедрения №084-1/27-19). Покрытие на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М нанесено на радиационный теплообменник ТК «Прогресс МС-02». По результатам летных испытаний подтверждена высокая эффективность покрытия ЭКОМ-ЖС-2М на орбитах эксплуатации МКС. Разработанное покрытие рекомендовано также для перспективных

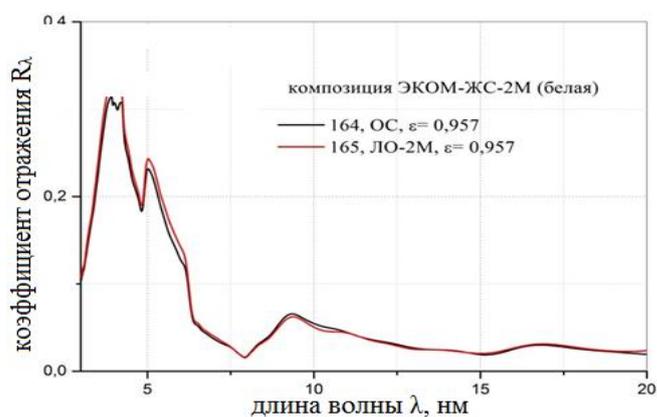
изделий, разрабатываемых предприятиями космической отрасли. По результатам натурных испытаний такая же замена предполагается на пилотируемых кораблях «Союз МС», а также внедрение на новый пилотируемый корабль «Федерация».

Совместно с ПАО «РКК «Энергия» проведены исследования эксплуатационных характеристик ТРП на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М и динамики их изменения в процессе длительного орбитального полета (1 год 5,5 месяцев) в составе съемной кассеты на внешней поверхности (рис. 4а) международной космической станции (МКС-40-МКС-46). Изучение поверхности образцов покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М, обращенных к солнцу, до и после летных испытаний, показало, что его морфология не претерпевает существенных изменений под воздействием космической среды (рис. 4б, 4в).

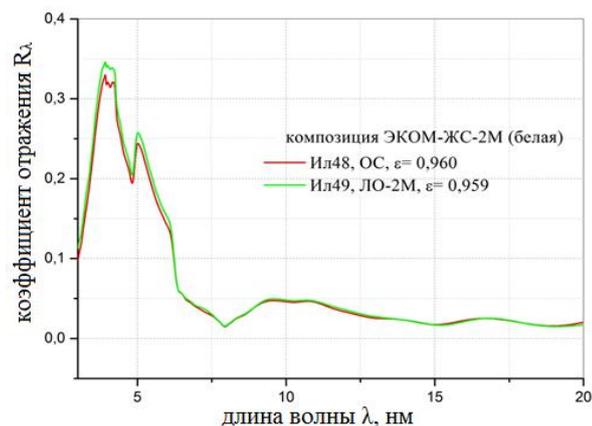


**Рис. 4. Расположение кассеты с образцами на МКС (а); морфология поверхности до (б) и после (в) летных испытаний**

При измерении спектров диффузного отражения покрытий, обращенных к солнцу (рис. 5) и к обшивке корабля (рис. 6), до и после летных испытаний, установлено, что спектры не имеют существенных отличий. Это указывает на высокую стойкость разработанного покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М к воздействию факторов космического пространства. Для образцов покрытий до и после летных испытаний измерены также коэффициент излучения ( $\epsilon$ ), который не изменил своего значения и составил 0,957 – 0,959.



**Рис. 5.** Спектры диффузного отражения образцов покрытия обращенный к солнцу (ОС-образец свидетель; ЛО-2М-летний образец)



**Рис. 6.** Спектры диффузного отражения образцов покрытия обращенный к корпусу КА (ОС-образец свидетель; ЛО-2М-летний образец)

Полученные данные показывают, что разработанная жидкостекольная композиция ЭКОМ-ЖС-2М на основе литиевого жидкого стекла позволяет получать покрытие класса «солнечный отражатель» с высоким коэффициентом отражения, и прогнозируемой радиационной стойкостью в течение 15 лет в космическом пространстве.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый состав и методика изготовления жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М для получения покрытий класса «солнечный отражатель» с улучшенными оптическими характеристиками (коэффициенты поглощения  $\alpha_s=0,12$  и излучения  $\varepsilon=0,91$ ), увеличенной радиационной стойкостью (при эксплуатации в течение 15 лет).

2. При исследовании неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов состава  $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$  (где  $R-Na^+, K^+, Li^+$ ,  $m$ -силикатный модуль,  $n$ -водосодержание) установлено, что по комплексу физико-химических свойств наилучшими параметрами (коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$ , его стойкость, газовыделение (ОПМ, ЛКВ), удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v$ ) обладает литиевое жидкое стекло:  $\alpha_s=0,205$ ; ОПМ= 2,96%; ЛКВ=0,02%;  $\rho_v=6,79 \cdot 10^5$ ;  $\alpha_s=0,287$  после воздействия протонного облучения с плотностью потока  $1,18 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

3. Проведены систематические исследования по определению оптических характеристик (коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$ ) до и после воздействия протонного облучения для сложнооксидных соединений: оксидов, гидроксидов.

дов, карбонатов, алюминатов, фторидов, вольфраматов, сульфатов, силикатов, фосфатов, боратов, молибдатов, комплексных фторидов. Впервые получены справочные данные по коэффициенту поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$  для 63 соединений. Показано, что моноалюминат бария и сульфат бария оптимально сочетают низкий коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$  ( $\text{BaSO}_4$ )=0,075,  $\alpha_s$  ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ )=0,080 и высокую стойкость к протонному облучению.

4. При разработке состава композиций на основе литиевого жидкого стекла и сульфата бария установлено, что функциональные добавки  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{MgZrF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  обеспечивают жизнеспособность композиции в течении 6 месяцев и позволяют получать адгезионнопрочные покрытия класса «солнечный отражатель». По комплексу свойств оптимальной добавкой является моноалюминат бария: на его основе разработана композиция, которой присвоена условная марка ЭКОМ-ЖС-2М. Разработана методика получения покрытия «солнечный отражатель» с хорошими адгезионными (адгезия 1-2 балла) и оптическими характеристиками:  $\alpha_s=0,12$ ,  $\varepsilon=0,91$ . Установлено, что процесс твердения разработанной композиции на основе литиевого жидкого стекла проходит за счет испарения, карбонизации и образовании сложных гидросиликатов лития, бария, алюминия.

5. При проведении наземных испытаний, имитирующих эксплуатацию на геостационарной орбите в течении 15 лет, установлено, что разработанное покрытие имеет высокую радиационную стойкость: по результатам прогнозирования при эксплуатации в течении 15 лет покрытие сохранит коэффициент поглощения солнечного излучения ( $\alpha_s$ ) на уровне 0,290, что существенно превосходит оптические характеристики применяемых в настоящее время терморегулирующих покрытий.

6. Разработанное терморегулирующее покрытие на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М успешно внедрено на транспортно-грузовом корабле «Прогресс МС-02» (в составе МКС находился на орбите в течении 6 мес.): произведена замена штатного покрытия ТРСО-2.

7. В результате совместных испытаний (ПАО «РКК «Энергия») при длительном экспонировании (1 год 5,5 месяцев) в составе съемной кассеты на внешней поверхности международной космической станции (МКС-40-МКС-46), установлено, что покрытие сохраняет свои адгезионные, оптические и электрофизические свойства. Покрытие на основе композиции ЭКОМ-ЖС-2М рекомендовано для перспективных, разрабатываемых предприятиями космической отрасли изделий, имеющих длительные сроки эксплуатации в космическом пространстве.

### **Основные публикации по теме диссертационного исследования:**

**- в работах, опубликованных в следующих рецензируемых научных изданиях (из перечня, рекомендованного ВАК):**

1. **Токарь С.В.**, Баринаова О.П. Неорганические покрытия на основе силикатов щелочных металлов и их стойкость к воздействию протонного облучения//Техника и технология силикатов. 2019. №1. С 6-8. (CAS)
2. **Токарь С.В.**, Баринаова О.П., Захаров А.И. Жидкостекольное радиационностойкое терморегулирующие покрытие// Стекло и керамика. 2019. №3. С 24-27. (WoS, Scopus)
3. **Токарь С.В.**, Страполова В.Н., Крашенинников А.И., Перспективное терморегулирующее покрытие класса "солнечный отражатель"// Конструкции из композиционных материалов. 2015. №4. С 29-33. (CAS)

**- в полученных патентах на изобретения:**

4. Киселева Л.В., Григорьевский А.В., Шуйский М.Б., **Токарь С.В.**, Просвириков В.М., Белобрагина Е.Г., Панина М.Н., Галыгин А.Н., Хасаншин Р.Х. Радиационно-защитное терморегулирующее покрытие для космических аппаратов; пат. 2554183 Рос. Федерация; №2014121431/05; заявл. 27.05.2014; опубл. 27.06.2015; бюл. №18.
5. Страполова В.Н., Пучков Г.В., **Токарь С.В.**, Панина М.Н., Белобрагина Е.Г. Способ получения эмалевой композиции для терморегулирующих покрытий: пат. №2563281 Рос. Федерация; №2014126325/05; заявл. 30.06.2014; опубл. 20.09.2015; бюл. №26.
6. **Токарь С.В.**, Киселева Л.В., Панина М.Н., Белобрагина Е.Г., Галыгин А.Н., Просвириков В.М. Терморегулирующее покрытие класса "солнечный отражатель" для изделий из углепластика (варианты): пат. №2574620 Рос. Федерация; №2014135556/05; заявл. 01.09.2014; опубл. 02.10.2016; бюл. №4.

**- прочие публикации**

7. **Токар' S.V.** , Grigorievsky A.V., Kiseleva L.V. Integrated analysis of radiation-protective thermal control coatings // Protection of Materials and Structures from Space Environment, ICPMSE-11 // Lijiang, Yunnan, China, 19–23 may 2014, P 63-64.
8. **Токарь С.В.** Экспериментальное исследование высокотемпературного терморегулирующего покрытия // XXXIV Всероссийская конференция по проблемам науки и технологий // г. Миасс, 10–12 июня 2014 г. С 43-44.

Заказ № 63

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева