

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

Страполова Виктория Николаевна

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

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Член-корр. РАН, д.х.н., проф.
Юртов Е.В.

Москва 2017 г

Содержание

Список обозначений	5
Введение.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Системы терморегулирования и типы терморегулирующих покрытий	11
1.2 Лакокрасочные терморегулирующие покрытия	14
1.3 Черные пигменты и покрытия на их основе	20
1.4 Методы нанесения лакокрасочных терморегулирующих покрытий	25
1.5 Влияние факторов космического пространства на свойства лакокрасочных покрытий	25
1.6 Использование наноструктур и наночастиц в качестве добавок в составе композитных материалов для космической техники	26
1.7 Обоснование выбора объекта исследования	44
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Материалы и методики получения частиц (наночастиц) оксидов металлов.....	46
2.1.1 Материалы, использованные в работе	46
2.1.2 Частицы (наночастицы), использованные в работе.....	47
2.1.2.1 Методики получения наночастиц γ -Fe ₂ O ₃ и Fe ₃ O ₄	47
2.1.2.2 Получение наночастиц ZnO	52
2.2 Методы исследования.....	56
2.2.1 Определение вязкости лакокрасочного материала.....	56
2.2.2 Определение массовой доли нелетучих веществ лакокрасочного материала	57
2.2.3 Определение степени перетира эмали	58
2.2.4 Определение розлива эмали.....	58
2.2.5 Определение адгезии покрытия.....	59
2.2.5.1 Определение адгезии методом параллельных надрезов	59
2.2.5.2 Определение адгезии методом нормального отрыва	59
2.2.5.3 Метод склерометрии.....	61
2.2.6 Оценка внешнего вида покрытия	61
2.2.7 Определение времени и степени высыхания покрытия.....	61

2.2.8	Определение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s	62
2.2.9	Определение коэффициента теплового излучения ε	63
2.2.10	Определение удельного объемного электрического сопротивления ρ_v	63
2.2.11	Определение газовыделения покрытий	64
2.2.12	Измерение коэффициента яркости.....	65
2.2.13	Определение стойкости покрытия к термоциклированию	66
2.3.1	Оценка свойств покрытий при проведении ускоренных климатических испытаний	67
2.3.2	Оценка стойкости покрытия к воздействию ФКП	67
2.3.2.1	Автоматизированный стенд УВ-1/2	67
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....		69
3.1	Разработка рецептуры эмали для изготовления терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель»	69
3.1.1	Оценка оптических свойств пигментов и наполнителей	69
3.1.2	Разработка рецептуры эмали	70
3.2	Разработка терморегулирующего покрытия	76
3.3	Исследование свойств ТРП с введенными наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4	79
3.3.1	Изучение влияния наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на пигментные и оптические свойства сополимера	79
3.3.2	Разработка методики получения наночастиц Fe_3O_4 средним диаметром 100 нм	83
3.3.3	Изучение влияния наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на адгезионные свойства сополимера.....	85
3.3.4	Исследование адгезионных, оптических и электрофизических свойств покрытий, содержащих наночастицы Fe_3O_4	88
3.4	Исследование свойств ТРП с введенными частицами ZnO	90
3.4.1	Оценка влияния введения частиц ZnO на оптические и адгезионные свойства сополимера АС	90
3.4.2	Исследование коэффициента яркости покрытий, содержащих частицы ZnO	93
3.4.3	Исследование влияния размера и количества вводимых в эмаль частиц ZnO на свойства покрытий.....	94

3.4.5 Разработка рецептур эмалей на базе выбранных компонентов. Отработка режимов получения покрытий на оптимальных рецептурах эмалей	102
3.5 Проведение испытаний покрытий к воздействию ФКП	112
3.5.1.1 Оценка стойкости ТРП без частиц к воздействию ФКП	112
3.5.1.2 Проведение испытания покрытия к воздействию термоциклирования	116
3.5.1.3 Проведение ускоренных климатических испытаний (УКИ)	117
3.5.1.4 Определение газовой выделенности покрытия и оценка кинетики газовой выделенности	117
3.5.1.5 Оценка стойкости к комплексному воздействию ФКП (электронное, протонное и УФ излучение)	118
3.5.2.1 Облучение образцов покрытий с наночастицами Fe_3O_4	120
3.5.2.2 Исследование прочности сцепления покрытия, содержащего наночастицы Fe_3O_4 , с подложкой	122
3.5.3.1 Облучение образцов покрытий с частицами ZnO	123
3.5.3.2 Исследование прочности сцепления покрытия, содержащего частицы ZnO , с подложкой	125
3.5.3.3 Определение газовой выделенности покрытия, содержащего частицы ZnO ..	125
3.5.3.4 Исследование изменения служебных характеристик покрытия, содержащих частицы ZnO , при комплексных испытаниях покрытия	125
3.6 Сравнение разработанных покрытий с имеющимися отечественными и зарубежными аналогами	129
3.6.1 Терморегулирующее покрытие на основе водного раствора литиевого жидкого стекла и магнетита	129
3.6.2 Сравнение покрытий класса «истинный поглотитель»	130
Выводы	134
Литература	136
ПРИЛОЖЕНИЯ	153

Список обозначений

α_s	– коэффициент поглощения солнечного излучения;
$\Delta\alpha_s$	– изменение коэффициента поглощения солнечного излучения;
ε	– коэффициент теплового излучения;
$\Delta\varepsilon$	– изменение коэффициента теплового излучения;
E_e	– энергия электронов;
E_p	– энергия протонов;
ρ_v	– удельное объёмное электрическое сопротивление;
АМгб	– алюминиевый сплав;
АС	– сополимер бутилметакрилата и амида метакриловой кислоты;
АЧТ	– абсолютно черное тело;
ГВ	– газовыделение;
ГСО	– геостационарная орбита;
ИП	– класс «истинные поглотители»;
КА	– космический аппарат;
КП	– космическое пространство;
КТ	– космическая техника;
ЛКВ	– летучие конденсирующиеся вещества;
ЛКМ	– лакокрасочный материал;
ЛКП	– лакокрасочное покрытие;
НЧ	– наночастицы;
НП	– нанопорошок;
ОПМ	– общая потеря массы;
РКТ	– ракетно-космическая техника;
РПЗ	– радиационный пояс Земли;
РПМ	– реальная потеря массы;
САС	– срок активного существования;
СО	– класс «солнечный отражатель»;
ТРП	– терморегулирующие покрытия;
УКИ	– ускоренные климатические испытания;
УФ	– ультрафиолетовое излучение;
ФКП	– факторы космического пространства;
ЧТП	– черный термостойкий пигмент;
ЭМИ	– электромагнитное излучение;
ЭСО	– эквивалентная солнечная облученность;
ЭСЧ	– эквивалентный солнечный час.

Введение

Актуальность работы

В современной космонавтике в связи с увеличением количества разрабатываемых изделий космической техники и ужесточения 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, размеров 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. Установлено влияние концентрации прекурсора FeSO_4 и осадителя NaOH на средний размер наночастиц Fe_3O_4 .

3. Выявлено влияние формы частиц ZnO (цветочноподобных, стержнеобразных, сфер) на оптические коэффициенты покрытий. Показано, что

введение частиц (0,005 масс.%) 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 не оказывает влияния на оптические коэффициенты покрытий.

4. Впервые установлено, что введение наночастиц ZnO цветочноподобной формы в рецептуру эмали способствует снижению коэффициента яркости терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель» 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 изделиях АО «НПП «Геофизика-Космос», на приборах 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 НАО 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 2016 г.); Научно-практической конференции с международным 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Системы терморегулирования и типы терморегулирующих покрытий

Вопрос снижения массогабаритных характеристик и повышения срока активного существования космического аппарата (КА) зависит как от свойств конструкционных материалов, так и от внешних терморегулирующих покрытий, обеспечивающих заданный тепловой режим. Тесная взаимосвязь решаемых вопросов и то, что ни одно изделие, как военного, так и научного назначения, не может быть использовано без терморегулирующих покрытий, говорит об актуальности и необходимости решения данной проблемы.

Условия эксплуатации КА отличаются большой широтой в части воздействия факторов космического пространства (ФКП). Это определяется орбитами, на которых эксплуатируются КА: околоземная орбита, высокоэллиптическая орбита, высокоэллиптическая орбита с захватом радиационных поясов Земли, геостационарная орбита, орбита межпланетного перелета. Однако общим является воздействие ионизирующих излучений, которые создают поглощенные дозы от 10^2 до 10^{10} рад в год на поверхности КА и электромагнитное излучение Солнца с параметрами: световое излучение (0,4 – 2,5 мкм) с плотностью потока 1250 Вт/м^2 , ультрафиолетовое (0,15 – 0,4 мкм) с плотностью потока 150 Вт/м^2 , коротковолновое ультрафиолетовое (0,01 – 0,15 мкм) с плотностью потока $0,015 \text{ Вт/м}^2$, рентгеновское (0,01 мкм) с плотностью потока $2,5 \times 10^{-6} \text{ Вт/м}^2$, (при вспышках на Солнце возможно кратковременное повышение плотности потока ВУФ до $0,16 \text{ Вт/м}^2$ и рентгеновского излучения до 10^{-4} Вт/м^2). Общим также является вакуум, глубина которого может изменяться в значительных пределах, существенно не изменяющих результат воздействия, а также температура, колеблющаяся от $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+150 \text{ }^\circ\text{C}$ [1, 2, 114, 122, 147].

Одним из факторов, определяющих надежность полета КА, является стабильность его теплового режима, поскольку современная радиоэлектронная

аппаратура на борту искусственных спутников Земли и летательных аппаратов работает в строго определенном температурном диапазоне [3, 4]. Работа систем терморегулирования основана на процессах кондуктивного, конвективного или лучистого теплообмена. В зависимости от способа терморегулирования данные системы можно разделить на активные, пассивные и комбинированные [5]. Активная система [6] основана на использовании циркулирующих теплоносителей и имеет значительные габаритные размеры (до 30% массы КА). Пассивная система состоит из покрытий, наносимых на соответствующие поверхности [7]. В пассивных системах терморегулирования поддержание температуры в заданном диапазоне осуществляется за счет выбора материалов с определенным термическим сопротивлением и оптическими характеристиками. К таким системам относятся тепловые экраны, термопроводники, термосопротивления, тепловые аккумуляторы и терморегулирующие покрытия (ТРП) [8].

Тепловые экраны предназначены для минимизации лучистого теплообмена поверхностей космического аппарата с внешней средой путём отражения лучистых тепловых потоков.

Термопроводники представляют собой приспособления, направленные на увеличение теплообмена между элементами космического аппарата, т.е. равномерным распределением тепловой энергии между ее потребителями и производителями. В качестве термопроводников используют стержни из материалов с высокой теплопроводностью.

Термосопротивления предназначены для уменьшения теплообмена между элементами космического аппарата. Подобные системы изготавливаются в виде термоизолирующих прокладок из материалов с низкой теплопроводностью.

Тепловые аккумуляторы обеспечивают накопление и расходование тепловой энергии с целью стабилизации температурных режимов узлов космических аппаратов. В качестве рабочего тела тепловых аккумуляторов выступают вещества, температура плавления которых равна рабочей

температуре узлов. Стабилизация температурного режима происходит за счет циклического плавления и кристаллизации рабочего вещества.

Терморегулирующие покрытия применяются для поддержания теплового режима узлов газотурбинных двигателей, некоторых двигателей внутреннего сгорания, внешних поверхностей космических аппаратов и узлов (фидеров антенн, корпусов аппаратов, туб оптических приборов и т.д.). Тепловой баланс обеспечивается за счет подбора величины поглощения и излучения лучистого теплового потока [9].

В зависимости от условий эксплуатации и требуемых характеристик ТРП варьируется их структура и используемые для их изготовления материалы. Обычно выделяют лакокрасочные или полимерные, керамические или металлокерамические ТРП [10].

Керамические или металлокерамические ТРП используются для газовых турбинных двигателей выполняя функцию изолирования компонентов, работающих при повышенных температурах: сопла, лопатки, камеры сгорания, воздухопроводов и других деталей горячего тракта газовых турбин [11]. При повышении рабочей температуры двигателя происходит увеличение полноты сгорания углеводородного топлива, следовательно, увеличение коэффициента полезного действия и мощности двигателя.

Традиционно система керамических ТРП состоит из трех слоев, наносимых на подложку из сплава: металлический слой, пористый слой, состоящий из оксидов металлов и керамическое верхнее покрытие. Все эти слои имеют различные физические, механические и тепловые свойства, которые сильно зависят от условий их формирования [12]. В настоящее время в качестве материалов для керамических покрытий используются Al_2O_3 , TiO_2 , $CaO/MgO+ZrO_2$, CeO_2 , $YSZ+YSZ$ $La_2Zr_2O_7$ [13].

Керамические и металлокерамические покрытия обладают рядом недостатков: хрупкость, склонность к отслаиванию в условиях термоциклирования, сложность нанесения и высокая стоимость [14]. Часть этих

недостатков может быть решена использованием лакокрасочных терморегулирующих покрытий.

1.2 Лакокрасочные терморегулирующие покрытия

Широкое применение лакокрасочных покрытий в авиационной, космической и автомобильной технике определяется рядом присущих им антикоррозионных, оптических, защитных, электроизоляционных, декоративных и многих других свойств, а также технологическими и экономическими возможностями их использования. Лакокрасочные покрытия применяются для наружной и внутренней окраски изделий и конструкций, придания электроизоляционных свойств материалам, защиты от влияния атмосферных условий и воздействия химических факторов, борьбы с обледенением, снижения загрязненности поверхностей радиоактивными продуктами, защиты от возгорания, теплорегулирования и многих других целей [15]. Лакокрасочные ТРП являются наиболее технологичными, ремонтпригодными и, самое главное, не дорогими покрытиями [138].

ТРП позволяют поддерживать температуру узлов воздушных судов, космических аппаратов и криогенных устройств. Изменение температурных режимов эксплуатации может нарушить нормальную работу конструкций или снизить их надежность при длительной эксплуатации [16].

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 и коэффициент теплового излучения (степень черноты) ε . При контроле функционирования систем КА наземными астрофизическими средствами необходимо знание спектральных коэффициентов отражения ρ_λ в диапазоне длин волн солнечного излучения 0,2 – 2,5 мкм. Управление величиной теплового излучения является одним из основных подходов для поддержания допустимого диапазона рабочих температур космических аппаратов, в основном определяющегося оптическими

характеристиками поверхностей космических аппаратов. Данные параметры закладываются непосредственно при проектировании аппаратов.

К терморегулирующим материалам и покрытиям предъявляются повышенные требования как по радиационной стойкости в части сохранения оптических характеристик в период всего срока эксплуатации, так и по величине газовыделения, в связи с большой площадью занимаемой этими материалами на поверхности КА [17]. Изменение температурных режимов эксплуатации может нарушить нормальную работу КА или снизить его надежность при длительной эксплуатации.

Основными характеристиками ТРП являются коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) и коэффициент излучения (ε). С точки зрения обеспечения теплового режима ТРП подразделяются на следующие классы [18]:

- «солнечный отражатель» (СО) ($\alpha_s \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 1$);
- «истинный отражатель» (ИО) ($\alpha_s \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 0$);
- «солнечный поглотитель» (СП) ($\alpha_s \rightarrow 1, \varepsilon \rightarrow 0$);
- «истинный поглотитель» (ИП) ($\alpha_s \rightarrow 1, \varepsilon \rightarrow 1$).

Оптические свойства материалов, в т.ч. лакокрасочных, характеризуются, в первую очередь, параметрами, которые можно получить непосредственным измерением. К таким параметрам относятся коэффициенты отражения ρ , пропускания τ , поглощения α и излучения ε . Если они характеризуют вещество в узком спектральном интервале, то они называются спектральными коэффициентами. Эти коэффициенты определяются следующими выражениями [19].

$$\rho = \Phi_\rho / \Phi_0 \quad (1.1)$$

$$\tau = \Phi_\tau / \Phi_0 \quad (1.2)$$

$$\alpha = \Phi_\alpha / \Phi_0 \quad (1.3)$$

где $\Phi_0, \Phi_\rho, \Phi_\tau, \Phi_\alpha$ – падающий, отраженный, пропущенный, поглощенный потоки излучения соответственно. Из закона сохранения энергии следует:

$$\alpha + \tau + \rho = 1 \quad (1.4)$$

ТРП относятся к высоконаполненным лакокрасочным покрытиям (ЛКП), толщина покрытия составляет не ниже 60 – 80 мкм, поэтому коэффициентом пропускания τ можно пренебречь и выражение будет иметь вид:

$$\alpha + \rho = 1 \quad (1.5)$$

Первичной терморрадиационной характеристикой ТРП является коэффициент излучения ε , так он зависит от параметров, относящихся к самому ТРП: материал, состояние поверхности, температура и т.п.

Коэффициент теплового излучения (коэффициент черноты) ε , согласно закона Стефана-Больцмана есть отношение тепловой энергетической светимости данного тела $M_{e,th}$ к энергетической светимости черного тела $M_{e,\varepsilon=1}$ при той же температуре:

$$\varepsilon = M_{e,th} / M_{e,\varepsilon=1} \quad (1.6)$$

Все реальные тела не являются абсолютно черными и при одной и той же температуре излучают меньше энергии, чем абсолютно черное тело. Следствием из закона Кирхгофа является то, что для каждой длины волны спектральные коэффициенты поглощения α и излучения ε при данной температуре тела T равны: $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda$. Что касается интегральных коэффициентов поглощения и излучения, то они, вообще говоря, не равны. Поскольку коэффициент излучения описывает свойства тела, не зависящие от окружающих тел и источников излучения, а коэффициент поглощения так же, как коэффициенты отражения и пропускания, зависит от спектрального состава излучения, освещающего данное тело:

$$\alpha = \int_0^\infty S(\lambda) \alpha_\lambda d\lambda / \int_0^\infty S(\lambda) d\lambda \quad (1.7)$$

где $S(\lambda)$ – функция, описывающая спектральный состав излучения осветителя.

Таким образом, коэффициенты поглощения, отражения и пропускания данного тела могут быть разными при освещении разными источниками света [20]. Результаты ранее проводимых работ показали, что коэффициент

теплого излучения ε как черных, так и белых покрытий в условиях эксплуатации практически не меняется.

Изменение коэффициента α_s ТРП приводит к нарушению теплового режима КА, росту температуры элементов конструкции с пассивным терморегулированием и снижению хладопроизводительности радиатора-холодильника активной системы терморегулирования. Это вынуждает разработчиков системы обеспечения теплового режима изделий существенно увеличивать площадь радиаторов, особенно на радиационноопасных орбитах, что приводит к увеличению их веса и снижению технико-экономических характеристик изделия. Потери из-за нестабильности оптических характеристик ТРП КА, приводящих к росту веса систем терморегулирования, составляют, по оценкам, 0,1 – 0,5 млн. \$ на запуск при стоимости выведения 1 кг полезной нагрузки 1000 – 10000 \$.

Действие покрытий классов «ИП» и «СП» основано на конверсии солнечной энергии (черные покрытия), а «ИО» и «СО» – на процессах радиационного излучения (белые покрытия). Принцип действия конверсионных покрытий состоит в максимизации поглощения излучений с длинами волн менее 3 мкм и сведении к минимуму поглощения инфракрасного излучения, обладающего длиной волны 3 мкм и более [21]. Для осуществления радиационного охлаждения необходимо наделять покрытия противоположными оптическими характеристиками.

В таблице 1.1 представлены ЛКП Европейского космического агентства ESA PSS-01-701 (изменение 3 от 01.1994г).

Таблица 1.1 - Характеристики покрытий Aektar Black™

	Nano Black®	Magic Black™	Vacuum Black™	Fractal Black™	Ultra * Black™	Metal ** Velvet™
Толщина покрытия, мкм	0.1 - 1	4 - 7	3 - 5	5 - 14	7 - 14	5 - 7
Рабочая температура	-70 °С ÷ 250 °С	-269 °С ÷ +350 °С (4 К ÷ 623 К)				
Газовыделение по ECSS-Q-70-13А	CVCM, %	0,001				
	RML, %	0,2				
Химический состав	Полностью неорганический					
Поверхностное сопротивление	$\leq 2 \times 10^6$ Ом					
Очищающая способность	Фрагменты покрытий стойкие к этанолу, IPA или ацетону без изменений оптических и технических характеристик. Magic Black™ и Metal Velvet™ должны очищаться очень мягко.					
α_s	0,96	0,985	0,97	0,96	0,96	0,975
В диапазоне длин волн, мкм	0.2 - 2	0.2 - 1.5	0.2 - 2.5	0.2 - 14	3 - 14	0.2 - 6

* - Ultra Black™ применяется только для плоских поверхностей

** - Metal Velvet™ применяется только для рулонных материалов

В таблице 1.2 представлены покрытия для пилотируемых аппаратов – нетоксичные краски с очень высокими оптическими свойствами, стойкими к УФ излучению и воспламеняемости фирмы MAP. В США разработкой и получением ТРП «истинный поглотитель» занимается NASA.

Таблица 1.2 - Зарубежные лакокрасочные материалы со специальными свойствами

Торговая марка	Страна производитель	α_s	ϵ	Газовыделение, %		
				ОПМ	ЛКВ	
MAP-PUC	Франция	0,94±0,02	0,80	0,83	0,02	
MAP-PUC		0,96±0,02	0,89	0,91	0,00	
Electroday501	Нидерланды	0,965	0,829	0,86	0,00	
Chemglaze H 332	США	0,95	0,85	1,6	0,04	
Chemglaze L300		Великобритания	0,955	0,85	нет данных	
Chemglaze Z306			0,95	0,90	1,5	0,03

В таблице 1.3 представлены ТРП класса «ИП», разработанные в Советском Союзе и России.

Таблица 1.3 - Отечественные ТРП класса «истинные поглотители»

Марка покрытия	Начальные оптические характеристики		Газовыделение, %	
	α_s	ϵ	ОПМ	ЛКВ
АК-512	0,92	0,92	5,7	1,4
АК-243	0,95	0,92	2,1	0,1
ФП-5246	0,96	0,96	3,5	0,05
ЭКОМ-2	0,95	0,92	0,96	0,078

Эмаль АК-243 черная снята с производства. Эмаль АК-512 черная выпускается в ОАО «Композит», но покрытие не обладает антистатическими свойствами. Покрытие эмалью ФП-5246, как показали натурные испытания ДОС («Мир»), под воздействием атомарного кислорода и УФ-излучения Солнца, было унесено до подложки. Эмаль ЭКОМ-2 [22], широко применяется на новых изделиях.

Система покрытия – совокупность слоев лакокрасочных материалов, наносимых для придания окрашенной поверхности заданных свойств. Однослойное покрытие редко удовлетворяет всем требованиям к покрытию, таким, как адгезия, цвет, устойчивость к воздействию климатических, агрессивных и специальных факторов. Для этого последовательно наносят покрытия различного состава и функций [23, 24, 155].

ЛКП состоит из грунтовочного слоя и покрывных слоев эмали. Однако в ряде случаев могут применяться покрытия без грунтовок. Эмаль – суспензия пигмента или смеси пигментов и наполнителей в растворе синтетического пленкообразующего вещества, образующая после высыхания непрозрачную твердую пленку с различным блеском и фактурой поверхности [25]. Пигментами называют окрашенные дисперсные вещества, нерастворимые в дисперсных средах, и способные образовывать с плёнкообразующими защитные, декоративные и декоративно-защитные покрытия [26], влияющие на цвет, а, следовательно, и на процессы поглощения и отражения света [27]. Пленкообразующее вещество является макромолекулярным соединением и

служит для образования пленки [28]. Большинство связующих являются органическими полимерами, обладающих высокой степенью поглощения в средней инфракрасной области. В качестве связующих известно применение полиэтилена [28], полиэстера [29] и полипропилена [30]. В настоящее время в качестве связующих в составе ЛКП ТРП применяются акриловые сополимеры [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37], калиевые и литиевые жидкие стекла [38, 39, 40, 41, 42, 43], фторопластовые и эпоксидные смолы, хлорсульфированный полиэтилен, винилиденхлорид [44], кремнийорганические и полиуретановые смолы [59, 60].

В качестве пигментов и наполнителей в ТРП используют углеродные материалы [45], оксиды железа [46, 47], соединения цинка [48], кремния [49, 50], сульфата свинца [51], органической сажи [52, 53]. Для ЛКП радиационно-охлаждающего типа перспективно применение оксида титана [54, 55, 158].

Для обеспечения длительного срока активного существования КА ТРП должны удовлетворять следующим требованиям (кроме технологических типа хорошая укрывистость, адгезия и др.):

- стабильность коэффициента α_s в условиях эксплуатации при воздействии повреждающих ФКП и термоциклирования;
- низкий уровень газовыделения: общая потеря массы (ОПМ $\Delta m/m$) $\leq 1,0\%$, летучие конденсирующиеся вещества (ЛКВ) $\leq 0,1\%$;
- низкое удельное объёмное сопротивление ($\rho_v \leq 10^6$ Ом*м) для покрытий для КА с орбитами в РПЗ [56, 57, 58].

1.3 Черные пигменты и покрытия на их основе

Основная проблема, которую необходимо решить при применении ТРП различных классов на радиационно-опасных орбитах – это увеличение стойкости к повреждающему воздействию ионизирующего излучения.

При воздействии попадающего на поверхность покрытия излучения, часть его энергии поглощается, что может вызвать деградацию материала ТРП и потерю им заданных оптических свойств за счет взаимодействия заряженных

частиц и пигмента и связующего. Данное взаимодействие приводит к образованию слоя с оптически неоднородными характеристиками, не удовлетворяющими условиям дальнейшего функционирования КА. Покрытия класса «истинный поглотитель» в меньшей степени подвержены воздействию повреждающих факторов [162, 163].

ТРП класса «ИП» в конструкциях космических аппаратов (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.

Для производства ТРП выбираются радиационно-стойкие пигменты и связующие. Пигментированные ЛКМ представляют собой дисперсии с очень большой внутренней поверхностью раздела фаз. Одна из фаз (жидкая) состоит из раствора связующего, другая (твёрдая) – из диспергированного в нём пигмента. Выбор компонентов для составления рецептур осуществляется в зависимости от свойств, проявляемых к покрытию.

Пигмент вводят в пленкообразователь для придания определённых свойств: декоративных (цвет, блеск, матовость), функциональных, в нашем случае оптических (коэффициенты α_s и ϵ) и электрофизических (ρ_v). Для покрытий класса «СО» используются белые пигменты и наполнители - порошки комплексных соединений оксидов и фторидов щелочноземельных металлов (Ba, Ca, Mg) со стабилизирующими добавками [61, 62].

Для создания ТРП класса «истинные поглотители» используют черные пигменты. К группе черных пигментов относятся сажа, графит, черни, полученные из животного и растительного сырья, природные и синтетические черные железистоокисные пигменты и сульфид сурьмы [63, 64, 65].

В 90-е годы прошлого столетия разработан и применен в составе ТРП пигмент чёрный термостойкий состава $\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{CuO}$. Для ТРП на основе эмали КО-833 ГИПИ ЛКП использовал окись-закись кобальта Co_3O_4 .

Органические черные пигменты для применения в ТРП непригодны из-за их невысокой светостойкости, изменения цвета при воздействии УФ-излучения Солнца. В зарубежных рецептурах эмалей для ТРП «ИП», марки Askstar Black™ [66] и MAP (Франция), используют углерод (марка и способ получения которого не известны).

Пигменты смешанных фазовых оксидов [67] являются производными двух пигментных оксидов, таких как Fe_3O_4 , за счет замены некоторых ионов металлов в основной кристаллической решетке на ионы других металлов без изменения базовой структуры основной решетки. Тип и количество введенных ионов определяют цвет этих пигментов. Для получения высокостабильных пигментов основная решетка должна быть стойкой к воздействию различных факторов. Пигменты смешанных фазовых оксидов, каким является черный термостойкий пигмент, характеризуется прекрасной стойкостью к воздействию света, атмосферному старению, кислотам, щелочам, факторам космического пространства. Пигмент, полученный данным методом, представляет собой твердый раствор на основе шпинели железа, меди и марганца, обладает высокой термостойкостью около $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Однако данный пигмент характеризуется высокой твердостью по Моосу (7 – 8).

Красящая способность пигментов черных шпинелей сравнима с красящей способностью черных оксидов железа. Они легко диспергируются и проявляют слабую склонность к флокуляции, поэтому покрытия, пигментированные черной шпинелью в отличие от содержащих черные углеродные пигменты, имеют незначительное изменение цвета или не проявляют никакого изменения, обусловленного флокуляцией. Эти пигменты токсикологически инертны, пригодны для использования во всех типах покрытий, которые должны отвечать высоким требованиям устойчивости к воздействию света и химической стойкости.

Существует два метода получения чёрного термостойкого пигмента – комплексного соединения $\text{FeO}\cdot\text{MnO}\cdot\text{CuO}$.

1. Метод прокаливания оксидов Fe_3O_4 , MnO_2 , CuO (при температуре от 1000 до 1100 °С). Метод получения комплексного соединения оксидов непосредственно из конечных соединений, т.е. оксидов металлов, существенно упрощает задачу синтеза и снижает себестоимость конечного продукта. Получается механическая смесь оксидов железа, марганца и меди. Пигмент трудно измельчается и имеет низкую дисперсность, что затрудняет его использование в рецептуре, имеет черный цвет с красноватым оттенком, что обусловлено переходом Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . Полученный пигмент обладает стабильными оптическими характеристиками.

2. Метод осаждения из растворов солей соответствующих металлов позволяет получить химическое соединение смешанных фазовых оксидов.

Принципиальная схема получения:



В качестве исходного сырья для получения черного термостойкого пигмента опробованы сульфаты, хлориды и нитраты соответствующих металлов. Недостатком осадочного метода получения черного термостойкого пигмента из этого сырья является стоимость исходных реагентов. Достоинством данного способа получения является легкое дозирование исходных компонентов для получения пигмента заданного состава.

Конечная стадия обоих способов – размол пигмента. В первом методе конечный размер частиц будет не менее 15 мкм, во втором размер частиц составит от 0,05 до 10 мкм. Пигмент с высокой дисперсностью обладает высокой способностью укрывать цвет окрашенных поверхностей (укрывистостью по ГОСТ 8784-74).

Широко используются сажи и черные железокисные пигменты (Fe_3O_4). Сажа придает прочность покрытию, хорошую укрывистость материалу. Для высококачественных покрытий выпускаются специальные виды сажи. Fe_3O_4 (магнетит) в природе встречается в виде черного пигмента с серым оттенком. Состав природного магнетита - в основном Fe_3O_4 , содержит иногда до 6% TiO_2 ,

а также примеси магния и никеля. По структуре Fe_3O_4 является шпинелью $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Синтетический чёрный железооксидный пигмент по химическому составу представляет собой оксид Fe_3O_4 , отличается от магнетита насыщенным синевато-чёрным цветом, стойкостью к воздействию света и различных факторов воздействия атмосферы (атмосферостойкостью ГОСТ 9825-73), обладает ферромагнитными свойствами. Применяют его в грунтовках и покрывных эмалях, придавая ЛКП прочность и влагонепроницаемость [68], а также для подцветки эмалей вместо сажи.

Известен способ получения черных неорганических пигментов, основанный на способности гидроксидов железа (II) и железа (III) вступать между собой во взаимодействие с образованием Fe_3O_4 - магнетита:



Но при воздействии высоких температур до 150°C и кислорода, а именно в таких условиях эксплуатируются терморегулирующие покрытия, происходит постепенное изменение цвета пигмента: от черно-коричневого до малиново-красного (переход магнетита Fe_3O_4 в гематит $-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) [26].

Исследования в области разработки ТРП для космических аппаратов ведется в первую очередь в странах, занимающих передовые позиции в создании космической техники – это США, Россия, Франция. Разработкой черных пигментов, черных термостойких пигментов, покрытий на основе черных пигментов, занимаются во многих странах мира, в т.ч. в России, Китае, Корее, Японии, но эти материалы не всегда являются продуктами для создания специальных покрытий для нужд космической отрасли [160].

Чаще всего получение черных пигментов является процессом комплексной переработки основных отходов производства и удешевление процесса производства [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77]. Известны термостойкие покрытия без специфических требований по оптическим характеристикам [78, 79, 80, 81, 82, 83]. В работе [84] в качестве пигмента предлагается использовать наночастицы Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 20 ± 30 нм, а в качестве

пленкообразующего – силикат калия.

1.4 Методы нанесения лакокрасочных терморегулирующих покрытий

Лакокрасочные ТРП являются наиболее технологичными, ремонтпригодными и, самое главное, не дорогими покрытиями. Изменяя один или несколько компонентов в рецептуре ЛКМ, можно получить ЛКП с новыми свойствами [85]. Используемые для терморегулирования ЛКП ТРП представляют собой пленки толщиной от 40 до 300 мкм, образующие на поверхности изделия после нанесения жидкого ЛКМ, его высыхания или отверждения [86].

При разработке покрытия учитывается, что способ нанесения должен быть унифицирован, пригоден для применения на разных предприятиях космического приборостроения. Это способ пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя [87, 25]. Метод высокопроизводителен, обеспечивает хорошее качество ЛКП на поверхностях различной формы.

К недостаткам метода относятся: потери на туманообразование, значительный расход ЛКМ [90]. Метод широко применяется в отрасли космического приборостроения.

1.5 Влияние факторов космического пространства на свойства лакокрасочных покрытий

Негативное влияние на лакокрасочные терморегулирующие покрытия оказывает воздействие ультрадисперсных частиц, протонов, электронов, атомарного кислорода и ультрафиолетового излучения, что вызывает деградацию оптических и механических характеристик. Действующие негативные факторы главным образом зависят от высоты орбиты, и длительности срока активного существования (САС) изделия. Ультрафиолетовое излучение оказывает влияние на свойства материалов на всех типах орбит, влияние атомарного кислорода следует учитывать при высоте не более ~900 км, разрушающее воздействие протонов и электронов может

быть оказано в радиационных поясах Земли на высоте 1000-60000 км, солнечный ветер оказывает влияние на высоте более 60000 км [91, 154].

Устойчивость к воздействию негативного излучения на оптические характеристики ТРП может быть оптимизирована за счет варьирования следующих параметров: толщина покрытия [92], коэффициент преломления используемых в качестве пигмента частиц, коэффициент преломления связующего, объемная доля частиц пигмента [93], размер частиц пигмента. Размер частиц влияет на толщину слоя и оптические свойства покрытий [94]. Агрегация и агломерация больших частиц пигмента является негативным явлением, не позволяющим достичь требуемых оптических характеристик [95].

Таким образом, разработка лакокрасочных терморегулирующих покрытий, способных подавлять действие электромагнитного солнечного излучения, включающего в себя вакуумное и ближнее ультрафиолетовое излучение, а также минимизировать действие потока заряженных частиц на поверхность КА, является актуальной задачей [150]. Кроме того, актуальным является повышение адгезии лакокрасочных терморегулирующих покрытий к материалу корпуса космических аппаратов, для обеспечения возможности нанесения покрытий непосредственно на окрашиваемый материал без предварительного грунтования поверхности. Решение данных задач возможно путём модификации покрытий, в частности, наночастицами.

1.6 Использование наноструктур и наночастиц в качестве добавок в составе композитных материалов для космической техники

Наноматериалы с давних пор применяют в составе лакокрасочных материалов. Это природные ультрадисперсные материалы – тальк, слюда, асбест, продукты на основе глины (бентонит), использующие в качестве наполнителей. Главная идея использования наноматериалов состоит в том, чтобы их применять в лакокрасочных системах не как обычные наполнители, а в качестве добавок, способных значительно улучшить защитные и эксплуатационные характеристики ЛКП [96, 97].

Для промышленного применения наночастиц важным вопросом является цена сырья и конечного продукта, ЛКМ или ЛКП. Наноматериалы, обычно, намного дороже остальных компонентов, входящих в состав ЛКП. Однако, при получении покрытия с уникальными свойствами, позволяющие решить определенные важные задачи, цена становится второстепенной [148].

Известны работы, посвященные влиянию ультрадисперсных наполнителей на свойства лакокрасочных терморегулирующих покрытий. Например, добавок наночастиц TiO_2 [98, 99] в матрице на основе эпоксидной смолы, CaCO_3 в матрице поливинилацетата [100]; в ряде работ наночастицы SiO_2 использовались в качестве наполнителя для поливинилацетата, полистирола, полиуретана, латекса и полиметилметакрилата [101, 102, 103, 121, 166]. Данные исследования показывают, что по сравнению с обычными органическими покрытиями, содержащими в качестве наполнителя микрочастицы, лакокрасочные терморегулирующие покрытия с наноразмерным наполнителем имеют большую стойкость к истиранию, повышенные прочностные и механические характеристики, термостойкость и устойчивость к набуханию [104]. В работе [105] проведены экспериментальные исследования стойкости некоторых полимерных нанокомпозиов к воздействию потока атомарного кислорода, который создавался магнитоплазодинамическим ускорителем, разработанным в НИИЯФ МГУ. Для повышения стойкости полимеров в их приповерхностные слои были введены наноразмерные частицы, которые создавали барьер, препятствующий проникновению атомов кислорода в глубокие слои полимера. Результаты выполненных исследований показали, что при изготовлении модифицированных образцов полимерной пленки во многих случаях наблюдается эффект объединения наночастиц в округлые конгломераты диаметром $\sim 0,1\text{--}5$ мкм, которые отчетливо видны после травления пленки потоком атомарного кислорода. Данные микрочастицы защищают области полимера, находящиеся под ними, от воздействия атомарного кислорода. Обнаружено, что в результате такой наномодификации

потеря массы полимеров при воздействии атомарного кислорода снижается в 3–4 раза при содержании частиц модификатора в образце около 5–6 мас. %.

Для повышения устойчивости к действию ультрафиолетового излучения и температуры широко используются наноразмерные добавки диоксида кремния. В работе [106] описан состав терморегулирующего покрытия, содержащий продукт поликонденсации соединения $\text{Si}(\text{OR})_4$ и диоксид титана в качестве белого пигмента. Коэффициент поглощения α_s такого покрытия меньше 0,3.

В работе [106] на полимерную пленку Combitherm TC XX производства Wipak Walsrode GmbH наносили композитное покрытие, состоящее из тонкого слоя нанокластеров серебра, внедренных в матрицу диоксида кремния, толщиной 60 нм. Данное покрытие улучшило механические свойства полимерной пленки и сопротивление к растяжению, а также адгезионные свойства покрытия.

В работе [108] было исследовано получение радиационно-стойких полимерных композиционных материалов методом гетерофазного взаимодействия. В качестве связующего была выбрана полиалканимидная матрица, как одна из наиболее стойких к ионизирующему излучению полимерных матриц, обладающая высокой термостабильностью, а в качестве наполнителя для защиты от радиации - вольфрамат свинца, модифицированный нановолокнами алюмосилсесквиоксанов. В работе [109] рассматриваются вопросы повышения стойкости полимерных материалов, применяемых на КА к ультрафиолетовому излучению и влияние многослойности в материалах [110].

В работе [111] для защиты элементов конструкции КА от воздействия ионизированных газовых потоков использовали защитное покрытие, выполненное в виде алюминиевой фольги. На внешней стороне фольги микродуговым оксидированием был сформирован слой наноксида алюминия толщиной не менее 30 мкм. Алюминиевую фольгу на поверхности защищаемых элементов закрепляли механическим путем либо наклеивали. По результатам испытаний и расчетов предлагаемое защитное покрытие обеспечит активное существование КА на протяжении 15 лет и более. Техническим результатом

изобретения является повышение срока службы защитного покрытия в условиях эрозионного воздействия плазмы.

Для успешного создания нанокomпозиционных лакокрасочных терморегулирующих покрытий необходимо решить вопрос равномерного распределения пигмента и наночастиц в матрице связующего, в противном случае достижение ожидаемых свойств не осуществимо. Главным негативным фактором в осуществлении данной задачи является высокая поверхностная энергия наночастиц, вследствие чего их склонность к агломерации. В литературе встречаются исследования, в которых введение частиц в матрицу связующего вещества осуществлялось как простым перемешиванием [112, 113], воздействием ультразвука, методом эмульсионной полимеризации, блок-полимеризации в присутствии наполнителя наноразмера [115, 165], так и при помощи химической модификации поверхности наночастиц [116, 164]. Данные методы по-разному влияют на степень распределения частиц, а, следовательно, и на конечные свойства материала.

Примером может служить работа [117], в которой был разработан простой способ получения оптически прозрачных пленок на основе полиметилметакрилата с наночастицами оксида цинка, способных поглощать в УФ-области спектра. Синтез проводили при помощи свободно радикальной полимеризации мономера метилметакрилата и цинкацетатметакрилата (ZnMAAc). При помощи сканирующего электронного микроскопа было установлено, что наночастицы оксида цинка не агрегируют в процессе синтеза (рис 1.1а), при этом оптические свойства полимера значительно улучшаются (рис 1.1б). На рисунке 1.1в и 1.1г. представлены спектры поглощения полученных пленок при различной температуре. Отсутствие процессов агломерации частиц способствует увеличению коэффициента поглощения с 0,27 для пленок, полученных обычным способом (введение частиц оксида цинка при полимеризации мономера), до 0,57 для пленок, полученных описанным способом.

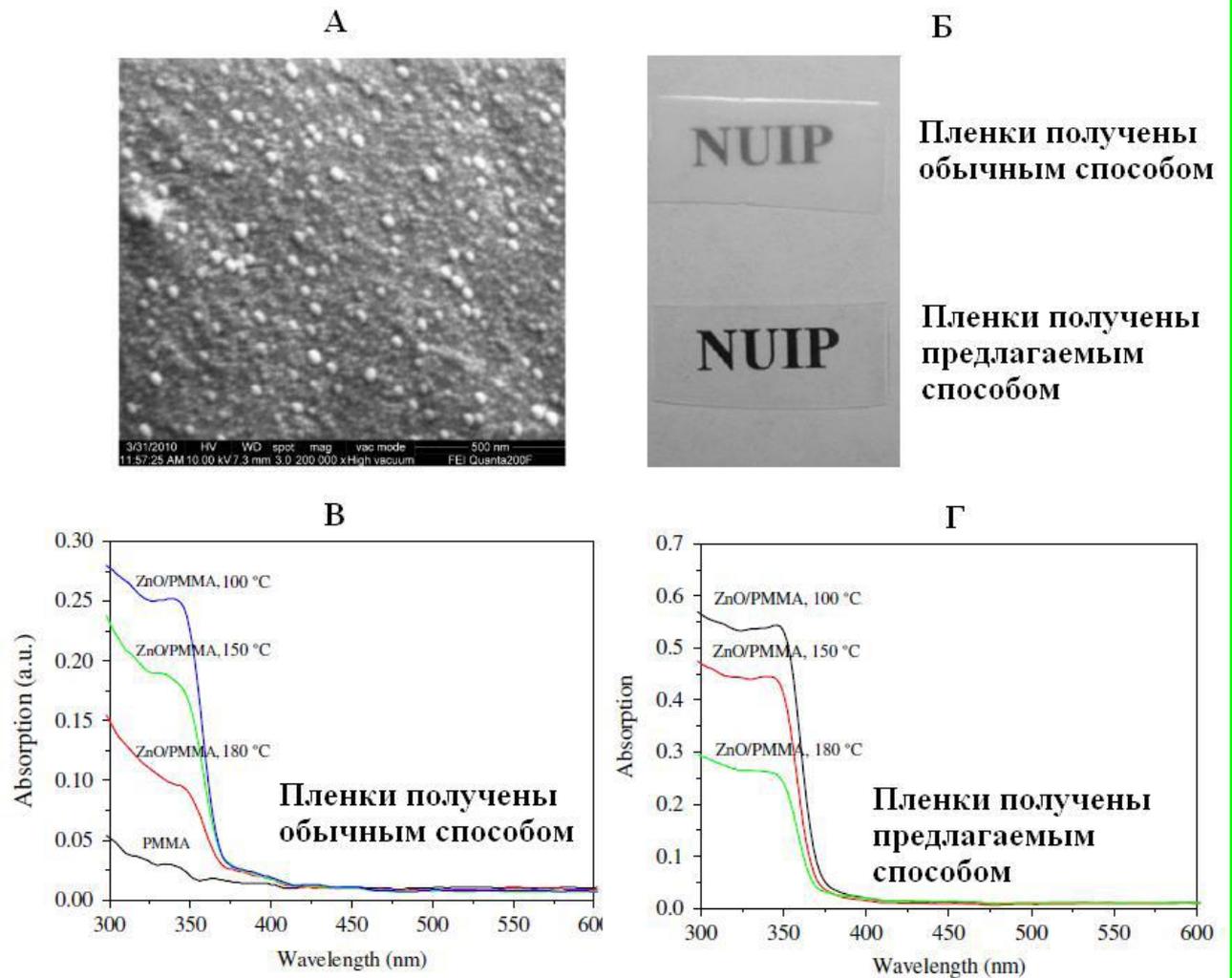


Рисунок 1.1 А – СЭМ-изображение пленок ZnO / ПММА, полученных обычным способом, Б - изображение пленок ПММА, содержащих 8 масс % оксида цинка, В, Г – спектры поглощения пленок ZnO / ПММА

Таким образом, введение в состав покрытий наночастиц и наноструктур является перспективным направлением изменения свойств лакокрасочных терморегулирующих покрытий, дающим инструмент дальнейшего изменения их оптических и эксплуатационных характеристик. Как известно из практики применения наночастиц и наноструктур, свойства конечных композитов в значительной степени зависят не только от химического состава и природы наноразмерных добавок, но и от формы и размера добавляемых частиц и структур. В виду недостаточной изученности влияния наномодификаторов различной морфологии на свойства терморегулирующих покрытий, в качестве исследуемых модификаторов следует выбирать такие материалы, для которых возможно получение частиц различного размера и формы. Наиболее

подходящими наномодификаторами можно назвать наночастицы оксидов железа [118, 119, 120], оксида цинка [38], оксида циркония [31] и диоксида кремния [123, 124, 125], а также различные наноструктуры на их основе. Выбор данных материалов определён широким применением таких или аналогичных материалов в лакокрасочных терморегулирующих покрытиях, а также положительными результатами предварительных исследований [149].

Космическое материаловедение является одновременно одной из передовых отраслей науки, где стали применяться различные НЧ, и одной из медленнореализуемых полученные результаты в реальных системах и аппаратах. Согласно современным требованиям, КА должен функционировать в течение всего срока активного существования (САС), поэтому все материалы проходят тщательную проверку на Земле, подвергаясь различным имитационным испытаниям [152, 153].

Как известно [126], ухудшение оптических свойств во время облучения вызвано появлением различных центров окраски, поглощающих кванты света. Такими центрами являются анионные вакансии, захватившие один или два электрона (F^+ и F^- центры), межузельные атомы и ионы металлов. Поэтому можно предположить, что стойкость покрытий к действию излучений можно повысить при введении легирующих добавок для создания дополнительных уровней захвата электронов и уменьшения концентрации центров окраски. Такими добавками, для белых покрытий, могут быть наночастицы, которые вследствие большой удельной поверхности служат эффективным стоком электронных возбуждений, образующихся при облучении покрытия.

В работе [127] исследовалась радиационная стойкость покрытий на основе пигмента TiO_2 и фотодеградация пигмента TiO_2 , легированного наночастицами Al_2O_3 и ZrO_2 . Было показано, что легирование пигмента диоксида титана нанопорошками Al_2O_3 и ZrO_2 приводит к повышению стабильности спектров и интегрального коэффициента поглощения при длительном облучении квантами света солнечного спектра. Наибольший эффект достигается при легировании нанопорошком ZrO_2 . Так как коэффициент поглощения определяется центрами

окраски на основе дефектов анионной и катионной подрешеток, то более высокая эффективность легирования пигмента TiO_2 нанопорошком ZrO_2 связана с тем, что из-за большего радиуса ионов Zr^{3+} и меньшей концентрации замещенных ими ионов Ti^{4+} в пигменте $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ создается меньшая концентрация дефектов катионной подрешетки, чем в $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$.

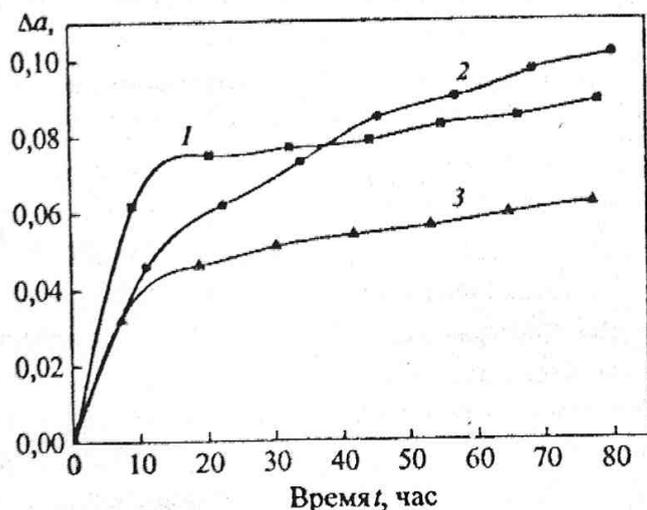


Рисунок 1.2 Кинетика изменения коэффициента поглощения α_s не легированного (1) и легированного 7 масс. % Al_2O_3 (2) и 1 масс.% ZrO_2 (3) пигмента TiO_2 при действии электромагнитного излучения

после облучения электронами для покрытий на основе TiO_2 от концентрации наночастиц Al_2O_3 и ZrO_2 .

Таблица 1.3

С, %		0	0,5	1	3	5	7	10	15	30
Нано-частицы	Al_2O_3	0,138	-	0,108	0,082	0,094	0,052	0,078	0,082	0,111
	ZrO_2	0,104	0,104	0,077	0,077	0,126	0,147	0,133	-	-

Наибольшее понижение коэффициента поглощения солнечного излучения происходит при концентрации 1 – 3 масс.% нанопорошка ZrO_2 и 7 – 10 масс.% - Al_2O_3 .

В работе [128] исследовались спектры диффузионного отражения и интегральный коэффициент поглощения покрытий, состоящих из лака АК-113 и модифицированного нанопорошками Al_2O_3 и ZrO_2 пигмента диоксида титана. В таблице 1.3 показана зависимость изменений коэффициента поглощения α_s

В таблице 1.4 приведена зависимость изменений коэффициента поглощения α_s покрытий на основе нелегированного и легированного нанопорошком Al_2O_3 пигмента TiO_2 от потока электронов с энергией 30 кэВ.

Таблица 1.4

$\Phi \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	3	6	9	12	15
покрытие на нелегированном пигменте, α_s	0,135	0,164	0,154	0,171	0,187
Покрытие на легированном пигменте α_s	0,047	0,091	0,130	0,146	0,177

Легирование пигмента проведено в количестве 8 масс.% нанопорошка Al_2O_3 , связующее – лак АК-113, соотношение пигмента и связующего 0,7 : 0,3.

Легирование пигмента нанопорошками уменьшает деградацию коэффициента поглощения солнечного излучения в диапазоне значений потока ускоренных электронов $\Phi \leq 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При больших потоках деградация покрытий на основе легированного и нелегированного пигментов примерно одинаковая. Такие изменения коэффициента поглощения α_s могут свидетельствовать о том, что частицы нанопорошка расположены на поверхности зерен пигмента и увеличивают устойчивость покрытий к облучению в диапазоне значений потоков энергии, при которых центры поглощения образуются, в основном, на дефектах поверхности, имеющих до облучения и образованных в процессе облучения. Для увеличения эффективности легирования, которое бы сохранило стойкость таких покрытий более 10-15 лет, необходимо оптимизировать условия легирования так, чтобы нанопорошки проникали в более глубокие слои пигмента [156].

Одной из проблем получения полимерного нанокomпозиционного покрытия с заданными оптическими, механическими, диэлектрическими и другими свойствами является трудность ввода в полимерную матрицу определенного количества модифицирующего наполнителя в виде наночастиц. При переходе к наноразмерам, свойства частиц затрудняют их внедрение в полимерную матрицу. Избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться, агрегироваться. Кроме того, наночастицы химически

активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Таким образом, не всегда возможно получить нанокomпозиционный полимерный материал по известным технологиям, ранее отработанным на макрочастицах.

Французские [129] и японские [146] исследователи исследовали оптические, электрофизические и электростатические свойства покрытий типа солнечный отражатель с введенными в них наночастицами ИТО (окись индия + окись олова). Диэлектрическая спектроскопия показала, что агломераты наночастиц

С помощью диэлектрической спектроскопии показано наличие агломератов наночастиц, что создает проблему их равномерного распределения в полимерной матрице. С помощью наночастиц пытались решить проблему использования ТРП (рис. 1.3), разработанных в Лаборатории материалов и покрытий космического центра CNES в Тулузе, на геостационарной орбите (ГСО).

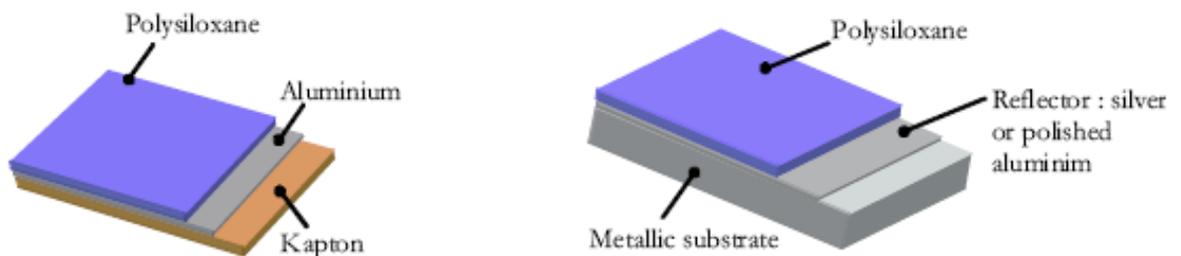


Рисунок 1.3 Компонировка гибкого и жесткого солнечного отражателя.

На ГСО ТРП подвержены воздействию заряженных частиц, заряжающих внешние поверхности КА. Покрытия накапливают внедренные заряды и между различными точками покрытия накапливается разность потенциалов. Когда электрическое поле становится большим чем 10^7 В/м или критический потенциал выше 500 В, происходят электростатические разряды, которые могут повредить бортовую аппаратуру. Чтобы свести эти проблемы к минимуму, необходимо чтобы поверхностное удельное электрическое сопротивление ТРП было ниже 10^9 Ом/м² и объемное удельное сопротивление меньше 10^6 Ом·м.

Разработанные покрытия были предназначены для низких орбит, где отсутствует воздействие заряженных частиц.

Для использования этих ТРП на радиационно-опасных орбитах и с целью избежать электризации покрытий, было исследовано влияние добавок токопроводящих наночастиц ITO на свойства покрытий. Наночастицы ITO изготовлены фирмой NanoTek®. Это желто-зеленый порошок со средним размером частиц 42 нм и удельной поверхностью 40 м²/г (рис. 1.4).

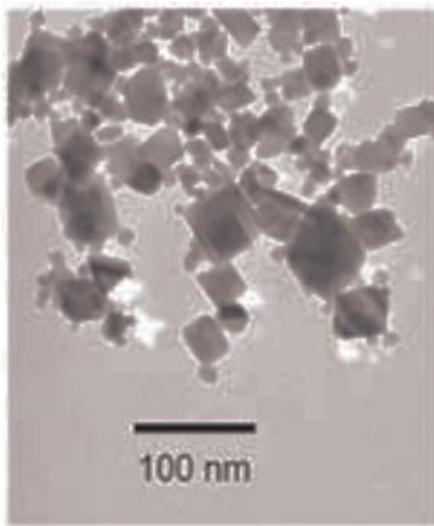


Рисунок 1.4 Наночастицы ITO (NanoTek®)

Сухие наночастицы ITO были смешаны с полисилоксановой смолой и диспергированы с помощью ультразвукового диспергатора. Оптимальное время диспергирования - 15 мин., однако, даже после этого оставалось некоторое количество агломератов. Смесь была отфильтрована через 55 мкм сито. Для отверждения добавили катализатор, и смесь нанесли краскораспылителем на подложку

последовательными слоями. Затем провели сушку покрытия при 200 °С в течение одного часа.

Результаты исследований полученного покрытия показали, что добавки наночастиц ITO увеличивают коэффициент излучения ϵ . Электростатические испытания выявили уменьшение поверхностного потенциала до величины < 500 В. Однако проведенные испытания на стойкость к воздействию протонного излучения для нелегированных и легированных образцов не обнаружили существенной разницы в деградации коэффициента поглощения солнечного излучения α_s ($\Delta\alpha_s = + 0,24$ для 10 лет воздействия протонной компоненты на ГСО). Авторы делают вывод, что в настоящее время покрытия типа «солнечный отражатель» с внедренными наночастицами ITO не могут быть

использоваться на ГСО, но могут применяться как защитный слой от протонного излучения.

В работе [130] исследовалось влияние различных наночастиц на оптические свойства гибкого солнечного отражателя. Для этого в полисилоксановую смолу с помощью ультразвука вводились частицы ИТО, углеродные нанотрубки CNT, стержневые наночастицы и тетраподы ZnO. Характеристики частиц приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Filler	Morphology	Dimensions
ITO	Spherical	d ~ 40 nm
ZnO_4P	Tetrapods 	l ~ 400 nm d ~ 30 nm
ZnO_Nr	Rods	l ~ 3 μm d ~ 150 nm
CNT	Nanotubes 	10 μm < l < 100 μm 0.5 nm < d < 5 nm

Раствор смолы с наночастицами наносился на алюминиевую фольгу толщиной 50 мкм. На рисунке 1.5 приведены данные по изменению коэффициентов поглощения солнечного излучения и теплового излучения в зависимости от количества вводимых в смолу частиц.

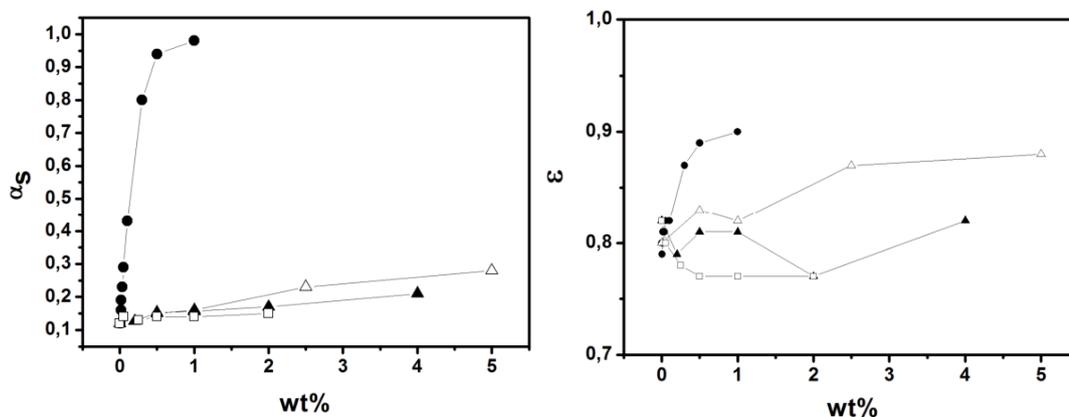


Рисунок 1.5 Изменение оптических коэффициентов α_s и ϵ полисилоксановой пленки с наночастицами • - CNT, □ - ZnO_Nr, △ - ITO, ▲ - ZnO_4P

На рисунке 1.6 приведены данные по изменению электрической проводимости модифицированной смолы в зависимости от количества вводимых наночастиц CNT и ITO,

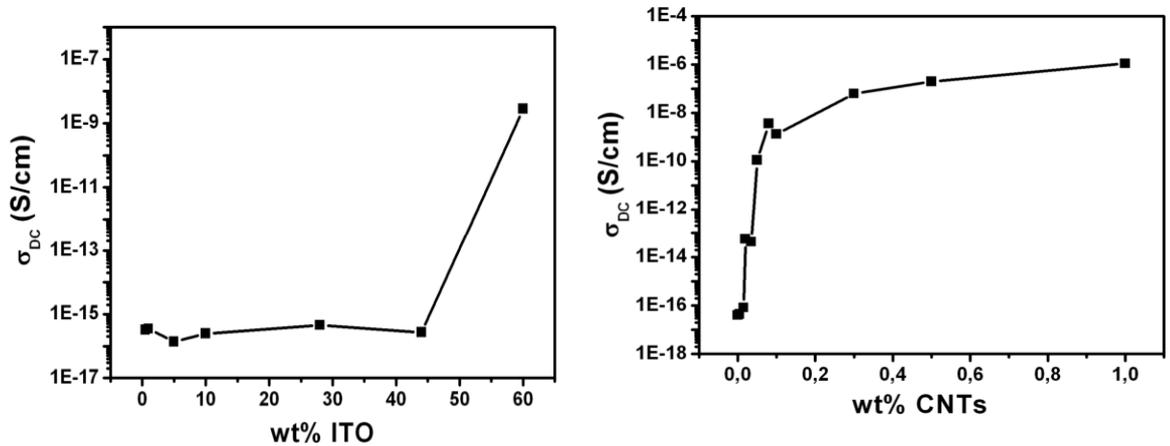


Рисунок 1.6 Изменение электрической проводимости полисилоксановой пленки в зависимости от количества вводимых CNT и ITO частиц.

введение ZnO_Nr и ZnO_4P на электропроводящие свойства пленки не повлияло.

В космических аппаратах широко используются, из-за их превосходных механических свойств и легкости обработки, углерод-эпоксидные композиты. В космической среде эпоксидная матрица углерод/эпоксидных композитов подвергаются воздействию высокого вакуума, солнечного электромагнитного излучения, электронов, протонов, в результате деградации происходит снижение механических свойств, газовыделение и потеря массы.

Плотность потока энергии солнечного излучения, её еще называют «солнечной постоянной», составляет $1,4 \text{ кВт/м}^2$. Около 9% энергии в солнечном спектре приходится на УФ-излучение с длинами волн от 100 до 400 нм. Остальная энергия разделена приблизительно поровну между видимой (400 — 760 нм) и инфракрасной (760 - 5000 нм) областями спектра. Плотность потока излучения Солнца в рентгеновской области (0,1—10 нм) весьма мала $\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/м}^2 \text{ с}$ и сильно меняется с изменением уровня солнечной активности [157].

При переходе в УФ-область солнечного спектра энергия квантов увеличивается и становится достаточной для деструкции – разрыва молекулярных связей полимерных связующих. В лабораторных экспериментах

было установлено, что для реального солнечного спектра наибольшее повреждающее воздействие оказывает область ближнего УФ-излучения Солнца ($\lambda=200-400$ нм) - $\sim 78\%$. Однако вклад области вакуумного ультрафиолета также значителен - $\sim 22\%$ [131].

Очень важно повышать сопротивление композитов к разрушениям, причиненным космическими факторами окружающей среды, особенно стойкость к излучению в УФ области. Стойкость углерод-эпоксидных композитов к агрессивным факторам космического пространства влияет на надежность и срок службы космического аппарата на орбите. Наночастицы обладают чрезвычайно высокой поверхностной активностью и включаются в полимерные материалы для улучшения их механических и тепловых свойств [132, 133].

Определено, что наночастицы глины, Al_2O_3 и TiO_2 , и т.д., введенные в эпоксидные матрицы нанокомпозитов, улучшили их механические свойства. Например, введение частиц TiO_2 в эпоксидную смолу типа EP648 и композит M40/EP648. Нанокомпозит $TiO_2 + EP648$, по сравнению с исходной эпоксидной матрицей EP648, обладает прочностью на разрыв выше на 40%, прочностью на изгиб на 50%, прочностью на сжатие на 40% и ударной вязкостью на 80%. У M40/ $TiO_2 + EP648$, по сравнению с композитом M40/EP648, прочность на растяжение увеличилась на 20% и сдвиг на 35%.

Под облучением УФ, электронов и протонов, потеря массы эпоксидной смолы EP648 и композита M40/EP648 увеличивается, с увеличением дозы УФ и флюенса электронов и протонов. Потери массы для $TiO_2 + EP648$ и M40/ $TiO_2 + EP648$ была значительно ниже, чем для исходных эпоксидной смолы EP648 и композита M40/EP648 соответственно. Наблюдения показали, что после УФ-облучения с дозой 17280 эсч, морфологии поверхности M40/EP648 была сильно разрушена, но на нанокомпозите M40/ $TiO_2 + EP648$ изменилась мало. Кинетика газовой выделенной модифицированных и исходных композитов приведена на рисунках 1.6 и 1.7.

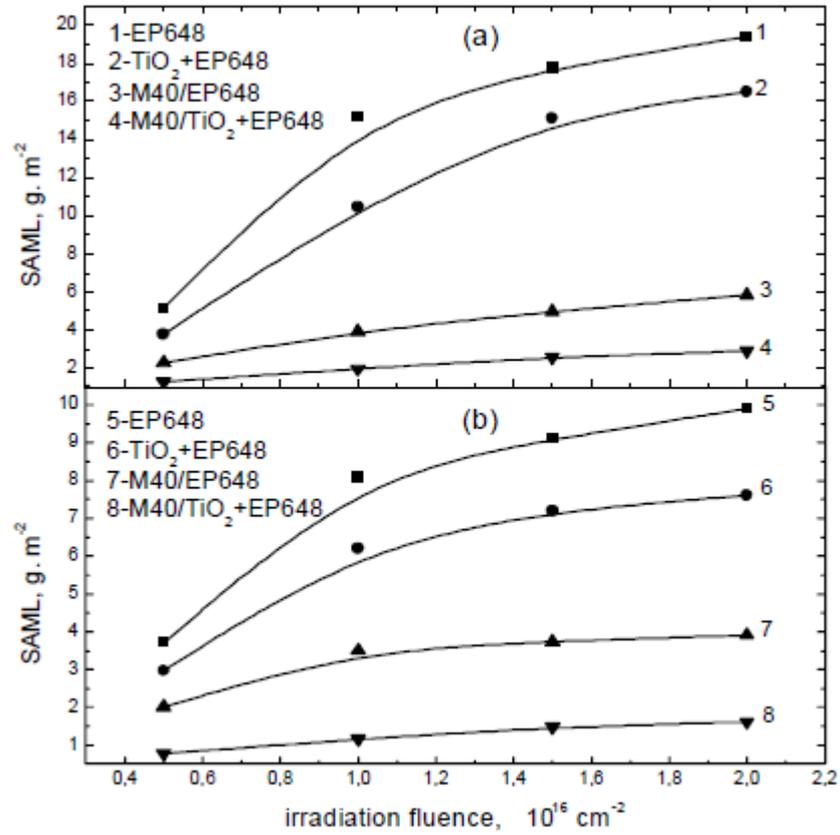


Рисунок 1.7 Кинетика газовыделения при воздействии потока протонов (а) и электронов (б)

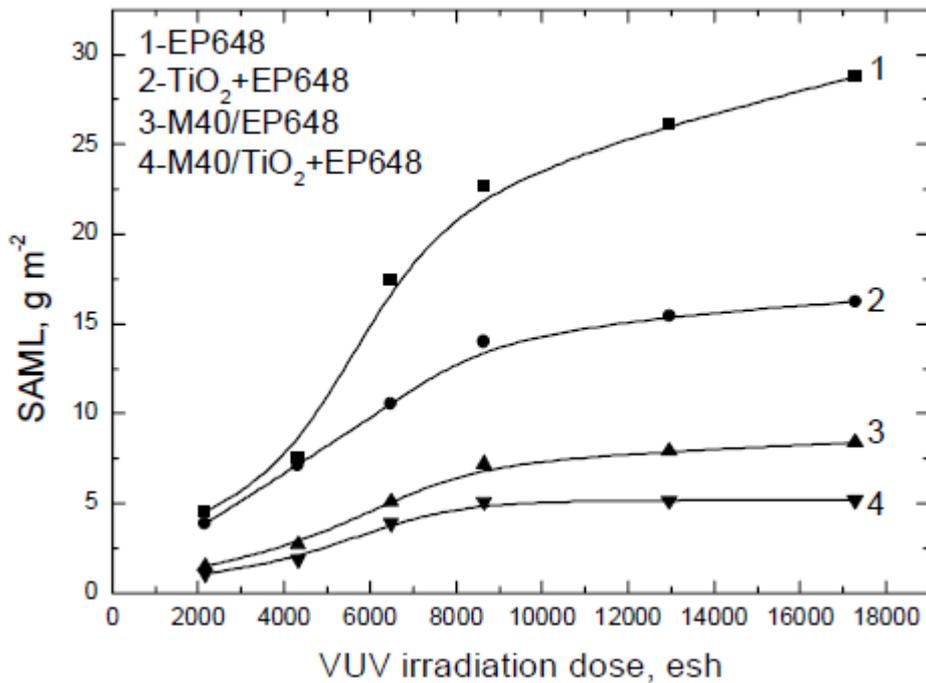


Рисунок 1.8 Кинетика газовыделения при воздействии УФ-излучения.

Наблюдается тенденция по применению наночастиц оксидов металлов в составе материалов для применения их в условиях космического пространства.

Все материалы специфичны по своему функциональному применению, поэтому каждый раз требуется проверять соответствие всех свойств материалы предъявляемым требованиям.

Разработано черное поглощающее покрытие, состоящее из полиимидного слоя с углеродными нанотрубками [134]. Изобретение относится к методам изготовления многофункциональных покрытий, обеспечивающих поглощение в ИК-диапазоне длин волн. На рисунке 1.8 представлена зависимость пропускания инфракрасного излучения поглощающим покрытием в диапазоне длин волн от 2,0 до 25,0 мкм, которая показывает минимальное пропускание около 2% и максимальное поглощение падающего на покрытие излучения. После воздействия температур от минус 196 °С до плюс 400 °С спектр поглощения не изменялся.

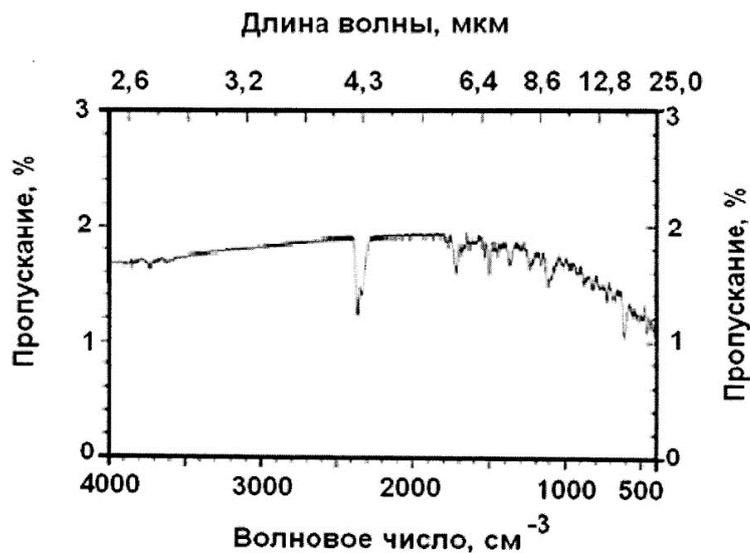


Рисунок 1.8 Спектр пропускания поглощающего покрытия при различных длинах волн и волновых числах

Главным недостатком данного покрытия является трудоемкий многослойный способ изготовления покрытия.

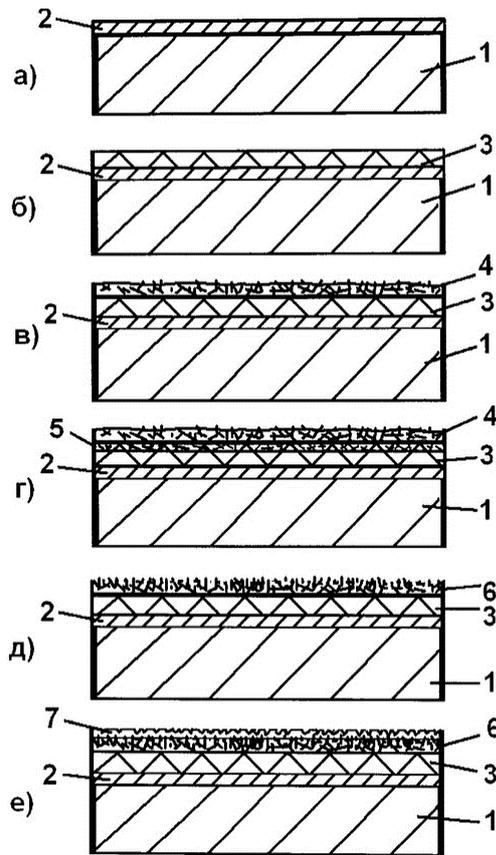


Рисунок 1.9 Способ изготовления поглощающего покрытия

Вторым недостатком покрытия является сложность ремонта поврежденных участков покрытия.

Рассматривается применение углеродных наноматериалов для создания чувствительных элементов радиоэлектронной аппаратуры, сохраняющей работоспособность в широком диапазоне температур, радиационных потоках, в условиях воздействия факторов космического пространства [135]. Нанотрубки имеют высокую термическую стабильность, как в вакууме, так и на воздухе. При воздействии температур ниже $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдается никаких изменений ни в морфологии, ни в микротекстуре. Воздействие жесткого гама-излучения начинает сказываться на механических и электрических свойствах частиц лишь при дозах выше 170 и 59 кГр соответственно. Стабильность этих свойств удовлетворительна при средних ($10^{14} - 10^{16}\text{ см}^{-2}$) нейтронных потоках. Это перспективно для создания газовых датчиков на основе углеродных наночастиц, обладающих возможностью стабильного функционирования при воздействии ФКП. В совокупности с эмиссионной электроникой газовые датчики на основе углеродных наноматериалов создают основу, позволяющую осуществить переход на новую элементную базу применительно к созданию

перспективных космических аппаратов с ядерными установками, являющимися основным источником энергии при освоении Марса и дальнего космоса [136, 137].

Исследователи из Университета Киля (Германия) разработали оригинальную технологию, способную надежно соединить даже такие поверхности, как тефлон и силикон. Методика, описанная в журнале *Advanced Materials*, основана на использовании «пассивных» (независимых) нанокристаллических линкеров в качестве межслоевых скрепок. Два полимера скрепляются вместе с помощью наноразмерных кристаллов оксида цинка в форме тетраподов, рассыпанных между полимерными поверхностями. В качестве линкеров («наноскрепок») в новой технологии сцепления полимеров выступают наноразмерные кристаллы оксида цинка, имеющие форму тетраподов (четыре ножки торчат в разные стороны из середины кристалла — подобно противотанковым ежам). (рис 1.10).

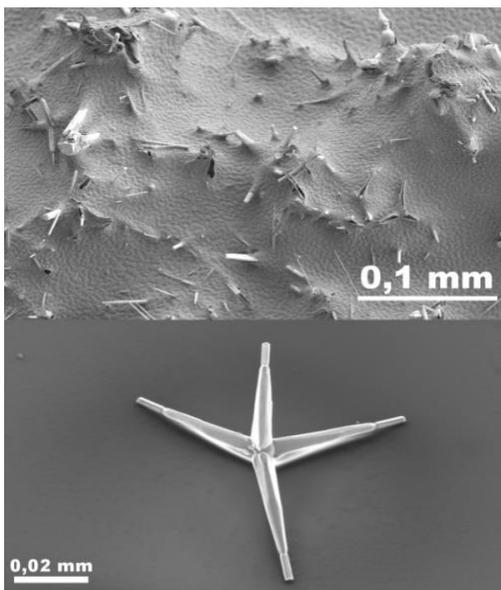


Рисунок 1.10 Нанокристаллический тетрапод оксида цинка (Микрофото Xin Jin / CAU)

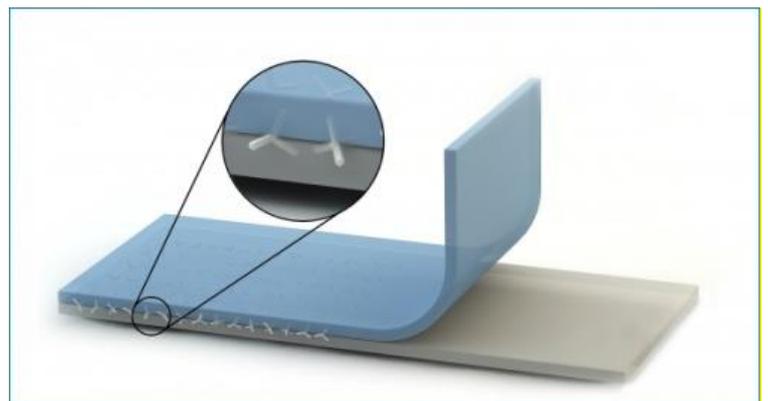


Рисунок 1.11 Тетраподы проткнули тонкое полимерное покрытие, увязнув в нём. (Микрофото Xin Jin / CAU.)

В момент соединения полимеров нанокристаллы рассыпаются по нагретой поверхности тефлона, на которую затем выливают слой силикона. Для повышения эффекта получившийся пирог нагревают до 100 °С в течение часа (рис 1.11). При этом тетраподы протыкают полимеры и вязнут в них своими «ножками», подобно якорям. Принцип прочного сцепления основан на том, что если потянуть тетрапод за одну ножку, то три другие увязнут ещё глубже. Если

обратиться к сухим цифрам, то авторы разработки сообщают, что использование их технологии позволило достичь силы адгезии (силы, необходимой для разделения слоёв) в 200 Н/м, что сравнимо с тем, как качественная клейкая лента контактирует с поверхностью стекла.

Проведены теоретические квантовохимические исследования взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок с наиболее используемыми полимерами — полиэтиленом, полипропиленом и поливинилхлоридом. Установлено, что адсорбция структурных единиц (мономеров) выбранных полимеров на поверхности нанотрубок приводит к образованию устойчивых комплексов «углеродная нанотрубка – полимер», что может служить доказательством возможности создания полимерного нанокомпозита на основе полимерной матрицы, армированной углеродными нанотрубками. Наличие подобного нанотубулярного «каркаса» обеспечит высокую прочность нанокомпозита при сохранении его пластичности, что определяет новые области применения таких материалов [140].

Результаты испытаний на трение и износ композиционных антифрикционных покрытий на основе алюминиевого сплава, армированного дисперсными высокопрочными керамическими частицами микронного размера, сопоставлены с данными, полученными при аналогичных испытаниях покрытий из баббита, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ). Показано, что введение армирующих частиц в виде карбида кремния или УНТ в матричные сплавы соответственно на основе алюминия или баббита стабилизирует процесс сухого трения скольжения и способствует улучшению их трибологических характеристик [141, 151].

Получены нанопорошки ZrO_2 и композиций ZrO_2 – MgO и ZrO_2 – Al_2O_3 окислением дисперсного $ZrCl_4$ и его смесей с металлами (Mg , Al) кислородом в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением на базе электродугового плазмотрона. Изменение расхода $ZrCl_4$ и энтальпии потока плазмы позволяет получать нанопорошки с удельной поверхностью 18 – 32 m^2/g (со средним размером зерна 33 – 58 нм). Получаемые нанопорошки

являются полидисперсными, состоят из равноосных частиц округлой формы, и содержат 0,25 – 0,75 масс. % хлора. Зависимость содержания хлора в порошках от расхода хлорида циркония имеет экстремальный характер. Полученные нанопорошки ZrO_2 представляют смесь с приблизительно равным содержанием моноклинной и тетрагональных модификаций диоксида циркония. При окислении смеси $ZrCl_4$ и Mg в потоке кислородно-аргоновой плазмы получены нанопорошки композиции ZrO_2 –MgO (10 мол. %), с кубической структурой, идентифицированной как $Zr_{0,875}Mg_{0,125}O_{1,875}$. При окислении смеси $ZrCl_4$ и Al синтезированы нанопорошки композиции ZrO_2 – Al_2O_3 (30 масс. %), фазовый состав которых представлен тетрагональной структурой ZrO_2 с примесью моноклинной при отсутствии каких-либо фаз Al_2O_3 , что может быть объяснено образованием в результате размерного эффекта неравновесного твердого раствора Zr – Al – O с тетрагональной структурой [142].

1.7 Обоснование выбора объекта исследования

Следует отметить, что в открытой печати имеется незначительное количество публикаций по исследуемой тематике. Точная рецептура материалов является, чаще всего, коммерческой тайной.

В большинстве патентов, докладах, сообщениях на конференциях приводятся только начальные технические характеристики ТРП и почти не приводятся данные по изменению служебных характеристик в конкретных условиях эксплуатации КА в космическом пространстве. Приведенные данные не дают полной картины о стойкости ТРП в реальных условиях эксплуатации, что в свою очередь не позволяет провести анализ и выбор ТРП для конкретного КА.

Анализ отобранных технических решений свидетельствует о перспективности и большой актуальности разработки покрытий с особыми оптическими характеристиками, в частности терморегулирующих покрытий, содержащих наночастицы оксида железа и оксида цинка. Как показали исследования, частицы оксида цинка не агрегируют в процессе изготовления композитных материалов. Самыми значимыми задачами являются тонкая

регулировка показателей поглощения, излучения и рассеяния в различных областях спектра. Обеспечение стабильности оптических характеристик покрытия при длительной эксплуатации и повышение стойкости покрытия к факторам космического пространства (при его использовании в качестве терморегулирующего покрытия космического аппарата), защита от излучения или от влияния атмосферных факторов при использовании таких покрытий в гелиоэнергетике.

В настоящее время усилия разработчиков в области космического материаловедения направлены на создание и разработку принципиально новых компонентов и ТРП на их основе. При этом должна быть обеспечена устойчивость к воздействию ФКП при длительных сроках активного существования КА (15 и более лет) как на низких (до 400 – 600 км), так и для геостационарной и высокоэллиптических орбит и межпланетных перелетов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методики получения частиц (наночастиц) оксидов металлов

2.1.1 Материалы, использованные в работе

В работе использованы материалы, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Материалы, использованные в работе

Наименование	Химическая формула	ГОСТ (ТУ) классификация	Примечание
О-ксилол	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	ТУ 2631-010-00207787-2002	Ч
Бутанол-1	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	ГОСТ 6006-78	Ч
Сополимер бутилметакрилата и амида метакриловой кислоты марки АС [143]	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOC}_4\text{H}_9\text{)]}_n\text{---[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(CONH}_2\text{)]}_m\text{-}$	ТУ 2216-525-00208947-2010	
Пигмент черный «Антрацит»	$\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{CuO}$	ТУ 2123-339-00209792-2013	
Порошок никель карбонильный	Ni	ГОСТ 9722-97	сод-е осн. вещества 99,93%
Углерод технический электропроводный марки УМ-76	C	ТУ 38-10002-02	удельная поверх- ность 160 – 190 м ² /г
Железо (II) хлористое 4-водное	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		≥99 мас. % основного вещества
Железо (III) хлористое 6-водное	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4147-74, ч.	
Железо(II)сернокис- лосое 7-водное	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4148-78, чда	
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ГОСТ 5962-2013	≥95 об. % осн. вещ- ва, ρ= 0,804 г/см ³
Спирт изопропиловый (2- пропанол)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	ГОСТ 9805-84	ХЧ
Тетраэтилортосили- кат (ТЭОС)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	ГОСТ 26371-84	≥98 масс % осн. вещ- ва ρ=0,933 г/см ³

окончание таблицы 2.1

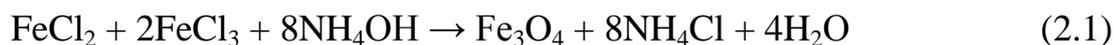
Нитрат натрия	NaNO_3	ГОСТ 4168-79	Ч
Гидроксид аммония	NH_4OH	ГОСТ 24147-80	25% р-р $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ос.ч
Гидроксид натрия	NaOH	ГОСТ 4328-77	ЧДА
Гидроксид калия	KOH	ГОСТ 24363-80	ХЧ
Цинк азотнокислый 6-водный	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5106-77	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещ-ва
Цинк хлористый	ZnCl_2	ГОСТ 4529-78	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещ-ва
Цинк сернокислый 7-водный	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4174-77	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещ-ва
Гексаметилентетрамин (ГМТА)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	ГОСТ 1381-73	$\geq 99,5$ % мас. осн. вещ-ва; ЧДА
Карбонат натрия	Na_2CO_3	ГОСТ 83-79	ЧДА
Цинк уксуснокислый 2-водный	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 5823-78	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещества

2.1.2 Частицы (наночастицы), использованные в работе

2.1.2.1 Методики получения наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4

Методика получения наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диаметром 10 нм

Наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 10 нм получали модифицированным методом соосаждения. Модификация данного метода заключалась в применении ультразвукового воздействия на реакционную среду в процессе получения частиц. На первой стадии процесса происходило осаждение наночастиц Fe_3O_4 из водного раствора солей Fe^{II} и Fe^{III} . На второй стадии происходили окисление образовавшихся частиц Fe_3O_4 растворённым кислородом под действием ультразвука. Реакции, протекающие при образовании наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, могут быть описаны следующими химическими уравнениями:



Реакционный раствор готовили путём смешения водных растворов FeCl_2 и FeCl_3 в мольном соотношении 1:2. Осаждение проводили путём добавления к реакционному раствору при ультразвуковом воздействии раствора NH_4OH до достижения $\text{pH} \approx 10-11$. По истечении 15 минут ультразвукового воздействия, производили отделение осадка при помощи постоянного магнита и его промывку бидистиллированной водой, до нейтрального pH надосадочной жидкости, после чего производили сушку промытого осадка. Все операции осуществляли при температуре 20-30 °С [139]. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам экспериментального образца частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром частиц 10 нм приведены на рисунке 2.1.

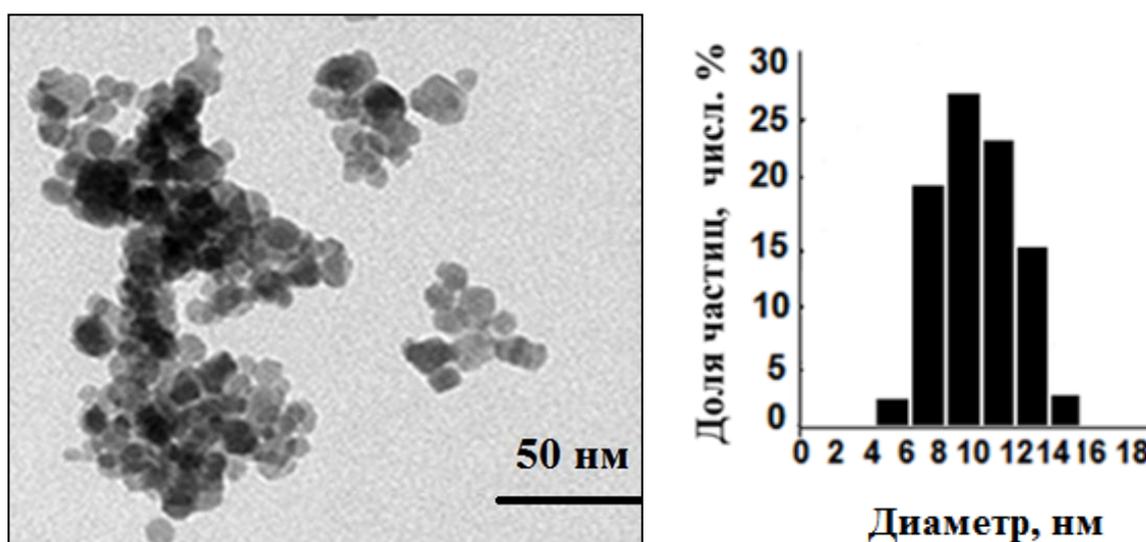
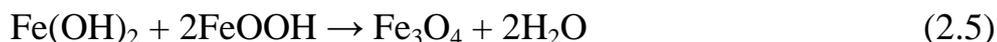


Рисунок 2.1 - ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам частиц Fe_2O_3 со средним размером 10 нм, полученных методом соосаждения

Методика получения наночастиц Fe_3O_4 диаметром 25 нм

Получение наночастиц Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 25 нм проводили сонохимическим методом в водно-спиртовой среде. В качестве спиртовой среды использовали этиловый спирт. Метод заключался в осаждении водного раствора соли FeCl_2 щелочным раствором KOH под длительным воздействием ультразвука. Протекающие реакции могут быть описаны следующими уравнениями:



Ультразвуковую обработку продолжали в течение 1 ч. Полученный осадок отделяли при помощи постоянного магнита и многократно промывали бидистиллированной водой. После промывки осадок высушивали при температуре 20-30°C. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам экспериментального образца частиц Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 25 нм приведены на рисунке 2.2.

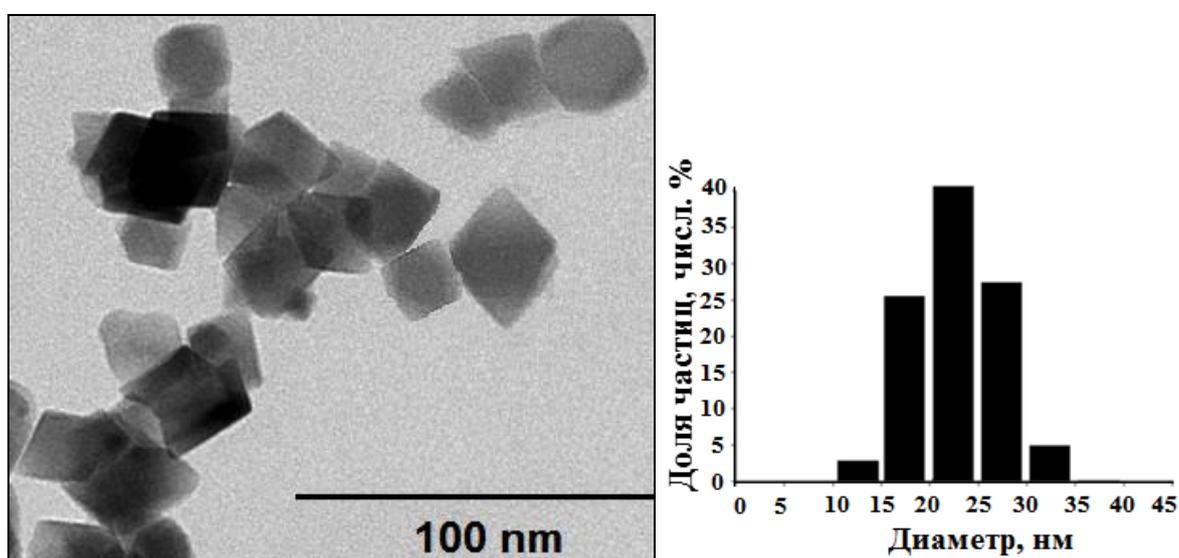
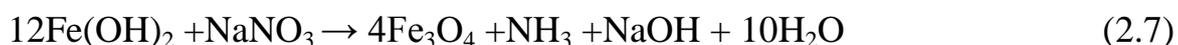


Рисунок 2.2 - ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам частиц Fe_3O_4 со средним размером 25 нм, полученных сонохимическим методом

Методика получения наночастиц Fe_3O_4 диаметром 70 нм и 80 нм

Получение наночастиц Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 70 и 80 нм проводили методом старения. Метод заключался в осаждении водного раствора соли FeSO_4 раствором NaOH в присутствии окислителя NaNO_3 , с последующим термостатированием в течение длительного времени. Протекающие реакции могут быть описаны следующими уравнениями:



Температуры в процессе осаждения ($t_{\text{осажд}}$) и «термостатирования» ($t_{\text{старения}}$) приведены в таблице 2.2. Время термостатирования на этапе

«старения» составляет 24 ч. Полученный осадок отделяли при помощи постоянного магнита и многократно промывали бидистиллированной водой. После промывки осадок высушивали при температуре 20-30°C [144, 145]. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения частиц по размерам Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 70 нм приведены на рисунке 2.3.

Таблица 2.2 - Условия получения наночастиц Fe_3O_4

№	Средний размер частиц, нм	Температура осаждения, $t_{\text{осажд}}$, °C	Температура старения, $t_{\text{старения}}$, °C
1	70	22	37
2	81	10	40

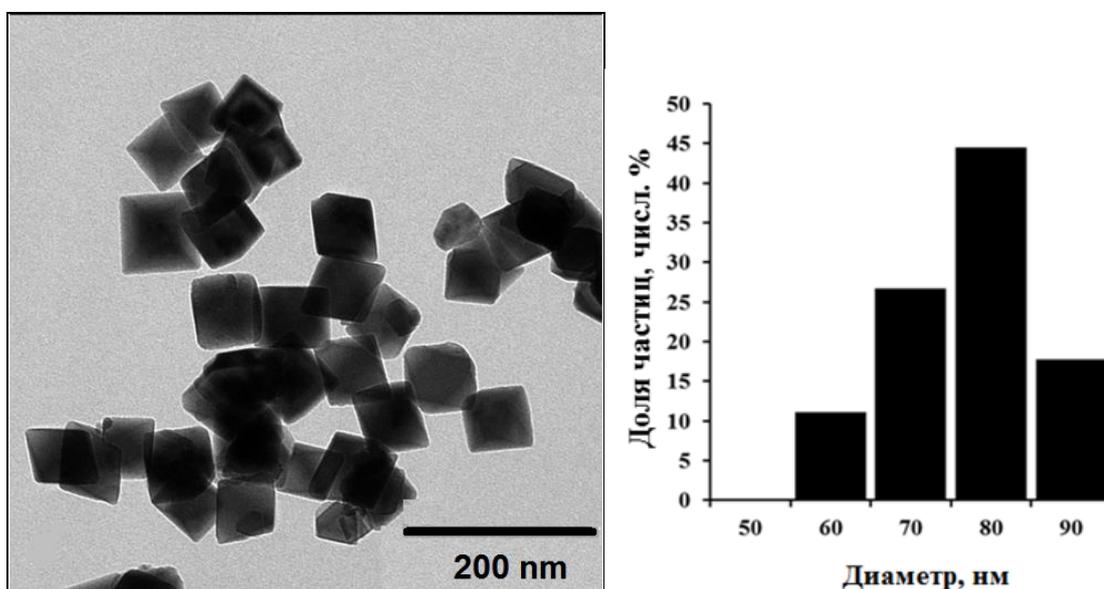


Рисунок 2.3 ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам частиц Fe_3O_4 со средним размером 70 нм, полученных методом «старения»

ПЭМ-изображение и гистограмма распределения частиц по размерам Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 80 нм приведено на рисунке 2.4

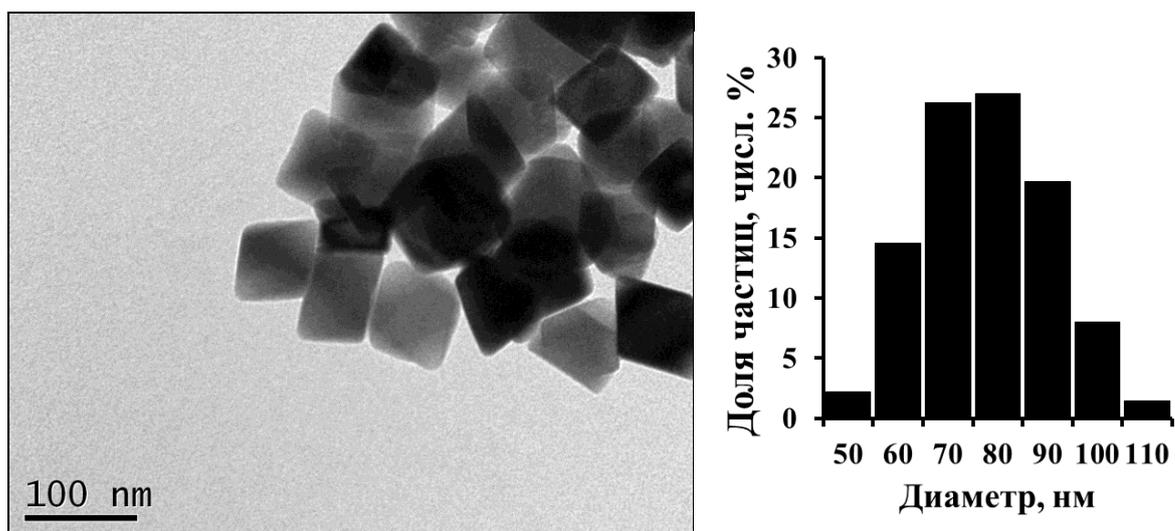


Рисунок 2.4 ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам частиц Fe_3O_4 со средним размером 80 нм, полученных методом «старения»

Методика получения наночастиц оксидов железа, покрытых оболочкой SiO_2

Наночастицы оксидов железа различного диаметра были покрыты оболочкой из SiO_2 . Оболочка из SiO_2 была получена модифицированным методом Штобера.

Водную суспензию нанопорошков оксидов железа (размер наночастиц 10 нм, 25 нм, 70 нм и 80 нм соответственно) подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут. К полученной суспензии добавляли этиловый спирт, в качестве реакционной среды, и гидроксид аммония, в качестве катализатора процесса гидролиза. После этого, при интенсивном механическом перемешивании, к суспензии был добавлен тетраэтоксисилан (ТЭОС) для получения оболочки диоксида кремния. Процесс формирования оболочки диоксида кремния можно представить следующими реакциями:



Перемешивание продолжали в течение 24 часов. Полученный осадок отделяли при помощи постоянного магнита и промывали бидистиллированной водой. После промывки осадок высушивали при температуре 20-30°C [167, 168].

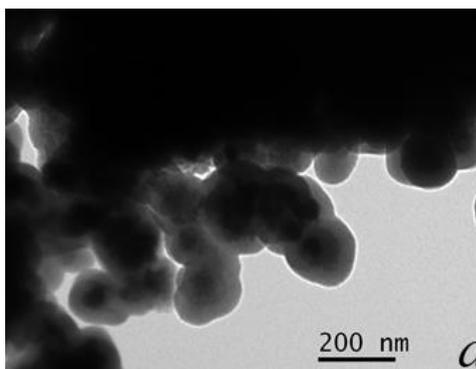
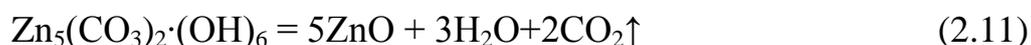
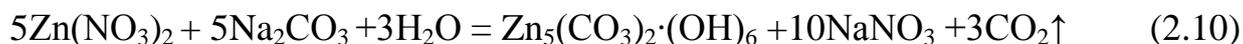


Рисунок 2.5 ПЭМ изображения наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, полученных модифицированным Штобера

2.1.2.2 Получение наночастиц ZnO

Методика получения наночастиц ZnO диаметром 20 нм сферической формы

Наночастицы оксида цинка сферической формы диаметром 20 ± 5 нм получали методом осаждения с последующей термической обработкой. В качестве прекурсора используют раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и раствор Na_2CO_3 в качестве осадителя.



К 0,5 М раствору Na_2CO_3 при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой (скорость мешалки 1100 об/мин) приливали по каплям 0,5 М раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Полученный осадок отделяли при помощи постоянного магнита и промывали бидистиллированной водой. После промывки осадок высушивали при температуре 100°C , затем проводили термообработку в муфельной печи при температуре 300°C в течение 2 часов [169]. ПЭМ-изображение экспериментального образца частиц оксида цинка сферической формы (ZnO) со средним диаметром 20 нм приведено на рисунке 2.6.

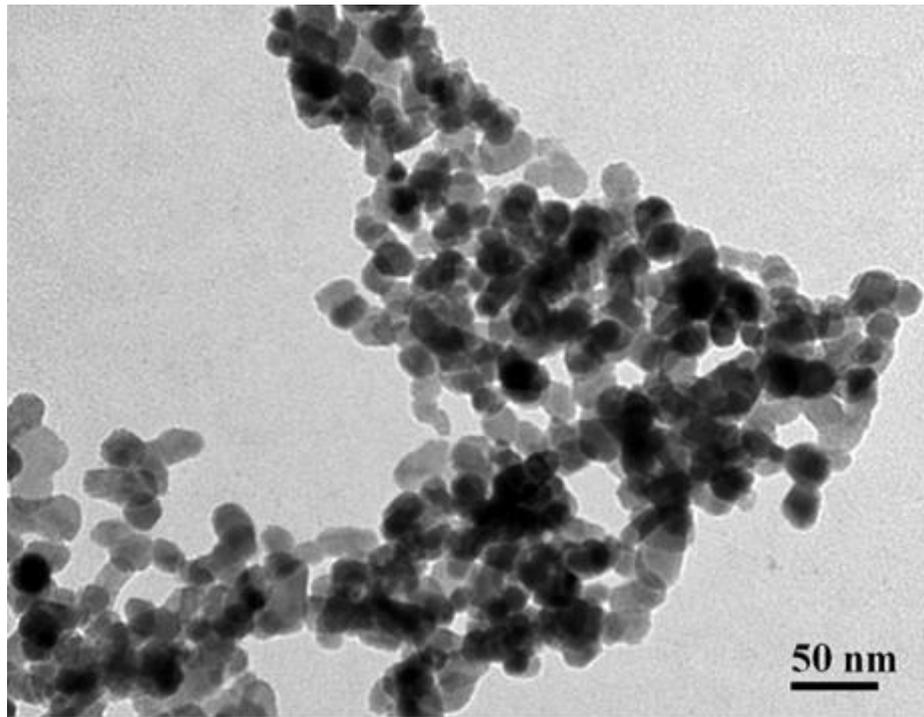


Рисунок 2.6 ПЭМ-изображение частиц ZnO со средним диаметром 20 нм

Методика получения наночастиц ZnO диаметром 110 нм и 210 нм стержнеобразной формы

Для получения частиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения используют в качестве прекурсора гексагидрат нитрата цинка, в качестве осадителя – гексаметиленetetрамин (ГМТА). Реакции, протекающие при образовании частиц ZnO, могут быть описаны следующими химическими уравнениями:



Или



К 100 мл 0,01 М водного раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ добавляли при перемешивании раствор гексаметилентетрамина (ГМТА) со стехиометрическим 1:1 отношением к концентрации исходного раствора. Полученный раствор термостатировали в течение 3-х часов при температурах от 65 до 95 °С (табл.2.3).

Таблица 2.3 - Условия получения наночастиц ZnO стержнеобразной формы

Температура среды, °С	Диаметр d, нм	Длина L, мкм
65	110±50	0,8±0,3
95	210±90	2,5±0,6

Полученный раствор охлаждали, после чего отделяли осадка при помощи центрифугирования (скорость 3000 об/мин, 10 мин). После промывки осадок высушивали при температуре 20-30°C [170,171].

СЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам экспериментального образца частиц оксида цинка стержнеобразной формы (ZnO) со средним диаметром стержня 110 нм приведены на рисунке 2.7

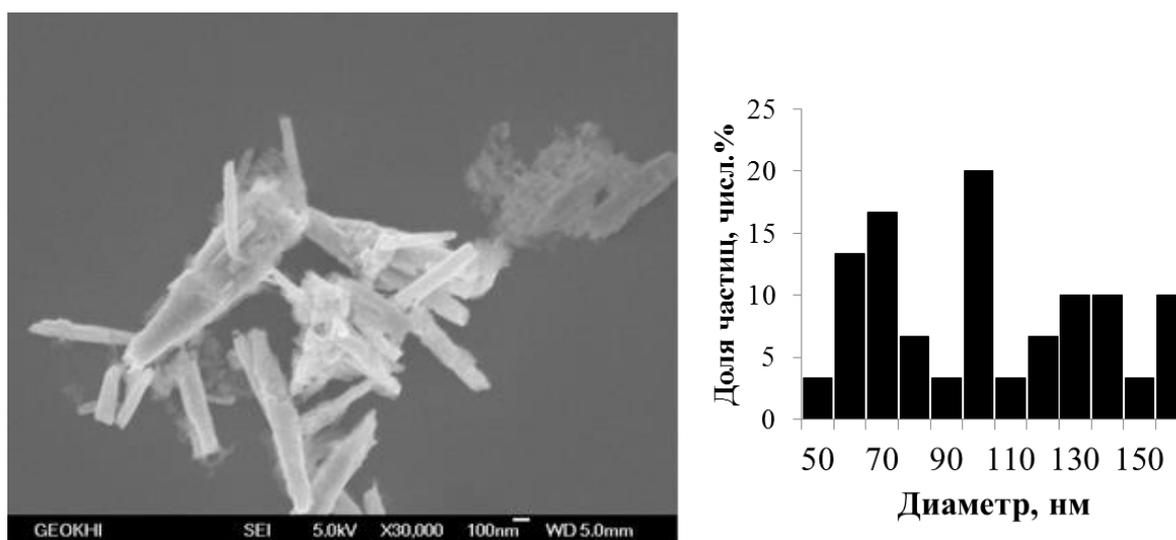


Рисунок 2.7 СЭМ -изображение и гистограмма распределения по размерам частиц ZnO со средним диаметром стержня 110 нм

СЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам экспериментального образца частиц оксида цинка стержнеобразной формы (ZnO) со средним диаметром стержня 210 нм приведены на рисунке 2.8.

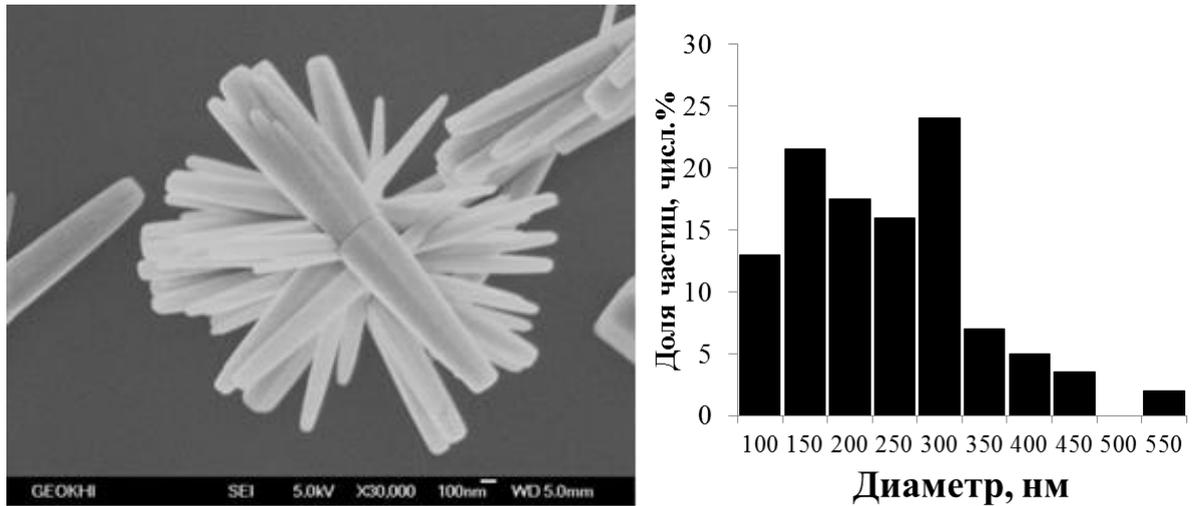
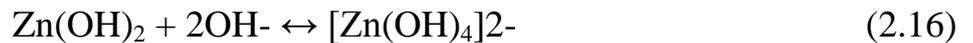


Рисунок 2.8 СЭМ -изображение и гистограмма распределения по размерам частиц ZnO со средним диаметром стержня 210 нм

Методика получения частиц ZnO цветочноподобной формы

Для получения частиц ZnO цветочноподобной формы методом осаждения использовали в качестве прекурсора соль $ZnSO_4$ и гидроксида натрия (NaOH) в качестве осадителя. Реакции, протекающие при образовании частиц ZnO, могут быть описаны следующими химическими уравнениями:



Для получения частиц оксида цинка цветочноподобной формы необходимо образование в растворе большого числа зародышей. Поэтому исследования проводятся в щелочной среде при избыточных по сравнению со стехиометрией концентрациях осадителя.

Для получения частиц ZnO с диаметром стержней в «цветках» 560 ± 180 нм готовят реакционный раствор путем добавления к 4 М раствору NaOH по каплям при помощи перистальтического насоса 0,2 М раствора $ZnSO_4$ при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки. Далее сразу приливают 25 мл дистиллированной воды по каплям при перемешивании.

Через 5 минут после добавления первой порции H_2O приливают по каплям еще 125 мл H_2O (pH среды = $12 \div 13$). Полученный раствор помещают в термостат на 2 часа при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Далее раствор охлаждали, после чего отделяли осадок при помощи центрифугирования (скорость 3000 об/мин, 10 мин). После промывки осадок высушивали при температуре $20\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$. Сушку промытого осадка производят при комнатной температуре [169]. СЭМ - изображение экспериментального образца частиц оксида цинка цветочноподобной формы (ZnO) со средним диаметром стержня в цветке 560 нм приведено на 2.9.

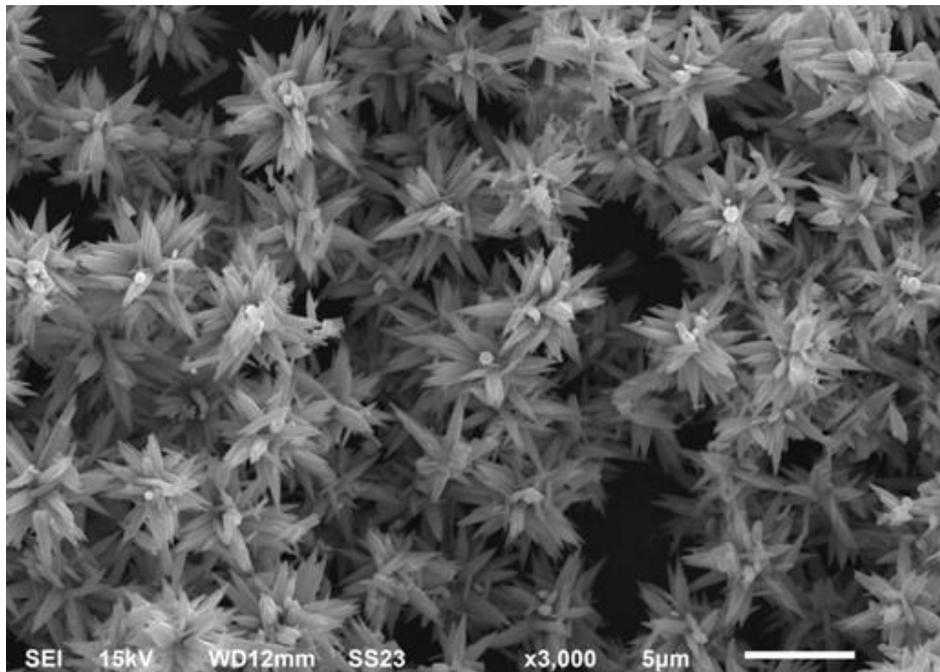


Рисунок 2.9 СЭМ -изображение частиц ZnO со средним диаметром стержня в цветке 560 нм

2.2 Методы исследования

Методы исследования эмали и покрытия представлены ниже.

2.2.1 Определение вязкости лакокрасочного материала

За определение условной вязкости лакокрасочных материалов, обладающих свободной текучестью по ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости, принимают время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого материала через калибровочное сопло вискозиметра. Для определения условной вязкости эмали применяется вискозиметр типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм вместимостью $100 \pm 1\text{ см}^3$.

Пробу испытуемого материала перед определением условной вязкости тщательно перемешивают стеклянной палочкой, избегая образования в ней пузырьков воздуха. Испытания проводят при температуре воздуха плюс (20 ± 2) °С. Отверстие сопла закрывают пальцем, испытуемый материал наливают в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Открывают отверстие сопла и, одновременно с появлением испытуемого материала из сопла, включают секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого материала секундомер останавливают и отсчитывают время истечения.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трех измерений времени истечения в секундах.

2.2.2 Определение массовой доли нелетучих веществ лакокрасочного материала

Определение сухого остатка лакокрасочного материала проводится по ГОСТ 31939-2012 Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих, твердых и пленкообразующих веществ. Метод заключается в нагревании пробы лакокрасочного материала при определенной температуре в течение заданного промежутка времени или до достижения постоянной массы.

Эмаль тщательно перемешивается стеклянной палочкой до однородного состояния. Во избежание потери летучих веществ бюкс во время взвешивания закрывают крышкой. В бюкс отбирают пробу массой от 1,80 до 2,20 г и нагревают при заданной температуре в течение 1 ч.

После нагревания пробу охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Нагревание и взвешивание проводится до достижения пробы постоянной массы с интервалом в 30 мин.

Одновременно проводится не менее двух параллельных определений. Массовую долю нелетучих веществ, x , %, вычисляют по формуле:

$$X = ((m_1 - m_2) / m_1) * 100 \quad (2.19)$$

где m_1 – масса испытуемого материала до нагревания, г;

m_2 - масса испытуемого материала после нагревания, г.

За результат испытания принимается среднее арифметическое значение результатов проведенных параллельных определений.

2.2.3 Определение степени перетира эмали

Определение степени перетира пигментированных лакокрасочных материалов проводится по ГОСТ Р 52753-2007 Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира. Степень перетира – показатель, характеризующий размер самых крупных твердых частиц в пигментированных лакокрасочных материалах.

Метод заключается в заполнении пробой клинообразного паза прибора «Клин» (гриндометром) в определении паза в мкм в месте появления в слое видимых частиц или начала штрихов.

Прибор состоит из стального бруска в середине которого проходит клинообразный желоб шириной 10 мм и длиной 100 мм со шкалой, отградуированной в соответствии с глубиной паза. Глубина желоба изменяется от 0 до 100 мкм. Для определения степени перетира в глубокую выемку желоба помещают от двух до четырех капель хорошо перемешанной испытуемой эмали, после чего стальной линейкой с тонким и ровным краем сдвигают эмаль вдоль всего желоба. Степень перетира грунтовок, эмалей и готовых к применению красок определяют по границе видимых частиц и агломератов на поверхности слоя испытуемого материала. Визуально по делениям шкалы гриндометра определяем толщину слоя краски, в котором обнаруживаются значительное скопление отдельных частиц (пять рисок). Эта толщина, выражаемая в микрометрах, характеризует степень перетира эмали.

За результат испытания принимаются данные не менее трех измерений.

2.2.4 Определение розлива эмали

Определение розлива эмали проводится по ОСТ 6-10-436-82 Материалы лакокрасочные. Метод определения розлива. Розлив – это способность эмали

после нанесения растекаться и выравнять свой поверхностный слой. Величина шагрени, наличие потеков и включений определяется визуально.

2.2.5 Определение адгезии покрытия

2.2.5.1 Определение адгезии методом параллельных надрезов

Адгезию покрытия методом параллельных надрезов определяют по ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы адгезии (метод 4). Сущность метода заключается в нанесении на готовое ЛКП параллельных надрезов и визуальной оценке состояния покрытия.

На каждом участке поверхности образца на расстоянии от края пластины не менее 10 мм делают не менее пяти параллельных надрезов длиной не менее 20 мм до металла на расстоянии 1, 2 или 3 мм друг от друга с помощью режущего инструмента (адгезиметр Elcometer 1542). Перпендикулярно надрезам накладывают полоску липкой ленты размером 10x100 мм и плотно ее прижимают, оставляя один конец полоски не приклеенным. Быстрым движением ленту отрывают перпендикулярно покрытию.

Адгезию оценивают по трехбалльной шкале, при необходимости используют лупу.

2.2.5.2 Определение адгезии методом нормального отрыва

Адгезию покрытия методом нормального отрыва определяют по ГОСТ 27890-88 Покрытия лакокрасочные защитные дезактивируемые. Метод определения адгезивной прочности нормальным отрывом. Испытания проводятся с целью определения характера разрушения ТРП, нанесенного на цилиндры из сплава АМг6 или углепластиковые диски, приклеенные на цилиндры из сплава АМг6, с определением величины разрушающего напряжения при отрыве. Сущность метода заключается в приложении к образцу постоянно увеличивающейся растягивающей нагрузки, направленной перпендикулярно к плоскости нанесенного ТРП и клеевого шва, до его разрушения при постоянной скорости движения активного захвата испытательной машины с определением величины разрушающего напряжения

при отрыве. Разрушающее напряжение при отрыве, это отношение нагрузки, при которой разрушилось соединение, к площади склеивания образца с нанесенным покрытием определяется по формуле:

$$\delta_{\text{отр}} = \frac{P}{F} \quad (2.20)$$

где $\delta_{\text{отр}}$ – разрушающее напряжение при отрыве, кг/см²;

P – разрушающая нагрузка, кг;

$F = \frac{\pi d^2}{4}$ – площадь склеивания образца, см²;

d – диаметр образца, см.

На рисунке 2.10 представлен образец покрытия для испытаний.

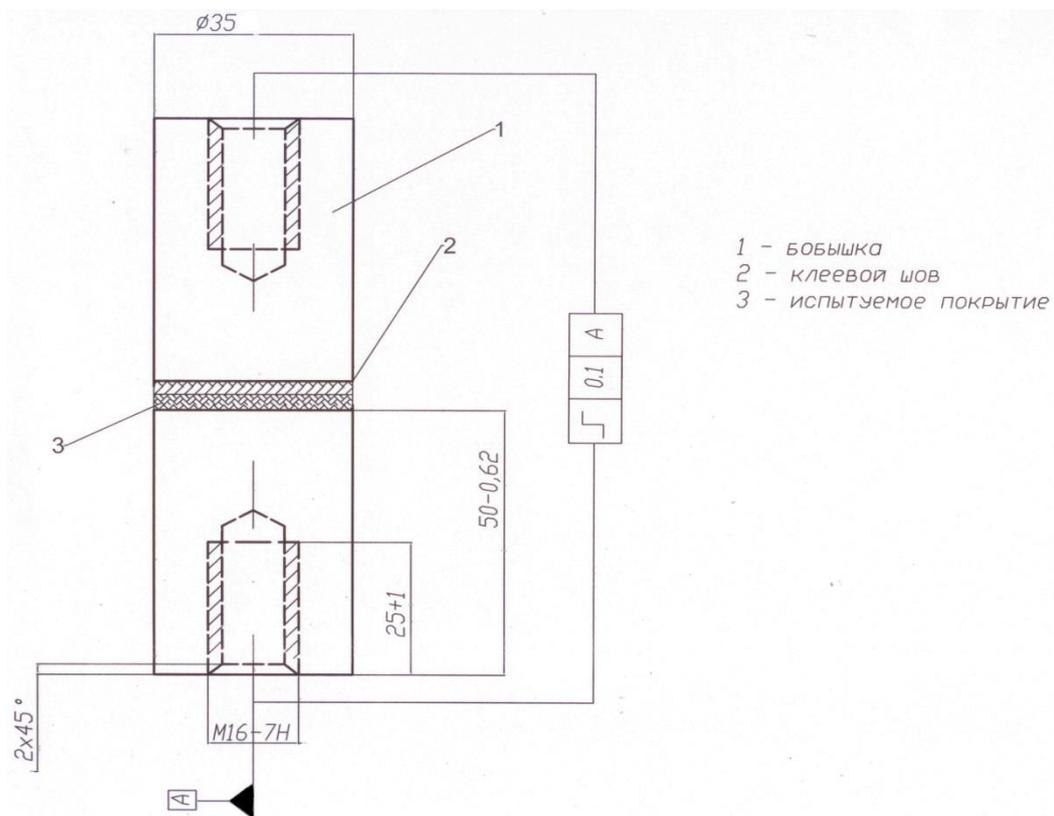


Рисунок 2.10 - Образец для испытаний ТРП на металлической подложке

Обе части испытанного образца подвергают визуальному осмотру для определения характера разрушения: по плоскости контакта покрытия с подложкой (бобышкой) – адгезионное; по покрытию – когезионное; по клеевому слою. Характер разрушения оценивают визуально в процентах от номинальной площади склеивания образца. Если разрушение происходит в основном по клею, использование другого типа клея обеспечивает достижение лучших результатов.

За результат испытания принимается результат не менее трех измерений.

2.2.5.3 Метод склерометрии

Методы контроля прочности сцепления покрытия с подложкой основаны на качественных методах разрушения покрытия. Метод склерометрии (скретч-тест) для определения адгезионных характеристик покрытия основан на контролируемом измерительном многопроходном царапании.

Метод основан в том, что алмазный наконечник прибора (индентор) касается покрытия и движется поступательно вдоль образца, при этом на индентор действует постоянно возрастающая сила. На первом этапе в покрытии возникают пластические деформации, последствием которых является дорожка износа, в которой покрытие несколько вдавлено, кроме того видны некоторые борозды или трещины. Далее, при возрастании нагрузки, происходит откалывание некоторых кусочков покрытия от краев дорожки износа покрытия. Затем при еще большей нагрузке происходит полное разрушение покрытия. Двигаясь вдоль поверхности покрытия, индентор разрушает его, в результате остается индивидуальный «след», по которому можно оценить адгезионную прочность покрытия.

За результат испытания принимается результат не менее трех измерений.

2.2.6 Оценка внешнего вида покрытия

Оценка внешнего вида покрытия определяется по ГОСТ 9.407-2015 Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. Цвет покрытия определяется визуально. Меление покрытия определяется по ГОСТ 16976 или визуально по отсутствию или наличию частиц пигмента на хлопчатобумажной ткани, отделяемых от покрытия при трении его с усилием. Растрескивание, отслаивание образование пузырей, коррозию металла оценивают по площади разрушенного покрытия и по размерам разрушения (диаметр, глубина). Глубину трещин, отслаивания определяют визуально, с помощью лупы.

2.2.7 Определение времени и степени высыхания покрытия

Время и степень высыхания покрытия определяются по ГОСТ 19007 [157]. Степень высыхания характеризует состояние поверхности

лакокрасочного материала, нанесенного на подложку, при определенных времени и температуре сушки. Время высыхания – промежуток времени, в течение которого достигается определенная степень высыхания при заданной толщине лакокрасочного слоя и при определенных условиях сушки.

Время и степень высыхания определяются при температуре (20 ± 2) °С и относительной влажности (65 ± 5) % на трех образцах на расстоянии не менее 20 мм от края образца после естественной сушки нанесенного слоя эмали.

Высыхание покрытия до степени 3 определяется отсутствием следов бумаги на поверхности покрытия при наложении на неё нагрузки массой 200 г. Оценку высыхания проводят через 30 с после снятия нагрузки.

Высыхание покрытия до степени 7 определяется отсутствием следов бумаги на поверхности покрытия при наложении на неё нагрузки массой 20 кг. Оценку высыхания проводят через 30 с после снятия нагрузки.

За результат испытания принимают время в минутах, часах, сутках, необходимое для достижения определенной степени высыхания.

Время высыхания вычисляют как среднее арифметическое трех параллельных определений.

2.2.8 Определение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s

Определение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s непрозрачными поверхностями проводится по ОСТ 92-0909 «Материалы и покрытия специального назначения. Методика измерения тепловых радиационных характеристик». Измерение основано на сравнительном методе, проводится с помощью переносных приборов и может выполняться на деталях, сборочных единицах и образцах свидетелях.

Коэффициент отражения солнечного излучения образцов связующего, пигмента и покрытия измеряется фотометром ФМ-59М относительно образцов сравнения (эталонных образцов), погрешность измерения $\pm 0,03$. Минимальный размер образца составляет 50x50 мм. При контроле покрытия на деталях сложной конфигурации или малых размеров допускается проводить измерение

на образцах-свидетелях размером не менее 100x100 мм из того же материала, с той же обработкой поверхности или тем же покрытием, что и у контролируемой поверхности. Значение α_s рассчитывается по формуле:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s \quad (2.21)$$

где ρ_s – коэффициент отражения солнечного излучения.

Для повышения точности измерений эталонный образец для каждой исследуемой поверхности должен быть близким по спектру и индикатрисе отражения, а также по шероховатости и цвету поверхности.

2.2.9 Определение коэффициента теплового излучения ε

Определение коэффициента теплового излучения проводится по ОСТ 92-0909 на воздухе при температуре от 18 до 25 °С терморadiометром ТРМ «И», погрешность измерения $\pm 0,02$.

Терморadiометр ТРМ «И» предназначен для оценки коэффициента излучения ε поверхностей крупногабаритных изделий и лабораторных образцов по отношению к образцам сравнения. Область спектральной чувствительности от 4 до 40 мкм, пределы оценки коэффициента излучения от 0,03 до 0,99 с разбросом показаний при повторных измерениях не более 0,02. Образцы сравнения (эталонные) прилагаются в комплекте с терморadiометром.

2.2.10 Определение удельного объемного электрического сопротивления ρ_v

Метод распространяется на электропроводные и антистатические материалы специального назначения, образующие при отверждении покрытие с удельным объемным электрическим сопротивлением до 10^6 Ом·м и толщиной не менее 50 мкм. Метод заключается в определении контактного сопротивления для данного типа электрода и покрытия как разности электрических сопротивлений одного и того же образца данного покрытия, измеренных при постоянном напряжении данным электродом и электродом сравнения.

Измерение сопротивления образцов ТРП производилось при помощи двухэлектродного метода. Удельное объемное электрическое сопротивление образца ρ_v в Ом·м вычислялось по формуле:

$$\rho_v = \frac{3.14 \cdot d^2}{4 \cdot h} \cdot R_{cp} \quad (2.22)$$

где, R_{cp} — среднее арифметическое значение электрического сопротивления образца, Ом;

d — диаметр измерительного электрода, м;

h — толщина слоя связующего или пигмента, м;

Образцы изготавливаются в форме круга $\varnothing 60 \pm 1$ мм или в форме квадрата с длиной стороны 60 ± 1 мм, толщина подложки не менее 1 мм. Количество образцов для испытаний – не менее трех.

2.2.11 Определение газовыделения покрытий

Определение потери массы и содержание летучих конденсирующихся веществ проводят по ГОСТ Р 50109-92 «Материалы неметаллические. Метод испытания на потерю массы и содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии». Метод позволяет определить количество вещества, оседающего на единицу поверхности конденсирующей пластины, что дает возможность оценить загрязняющую способность продуктов газовыделения материалов.

Образцы должны иметь размеры, обеспечивающие выход летучих конденсирующихся веществ из образца и позволяющие свободно помещать их в контейнеры для испытаний. Образцы представляю собой полоску шириной от 10 до 12 мм и длиной 150 мм из алюминиевой фольги с нанесенным на нее покрытием эмалью.

Число параллельных образцов для проведения испытаний должно быть не меньше двух.

Относительную потерю массы $X_{ОПМ}$, в процентах, вычисляют по формуле

$$X_{ОПМ} = ((M_1 - M_2) / M) \cdot 100 \quad (2.23)$$

где M – масса образца, г;

M_1 – масса контейнера с образцом до испытания, г;

M_2 – масса контейнера с образцом после испытания, г.

Содержание летучих конденсирующихся веществ $X_{\text{ЛКВ}}$, в процентах вычисляется по формуле

$$X_{\text{ЛКВ}} = ((M_2 - M_1) / M) * 100 \quad (2.24)$$

где M_1 – масса конденсирующей пластины до испытаний, г;

M_2 – масса конденсирующей пластины с налетом, г.

Условия конденсирования: температура конденсирования образцов – $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха – $(50 \pm 2)\%$, длительность конденсирования – 48 часов, за этот период образцы достигают постоянной массы. Условия испытания: вакуум от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Па, температура конденсирующей пластины – $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, температура материала – $(125 \pm 1)^\circ\text{C}$, продолжительность испытания 24 часа.

Окончательным результатом считают среднее арифметическое из испытаний заданного числа образцов.

2.2.12 Измерение коэффициента яркости

Коэффициент яркости – отношение яркости, рассеивающей поверхности, к яркости абсолютно белой матовой поверхности, отражающей по закону Ламберта, находящейся в таких же условиях освещения, измеряется методом сравнения с эталоном коэффициента яркости отраженного излучения при углах падения зондирующего излучения 45° и 60° . В качестве стандарта идеального диффузно отражающего ламбертовского образца использовался материал “Spectralon”, имеющий коэффициент яркости близкий к 1, что соответствует параметру $\text{BRDF} = 0,318 \text{ Sr}^{-1}$.

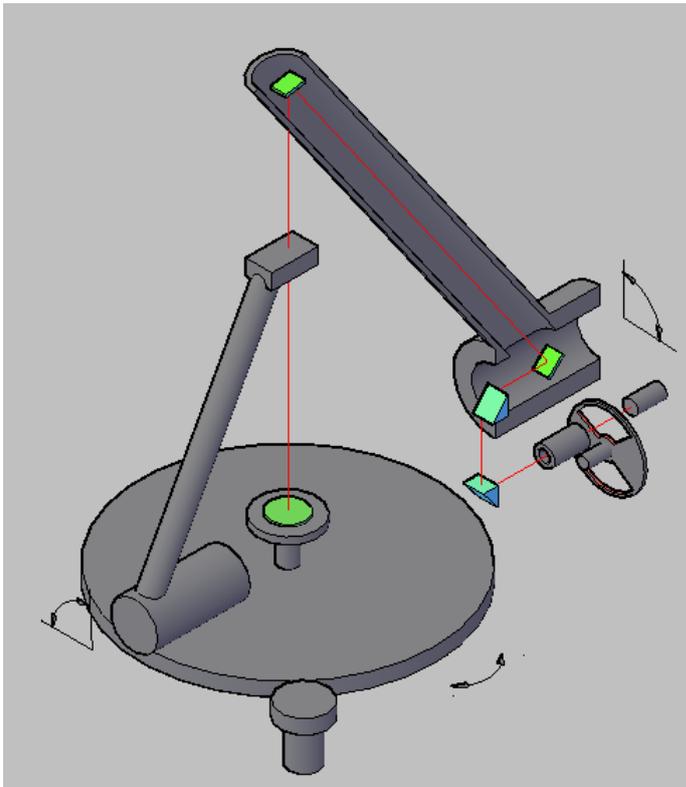
Измерения проводят в затемненном помещении с отсутствием внешнего освещения и с выключенным искусственным освещением. Все источники света и блестящие поверхности накрыты непрозрачным неблестящим материалом – молексинном или черным бархатом;

- температура окружающего воздуха – $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

- относительная влажность – $(65 \pm 15)\%$;

- атмосферное давление – от 96 до 104 кПа.

Предварительно для проверки юстировки вместо измеряемого образца на поворотный стол в той же плоскости устанавливается зеркальная плоскопараллельная пластина. При нулевых отсчетах устройства измерения углов поворотного стола при помощи яркомера и столика с куб-призмой производится совмещение осей визирования осветителя и яркомера (оба работают в параллельных пучках лучей). Установка для измерения коэффициента яркости представлена на рисунке 2.11.



После проведения юстировки, согласно руководству по эксплуатации яркомера, производится измерение яркости. Затем на поворотный стол закрепляется измеряемый образец (ориентация образца определяется предварительно) и производится измерение яркости. Излучение, отраженное от поверхности исследуемых образцов, может быть зарегистрировано во всей полусфере с разрешением не хуже

Рисунок 2.11 - Принципиальная схема установки для измерений параметра BRDF

30 угловых мин. с помощью разработанного автоматизированного поворотного устройства на основе двух совмещенных поворотных платформ полностью автоматизированы и управляются от ПК с использованием специальных разработанных программ.

2.2.13 Определение стойкости покрытия к термоциклированию

Испытания на циклическое воздействие знакопеременных температур проводится по методике МИ-0-551-1513-225 на установке «Цикл-В».

Целью испытаний является воздействие циклических знакопеременных температур в диапазоне от минус 150 °С до плюс 150 °С при остаточном давлении от 10^{-3} до 10^{-9} мм рт. ст.

Образцы для испытаний – покрытия, нанесенные на подложку из алюминиевого сплава АМг6 размером 60 x 60 мм, толщиной от 1,0 до 2,5 мм.

Испытания проводят не менее чем на трех образцах материала.

2.3 Проведение испытаний

2.3.1 Оценка свойств покрытий при проведении ускоренных климатических испытаний

Ускоренные климатические испытания (УКИ) проводятся согласно ГОСТ РВ 20.57.304. Испытания проводятся по режиму, имитирующему хранение покрытия в составе изделия в условиях отапливаемого помещения в течение 3 лет.

Оценка состояния покрытия до и после испытаний проводится по следующим параметрам: адгезии, внешнему виду, коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s , коэффициенту теплового излучения ε , удельному объемному электрическому сопротивлению ρ_v .

2.3.2 Оценка стойкости покрытия к воздействию ФКП

2.3.2.1 Автоматизированный стенд УВ-1/2

Автоматизированный стенд УВ-1/2 (рисунок 2.3) предназначен для исследования физико-химических характеристик материалов и покрытий при комплексном воздействии ФКП (электронное и протонное излучения с энергиями заряженных частиц до 50 кэВ, электромагнитное излучение (ЭМИ) Солнца с интенсивностью до 10 ЭСО, вакуум до $1 \cdot 10^{-5}$ Па, температура $T = \pm 150$ °С) и подтверждения изменения их свойств при длительных сроках эксплуатации [163].

Стенд состоит из трёх основных частей:

- вакуумного модуля с системой откачки и контроля вакуума;
- блока имитаторов факторов космического пространства;

- автоматизированной системы измерения, контроля и управления.

Основные технические параметры стенда УВ-1/2 приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Параметры	Значения
1 Вакуум, Па	$10^{-1} - 10^{-5}$
2 Энергия электронов, кэВ	10 - 50
3 Энергия протонов, кэВ	10 - 50
4 Ток пучка электронов, мкА	$10^{-2} - 10$
5 Ток пучка протонов, мкА	$10^{-2} - 10$
6 ЭМИ Солнца, ЭСО	1 - 10
7 Температура, °С	от минус 150.до плюс 150

Оценка состояния покрытия до и после испытаний проводится по следующим параметрам: адгезии, внешнему виду, коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s , коэффициенту теплового излучения ϵ , удельному объемному электрическому сопротивлению ρ_v .

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Разработка рецептуры эмали для изготовления терморегулирующего покрытия класса «истинный поглотитель»

В состав эмали для ТРП «ИП» входят пленкообразующее, пигменты и наполнители с высокими коэффициентами поглощения солнечного излучения α_s , коэффициентами теплового излучения ε и низкими значениями удельного объёмного сопротивления ρ_v . Пленкообразующее во многом определяет способ нанесения, режим сушки, адгезию к подложке, механические свойства, стойкость к химическим и атмосферным воздействиям покрытия. Пигмент, входящий в состав покрытия, влияет на цвет, кроющую способность и придает покрытию специальные свойства. По техническим и экономическим соображениям в рецептурах лакокрасочных материалов чаще всего используется смесь пигментов и наполнителей.

3.1.1 Оценка оптических свойств пигментов и наполнителей

Проведена оценка начальных оптических характеристик пигментов и наполнителей которые могут обеспечить покрытию требуемые начальные оптические характеристики. Образцы отобранных пигментов и наполнителей для определения коэффициента поглощения солнечного излучения представлены в виде спрессованных таблеток. Значения начальных коэффициентов поглощения солнечного излучения пигментов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Результаты измерения коэффициента поглощения солнечного излучения α_s образцов черных пигментов, спрессованных в таблетки

Пигмент в таблетках	α_s
Co ₃ O ₄	0,958
сажа RuBtyp FW 171	0,993
углерод УМ-76	0,984
черный термостойкий пигмент (ЧТП)	0,970

Все образцы пигментов удовлетворяют требованию по α_s ($\geq 0,96$). Однако при введении пигментов в связующее, значение коэффициента α_s ТРП снижается. Если у пигмента коэффициент поглощения солнечного излучения находится в диапазоне 0,98 – 0,99, то у ТРП на его основе он составляет 0,95.

В таблице 3.2 приведены результаты испытаний таблеток черных пигментов на стойкость к комплексному воздействию электронного и протонного излучения.

Таблица 3.2 - Результаты испытаний таблеток черных пигментов на стойкость к комплексному воздействию электронного и протонного излучений

Наименование пигмента	α_{s0}	Флюенс протонов, $\text{Фр} \cdot 10^{16}$ p/cm^2	α_{sp}
Пигмент черный термостойкий	0,975	1,33	0,970
Сажа УМ-76	0,982	1,19	0,979
Co_3O_4	0,949	2,08	0,948
сажа RuBtyp FW 171	0,993	3,05	0,988

Из таблицы 3.2 видно, что наибольшее изменение α_s под воздействием протонного и электронного излучения наблюдается на черном термостойком пигменте. Сажа и Co_3O_4 под воздействием излучения не изменили своих оптических характеристик.

Для разработки рецептуры эмали для изготовления покрытия с высокими оптическими коэффициентами выбраны черный термостойкий пигмент и сажа.

3.1.2 Разработка рецептуры эмали

В качестве пленкообразующего в составе эмали выбран раствор сополимера АС. Сополимер бутилметакрилата и амида метакриловой кислоты растворяется в кетонах, ацетатах, ароматических углеводородах, слабо набухает в этиловом спирте, хорошо в бутаноле. ЛКП на основе сополимера АС относятся к покрытиям холодной сушки, отверждаются при температуре от 18 до 25 °С в течение 0,3 часа до степени 3, полное высыхание – 24 ч, обладают хорошей адгезией к металлам, твердостью, светостойкостью, применяются для окраски оборудования, оптических приборов покрытиями с высоким коэффициентом отражения или поглощения.

Одной из важнейших задач при разработке рецептуры эмали - нахождение оптимальных условий диспергирования пигментов в растворах связующих. Как правило, производственные регламенты на перетир составляются на основании эмпирического подбора и далеко не всегда правильно. Реологические свойства систем с концентрацией связующего меньше «критической» определяются в основном коагуляционной структурой пигмента; при концентрации связующего равной или большей, чем «критическая» - структурой связующего. Системы с «критической» концентрацией связующего независимо от природы и концентрации пигмента характеризуются минимальной вязкостью и прочностью структуры. При повышении концентрации пленкообразующего прочность структуры и вязкость смазки резко увеличивается, а смачивающая и адсорбционная способность падает, вязкость всей системы увеличивается [143].

Определена оптимальная концентрация раствора сополимера АС в смеси растворителей о-ксилол – бутанол в соотношении 4:1 для изготовления эмалевой композиции в бисерной мельнице.

На рисунке 3.1 показано изменение вязкости раствора в зависимости от концентрации сополимера АС.

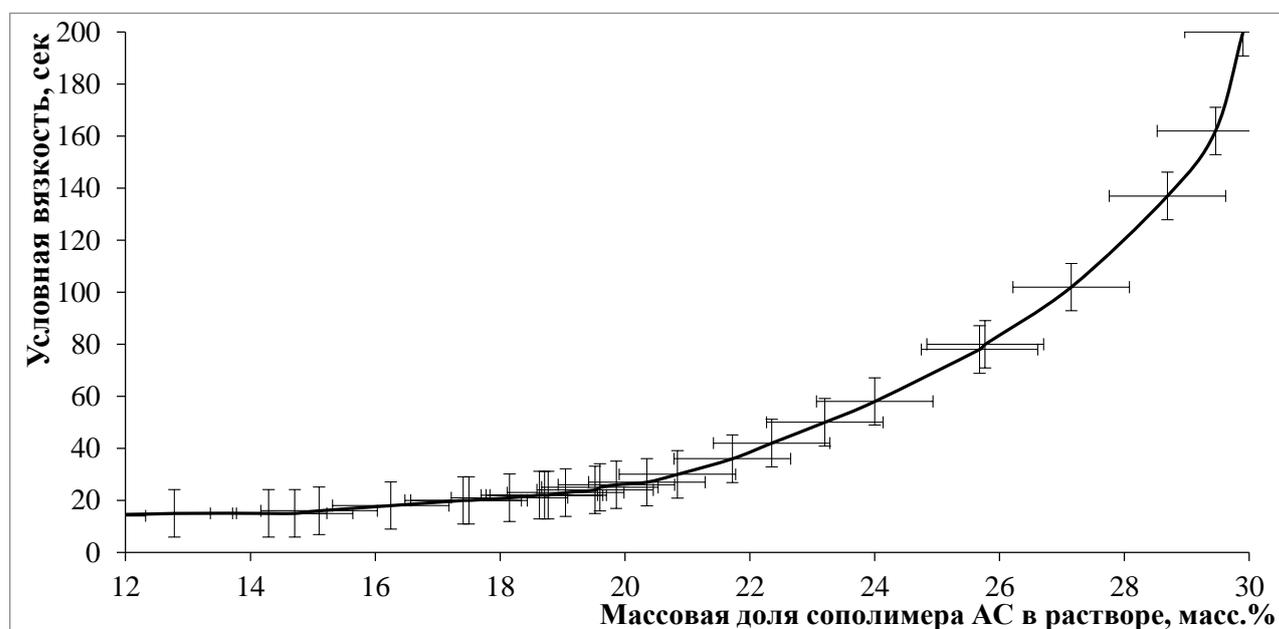


Рисунок 3.1 - Зависимость вязкости раствора от концентрации раствора сополимера АС в смесевом растворителе о-ксилол – бутанол в соотношении 4:1

Определена граничная концентрация раствора сополимера АС, которая соответствует критической и равна 19 – 20 масс. %. При этой концентрации происходит оптимальное диспергирование пигмента в пленкообразующем.

Определены начальные оптические и электрофизические характеристики черного термостойкого пигмента, карбонильного никеля и сажи УМ-76, далее сажи, данные представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Начальные оптические (α_s , ε) и электрофизические (ρ_v) характеристики черного термостойкого пигмента, карбонильного никеля и сажи

Наименование пигмента	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	Коэффициент теплового излучения, ε	Объёмное электрическое сопротивление ρ_v , Ом·м
Пигмент черный термостойкий	0,98	0,83	5,4
Карбонильный никель	0,75	0,89	0,035
Сажа	0,99	0,80	0,014

Карбонильный никель вводится в рецептуру эмали для снижения удельного объемного электрического сопротивления покрытия.

Изготовление эмали проводилось в бисерной мельнице (отношение высоты стакана к диаметру основания 2/1), объем рабочего стакана 250 см³. Бисерные мельницы являются наиболее производительным оборудованием, применяющимся для диспергирования пигментов. В качестве мелющих тел использовался стеклянный бисер с размером зерна 2 – 3 мм. Определено оптимальное соотношение диспергирующих тел (стеклянного бисера) и обрабатываемой пасты 0,9 – 1,0 : 1.

Определено, что время диспергирования пасты для получения эмали со степенью перетира 35 мкм составляет 55 – 60 минут. На рисунке 3.2 представлена зависимость степени перетира от времени диспергирования.

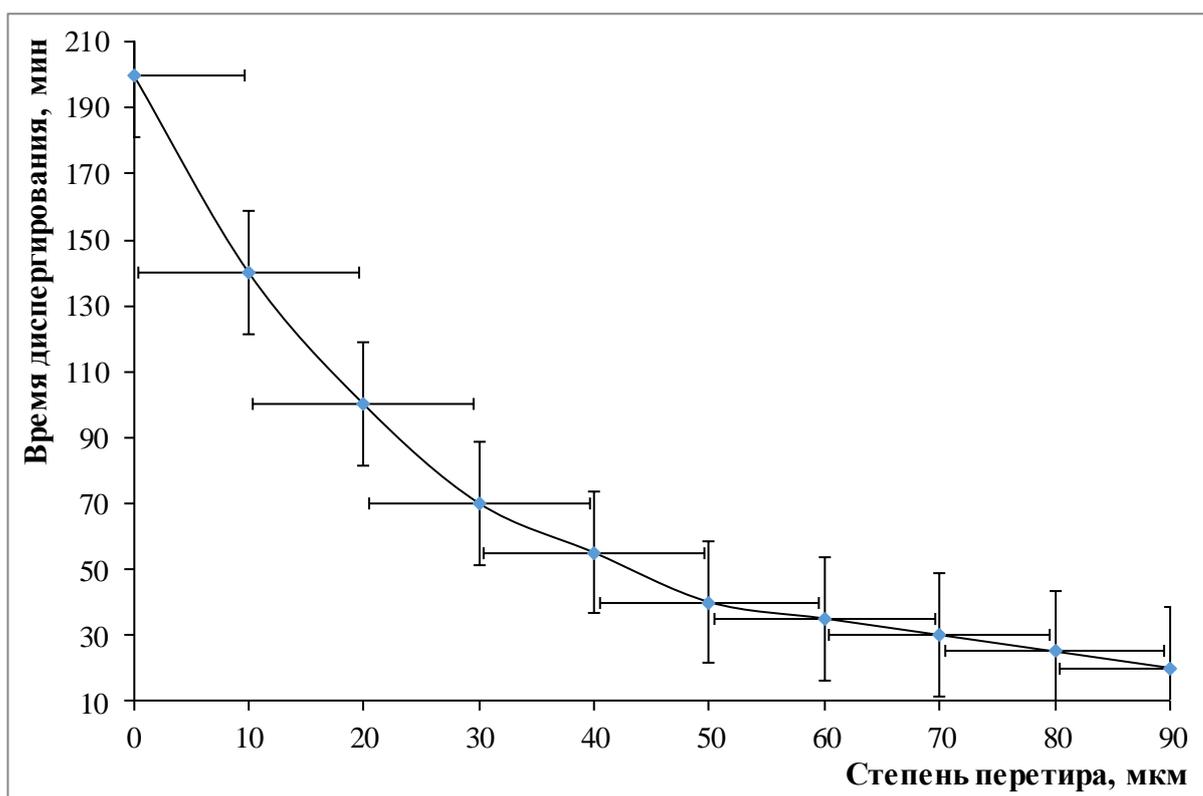


Рисунок 3.2 - Зависимость степени перетирания эмали от времени диспергирования.

Изготовлено пять рецептур эмалей на основе раствора сополимера АС с разным соотношением черного термостойкого пигмента от 1,75 до 1,95. Из эмалей изготовлены покрытия. На образцах покрытия определялись оптические, электрофизические и адгезионные свойства. Данные приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Характеристики покрытий на основе сополимера АС и черного термостойкого пигмента

Номер образца	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	Коэффициент теплового излучения, ϵ	Удельное объёмное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	Адгезия, баллы	Внешний вид покрытия
№ 1	0,96	0,93	$5,6 \cdot 10^2$	2	Черное, полуматовое
№ 2	0,96	0,93	$1,1 \cdot 10^3$	2	Черное, матовое
№ 3	0,97	0,93	$1,9 \cdot 10^3$	2	Черное, матовое
№ 4	0,97	0,93	$9,6 \cdot 10^2$	2	Черное, глубокоматовое
№ 5	0,97	0,93	$1,8 \cdot 10^3$	2	Черное, глубокоматовое

При хранении композиций образуется плотный осадок.

Из данных таблицы следует, что с увеличением наполнения увеличивается коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , цвет покрытия становится более глубоким и матовым. Коэффициент теплового излучения ε остается неизменным и его предельное значение – 0,93. Образцы № 4 и № 5 имеют наибольшее наполнение, покрытие становится более матовым, но наблюдается осыпание по краям образцов. На образце №3 получены предельные оптические коэффициенты и с увеличением наполнения пигментом эмалевой композиции остаются неизменными, поэтому в качестве базового выбрано покрытие на основе образца №3.

Исследовано влияние карбонильного никеля на свойства эмали и покрытия на ее основе. Для оценки влияния наполнителей на оптические и электрофизические свойства покрытия в состав эмалевой композиции, при постоянном содержании черного термостойкого пигмента вводили различное количество карбонильного никеля. Изготовлено пять эмалевых композиций в состав которых входит постоянное количество черного термостойкого пигмента (образец №3) и различное количество карбонильного никеля от 0,1 до 0,5 масс. частей. С увеличением номера эмалевой композиции содержание карбонильного никеля снижается. Данные термооптических и электрофизических коэффициентов покрытий приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Характеристики покрытий на основе постоянного количества черного термостойкого пигмента и разного количества карбонильного никеля

Номер образца	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	Коэффициент теплового излучения, ε	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	Адгезия, баллы	Внешний вид покрытия
№ 11	0,96	0,92	$4,3 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый
№ 12	0,97	0,92	$3,4 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый
№ 13	0,97	0,925	$2,7 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый
№ 14	0,97	0,93	$2,1 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый
№ 15	0,97	0,94	$1,8 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый

При хранении композиций осадка не наблюдается, введение карбонильного никеля придает композиции седиментационную устойчивость.

Из данных таблицы 3.5 следует, что максимально высокие оптические коэффициенты (α_s , ε) получены на покрытии, в состав которого входит минимальное количество карбонильного никеля.

Изготовлено пять эмалевых композиций в состав которых при постоянном содержании черного термостойкого пигмента (образец №3) вводили сажу в количестве от 0,02 до 0,06 масс. частей. С увеличением номера эмалевой композиции содержание сажи снижается. Данные оптических и электрофизических коэффициентов покрытий приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Характеристики покрытий на основе постоянного количества черного термостойкого пигмента и разного количества сажи

Номер образца	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	Коэффициент теплового излучения, ε	Удельное объёмное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	Адгезия, баллы	Внешний вид покрытия
№ 21	0,98	0,92	$5,8 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый, бархатистый, мелется
№ 22	0,98	0,92	$5,2 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый, бархатистый, мелется
№ 23	0,97	0,925	$4,8 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый
№ 24	0,97	0,93	$4,1 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый
№ 25	0,97	0,935	$3,2 \cdot 10^2$	2	Черный, матовый

При хранении композиций образуется плотный осадок.

Из данных таблицы 3.6 следует, что с уменьшением содержания сажи в покрытии уменьшается коэффициент поглощения солнечного излучения α_s от 0,98 до 0,97, а коэффициент теплового излучения ε увеличивается с 0,92 до 0,935.

На основании разработанной рецептуры эмали изготовлено покрытие в состав которого входят черный термостойкий пигмент, карбонильный никель и сажа в оптимальных количествах. Данные приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Характеристики покрытия с оптимальным количеством черного термостойкого пигмента, карбонильного никеля и сажи

Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	Коэффициент теплового излучения, ε	Удельное объёмное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	Адгезия, баллы	Внешний вид покрытия
0,97	0,94	$2,5 \cdot 10^2$	2	Черное, матовое, бархатистое

Получено покрытие на основе разработанной эмалевой композиции с высокими оптическими коэффициентами $\alpha_s = 0,97$, $\varepsilon = 0,94$, $\rho_v = 2,5 \cdot 10^2$ Ом·м, адгезия – 2 балла.

Полученная эмаль – гетерогенная дисперсия глубоко-черного цвета. При хранении эмаль агрегативно- и седиментационно устойчива, не образует тяжелого трудноподнимаемого осадка. Характеристики эмали приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Характеристики эмали

Наименование показателя	Фактические данные
1. Цвет пленки эмали	черный
2. Внешний вид эмали	Матовая, однородная, без посторонних включений
3. Условная вязкость эмали по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с	30 - 45
4. Массовая доля нелетучих веществ, %	38 – 43
5. Время высыхания эмали до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С, не более	2
6. Степень перетира, мкм	35

3.2 Разработка терморегулирующего покрытия

Лакокрасочное покрытие представляет собой сплошное покрытие, полученное в результате нанесения одного или нескольких слоев лакокрасочного материала и связанное адгезионными силами с твердой окрашиваемой поверхностью. Основными параметрами ТРП являются

коэффициент поглощения солнечного излучения α_s и коэффициент теплового излучения ε . Разработанное покрытие класса «ИП» должно обладать характеристиками:

- коэффициент поглощения солнечного излучения $\alpha_s \geq 0,95$;
- коэффициент теплового излучения (степень черноты) $\varepsilon \geq 0,92$;
- удельное объемное сопротивление $\rho_v \leq 10^3$ Ом·м;
- адгезия – не более 2 баллов.

Изготовление системы покрытия включает в себя:

- подготовку окрашиваемой поверхности перед нанесением ТРП (выбор окрашиваемой поверхности, способ очистки и обработки поверхности перед окрашиванием);

- нанесение покрытия (метод нанесения, рабочая вязкость эмали при нанесении, давление при нанесении, количество слоев в покрытии, толщина каждого слоя и всего покрытия);

- формирование покрытия (температура и время отверждения).

Нанесение ТРП проводилось на предварительно подготовленную поверхность из алюминиевого сплава АМг6. Подготовка окрашиваемой поверхности включает в себя обезжиривание поверхности, обдув сжатым воздухом, нанесение покрытия. Температура в рабочем помещении от 18 до 26 °С.

Для нанесения ТРП выбран метод пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя типа КРП-41В с диаметром сопла 2 мм. Рабочее давление при нанесении 2,5 – 3,0 атм.

Рабочая условная вязкость эмали при нанесении составляет 14 – 16 с по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм. До требуемой вязкости эмаль разводилась смесью растворителей о-ксилол (4 масс. ч) и бутанола (1 масс.ч).

Эмаль наносилась краскораспылителем ровным тонким слоем, не допуская образования потеков, утолщений и пузырей. Выбранные вязкость и давление обеспечивают эмали хороший розлив, т.е. способность эмали после

нанесения растекаться и выравнивать свой поверхностный слой. Оценка розлива проводилась визуально.

Установлено, что при нанесении эмали с вязкостью выше рабочей требуется увеличивать давление при нанесении, на поверхности нанесенного слоя наблюдаются потеки и наплывы. При нанесении эмали с рабочей вязкостью и давлением ниже рабочего материал наносится неравномерно, с потёками и пузырями. При давлении выше рабочего наблюдается повышенное туманообразование красочной пыли эмали, что ведет к повышению расхода материала.

Отмечено, что чем меньше толщина каждого слоя эмали, тем равномернее наносимое покрытие и стабильнее его функциональные характеристики (α_s , ε , ρ_v). Заданное значение коэффициента поглощения солнечного излучения покрытие имеет при толщине ≥ 60 мкм, заданное значение коэффициента теплового излучения при толщине ≥ 70 мкм. Оптимальная толщина покрытия составляет 60 – 80 мкм, что соответствует нанесению ТРП в 4 – 5 слоев толщиной 15 – 20 мкм. На рисунке 3.3 представлена зависимость оптических коэффициентов от толщины покрытия.

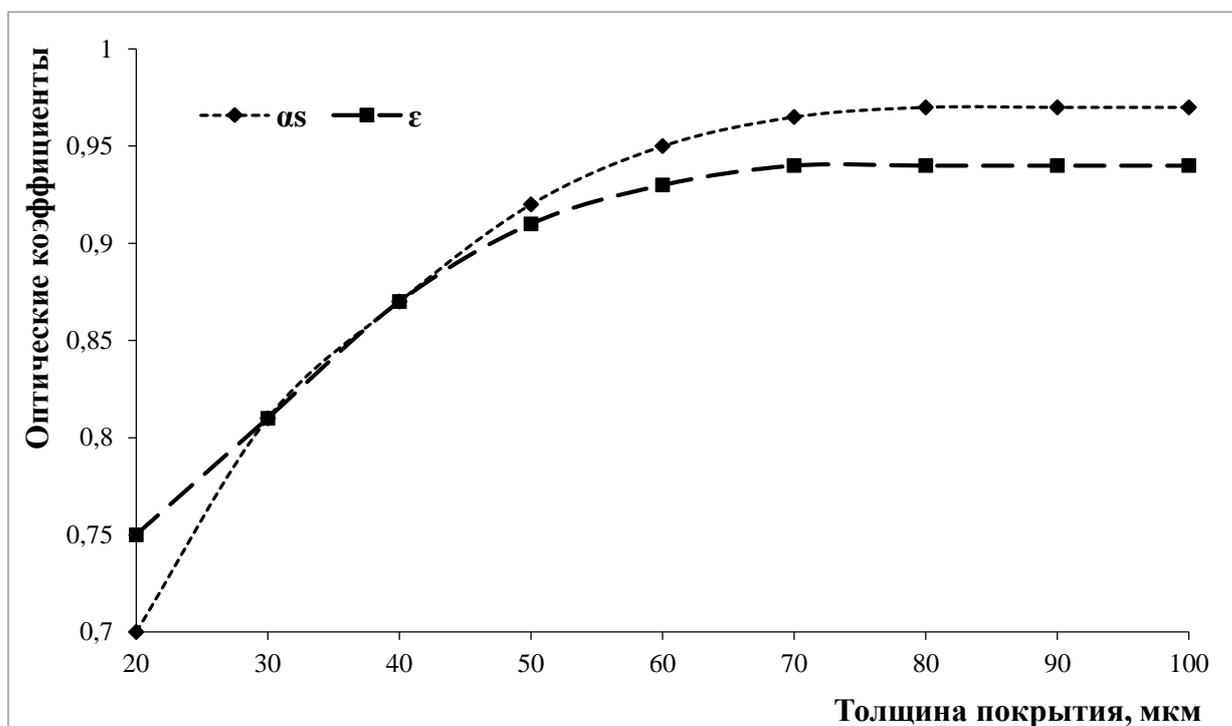


Рисунок 3.3 - Зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения α_s и коэффициента теплового излучения ε черного покрытия от толщины покрытия

Формирование и сушка покрытия происходит в результате физических процессов за счет испарения летучих компонентов растворителя и химического взаимодействия компонентов эмали. Режим сушки определялся при температуре от 18 до 26 °С. Время межслойной сушки составило 0,5 ч, время окончательной сушки – 120 ч.

Оценка качества покрытия проводилась после окончательного формирования покрытия по следующим показателям: цвет и внешний вид покрытия, адгезия, коэффициент поглощения солнечного излучения α_s и коэффициент теплового излучения ϵ , удельное объемное сопротивление ρ_v .

По разработанным режимам изготовлены образцы ТРП на подложке из сплава АМгб. Характеристики разработанного ТРП приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Характеристики ТРП

Показатель	Параметры изготовленного покрытия
Цвет покрытия	Черное
Внешний вид покрытия	матовое, без посторонних включений
Время высыхания пленки эмали при температуре (20±2) °С до степени 3, ч	2
Адгезия, баллы	2
Коэффициент поглощения солнечного излучения	0,97
Коэффициент теплового излучения	0,94
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$2,2 \cdot 10^2$

3.3 Исследование свойств ТРП с введенными наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4

3.3.1 Изучение влияния наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на пигментные и оптические свойства сополимера

Для изучения влияния наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на пигментные и оптические свойства сополимера АС выбраны образцы наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 10 нм и наночастиц Fe_3O_4 со средним диаметром 25 нм. Частицы изготовлены по методикам, описанным в разделе 2.2.1, на кафедре НМНТ. Образцы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были представлены в двух видах – частицы,

обработанные ПАВ, и не обработанные частицы. Образец Fe_3O_4 не покрыт ПАВ. Для оценки пигментных свойств наночастиц оксида железа в раствор сополимера АС, смесевой растворитель, состоящий из о-ксилола (4 ч) и бутилового спирта (1 ч), массовая доля нелетучих веществ $\approx 15\%$, вводились НЧ оксидов железа. Перемешивание составляющих проводилось с помощью ультразвукового диспергатора с рабочей частотой $22 \pm 1,65$ кГц, амплитудой колебаний рабочего торца излучателя с конической насадкой не более 20 мкм. Композиция состоит из 1 м.ч. сополимера АС и 0,08 % НЧ оксидов железа со средним диаметром частиц 10 и 25 нм. Перемешивание происходит достаточно интенсивно, частицы обладают высокой красящей способностью. Частицы, покрытые ПАВ, быстрее и равномернее распределяются в объеме раствора пленкообразующего.

Для проведения исследования влияния НЧ оксида железа на оптические свойства покрытий композиции с НЧ наносились на пластины из АМгб. После нанесения каждого слоя определялись толщина слоя, коэффициент поглощения солнечного излучения и коэффициент теплового излучения покрытия. Температура при нанесении 21 ± 3 °С. Толщина покрытия определялась в 9 точках. По полученным результатам построен график зависимости оптических характеристик от толщины. Результаты представлены на рисунках 3.4 и 3.5.

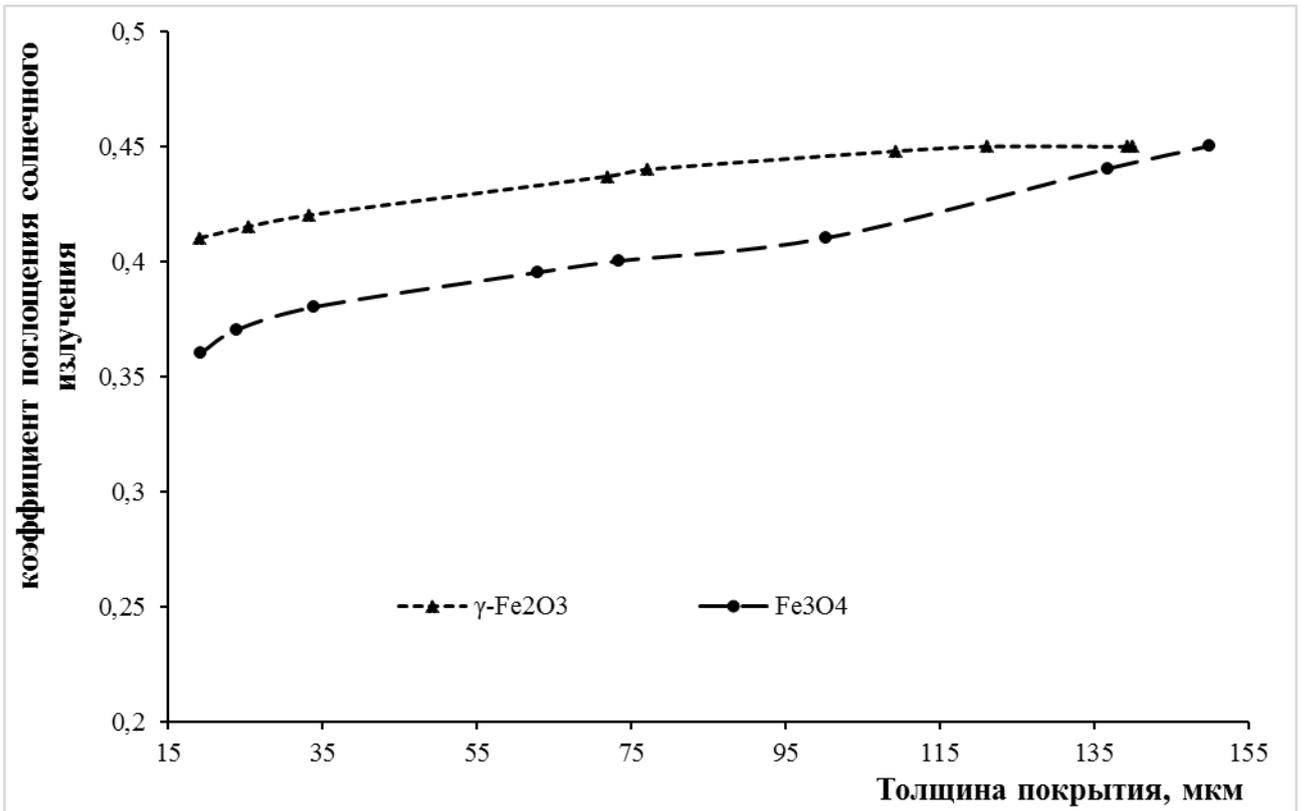


Рисунок 3.4 - Зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения α_s пленки покрытий с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 (0,02 масс.%) от толщины слоя пленки

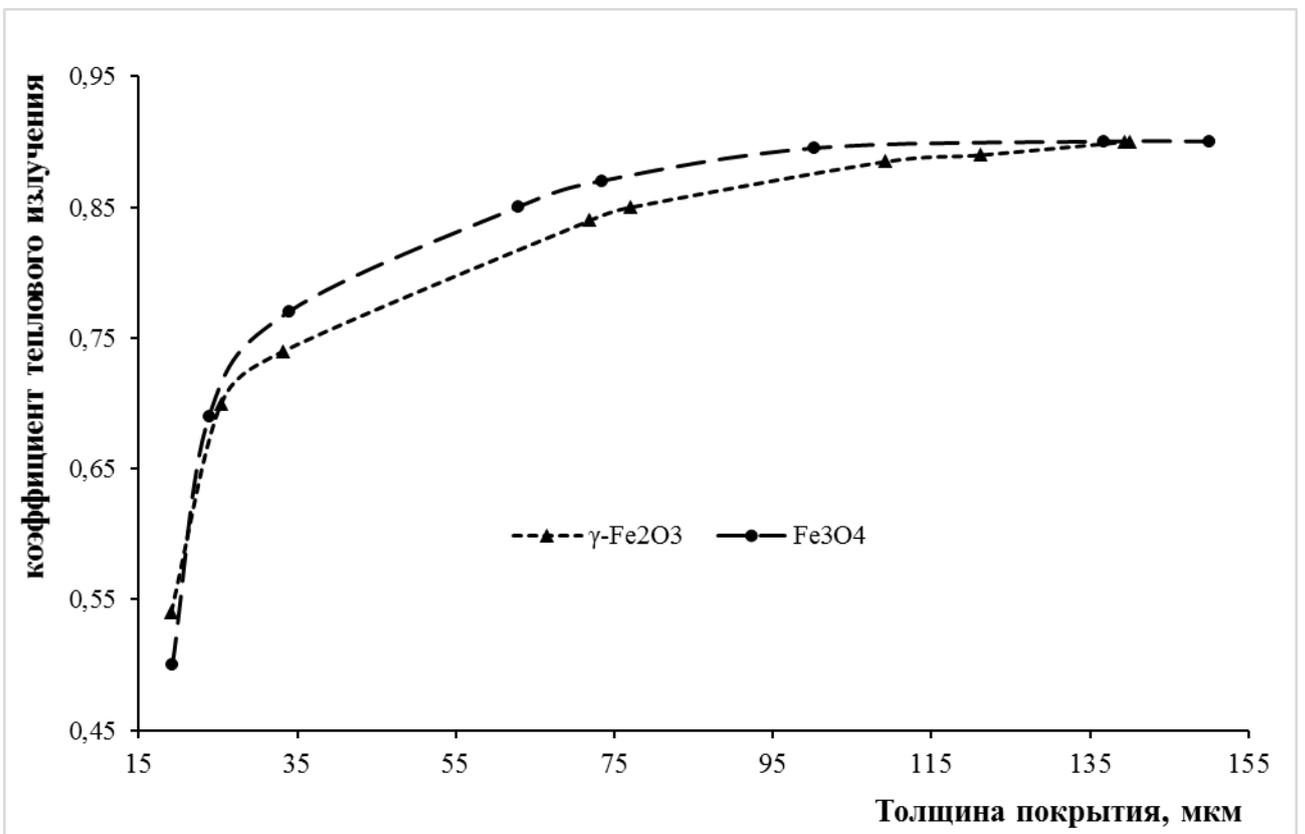


Рисунок 3.5 - Зависимость коэффициента теплового излучения ϵ пленки покрытий с наночастицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 (0,02 масс.%) от толщины слоя пленки

Как показали полученные результаты, толщина покрытия незначительно влияет на коэффициент солнечного поглощения, но сильно на коэффициент теплового излучения. Размер частиц не влияет оптические свойства покрытий.

Определена адгезия покрытий методом решетчатых надрезов, на покрытиях разной толщины адгезия составила 1 балл. Фотографии поверхности, сделанные с помощью микроскопа Dino-Lite Digital Microscope PRO с 500-кратным увеличением, приведены на рисунках 1 и 2 Приложения 1. На фотографиях представлены однослойное и восьмислойное покрытие с НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 нм не обработанными ПАВ, в покрытии наблюдаются крупные частицы включений. На рисунке 3 Приложения 1 представлены фотографии покрытия с НЧ оксида железа обработанные ПАВ, на них крупных включений почти не наблюдается.

Для исследования влияния ПАВ, покрывающих поверхность НЧ, проведены испытания на определение потери массы и содержание летучих конденсирующихся веществ покрытий при вакуумно-тепловом воздействии. Полученные результаты приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 - Результаты определения газовой выделенности покрытий.

Показатели	Сополимер АС с наночастицами оксида железа без покрытия ПАВ	Сополимер АС с наночастицами оксида железа покрытые ПАВ
Полная потеря массы (ОПМ), %	6,76	8,26
Количество летучих конденсирующихся веществ (ЛКВ), %	0,41	0,43
Описание налета ЛКВ:	Сплошная прозрачная пленка с тусклыми радужными кольцами	
Требования ГОСТ Р 50109, %	$\leq 1,0$	$\leq 0,1$

* дополнительные характеристики газовой выделенности, определяемые по результатам рекондиционирования в соответствии с ASTM E 595 и ESA PSS-01-702.

Результаты газовой выделенности покрытий показали, что покрытие, содержащее НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 10 нм, обработанные ПАВ, имеют большие значения газовой выделенности в отличие от покрытия, содержащего НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром 10 нм не обработанные ПАВ. Применение НЧ, обработанных ПАВ, ограничено для материалов, применяемых в условиях

космического пространства по показателю газовыделения покрытий – потерю массы и содержание летучих конденсирующихся веществ.

Одним из требований применения исходных материалов, используемых в рецептуре эмалей для ТРП – это сохранение их потребительских свойств и использование без ПАВ. НЧ оксида железа без поверхностной модификации начинают агрегировать за короткий промежуток времени, поэтому неприменимы для использования в рецептуре эмали. НЧ оксида железа с поверхностью, модифицированной органическими ПАВ увеличивают газовыделение покрытий. Поэтому для дальнейших экспериментов были выбраны образцы частиц оксидов железа, покрытые оболочкой SiO_2 , методика получения частиц представлена в разделе 2.1.2.1.

3.3.2 Разработка методики получения наночастиц Fe_3O_4 средним диаметром 100 нм

Методики получения наночастиц Fe_3O_4 со средним диаметром до 80 нм известны, поэтому для выявления размерного эффекта были изготовлены наночастицы с размером более 80 нм. Наночастицы со средним диаметром 100 нм были получены усовершенствованным методом старения. Усовершенствование метода старения заключалось в изменении концентрации прекурсора и осадителя в процессе осаждения частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а именно увеличение избыточной концентрации осадителя NaOH и прекурсора железа в 8 раз по сравнению с исходным [144]. Зависимость размера наночастиц от концентрации прекурсоров обусловлена механизмом образования частиц. Наночастицы Fe_3O_4 образуются вследствие двух последовательных процессов - образование зародышей частиц и их роста. Концентрация зародышей частиц увеличивается вследствие увеличения концентрации ионов в исходном растворе. А в случае увеличения числа зародышей, увеличивается число столкновений, приводящее к агрегации и тем самым к росту частиц.

Для изготовления наночастиц выбраны: в качестве прекурсора железа - FeSO_4 (0,8 М), в качестве осадителя – NaOH (0,16 М), окислителя - NaNO_3 . Для удаления растворенного в воде кислорода через полученные растворы

предварительно пропускали азот. К раствору NaOH добавлялся раствор FeSO₄ при непрерывном барботировании азотом, барботирование продолжалось также еще в течение 5-10 минут после осаждения Fe(OH)₂ (pH ~12,5). Температура в процессе осаждения Fe(OH)₂ равна + 10 °С. Далее полученный осадок термостатировали при температуре 40 °С в течение 24 часов. По истечению 24 часов был получен порошок черного цвета. По результатам рентгеноструктурного анализа полученный нанопорошок можно отнести к структурному типу Н 1.1 (шпинели), что характерно для соединений Fe₃O₄. Полученный нанопорошок Fe₃O₄ был отделён при помощи магнита, несколько раз промыт дистиллированной водой и высушен при комнатной температуре.

ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам полученного нанопорошка Fe₃O₄ приведены на рис. 3.6.

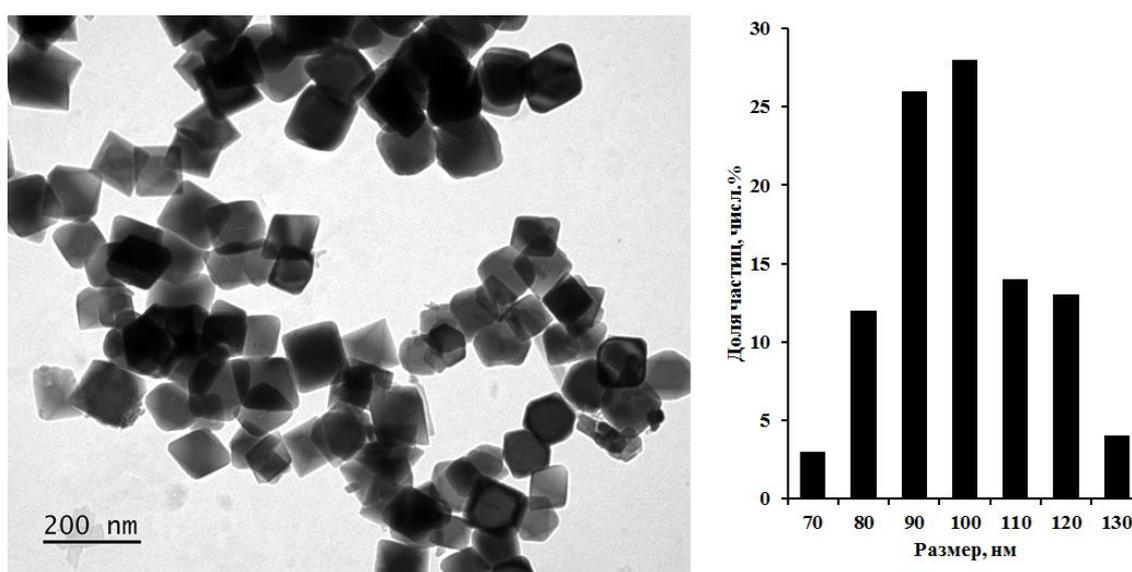


Рисунок 3.6 - ПЭМ-микроизображение и гистограмма распределения по размерам экспериментального образца наночастиц Fe₃O₄ со средним размером 100 нм

Полученные наночастицы со средним размером 100 нм были покрыты оболочкой диоксида кремния. Методика получения приведена в разделе 2.1.2.1

3.3.3 Изучение влияния наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на адгезионные свойства сополимера

Для определения количественной величины адгезии покрытия к сплаву АМг6 применялся метод отрыва. Испытания проведены на разрывной машине, представленной на рисунке 4 Приложения 1.

После разрыва осматривалась поверхность бобышек, определялось где проходит разрыв покрытия: отрыв по клеевому слою, когезионный разрыв (между слоями покрытия), адгезионный отрыв (отрыв покрытия от подложки). Фотография бобышек после испытаний представлена на рис. 4 Приложения 1. Бобышки изготавливаются из материала подложки.

Проведены испытания по определению адгезии методом отрыва сополимера АС с наночастицами оксидов железа без ПАВ размерами 10, 25, 70, 80 и 100 нм. Композиции изготавливались путем введения в 15% раствор сополимера АС в смеси растворителей о-ксилол – бутанол по 0,08 % НЧ разного размера. Перемешивание проводилось с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А. Получены лессирующие растворы коричневого цвета. Композиции нанесены на бобышки методом пневматического распыления. Толщина нанесённого слоя ≈ 100 мкм. Площадь склеивания - 962,11мм. Покрытия на бобышках высушены в течение 5 суток, склеены и выдержаны в течение следующих 5 суток. Зависимость прилагаемого усилия, скорость испытания – 10 мм/с, для отрыва покрытия от подложки приведена на рисунке 3.7.

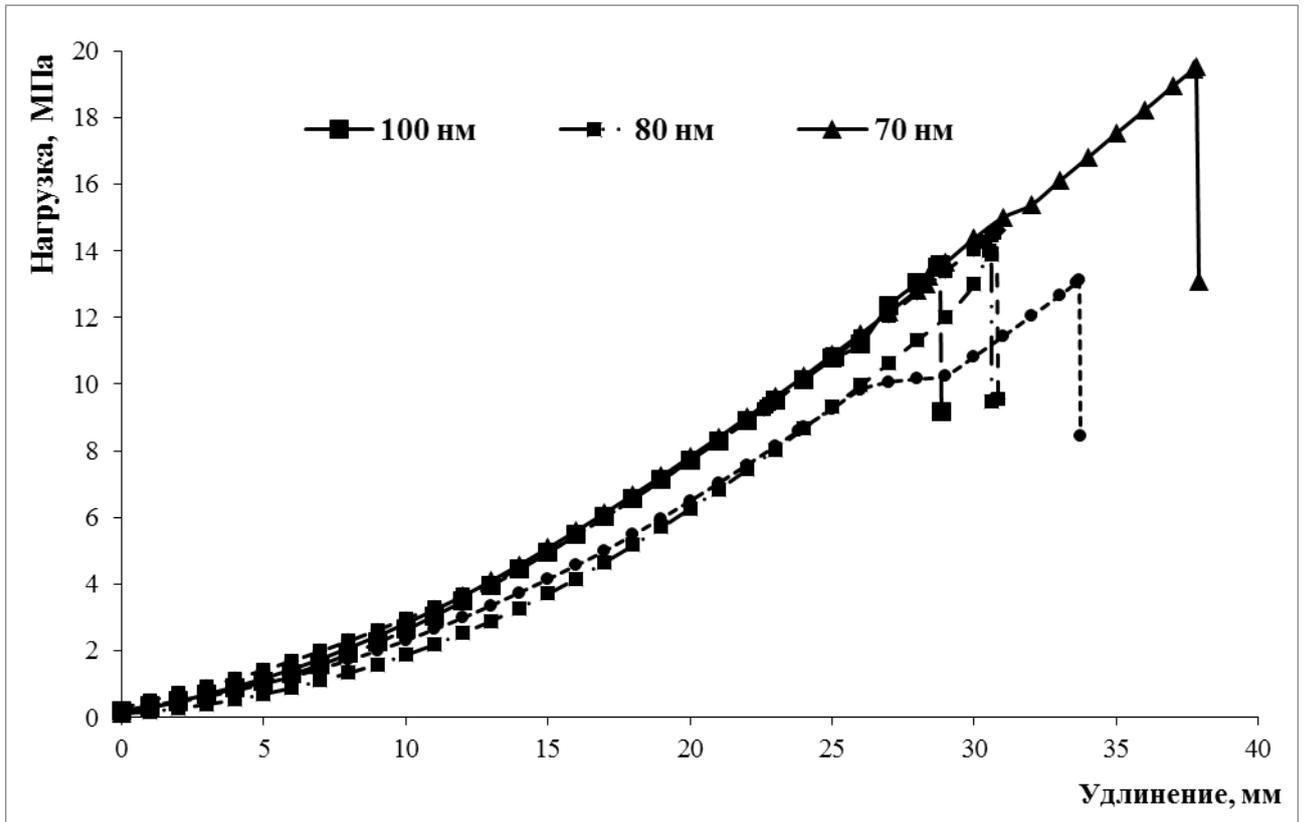


Рисунок 3.7 - Зависимость усилия на отрыв для покрытий, содержащих НЧ оксидов железа размером 10, 25, 70, 80 и 100 нм, от удлинения

Отрыв покрытия происходит по клеевому шву. Фотографии рельефа отрыва представлены на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 - Фотография отрыва покрытия, состоящего из сополимера АС и НЧ оксида железа

Лучший результат на отрыв показало покрытие с НЧ оксида железа размером 70 нм.

Покрытия, полученные из композиций с НЧ оксида железа, имеют адгезию к алюминиевому сплаву выше, чем покрытие без НЧ. Результаты определения адгезии методом отрыва для образцов покрытий, приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Результаты определения адгезии методом отрыва

Сополимер АС	Сополимер АС с НЧ оксида железа
6 МПа	13 МПа

Введение НЧ в раствор сополимера АС увеличивает адгезию пленки покрытия к сплаву АМгб в два раза.

На микрофотографиях свободных пленок, рисунок 3.9, сколы имеют ячеистую структуру с размером ячейки 1,5-2 мкм. Наночастицы Fe_3O_4 были равномерно распределены по всему объёму сополимера.

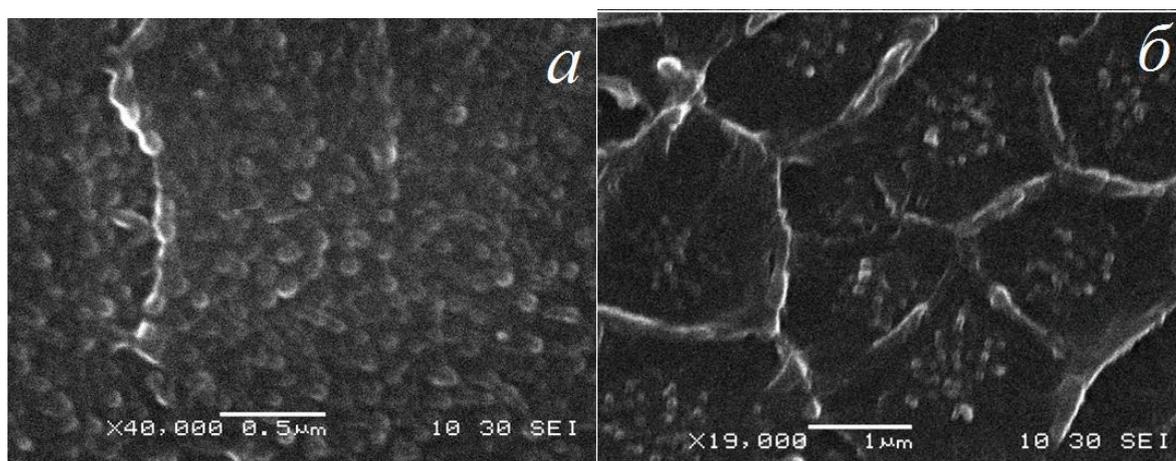


Рисунок 3.9 - СЭМ изображение свободной плёнки с добавлением наночастиц Fe_3O_4 с диаметром 80 нм, концентрация наночастиц. а) 0,1 масс. %; б) 0,01 %

Наночастицы Fe_3O_4 технологичны, в состав эмали вводятся с помощью ультразвукового диспергатора и равномерно распределяются по всему объёму пленкообразующего

Исследовано влияние наночастиц Fe_3O_4 , в количестве 0,08 %, на жизнестойкость связующих, используемых для изготовления лакокрасочных ТРП, Это сополимер АС, жидкое калиевое стекло и жидкое литиевое стекло. Результаты приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12- Жизнестойкость связующих с введенными НЧ Fe_3O_4

Наименование пленкообразующего	Срок жизнестойкости, месяц
Сополимер АС	Более 12
Жидкое литиевое стекло	3
Жидкое калиевое стекло	Более 12

Из таблицы 3.12 следует, что раствор сополимера АС и жидкое калиевое стекло с НЧ Fe_3O_4 может храниться без изменения свойств перед изготовлением эмали в течение длительного времени, а эмали на литиевом жидком стекле должны быть использованы в течении 3-х месяце со дня изготовления.

3.3.4 Исследование адгезионных, оптических и электрофизических свойств покрытий, содержащих наночастицы Fe_3O_4

В раствор сополимера АС введены частицы Fe_3O_4 диаметром 100 нм, изготовленные по разработанной методике, раздел 3.1. Введение НЧ проводилось в раствор сополимера АС с помощью ультразвукового диспергатора. На втором этапе на основе раствора по разработанной рецептуре изготовлены черные эмали. Эмали наносили на подложки из алюминиевого сплава АМг6 по выбранным режимам. Сушка покрытия проводилась при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 5 суток. У покрытия определены адгезия методом решетчатых надрезов, адгезия методом отрыва, коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , коэффициент теплового излучения ϵ , удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v . Характеристики полученных черных покрытий приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Характеристики черных покрытий с наночастицами Fe_3O_4 диаметром 100 нм

Покрытие	Концентрация НЧ, масс. %	Адгезия, баллы	Адгезия, МПа	Кэф-т поглощения солнечного излучения, α_s	Кэф-т теплового излучения, ϵ	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м
Покрытие без НЧ	0	2	15	0,97	0,94	$1,85 \cdot 10^3$
Покрытие с НЧ	0,01	1	20	0,97	0,94	$1,15 \cdot 10^3$
	0,05	1	21	0,97	0,94	$1,11 \cdot 10^3$
	0,10	1	21	0,97	0,94	$1,05 \cdot 10^3$
	0,15	1	21	0,97	0,94	$5,20 \cdot 10^3$
	0,20	1	19	0,97	0,94	$4,20 \cdot 10^3$

Введение НЧ Fe_3O_4 диаметром 100 нм не оказывает влияния на оптические (α_s , ϵ) и электрофизические (ρ_v) свойства покрытия. На рисунке 3.10 представлены зависимости предела прочности покрытия от концентрации НЧ.

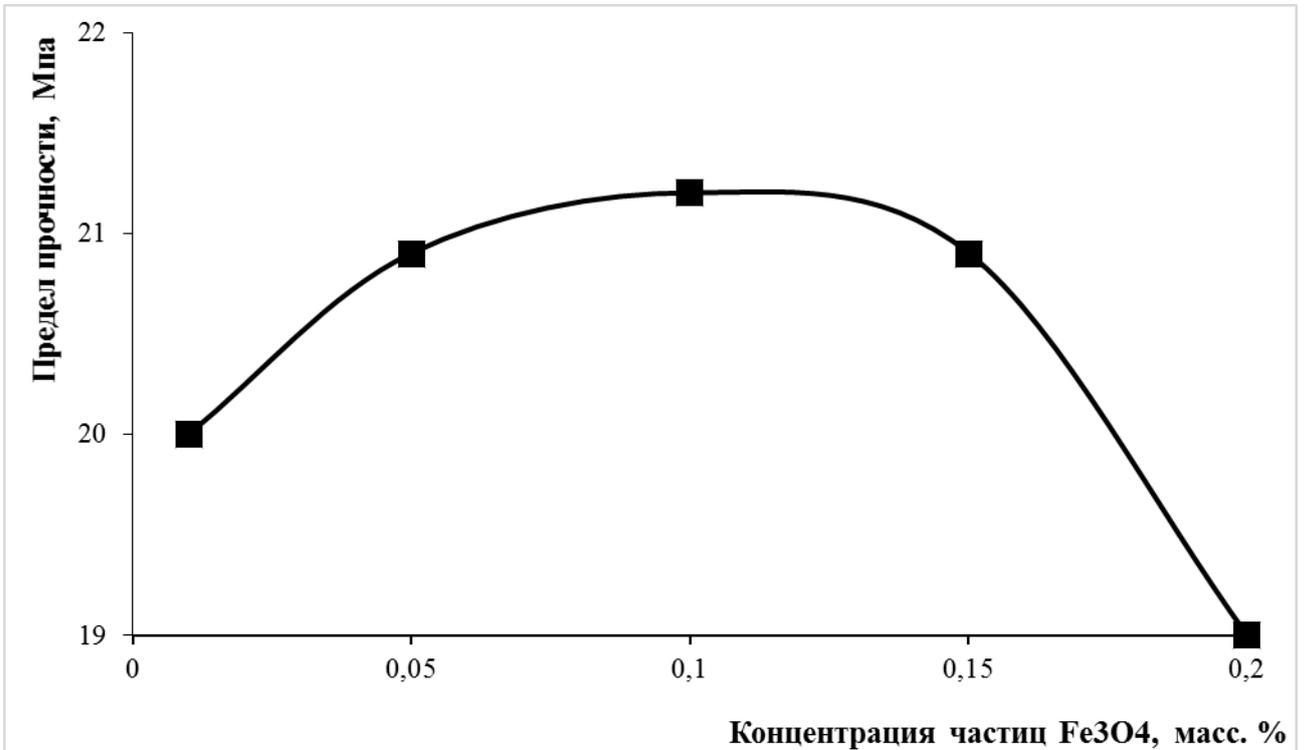


Рисунок 3.10 - Зависимость предела прочности на отрыв черного покрытия с наночастицами Fe_3O_4 диаметром 100 нм, от концентрации НЧ.

Максимальные значения предела прочности на отрыв получены на покрытиях, содержащих $0,05 \div 0,08$ % НЧ.

Характеристики разработанного покрытия, содержащего НЧ Fe_3O_4 приведены в таблице 3.14 в сравнении с характеристиками покрытия без НЧ.

Таблица 3.14 - Характеристики ТРП

Параметры ТРП	ТРП с НЧ оксида железа	ТРП без НЧ оксида железа
коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,97	0,97
коэффициент теплового излучения, ϵ	0,94	0,94
удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	$\leq 7 \cdot 10^3$	$\leq 7 \cdot 10^3$
адгезия по ГОСТ 15140, балл	1	2
адгезия по ГОСТ 27890, МПа	20 – 24	14 -16
толщина, мкм	60 - 80	60 - 80

Введение наночастиц Fe_3O_4 в рецептуру черной эмали не оказало влияние на коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , коэффициент теплового

излучения покрытий ε и удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v покрытия. Введение НЧ повысило адгезию покрытия с 2 до 1 балла, метод решетчатых надрезов, или $35 \div 40\%$, метод отрыва.

Толщина ТРП на основе эмали составляет 60 – 80 мкм. При такой толщине покрытие имеет максимальное значение коэффициента $\alpha_s = 0,97$.

3.4 Исследование свойств ТРП с введенными частицами ZnO

3.4.1 Оценка влияния введения частиц ZnO на оптические и адгезионные свойства сополимера АС

Для изготовления композиций с частицами ZnO изготовлен раствор сополимера АС с массовой долей нелетучих веществ равной 15%, условной вязкостью 20 с, в смеси растворителей о-ксилол – бутанол. Для исследования влияния частиц ZnO на изменение свойств сополимера АС проверили их совместимость. Основываясь на данных, полученных при изготовлении композиций с НЧ оксида железа, частицы вводились в количестве 0,08 %. Исследовалось влияние цветочноподобных частиц размером $6,1 \pm 1,1$ мкм, с диаметром стержня в «цветке» 560 ± 180 нм - №1, стержнеобразных частиц длиной $2,5 \pm 0,6$ мкм с диаметром стержня 210 ± 90 нм - №2, цилиндрических с диаметром стержня 110 ± 50 нм и длиной $0,8 \pm 0,3$ мкм - №3 и частиц в форме сфер размером 20 ± 5 нм - №4. Введение частиц в раствор сополимера проводили с помощью ультразвукового диспергатора. Полученные результаты приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 - Совместимость раствора сополимера АС с НЧ ZnO

Номер НЧ оксида цинка	Время перемешивания, мин	Внешний вид раствора	Седиментационная устойчивость через 7 дней
1	3	мутный, частицы хорошо расходятся, осадка нет	раствор мутный, оседания нет
2	3	мутный, частицы хорошо расходятся, осадка нет	раствор мутный, оседания нет
3	10	раствор полупрозрачный, быстро образуется осадок, частицы плохо поднимаются	раствор полупрозрачный, есть осадок, при перемешивании поднимается
4	7	раствор полупрозрачный, быстро образуется осадок, частицы плохо поднимаются	раствор полупрозрачный, есть осадок, при перемешивании поднимается

Растворы сополимера АС с частицами ZnO наносили на бобышки из алюминиевого сплава. Данные предела прочности на отрыв приведены в таблице 3.16, предел прочности сополимера АС равен 6 МПа.

Таблица 3.16

Номер НЧ оксида цинка	Предел прочности, МПа
1	8
2	8
3	8
4	8
среднее	8

Частицы ZnO увеличивают адгезию пленки полимера к подложке на 34%. Согласно полученным данным, форма введенных частиц не влияет на величину адгезии покрытия сополимера АС к алюминиевому сплаву АМгб. Отрыв происходит частично по клеевому слою, частично по верхним слоям покрытия.

Изготовили черную эмаль по основной рецептуре, используя раствор сополимера АС с частицами ZnO разной формы. Использовали два раствора с 0,008 % (1) и 0,08 %. (2) (в пересчете на массовую долю нелетучих веществ сополимера АС). Эмаль нанесли на подложки из алюминиевого сплава АМгб, толщина высушенного покрытия ≈ 80 мкм. Определены оптические характеристики и удельное объемное электрическое сопротивление покрытий. Данные приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 - Характеристики черных покрытий с 0,008 % (1) и 0,08% (2) с частицами ZnO

Номер частиц ZnO	коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s		коэффициент теплового излучения, ϵ		удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	
	1	2	1	2	1	2
Покрытие без частиц	0,97		0,94		$1,7 \cdot 10^2$	
1	0,977	0,982	0,95	0,96	$1,7 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$
2	0,978	0,981	0,94	0,96	$3,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$
3	0,975	0,975	0,94	0,95	$3,4 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^1$
4	0,976	0,980	0,94	0,95	$2,1 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^1$

Как следует из данных таблицы, частицы ZnO в составе покрытия влияют на увеличение коэффициента поглощения солнечного излучения и

коэффициента теплового излучения покрытия. На удельное объемное электрическое сопротивление введение частиц ZnO в количестве 0,008 % не влияет. При введении образцов частиц № 3 и № 4 в количестве 0,08 %, уменьшается удельное электрическое объемное сопротивление покрытия.

Эмаль нанесли на бобышки для определения адгезии методом отрыва. Данные о пределе прочности приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18

Покрытие	Предел прочности, МПа	
Покрытие без частиц	15	
	1	2
1	16	13
2	16	13
3	16	13
4	16	13

Как следует из данных таблицы, увеличение количества частиц оксида цинка приводит к снижению предела прочности покрытия на отрыв.

Изготовили эмали с различной концентрацией частиц №2. Определили оптические свойства покрытий. Данные приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 - Оптические характеристики покрытия в зависимости от количества введенных частиц ZnO стержнеобразной формы

Количество НЧ, введенных в эмаль в пересчете на сополимер АС, %	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	Коэффициент теплового излучения, ϵ
0,04	0,975	0,95
0,06	0,976	0,95
0,08	0,981	0,96
0,1	0,981	0,96
0,2	0,981	0,96
0,4	0,981	0,96

Как следует из данных таблицы, вводить частицы следует в количестве, не превышающем 0,08 – 0,1 %.

3.4.2 Исследование коэффициента яркости покрытий, содержащих частицы ZnO

Известно, что для создания черного глубокоматового лакокрасочного оптического покрытия с низкими коэффициентами яркости используются черные пигменты с низким коэффициентом отражения [65,67].

В качестве пигментов для изготовления эмали использованы черный термостойкий пигмент, коэффициент отражения ρ_s которого составляет от 0,02 до 0,03, и сажа, имеющая коэффициент отражения ρ_s менее 0,02. Проведены измерения нормально-полусферического коэффициента отражения порошков и покрытий в спектральном диапазоне от 200 до 2500 нм и коэффициента яркости на длине волны 532 нм (лазер YAG). На рисунке 3.11 представлены значения коэффициентов яркости черного термостойкого пигмента (ЧТП) и сажи. Для изготовления рецептуры эмали выбран пигмент, имеющий наименьший коэффициент яркости.

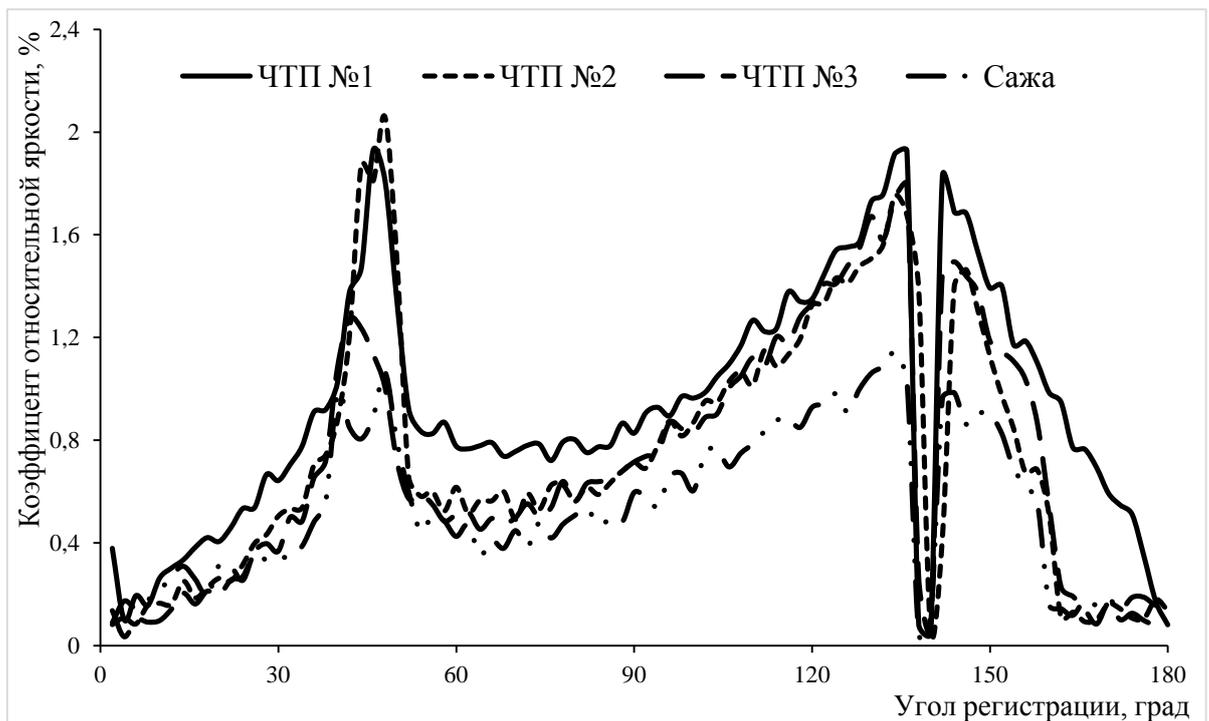


Рисунок 3.11 -Коэффициент яркости образцов черного термостойкого пигмента и сажи при $\Theta_{\text{пад.}} = 45^{\circ}$, $\lambda = 532$ нм

Изготовлены покрытия с частицами оксида цинка. В таблице 3.20 приведены характеристики покрытий с частицами оксида цинка различной формы и размера.

Таблица 3.20 - Характеристики черных покрытий, содержащих 0,08 % частиц ZnO

Размер и форма частиц	Коэффициент поглощения солнечного излучения. α_s	Коэффициент теплового излучения, ϵ	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м
Цветочноподобные с диаметром стержня (560 ± 180) нм	0,98	0,96	$1,7 \cdot 10^2$
Стержнеобразные с диаметром стержня (210 ± 90) нм	0,98	0,95	$2,8 \cdot 10^2$
Стержнеобразные с диаметром стержня (110 ± 50) нм	0,974	0,94	$2,0 \cdot 10^2$
Сферические размером (20 ± 5) нм	0,970	0,94	$2,1 \cdot 10^2$

Из опробованных в составе покрытия частиц выбраны частицы ZnO цветочноподобной формы с диаметром стержней в «цветках» (560 ± 180) нм и частицы оксида цинка диаметром (210 ± 90) нм стержнеобразной формы.

3.4.3 Исследование влияния размера и количества вводимых в эмаль частиц ZnO на свойства покрытий

Для оценки оптических, электрофизических и адгезионных свойств изготовлены покрытия на основе образцов эмалей с цветочноподобными (диаметр стержня (560 ± 180) нм) и стержнеобразными (с диаметром стержня (210 ± 90) нм) частицами ZnO. Оценка качества покрытия проводилась после окончательного формирования покрытия по цвету и внешнему виду покрытий, коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s и коэффициенту теплового излучения ϵ , удельному объёмному электрическому сопротивлению ρ_v , адгезии покрытия.

Для измерения спектрального коэффициента отражения $\rho(\lambda)$ в диапазоне длин волн от 0,25 до 2,5 мкм использовался автоматизированный двухлучевой спектрофотометр «Cary 500» фирмы «Varian» с приставкой на основе интегрирующей сферы DRA-CA-5500 фирмы «Labsphere». Внутренний диаметр интегрирующей сферы составляет 150 мм. Коэффициент отражения диффузно-отражающего материала, нанесённого на внутреннюю поверхность интегрирующей сферы в диапазоне длин волн от 0,25 до 2,5 мкм составляет не

менее 0,93. Образец сравнения – калиброванный по отражению образец «Spectralon».

Учитывая, что спектральные коэффициенты отражения полученных черных покрытий в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм изменяются слабо, см. рисунок 3.12, можно сделать вывод, что коэффициент яркости и его угловые зависимости (индикатрисы) также слабо изменяются в указанном спектральном интервале.

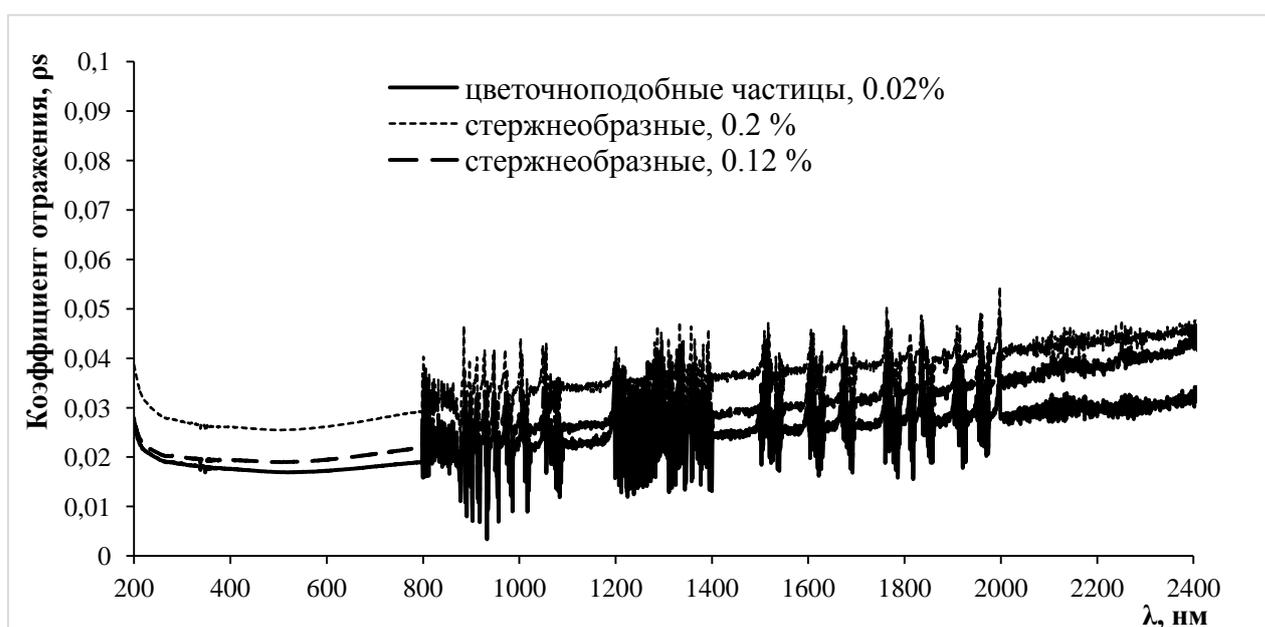


Рисунок 3.12 - Спектры коэффициента отражения образцов покрытий с цветочноподобными и стержнеобразными частицами оксида цинка

Между коэффициентом яркости и коэффициентом отражения существует следующая связь: коэффициент отражения для любого типа освещения равен средневзвешенному коэффициенту яркости для такого же типа освещения. Данные по коэффициенту яркости исследуемых покрытий на длине волны 532 нм очевидно можно использовать на расширенный спектральный диапазон.

На рисунке 3.13 представлена угловая зависимость коэффициента яркости ламбертовского образца «Spectralon», угол падения 45° .

На рисунках 3.14 – 3.16 представлены значения коэффициента яркости черных глубокоматовых покрытий, выраженные в процентах от коэффициента яркости идеального диффузно отражающего ламбертовского образца

«Spectralon», для различных углов падения зондирующего излучения 45° и длиной волны 532 нм.

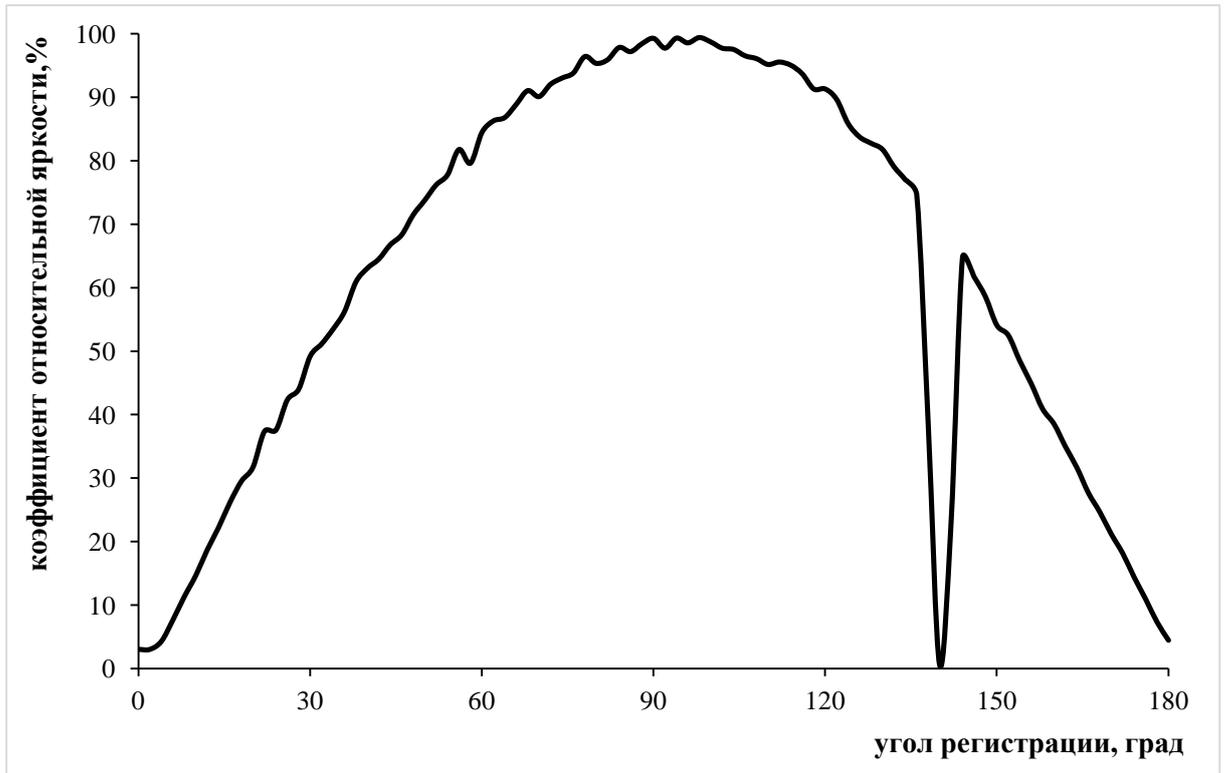


Рисунок 3.13 - Угловая зависимость коэффициента яркости ламбертовского образца «Spectralon», угол падения 45°

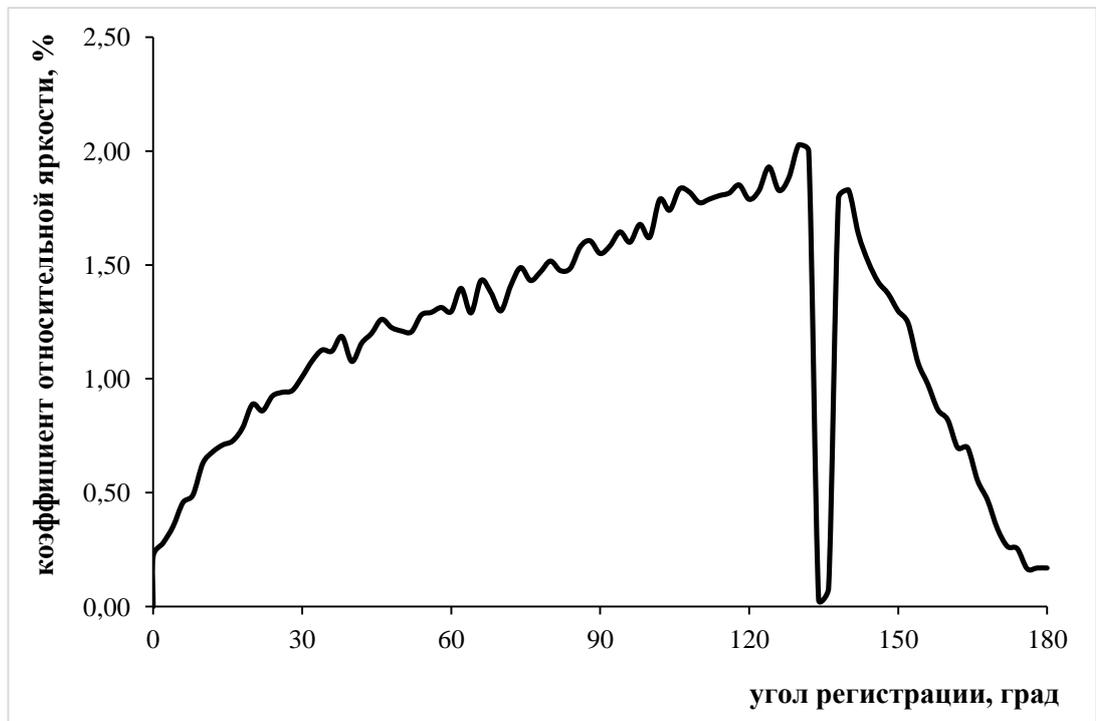


Рисунок 3.14 - Угловая зависимость коэффициента яркости образца покрытия, содержащего 0,02 % цветочноподобных частиц оксида цинка, угол падения 45° , $\rho_s = 0,013$

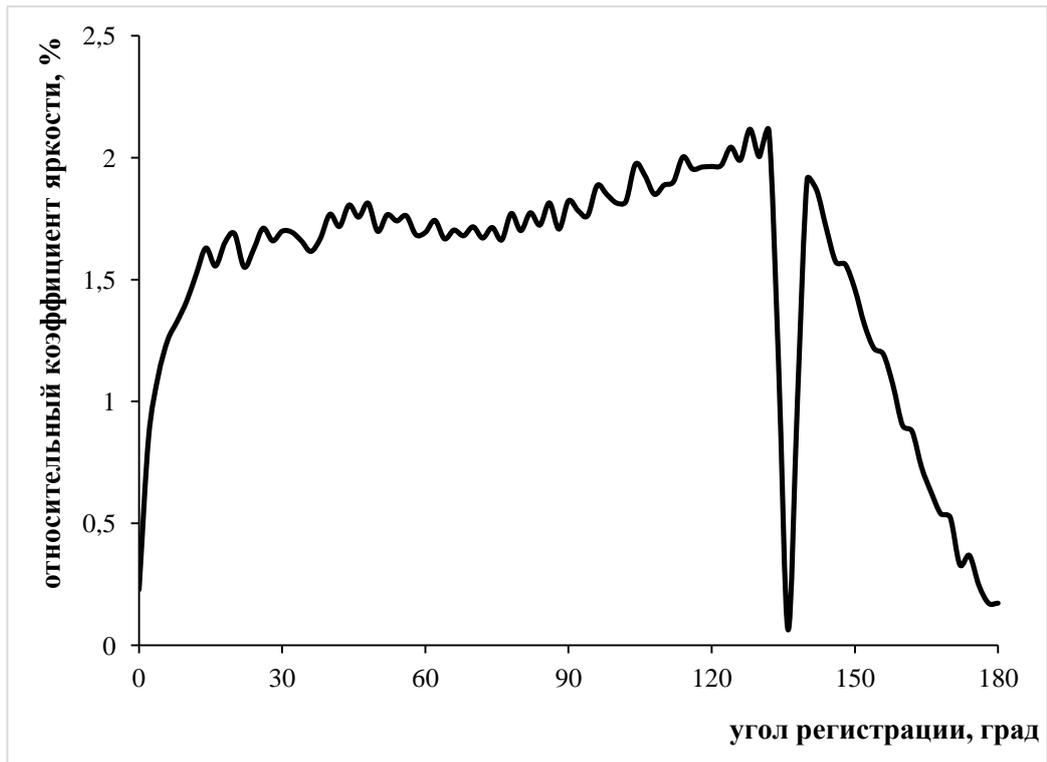


Рисунок 3.15 - Угловая зависимость коэффициента яркости образца покрытия, содержащего 0,12 % стержнеобразных частиц оксида цинка, угол падения 45° , $\rho_s = 0,018$

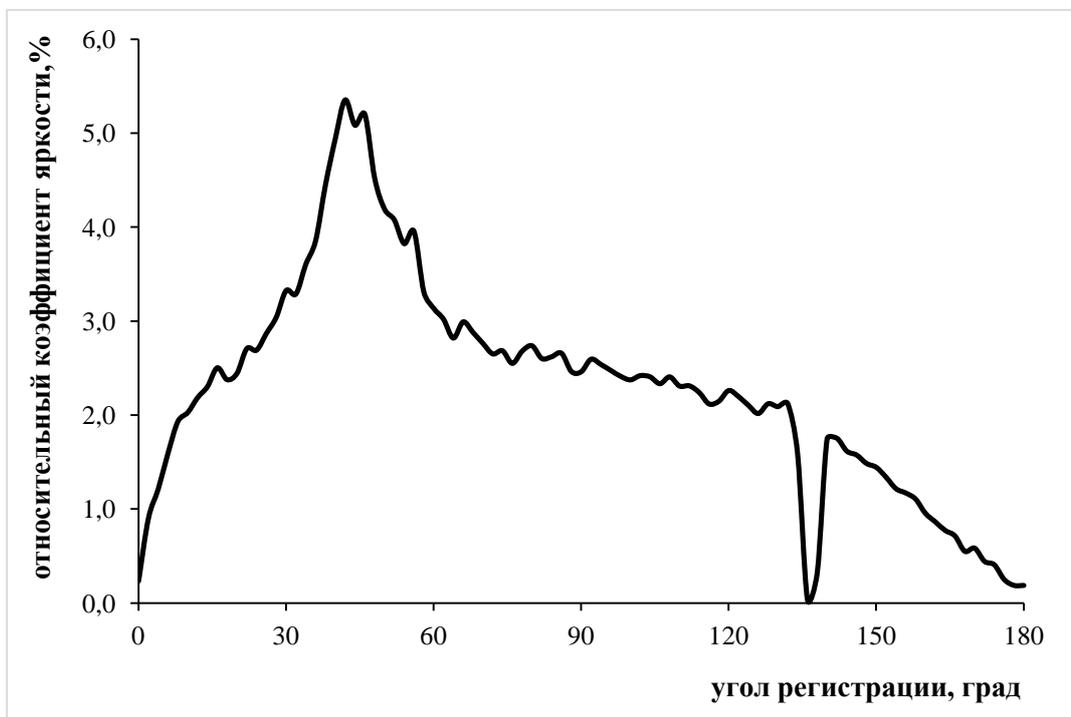


Рисунок 3.16 - Угловая зависимость коэффициента яркости образца покрытия, содержащего 0,2 % стержнеобразных частиц оксида цинка, угол падения 45° , $\rho_s = 0,025$

На рисунке 3.17 представлена угловая зависимость коэффициента яркости образца с 0,02 % цветочноподобных частиц ZnO при угле падения зондирующего излучения 60° и длине волны 532 нм.

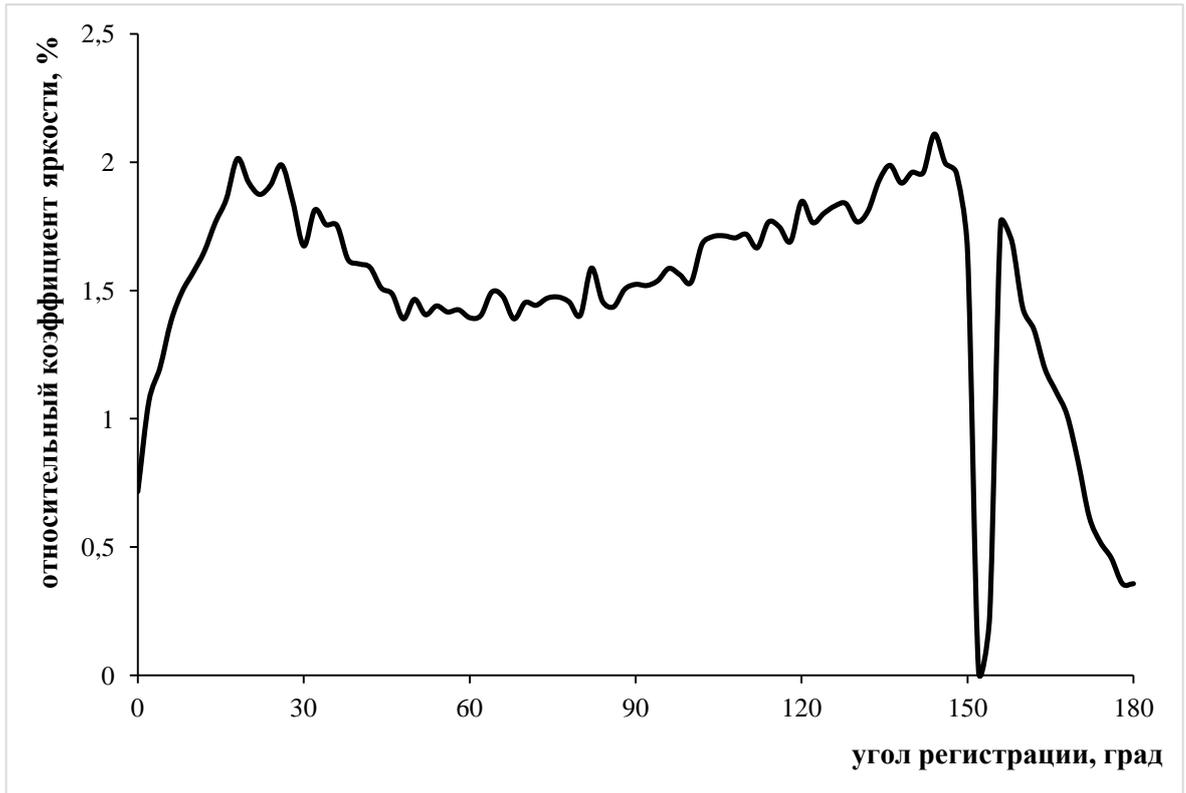


Рисунок 3.17 - Угловая зависимость коэффициента яркости образца покрытия, содержащего 0,02 % цветочноподобных частиц оксида цинка, угол падения 60° , $\rho_s = 0,013$

Отметим, что экспериментальные данные по коэффициенту яркости согласуются с данными по коэффициенту отражения образцов покрытий по величине. Так, если коэффициент яркости покрытия с 0,002 масс.% цветочноподобных частиц ZnO не превышает 2 %, а его средневзвешенное значение составляет 1,3 %, то это соответствует коэффициенту отражения 0,013.

На рисунке 3.18 представлена угловая зависимость коэффициента яркости базового черного покрытия при $\Theta_{\text{пад.}} = 45^\circ$, $\lambda = 532$ нм коэффициент яркости которого около 2,0 %.

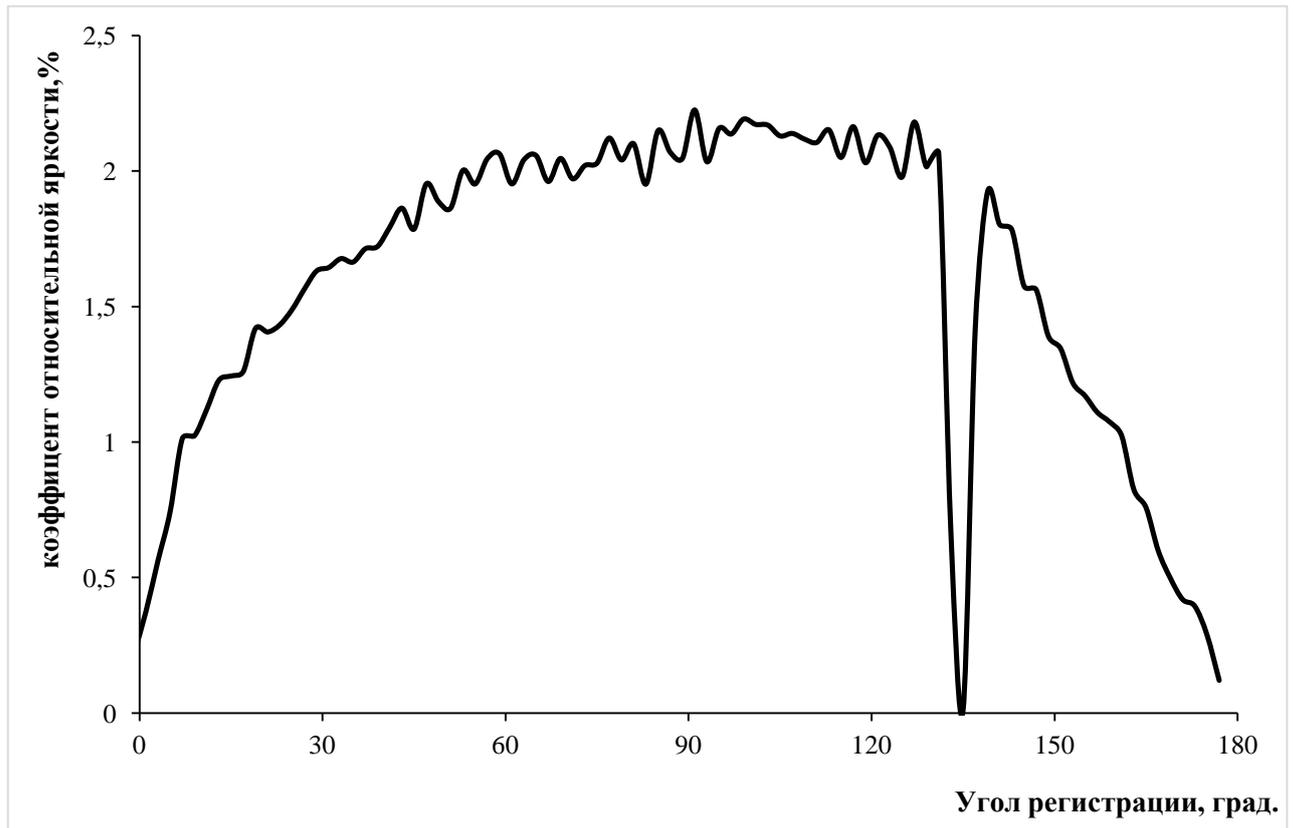
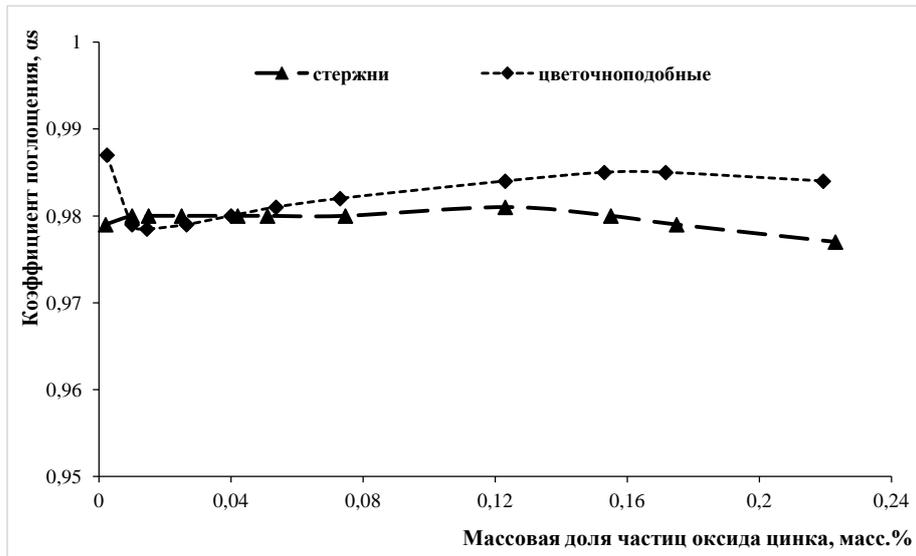


Рисунок 3.18 - Угловая зависимость коэффициента яркости базового черного покрытия при $\Theta_{\text{пад.}} = 45^\circ$, $\lambda = 532 \text{ нм}$

Изготовлены эмали с цветочноподобными и стержнеобразными частицами оксида цинка. Рецепт эмали оставалась без изменения, менялось количество вводимых в рецептуру эмали частиц. Покрытия наносили на предварительно подготовленные образцы из алюминиевого сплава АМгб методом пневматического распыления.

Нанесение покрытий проводили тонкими равномерными слоями с помощью краскораспылителя КПР-41В с диаметром сопла 2 мм. Каждый слой наносился равномерно, без пропусков, потеков, утолщений и пузырей. Расстояние от сопла краскораспылителя до окрашиваемой поверхности составляло от 250 до 300 мм. Толщина однослойного покрытия составляла от 10 до 15 мкм, толщину слоя покрытия контролировали толщиномером.

На рисунке 3.19 представлена зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения покрытий от массовой доли вводимых в рецептуру частиц ZnO.



Ри

сунк 3.19 - Зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения α_s покрытий от концентрации цветочноподобных и стержнеобразных частиц ZnO в составе покрытия

Как видно из графика, покрытия с цветочноподобными частицами оксида цинка имеют более высокое значение коэффициента α_s . Только в области значений от 0,01 до 0,03 % покрытия, содержащие стержнеобразные частицы ZnO, имеют значения коэффициента α_s выше, чем на покрытия, содержащие цветочноподобные частицы.

Наибольшие значения коэффициента α_s на покрытиях с цветочноподобными частицами наблюдаются при низких концентрациях около 0,002 масс.% частиц ZnO.

На рисунке 3.20 представлена зависимость коэффициента теплового излучения покрытий от массовой доли вводимых в рецептуру частиц оксида цинка.

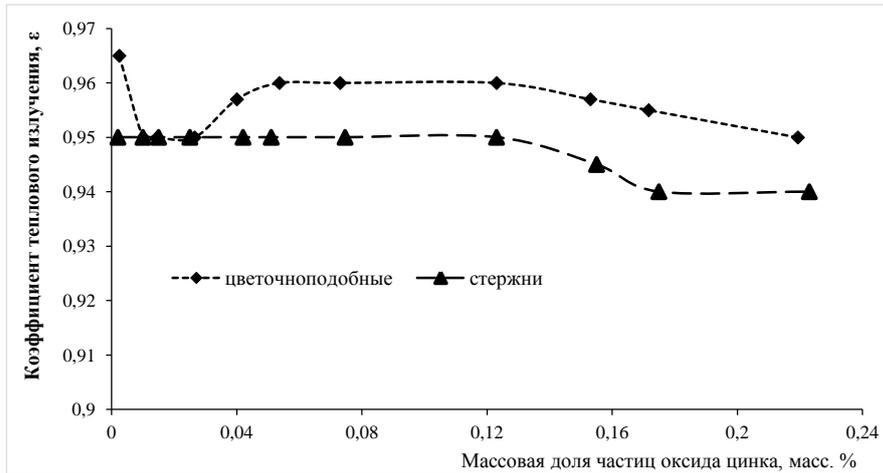


Рисунок 3 20 - Зависимость коэффициента теплового излучения ϵ покрытий от концентрации цветочноподобных и стержнеобразных частиц ZnO

Покрытия с цветочноподобными частицами оксида цинка имеют более высокое значение коэффициента ϵ по сравнению с покрытиями, содержащими стержнеобразные частицы оксида цинка, за исключением области значений от 0,01 до 0,03 %.

На рисунке 3.21 представлена зависимость удельного объёмного электрического сопротивления покрытий от массовой доли вводимых в рецептуру частиц ZnO.

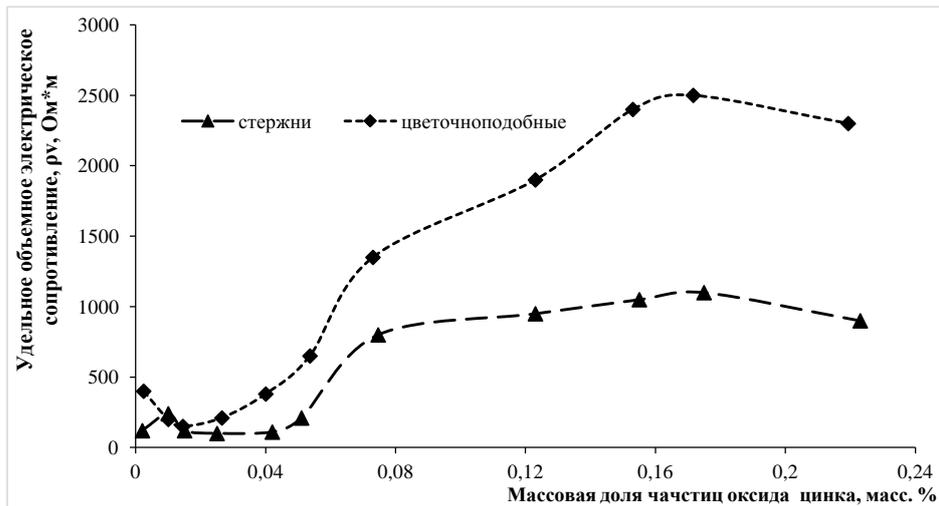


Рисунок 3.21 - Зависимость удельного объемного сопротивления ρ_v покрытий от концентрации цветочноподобных и стержнеобразных частиц оксида цинка в составе покрытия

В пределе опробованных значений массовой доли частиц в составе покрытия удельное объемное сопротивление покрытий не превышает значения $4 \cdot 10^3$ Ом·м.

Получены данные по зависимости относительного коэффициента яркости от массовой доли вводимых в рецептуру частиц ZnO. наименьший коэффициент яркости имеет покрытие с наименьшей концентрацией (0,002 масс.%) цветочноподобных частиц ZnO.

Для получения покрытия с заданным коэффициентом яркости менее 1 % отработывались режимы изготовления эмали и получения покрытия при низких концентрациях цветочноподобных частиц ZnO в составе покрытия.

3.4.5 Разработка рецептов эмалей на базе выбранных компонентов. Отработка режимов получения покрытий на оптимальных рецептурах эмалей

Задачей работы являлось получение покрытия с коэффициентом яркости не более 1 % при угле падения 45^0 и угле регистрации до 75^0 . Зависимость коэффициента яркости покрытия с требуемыми показателями (образец сравнения) от угла регистрации приведена на рисунке 3.22.

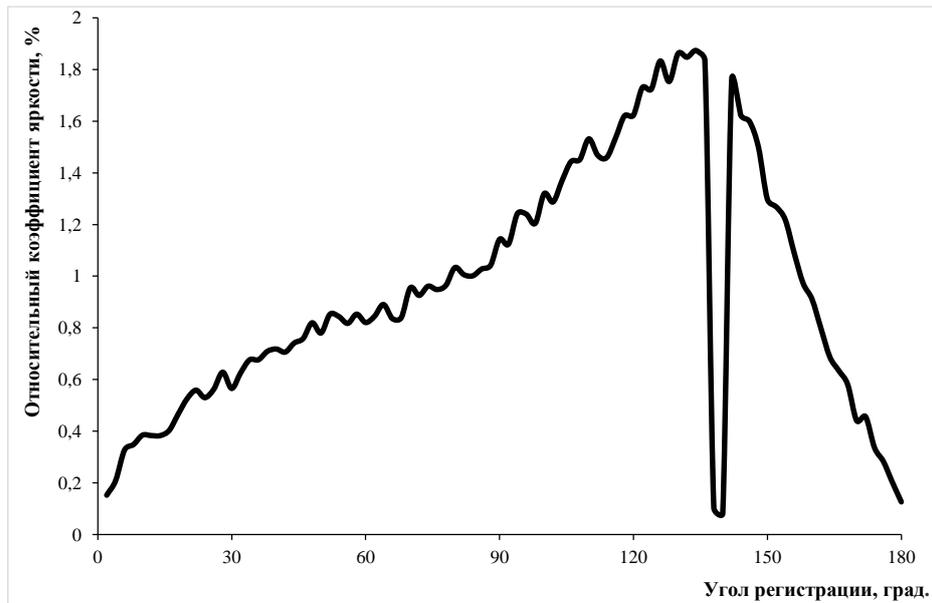


Рисунок 3.22 - Зависимость коэффициента яркости покрытия от угла регистрации образца сравнения

В дальнейшем изготовленные покрытия сравнивались с образцом сравнения.

Изготовлены эмали с частицами ZnO в количестве 0,003 и 0,005 масс%. Покрытия наносились методом пневматического распыления. После высыхания получены покрытия, характеристики которых приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 - Характеристики покрытий с различным количеством частиц ZnO

Наименование характеристик	Покрытие с 0,003 масс.% частиц	Покрытие с 0,005 масс.% частиц
Цвет, внешний вид	Черное, матовое	
Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,98	0,98
Коэффициент теплового излучения, ε	0,97	0,97
Удельное объёмное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	$1,8 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$
Адгезия, балл	1	1

На рисунке 3.23 приведены кривые зависимости коэффициента яркости покрытий от угла регистрации с различным содержанием частиц оксида цинка.

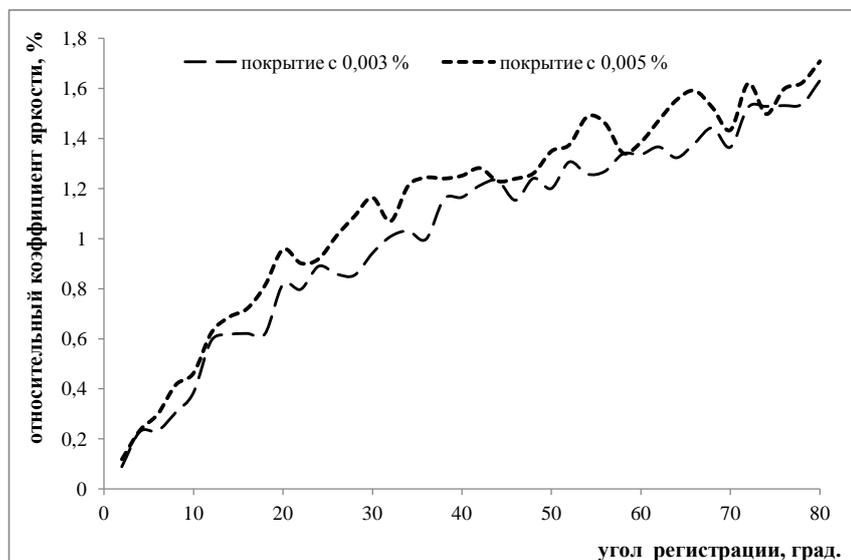


Рисунок 3.23 – Зависимость коэффициента яркости покрытий, изготовленных из эмали со временем диспергирования 40 мин, в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад.}} = 45^{\circ}$

Покрытия с разным количеством частиц оксида цинка имеют практически одинаковые значения коэффициентов поглощения солнечного излучения, коэффициента теплового излучения, удельного объемного сопротивления, но отличаются коэффициентом яркости. Меньший коэффициент яркости имеет покрытие с меньшим количеством частиц, но полученные значения превышают 1 %.

Исследовано влияние времени диспергирования эмали на оптические свойства покрытий. Время изготовления эмали было уменьшено. Изготовлены покрытия. Характеристики покрытий приведены в таблице 3.22, а зависимость коэффициента яркости покрытий от угла регистрации - на рисунке 3.24.

Таблица 3.22 - Характеристики покрытий, изготовленных из эмали со временем диспергирования 30 минут

Наименование характеристик	Покрытие с 0,003 % частиц	Покрытие с 0,005 % частиц
Цвет, внешний вид	Черное, матовое	
Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,98	0,98
Коэффициент теплового излучения, ϵ	0,97	0,97
Удельное объёмное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	$6,5 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^2$
Адгезия, балл	1	1

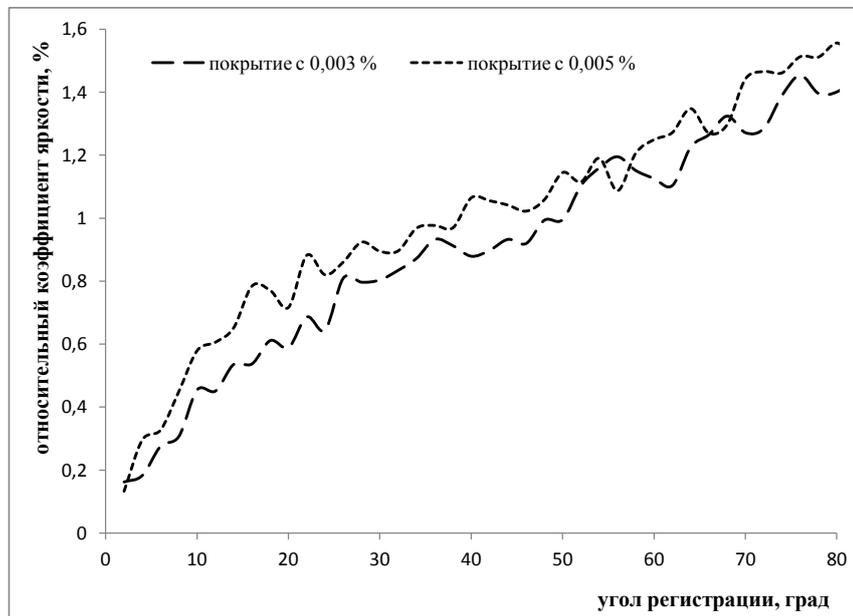


Рисунок 3.24 - Зависимость коэффициента яркости покрытий, изготовленных из эмали с уменьшенным временем диспергирования, в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад}} = 45^\circ$

Уменьшение времени диспергирования эмали положительно влияет на снижение коэффициента яркости покрытия, на увеличение коэффициента поглощения солнечного излучения и снижение удельного объёмного сопротивления.

Исследовано влияние диаметра сопла краскораспылителя на оптические свойства (коэффициент яркости) покрытия. На рисунке 3.25 представлена зависимость коэффициента яркости покрытия, содержащего 0,005 % цветочноподобных частиц оксида цинка, нанесенного краскораспылителем с диаметром сопла 1,4 мм по сравнению с покрытием, нанесенным краскораспылителем с диаметром сопла 2 мм.

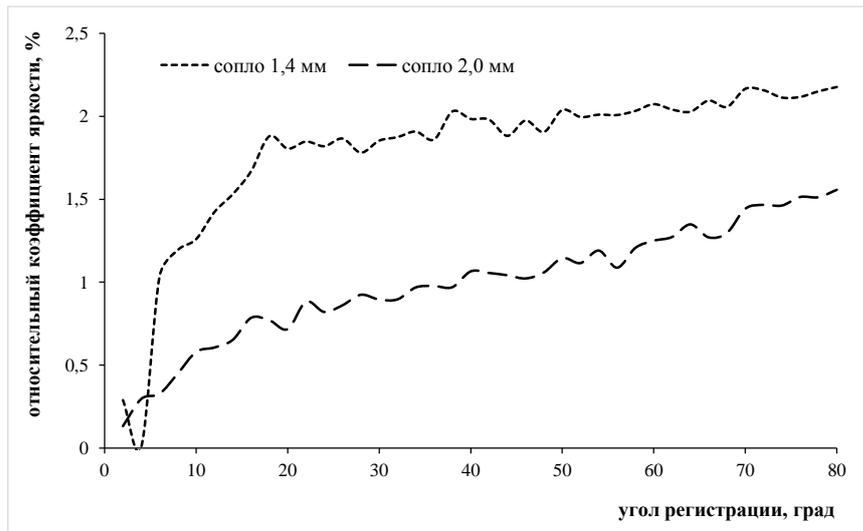


Рисунок. 3.25 - Зависимость коэффициента яркости покрытий, нанесенных краскораспылителем с диаметром сопла 1,4 мм и с диаметром сопла 2 мм, в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад.}} = 45^\circ$

Покрытие, нанесенное с помощью краскораспылителя с диаметром сопла 1,4 мм, черное, ровное, без включений, без бархатистости, имеет коэффициент поглощения солнечного излучения 0,978, коэффициент теплового излучения 0,95, удельное объемное сопротивление $6,2 \cdot 10^2$ Ом·м. Коэффициент яркости такого покрытия приближается к 2 %.

Исследовано влияние наполнения эмали пигментом на оптические свойства покрытия. Проведена корректировка рецептуры. Уменьшено количество черного термостойкого пигмента на 10% (покрытие 1 на рисунке

3.26) и на 20% (покрытие 2 на рисунке 3.26). Количество частиц в рецептуре осталось постоянным – 0,005 %.

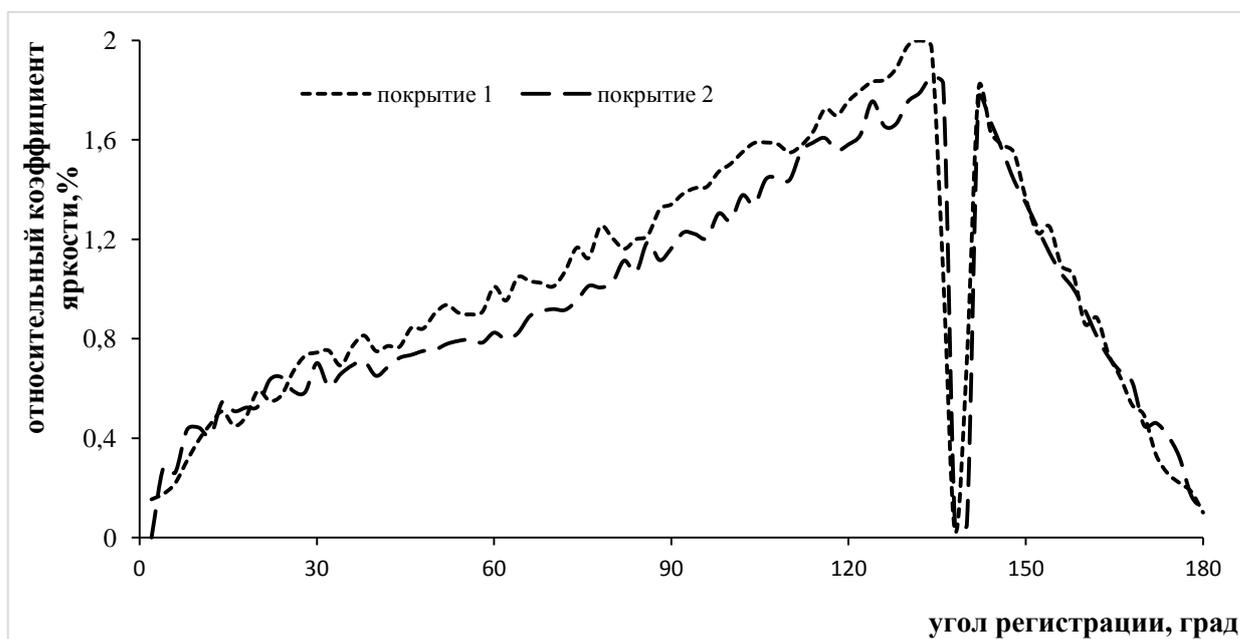


Рисунок 3.26 - Зависимость коэффициента яркости покрытий с уменьшенным наполнением черным термостойким пигментом: покрытие 1 – на 10%., покрытие 2 – 20%. нанесенных краскораспылителем с диаметром сопла 2 мм, в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад}} = 45^{\circ}$

Покрытие 2 имеет коэффициент яркости при углах регистрации до 80° менее 1 %. Покрытие черное, ровное, бархатистостое, имеет коэффициент поглощения солнечного излучения равный 0,99, коэффициент теплового излучения равный 0,97. На рисунке 3.27 приведены зависимости коэффициента яркости от угла регистрации от 0 до 180° .

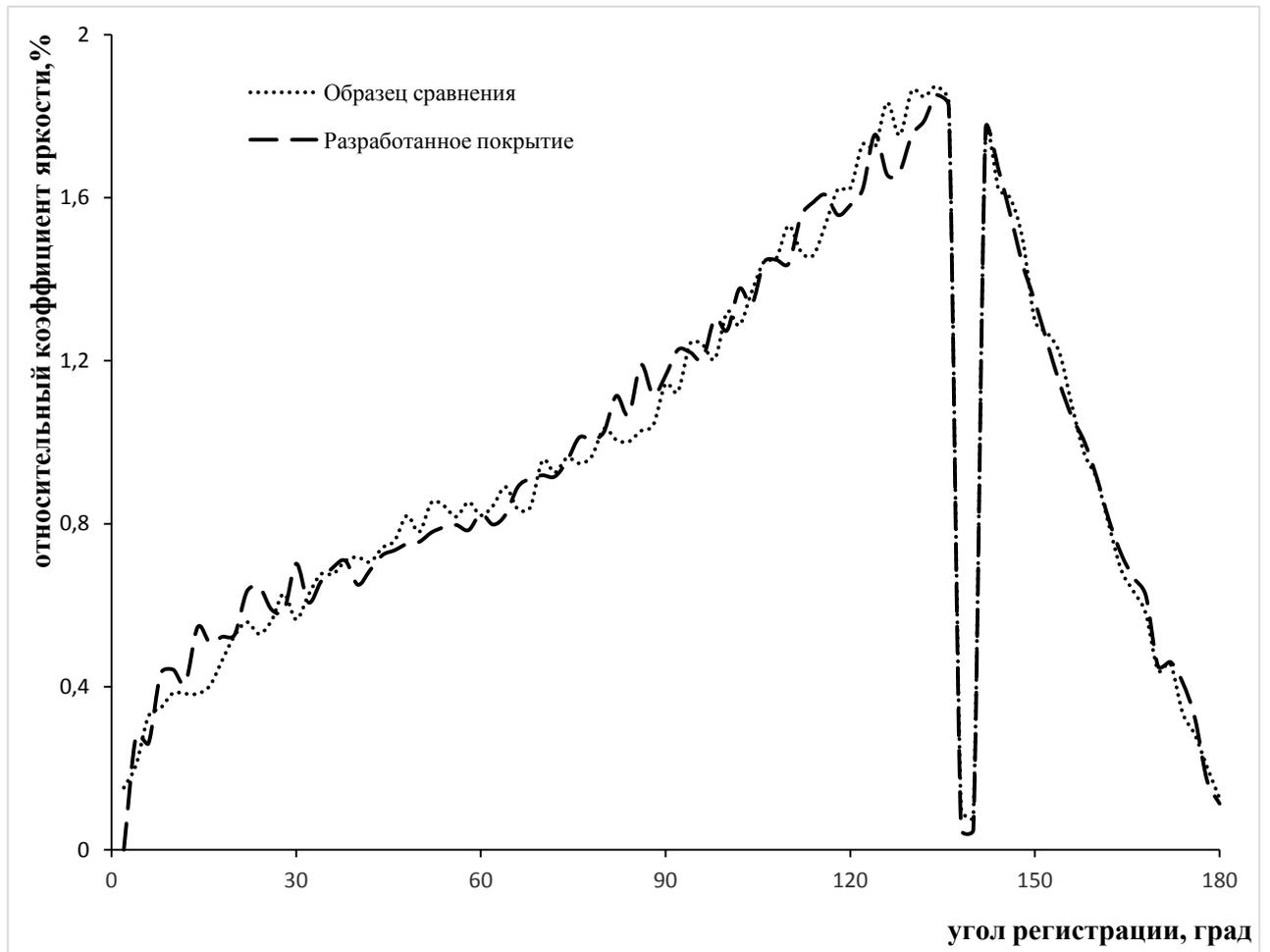


Рисунок 3.27 - Зависимость коэффициента яркости разработанного покрытия и образца сравнения в зависимости от угла регистрации от 0 до 180°, при $\Theta_{\text{пад}} = 45^\circ$

Исследовано влияние толщины слоя и количества слоев на значение коэффициента яркости покрытия. Для получения покрытия с низким коэффициентом яркости ЛКМ наносили тонкими слоями толщиной от 8 до 10 мкм. При нанесении ЛКМ толстыми слоями толщиной 15 – 18 мкм, покрытие будет иметь высокие оптические коэффициенты, $\alpha_s = 0,99$, $\epsilon = 0,97$, а коэффициент яркости будет более 1 %. На рисунке 3.28 приведена зависимость значения коэффициента яркости покрытия, нанесенного толстыми, более 18 мкм, и тонкими слоями - от 7 до 10 мкм, от угла регистрации.

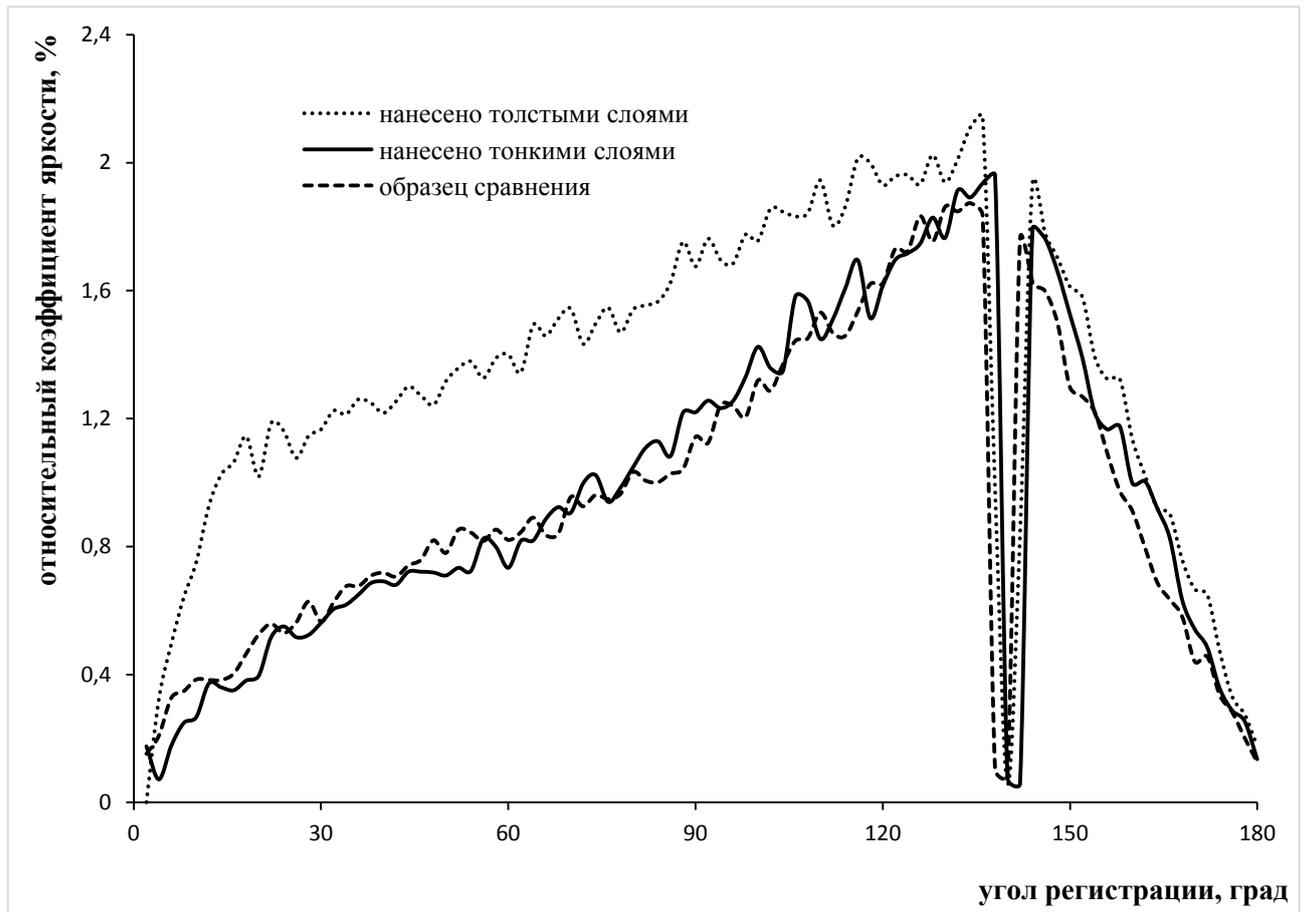


Рисунок 3.28 - Зависимость коэффициента яркости покрытий в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад}} = 45^\circ$

Как следует из зависимости, представленной на рисунке, покрытие должно наноситься тонкими равномерными слоями.

На рисунке 3.29 приведена зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения α_s и коэффициента теплового излучения ϵ покрытия от его толщины. На основании полученных данных показано, что максимальное значение α_s и ϵ на покрытии наблюдается при толщине больше 65 мкм.

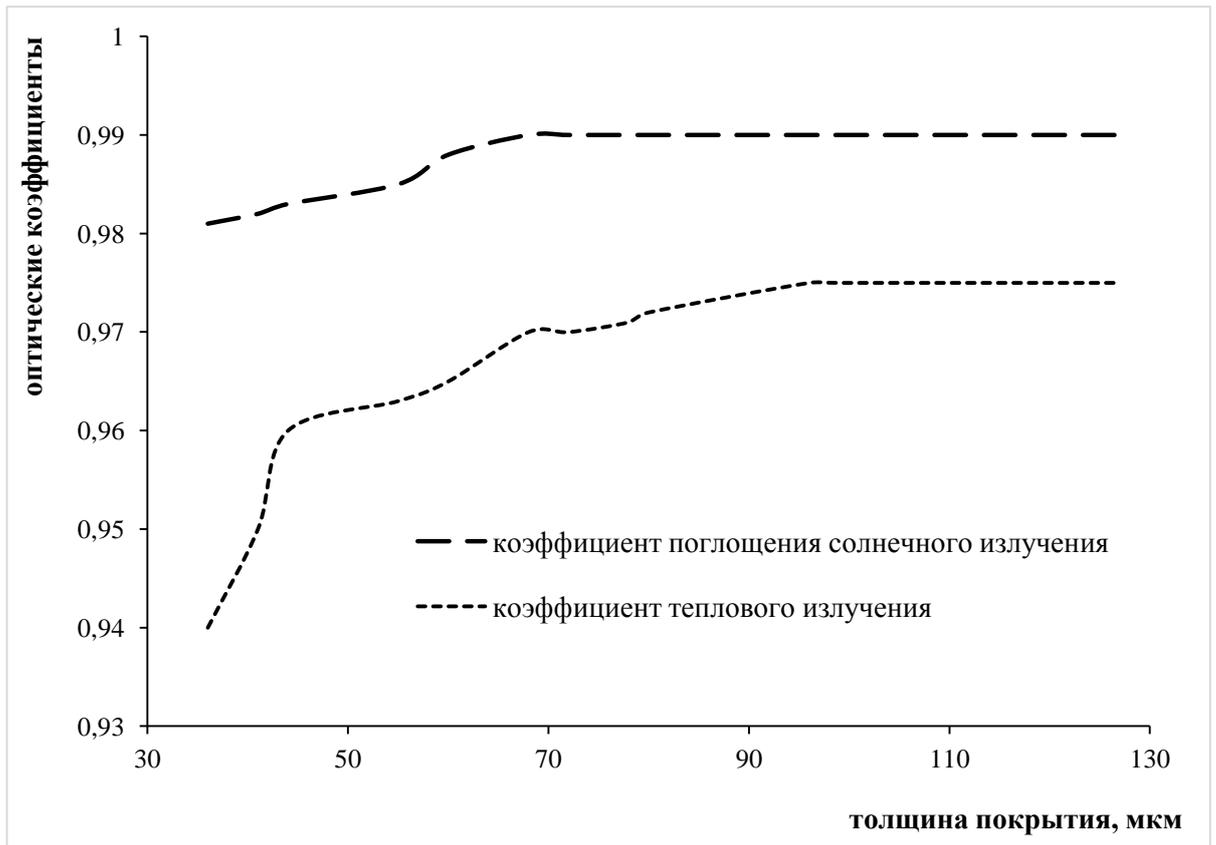


Рисунок 3.29 - Зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения α_s и коэффициента теплового излучения ϵ покрытия от его толщины

Параметры технологии нанесения покрытия отрабатывались на подложках из алюминиевого сплава АМг6. Подготовка поверхности перед нанесением – обезжиривание, механическая зачистка шкуркой и обезжиривание. Также покрытие наносилось на образцы из алюминиевого сплава АМг3 и сталь У8А. Покрытие наносилось тонкими слоями краскораспылителем с диаметром сопла 2 мм, давление при нанесении – от 2,0 до 2,5 атм. В таблице 3.23 приведены характеристики покрытия на подложках из АМг6, АМг3, У8А. Зависимость коэффициент яркости от угла регистрации до 80° покрытий на разных подложках приведена на рисунке 3.30.

Таблица 3.23 - Характеристики покрытия на подложках из АМг6, АМг3, У8А

Наименование характеристик	Покрытие условной марки		
	АМг6	АМг3	У8А
Материал подложки	АМг6	АМг3	У8А
Подготовка поверхности	механическая зачистка шкуркой, обезжиривание	Хим.Окс.э, обезжиривание	Хим.Окс, обезжиривание
Цвет, внешний вид	Черное, матовое		
Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,99	0,99	0,99
Коэффициент теплового излучения, ϵ	0,97	0,97	0,97
Адгезия, балл	1	1	1

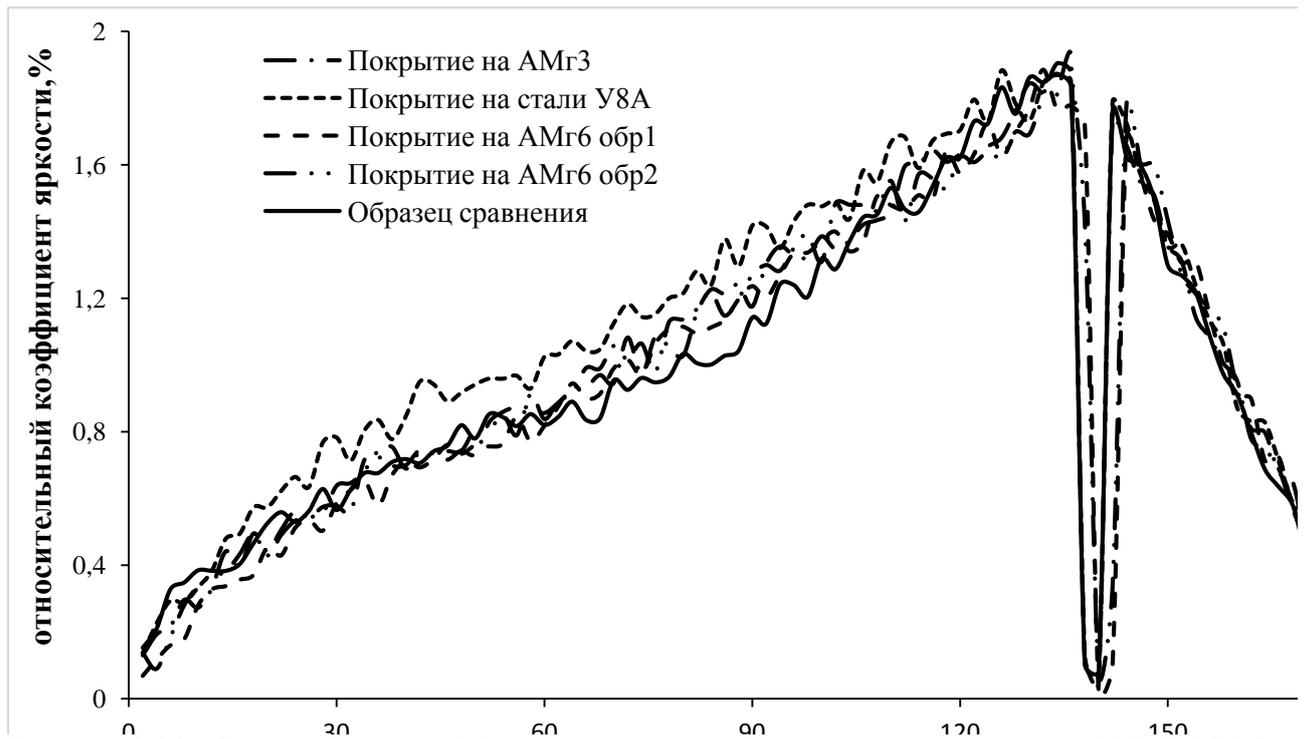


Рисунок 3.30 - Зависимость коэффициента яркости покрытий на подложке из АМг6, АМг3, У8А и образца сравнения в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад}} = 45^\circ$

Из данных таблицы 3.23 и рисунка 3.30 видно, что коэффициент яркости покрытия, коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , коэффициент теплового излучения ϵ , адгезия покрытия не зависят от материала подложки и способа подготовки поверхности.

3.5 Проведение испытаний покрытий к воздействию ФКП

3.5.1.1 Оценка стойкости ТРП без частиц к воздействию ФКП

Для оценки изменения коэффициентов α_s и ε в условиях эксплуатации в космическом пространстве проведены испытания в условиях, имитирующих ФКП, для оценки стойкости ТРП к воздействию электронного, протонного и ультрафиолетового излучений.

Электронное облучение образцов ТРП проводилось на стенде УВ-1/2. Коэффициент поглощения солнечного излучения измерялся на фотометре ФМ-59. Плотность потока излучения электронов – $\varphi = 1,2 \times 10^{12}$ е/см²*с. Энергия электронов – 10, 20 и 50 КэВ. Температура образцов при облучении не превышала 30 °С. Остаточное давление в вакуумной камере находилось в диапазоне 10^{-4} - 10^{-5} Па. Результаты испытаний приведены в таблицах 3.24 – 3.26:

Таблица 3.24 - Изменение служебных характеристик ТРП в зависимости от флюенса электронного облучения с E = 10 кэВ

	Флюенс электронов, Φ_e , см ⁻²					
	0	$6 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{16}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$	10^{17}
α_s	0,972	0,979	0,975	0,973	0,974	0,971
$\Delta\alpha_s$	-	0,007	0,003	0,001	0,002	0,001
ε	0,94	-	-	-	-	0,94
ρ_v , Ом·м	$2,2 \cdot 10^2$	-	-	-	-	$9 \cdot 10^2$

Таблица 3.25 - Изменение служебных характеристик ТРП в зависимости от флюенса электронного облучения с E = 20 кэВ

	Флюенс электронов, Φ_e , см ⁻²					
	0	$6,5 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{16}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	10^{17}
α_s	0,972	0,979	0,978	0,974	0,975	0,971
$\Delta\alpha_s$	-	0,009	0,008	0,004	0,005	0,001
ε	0,94	-	-	-	-	0,94
ρ_v , Ом·м	$2 \cdot 10^2$	-	-	-	-	$9,5 \cdot 10^2$

Таблица 3.26 - Изменение служебных характеристик ТРП в зависимости от флюенса электронного облучения с E = 50 кэВ

	Флюенс электронов, Φ_e , см ⁻²					
	0	10^{15}	$6 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{17}$
α_s	0,971	0,972	0,980	0,980	0,981	0,979
$\Delta\alpha_s$	-	0,001	0,009	0,009	0,010	0,008
ε	0,94	-	-	-	-	0,94
ρ_v , Ом·м	$2,5 \cdot 10^2$	-	-	-	-	10^3

На рисунках 3.32 и 3.33 представлены рассчитанные методом Монте-Карло распределения поглощенных доз по глубине образца ТРП при облучении электронами различной энергии и дифференциальный спектр потоков электронов на геостационарной орбите.

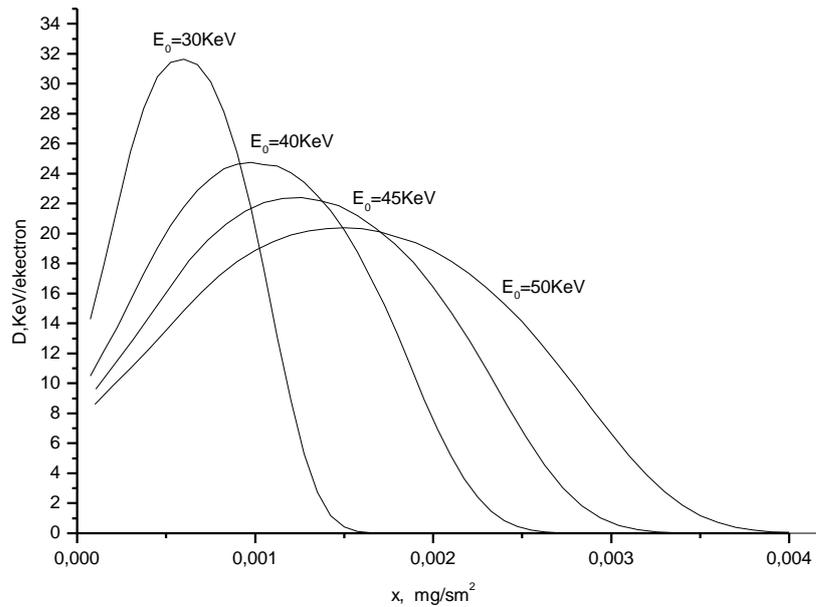


Рисунок 3.31 - Распределение дозы облучения для электронов с различной энергией по глубине образца ТРП

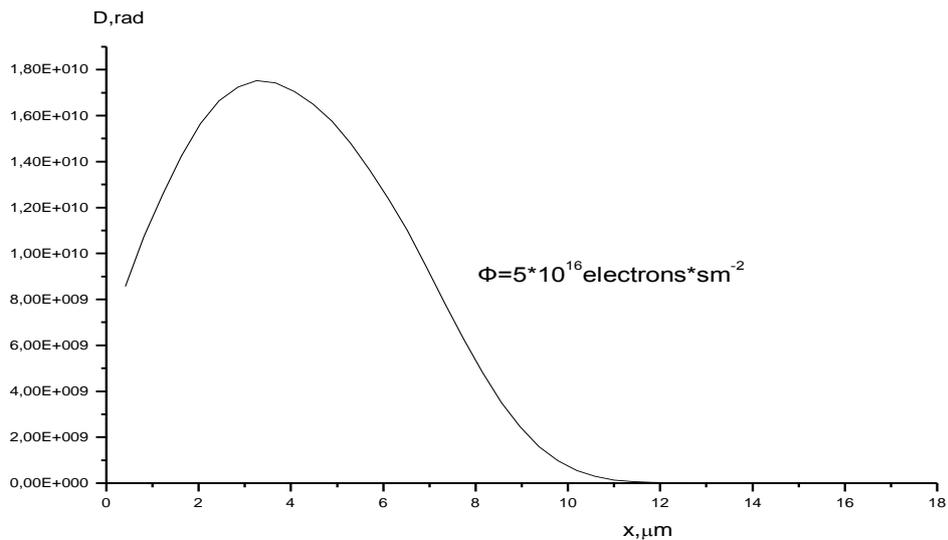


Рисунок 3.32 - Распределение дозы облучения электронами с $E=40\text{кэВ}$ и $\Phi=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ по глубине образца ТРП

Проведены испытания влияния последовательного воздействия ультрафиолетового и электронного излучений на образцы ТРП. Образцы подвергались воздействию имитатора УФ-излучения Солнца (до суммарной эквивалентной экспозиции $N_s = 1000$ эсч (эквивалентных солнечных часов)), а затем электронов с энергией $E=40$ кэВ, плотностью потока $\Phi = 10^{12}$ см⁻² до флюенса $\Phi = 5 \times 10^{16}$ см⁻². Температура образцов при облучении не превышала 30 °С. Результаты изменения оптических характеристик ТРП представлены в таблице 3.27.

Таблица 3.27 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения ТРП при воздействии электронного излучения

α_{s0}	α_s УФ	α_s электрон.	α_s отбел. (через 6 суток)
0,97	0,98	0,975	0,98

Протонное облучение ТРП с энергиями $E_p = 10, 20$ и 50 КэВ проводилось на стенде УВ-1/2. Коэффициент поглощения солнечного излучения измерялся с помощью фотометра ФМ-59. Плотность непрерывного потока излучения протонов – $\phi = 1 \times 10^{12}$ е/см²·с. Температура образцов при облучении не превышала 30 °С. Остаточное давление в вакуумной камере находилось в диапазоне $10^{-4} - 10^{-5}$ Па. Результаты испытаний приведены в таблицах 3.28 – 3.30.

Таблица 3.28 - Изменение служебных характеристик ТРП в зависимости от флюенса протонного облучения с $E = 10$ кэВ.

	Флюенс протонов, Φ_p , см ⁻²					
	0	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
α_s	0,970	0,973	0,975	0,973	0,975	0,965
$\Delta\alpha_s$	-	0,001	0,003	0,001	0,004	0,004
ε	0,94	-	-	-	-	0,94
ρ_v , Ом·м	$2 \cdot 10^2$	-	-	-	-	$8,9 \cdot 10^2$

Таблица 3.29 - Изменение служебных характеристик ТРП в зависимости от флюенса протонного облучения с $E = 20$ кэВ.

	Флюенс протонов, Φ_p , см ⁻²					
	0	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
α_s	0,970	0,979	0,978	0,974	0,975	0,971
$\Delta\alpha_s$	-	0,009	0,008	0,004	0,005	0,001
ε	0,94	-	-	-	-	0,94
ρ_v , Ом·м	$2,3 \cdot 10^2$	-	-	-	-	$9,6 \cdot 10^2$

Таблица 3.30 - Изменение служебных характеристик ТРП в зависимости от флюенса протонного облучения с $E = 50$ кэВ.

	Флюенс протонов, $\Phi_p, \text{см}^{-2}$					
	0	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
α_s	0,970	0,972	0,978	0,980	0,980	0,977
$\Delta\alpha_s$	-	0,002	0,008	0,009	0,009	0,007
ε	0,94	-	-	-	-	0,94
$\rho_v, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$2,2 \cdot 10^2$	-	-	-	-	10^3

УФ-облучение ТРП проводилось на стенде УВ-1/2. Коэффициент поглощения солнечного излучения измерялся с помощью фотометра ФМ-59. До и после облучения были сняты спектры диффузного отражения покрытия. По экспериментальным спектрам диффузного отражения образцов рассчитаны величины исходных коэффициентов поглощения солнечного излучения на основании использования численных методов интерполирования и использования внутритабличной линейной интерполяции. Температура образцов при облучении не превышала 45°C . Остаточное давление в вакуумной камере находилось в диапазоне $10^{-4} - 10^{-5}$ Па. В процессе облучения каждый час контролировалась мощность УФ-излучения лампы имитатора ЭМИ-Солнца.

Начальная кратность УФ-излучения равнялась примерно 12, через 20 часов мощность излучения лампы стабилизировалась и стала равной 6 «солнцам». Эквивалентная экспозиция облучения – 2268 эквивалентных солнечных часов, время испытаний – 18 суток. Результаты испытаний приведены в таблице 3.31. В таблице 3.32 представлены данные по отбеливанию образцов ТРП при переносе их из вакуумной камеры на воздух.

Таблица 3.31 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения ТРП при воздействии УФ-излучения Солнца

Эквивалентная экспозиция, эсч	0	288	864	1872	2268
α_s	0,978	0,975	0,978	0,978	0,977
$\Delta\alpha_s$	-	-0,003	0	0	-0,001

Таблица 3.32 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения ТРП зависимости от времени отбеливания.

Время нахождения на воздухе								
2,5 мин	7,5 мин	12,5 мин	20 мин	1 час	4 час	23 час	96 час	168 час
0,977	0,976	0,975	0,976	0,977	0,975	0,977	0,977	0,977

Коэффициент теплового излучения ϵ в результате испытаний не изменил своего значения и равен 0,94, удельное объемное электрическое сопротивление существенно не изменило своих значений и находится в пределах $2 - 5 \cdot 10^2$ Ом·м.

Результаты проведенных испытаний показали, что:

- исходный коэффициент солнечного излучения (α_s) покрытия имеет значение $\geq 0,97$;

- коэффициент теплового излучения $\epsilon=0,94$, практически не изменяет своих значений после испытаний;

- удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v \leq 10^3$ Ом·м практически не изменило своих значений.

3.5.1.2 Проведение испытания покрытия к воздействию термоциклирования

Проведены испытания на циклическое воздействие знакопеременных температур на установке «Цикл-В». Источник нагрева – лучистый, максимальная температура – 125 °С, минимальная температура – - 150 °С, продолжительность термоцикла – 22,2 мин, количество термоциклов – 50. Результаты приведены в таблице 3.33.

Таблица 3.33 - Оптические характеристики (α_s , ϵ) покрытий до и после термоциклирования

α_s	ϵ	ρ_v , Ом·м	α_s тц	ϵ тц	ρ_v тц, Ом·м
0,975	0,94	$2,5 \cdot 10^2$	0,970	0,94	$8,8 \cdot 10^2$

Оптические характеристики покрытия после воздействия знакопеременных температур (термоциклирования) остаются практически неизменными.

3.5.1.3 Проведение ускоренных климатических испытаний (УКИ)

Ускоренные климатические испытания ТРП проводились в климатических камерах. Эффективный период испытания – 3 года. Это максимальный срок хранения изделия перед сборкой и запуском. Оценка состояния ТРП перед испытаниями и после проводилась по следующим параметрам: адгезии, внешнему виду, коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s и коэффициенту теплового излучения ε . Результаты приведены в таблице 3.34.

Таблица 3.34 - Характеристики образцов до и после проведения ускоренных климатических испытаний

Период испытания, годы	до испытаний				после испытаний			
	α_{s0}	ε_0	Внешний вид покрытия	Адгезия, балл	$\alpha_{s\text{кон}}$	$\varepsilon_{\text{кон}}$	Внешний вид покрытия	Адгезия, балл
3	0,97	0,94	Черное матовое покрытие без посторонних включений	2	0,97	0,94	Черное матовое покрытие без посторонних включений	2

Полученные оптические коэффициенты ТРП (α_s , ε), адгезия к алюминиевому сплаву АМг6 остались без изменения по сравнению с исходными значениями. Перед испытаниями адгезия покрытия проверяется на образцах-имитаторах, т.к. является разрушающим методом оценки свойств покрытия.

3.5.1.4 Определение газовыделения покрытия и оценка кинетики газовыделения

Испытания газовыделения выполнены на установке «Тест». Методика проведения испытаний и расчетов потери массы и содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии подробно изложена в ГОСТ Р 50109. Результаты измерений приведены в таблице 3.35.

Таблица 3.35 – Данные газовыделения покрытия

Общая потеря массы (ОПМ), %	Реальная потеря массы (РПМ), %	Летучие конденсирующиеся вещества (ЛКВ), %
0,96	0,80	0,05

Определение кинетики газовыделения проводилось на установке «Весы». На рисунке 3.33 представлена кинетика газовыделения ТРП.

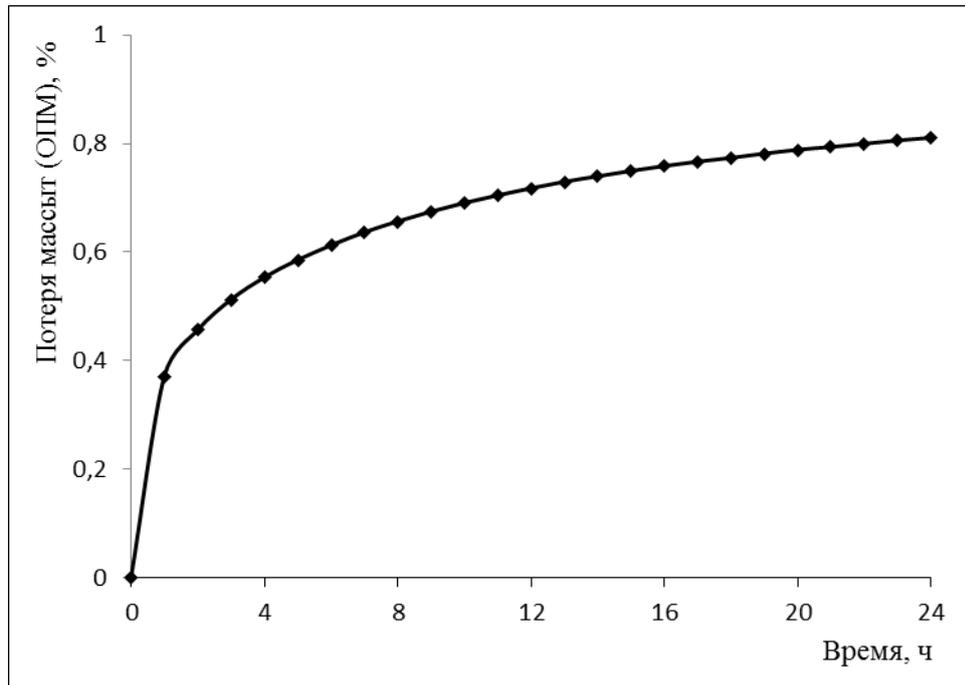


Рисунок 3.35 - Кинетика газовыделения (потери массы) ТРП

Покрyтие удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покpытиям (ОПМ \leq 1,0%, ЛКВ \leq 0,1%)

3.5.1.5 Оценка стойкости к комплексному воздействию ФКП (электронное, протонное и УФ излучение)

Проведено испытание на комплексное воздействие протонного и электронного излучений терморегулирующего покpытия. Результаты испытаний приведены в таблицах 3.36, 3.37.

Таблица 3.36 - Изменение коэффициента поглощения α_s образцов ТРП при комплексном воздействии ФКП (протонное, электронное и УФ излучения)

№ обр.	Параметр	0	1	2	3	4	5
1	$\Phi_p, 10^{16} \text{ см}^{-2}$	0	0,417	0,855	1,27	1,66	2,10
	$\Phi_e, 10^{17} \text{ см}^{-2}$	0	0,310	0,583	0,825	1,06	1,32
	α_s	0,972	0,970	0,970	0,969	0,969	0,968
2	$\Phi_p, 10^{16} \text{ см}^{-2}$	0	0,302	0,748	1,18	1,65	2,04
	$\Phi_e, 10^{17} \text{ см}^{-2}$	0	0,181	0,473	0,777	1,07	1,36
	α_s	0,972	0,970	0,968	0,965	0,965	0,965
Эквивалентная солнечная экспозиция, Нс, эсч		0	83,4	168,9	253,5	335,1	420,6

Таблица 3.37 - Изменения коэффициента излучения ε и удельного объемного сопротивления ρ_v образцов ТРП в исходном состоянии и после комплексного воздействия ФКП (протонное, электронное и УФ излучения).

Композиция	ε_0	ε_{p+e}	ρ_{v0} Ом·м	$\rho_{v p+e}$ Ом·м
1	0,938	0,939	$6,5 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^2$
2	0,937	0,936	$4,9 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^1$

Из данных таблиц 3.37, 3.38 следует, что после комплексного воздействия ФКП коэффициент поглощения α_s практически не изменился, $\Delta\alpha_s = 0,004 \div 0,005$. Изменение коэффициента теплового излучения $\Delta\varepsilon = 0,001$, т.е. практически не изменился. Удельное объемное электрическое сопротивление практически не изменилось.

Результаты проведенных испытаний на воздействие ФКП показали, что служебные характеристики (α_s , ε , ρ_v) терморегулирующего покрытия на основе разработанной эмали практически не изменились.

- исходный и конечный коэффициент солнечного излучения (α_s) покрытия имеет значение $\geq 0,96$;

- коэффициент теплового излучения $\varepsilon = 0,93 - 0,94$, практически не изменяет своих значений после испытаний.;

- удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v \leq 10^3$ Ом·м практически не изменило своих значений;

- адгезия равна 2 балла.

3.5.2.1 Облучение образцов покрытий с наночастицами Fe₃O₄

Проведено облучение моноэнергетическими потоками протонов и электронов образцов покрытий черных покрытий с наночастицами Fe₃O₄ размером 10 и 25 нм, в количестве 0,08 % и 0,3 %.

Облучение образцов проводилось на экспериментальной установке «УВ 1/2). Энергия электронов – $E_e = 20$ кэВ, средняя плотность потока электронов – $\phi_e = 1,0 \cdot 10^{11}$ см⁻²·с⁻¹, энергия протонов – $E_p = 20$ кэВ, средняя плотность потока протонов – $\phi_p = 1,0 \cdot 10^{11}$ см⁻²·с⁻¹, температура образцов: $T = (24 \pm 2)$ °С, вакуум – $P \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$ Па, время облучения – 10 часов (два раза по 5 часов).

Результаты облучения покрытий протонами, приведены в таблице 3.38, и на рисунке 3.34.

Таблица 3.38 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s покрытия от флюенса протонов

покрытие	α_{s0} до обл.	флюенс протон. 1 обл. $\text{Fe} \cdot 10^{15}$ см^{-2}	α_{s1} после 1 обл.	суммар- ный флюенс протонов На 2 обл. $\text{Fe} \cdot 10^{15}$ см ⁻²	α_{s2} после 2 обл. .
покрытие без наночастиц	0,975	1,48	0,973	3,41	0,972
покрытие с наночастицами оксида железа размером 25 нм, 0,08 %	0,974	0,81	0,975	4,3	0,981
покрытие с наночастицами оксида железа размером 10 нм, 0,08 %	0,975	2,13	0,977	4,01	0,977
покрытие с наночастицами оксида железа размером 25 нм, 0,3 %.	0,974	0,91	0,976	4,46	0,976
покрытие с наночастицами оксида железа размером 10 нм, 0,3 %	0,978	1,76	0,977	3,97	0,977

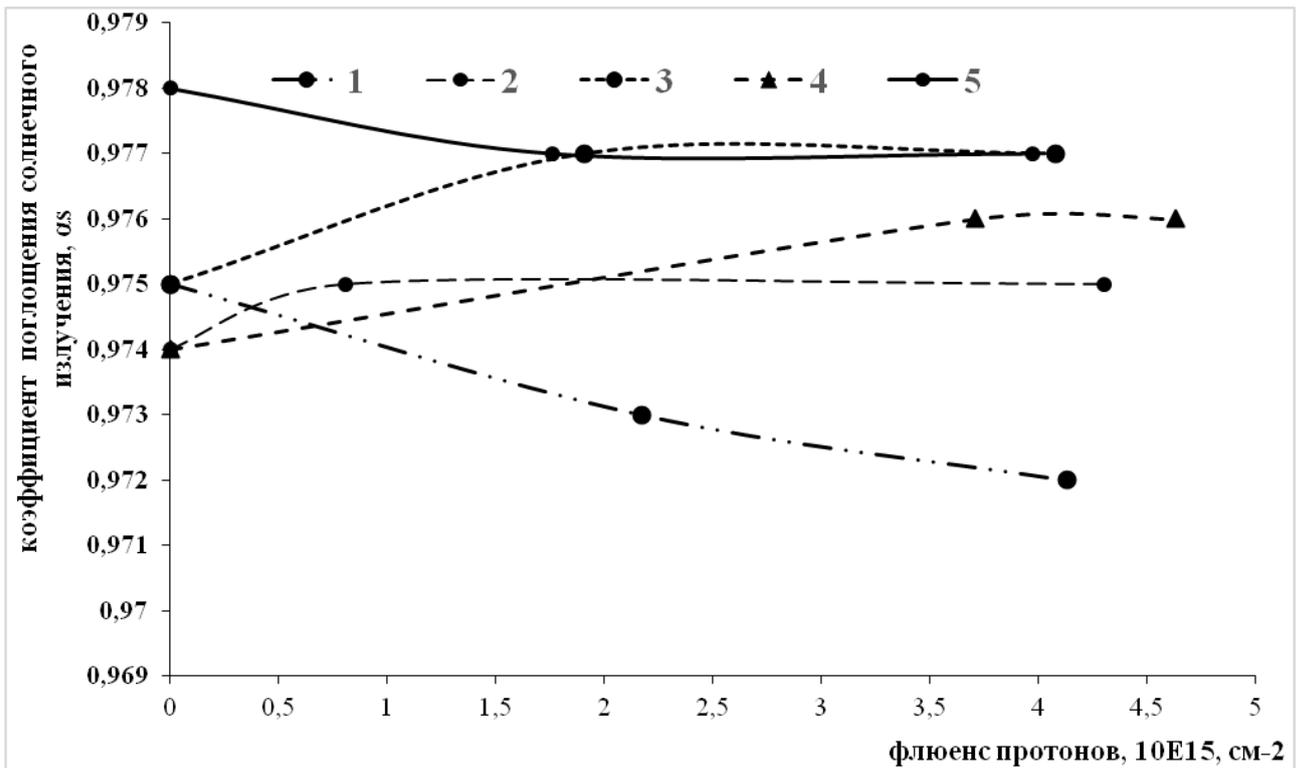


Рисунок 3.34 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s от флюенса протонов $\Phi_p \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ для покрытий: 1 - черное покрытие без НЧ; 2 - покрытие с НЧ оксида железа размером 25 нм, 0,08 %.; 3 - покрытие с НЧ оксида железа размером 25 нм, 0,3 %.; 4 - покрытие с НЧ оксида железа размером 10 нм, 0,08 %.; 5 - покрытие с НЧ оксида железа размером 10 нм, 0,3 %

На графиках зависимости изменения коэффициента поглощения солнечного излучения α_s от флюенса протонов показано, что начальные коэффициенты покрытий, содержащие наночастицы Fe_3O_4 размером 10 и 25 нм, незначительно ниже показателя покрытия без наночастиц. Коэффициент поглощения солнечного излучения на покрытиях, содержащих наночастицы оксида железа, под действием излучения увеличивается, что является положительной тенденцией для покрытий класса «ИП».

На рисунках 6 – 11 Приложения 1 представлены снимки поверхности покрытий, полученных с помощью атомно-силовой микроскопа NTEGRA фирмы НТ-МДТ, режим сканирования полуконтактный.

ТРП представляет собой сплошное покрытие. На поверхности покрытия с наночастицами Fe_3O_4 присутствуют частицы размерами от 50 до 90 нм, представляющие собой агломераты, неравномерно распределенные по поверхности образца. Изменение α_s покрытия с НЧ и покрытия без НЧ под действием ФКП идентичны.

Наночастицы Fe_3O_4 не оказывают влияния на радиационную деградацию оптических характеристик покрытия, однако обеспечивают большую стабильность поверхности к радиационному разрушению ее структуры. Величина изменения коэффициента составила $\Delta\alpha_s = 0,005$ при флюенсе протонов до $4,5 \cdot 10^{15}$ p/cm², Коэффициент теплового излучения ε остался без изменения и равен 0,94. Адгезия покрытия, содержащего наночастицы оксида железа, к сплаву АМг6, составила 1 балл, после облучения ФКП осталась без изменений. Наночастицы Fe_3O_4 можно рассматривать в качестве неорганической функциональной добавки для изготовления черных ТРП, эксплуатирующихся в условиях воздействия космического пространства.

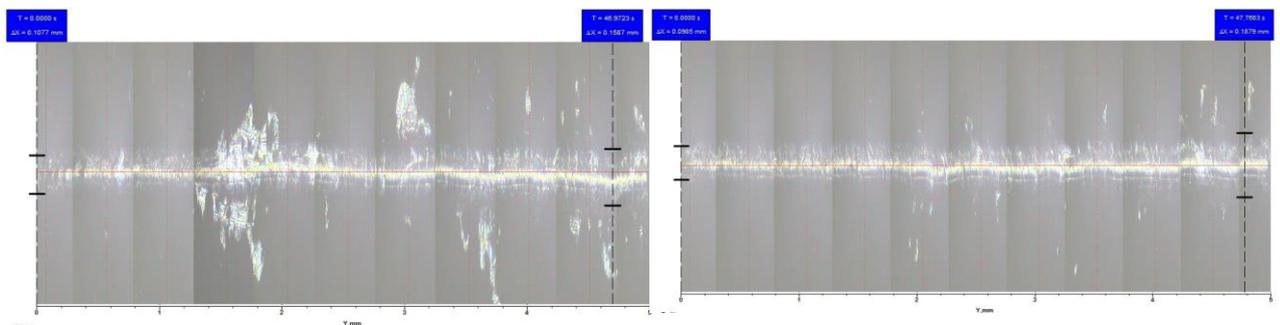
3.5.2.2 Исследование прочности сцепления покрытия, содержащего наночастицы Fe_3O_4 , с подложкой

Проведены испытания покрытий с наночастицами Fe_3O_4 по определению адгезии методом склерометрии. Испытаниям подвергались покрытие без НЧ оксида железа и покрытия с НЧ размером 10 и 25 нм. НЧ вводились в состав черного покрытия в количестве 0,08 % и 0,3 %. Сравнивались облученные и не облученные покрытия. Условия испытания приведены в таблице 3.39.

Таблица 3.39

Скорость, мм/с	Длина пути, мм	Нагрузка, Н		Изменение нагрузки	Количество царапаний
		мин.	макс.		
0,1	5	1	18	Линейно возрастает	3

На рисунке 3.35 представлены фотографии процарапывания черного покрытия без НЧ оксида железа без облучения и после облучения.



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 110 мкм, средняя ширина борозды в конце испытания – 203,8 мкм

Облученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 95,5 мкм, ширина борозды в конце испытания – 111 мкм.

Рисунок 3.35 - Покрытие без НЧ

Испытания показали, что облучение протонами и электронами упрочняет структуру покрытия. Ширина борозды на покрытии после облучения после процарапывания уже и ровнее, без боковых сколов.

На рисунках 12 – 15 Приложения 1 представлены фотографии царапин на покрытиях с наночастицами.

Результаты проведенных испытаний показали, что:

- введение в состав материала НЧ Fe_3O_4 покрытия на 40%;
- из двух опробованных концентраций НЧ в составе материала лучшие результаты получены при количестве ввода НЧ – 0,08 %.
- воздействие моноэнергетическими потоками протонов и электронов (факторов космического пространства) упрочняет структуру покрытия.

3.5.3.1 Облучение образцов покрытий с частицами ZnO

Проведено облучение моноэнергетическими потоками протонов и электронов образцов черных покрытий с частицами ZnO разной формы в количестве 0,08 %.

Облучение образцов проводилось на экспериментальной установке «УВ 1/2». Энергия электронов – $E_e = 20$ кэВ, средняя плотность потока электронов – $\phi_e = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, энергия протонов – $E_p = 20$ кэВ, средняя плотность потока протонов – $\phi_p = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, температура образцов: $T = (24 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, вакуум – $P \leq 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, время облучения – 10 часов (два раза по 5 часов).

Результаты облучения покрытий протонами, приведены в таблице 3.40 и на рисунке 3.36

Таблица 3.40 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s покрытия от флюенса протонов

покрытие	$\alpha_s 0$ до обл.	флюенс протонов 1 обл. $\text{Фe} \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$	$\alpha_s 1$ после 1 обл.	суммарный флюенс протонов на 2 обл. $\text{Фe} \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$	$\alpha_s 2$ после 2 обл.
Покрытие без наночастиц	0,975	2,17	0,973	4,13	0,972
№1, 0,08 %	0,984	2,19	0,985	3,9	0,985
№2, 0,08 %	0,98	1,67	0,981	3,4	0,98
№3, 0,08 %	0,973	1,69	0,977	3,95	0,975
№4, 0,08 %	0,98	2,27	0,98	3,99	0,98

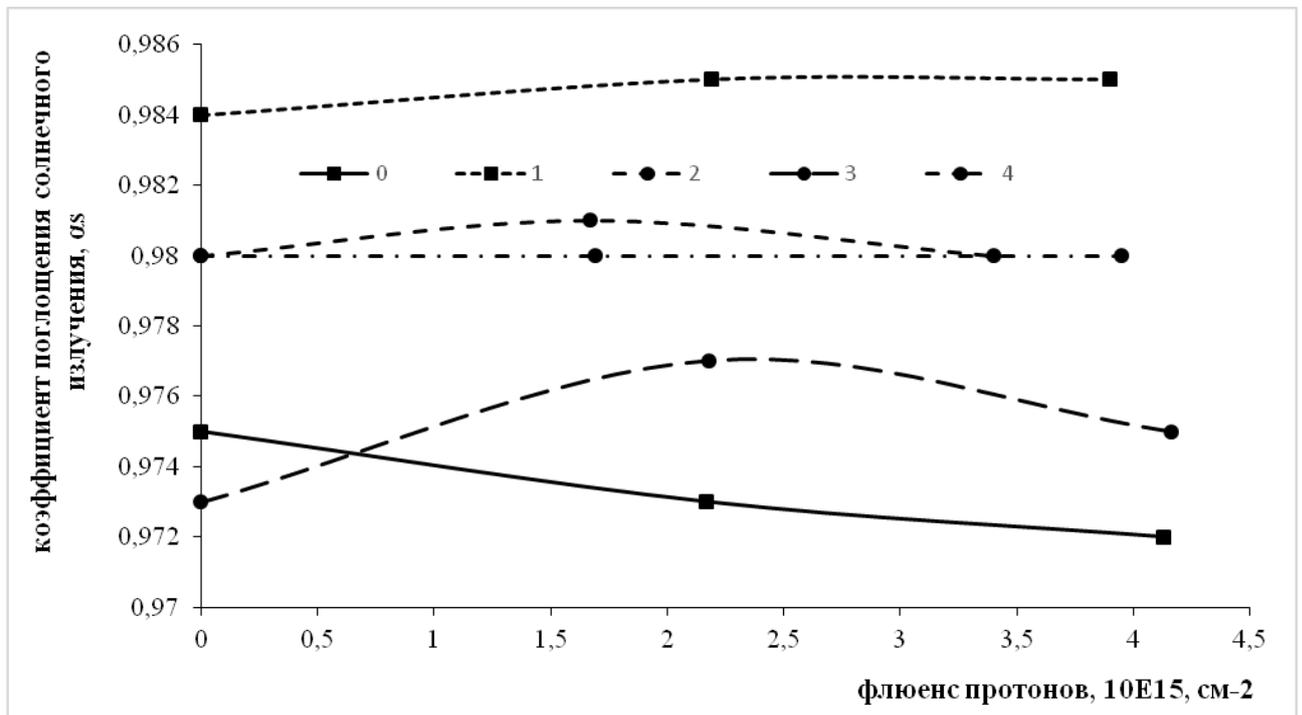


Рисунок 3.36 - Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения α_s от флюенса протонов $\text{Фp} \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ для покрытий: 0 - черное покрытие без частиц; 1 - № 1, 2 - № 2, 3 - № 3, 4 - № 4.

На графиках показано, что на покрытиях с частицами оксида цинка значение α_s выше, чем на покрытии без частиц. Лучший результат получен на покрытии с частицами оксида цинка цветочноподобной формы.

3.5.3.2 Исследование прочности сцепления покрытия, содержащего частицы ZnO, с подложкой

Проведены испытания покрытий с частицами оксида цинка по определению адгезии методом склерометрии. Сравнивались покрытия, облученные и не облученные моноэнергетическими потоками протонов и электронов. На рисунках 16 - 19 Приложения 1 представлены фотографии царапин на покрытиях. Как следует из полученных результатов, введение частиц оксида цинка цветочноподобной формы упрочняют структуру покрытия, частицы других форм практически не влияют на упрочнение структуры покрытия.

3.5.3.3 Определение газовыделения покрытия, содержащего частицы ZnO

Проведена оценка газовыделения покрытия.

Результаты измерений приведены в таблице 3.41.

Таблица 3.41 - Параметры газовыделения покрытия

ОПМ, %	ЛКВ, %	Описание налета ЛКВ
0,56	0,03	Налет равномерный. матовый

Из данных, приведенных в таблице, видно, что газовыделение покрытия удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 50109 (ОПМ не более 1,0%, ЛКВ не более 0,1%).

3.5.3.4 Исследование изменения служебных характеристик покрытия, содержащих частицы ZnO, при комплексных испытаниях покрытия

Проведены комплексные испытания покрытия. Испытания включают в себя последовательно проведенные ускоренные климатические испытания (УКИ), воздействие факторов космического пространства (ФКП) и воздействие термоциклирования (ТЦ).

Проведены УКИ в климатических камерах имитирующие хранение изделия в сухом отапливаемом помещении при температуре от +5 до +40 °С, влажности не выше 80% - 4,5 года и 0,5 года транспортирования в штатной

упаковке (герметичном контейнере, заполненном сухим воздухом при нормальном давлении с температурой точки росы не выше $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, наружная температура от -50 до $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$, влажность не нормируется, выпадение конденсата не допускается).

Проведены испытания образцов покрытия к воздействию ионизирующих излучений. Испытания проведены на стенде «экспериментальная установка «УВ 1/2».

Режимы испытаний:

- поглощенная доза электронного излучения $2,5 \cdot 10^8$ рад;
- поглощенная доза протонного излучения $1,7 \cdot 10^6$ рад;
- плотность потока УФ излучения 140 Вт/м^2 ;

Проведены испытания образцов покрытий на циклическое воздействие знакопеременных температур на установке «Цикл-В». Источник нагрева – лучистый, максимальная температура – плюс $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, минимальная температура – минус $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность термоцикла 12 мин, количество термоциклов – 200 .

Оценка состояния покрытия до и после испытаний проведена по следующим параметрам: адгезии, внешнему виду, коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s , коэффициенту теплового излучения ε , удельному объемному электрическому сопротивлению ρ_v и коэффициенту яркости., характеристики приведены в таблице 3.42.

Таблица 3.42 - Характеристики покрытия до и после проведения комплексных испытаний (УКИ, ФКП, ТЦ)

	Коэф-т поглощения солнечного излучения, α_s	Коэф -т теплового излучения, ε	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v	Адгезия, балл	Коэф-т яркости
Характеристики до испытания	0,99	0,97	$2,6 \cdot 10^2$	1	> 1
Характеристики после УКИ	0,99	0,97	$2,8 \cdot 10^2$	1	> 1
Характеристики после воздействия ФКП	0,99	0,97	$2,7 \cdot 10^2$	1	> 1
Характеристики после ТЦ	0,99	0,97	$2,8 \cdot 10^2$	1	> 1

Испытания показали, что оптические характеристики (α_s и ε) покрытия не изменяют своих значений. Адгезия покрытия после испытаний составила 1 балл. Внешний вид покрытия остался без изменений - покрытие черное, матовое, бархатистое, без сколов и трещин. Коэффициент яркости не более 1%.

На рисунке 3.37 представлена зависимость коэффициента яркости покрытия от угла регистрации до и после воздействия комплексных испытаний.

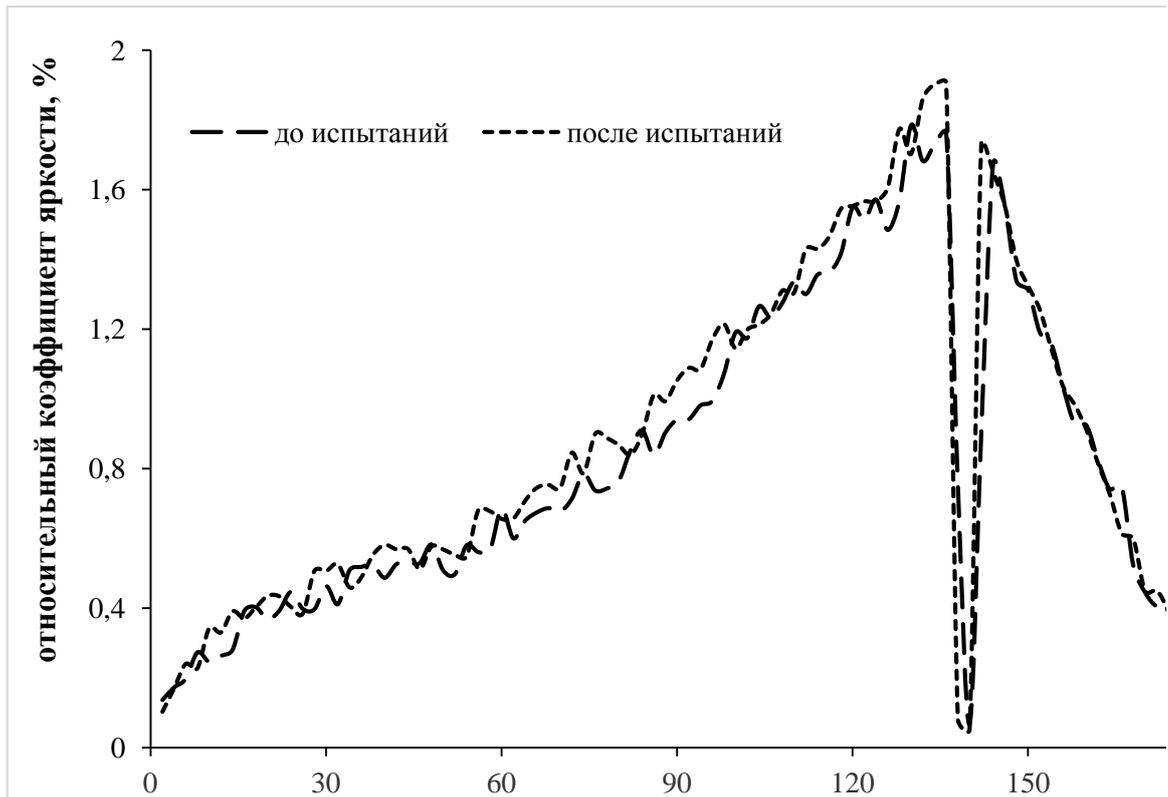


Рисунок 3.37 - Зависимость коэффициента яркости покрытия до и после комплексных испытаний в зависимости от угла регистрации, при $\Theta_{\text{пад.}} = 45^\circ$

Разработаны покрытия с высокими оптическими и адгезионными свойствами. Характеристики разработанных покрытий приведены в таблице 3.43.

Таблица 3.43 – Характеристики покрытий

Параметры ТРП	ТРП	ТРП с НЧ Fe_3O_4	ТРП с частицами ZnO
коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,97	0,97	0,98 – 0,99
коэффициент теплового излучения, ϵ	0,94	0,94	0,96-0,97
удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	$\leq 7 \cdot 10^3$	$\leq 7 \cdot 10^3$	$\leq 7 \cdot 10^3$
адгезия по ГОСТ 15140, балл	2	1	1
адгезия по ГОСТ 27890, МПа	14 - 16	20 – 24	17 - 19
толщина, мкм	60 - 80	60 - 80	60 - 80

окончание таблицы 3.43

относительный коэффициент яркости, %	2,5 – 3,5	2,5 – 3,5	≤ 1
газовыделение по ГОСТ Р 50109			
ОПМ, %	0,81	0,82	0,56
ЛКВ%	0,05	0,05	0,03

3.6 Сравнение разработанных покрытий с имеющимися отечественными и зарубежными аналогами

3.6.1 Терморегулирующее покрытие на основе водного раствора литиевого жидкого стекла и магнетита

Разработано ТРП на основе литиевого жидкого стекла в качестве пленкообразующего и Fe_3O_4 в качестве пигмента [161]. В таблице 3.44 приведены его характеристики.

Таблица 3.44 - Характеристики ТРП класса «истинный поглотитель» на основе литиевого жидкого стекла и магнетита

Наименование характеристики	Показатели
Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,96
Коэффициент теплового излучения, ε	0,95
Величина «блеска» по прибору ФСУ, не более	1,5
Газовыделение, %	
- ОПМ	0,1
- ЛКВ	0,02
Удельное объёмное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·м	$2 \cdot 10^4$

После комплексного воздействия ФКП коэффициент поглощения солнечного излучения α_s покрытия практически не изменяется, $\Delta\alpha_s = 0,004 \div 0,007$. Изменения представлены на рисунке 3.38

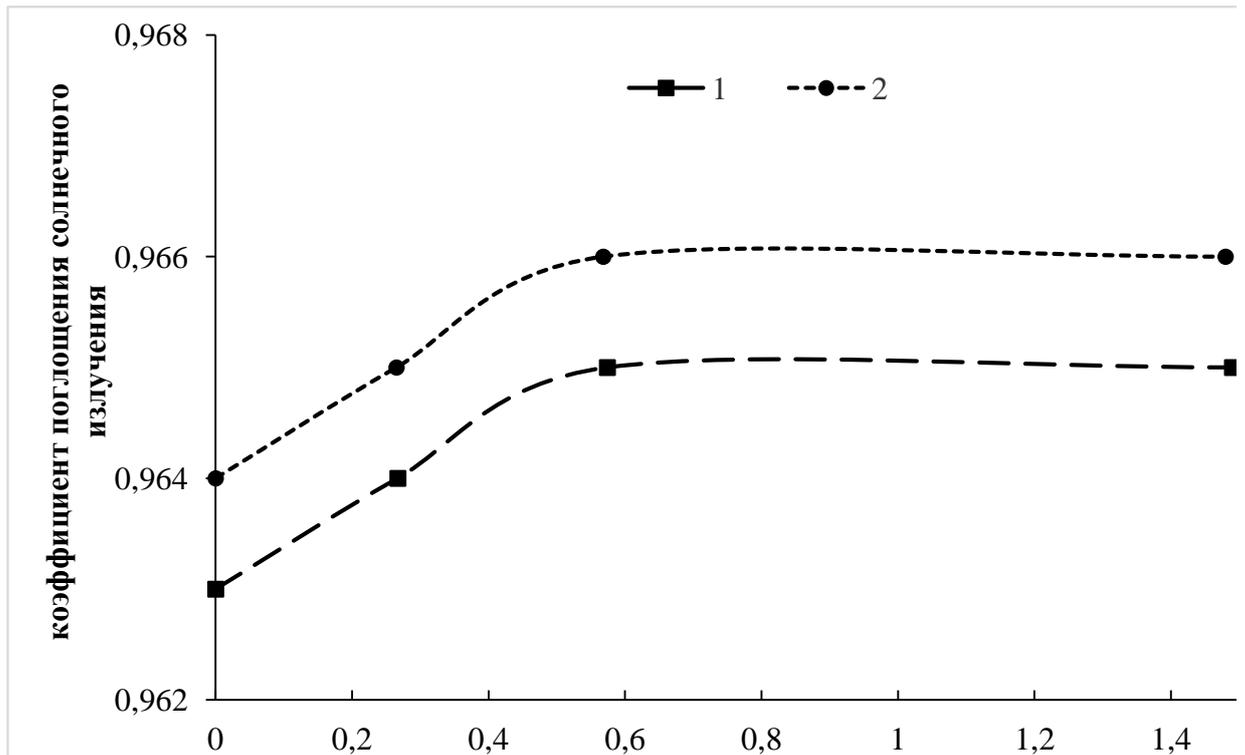


Рисунок 3.38 - Зависимость коэффициента поглощения солнечного излучения покрытия от флюенса протонного излучения, $\Phi_p \cdot 10^{15} \text{ p/cm}^2$

В качестве диспергирующего оборудования использована планетарная бисерная мельница [41].

3.6.2 Сравнение покрытий класса «истинный поглотитель»

Проведено сравнение трех покрытий класса «ИП». На рисунке 3.39 представлены графики зависимости коэффициента отражения разработанного покрытия с НЧ оксида железа покрытые оболочкой из оксида кремния, покрытия на основе жидкого литиевого стекла (раздел 3.6.1) и покрытия основным компонентом которого являются углеродные нанотрубки от длины волны.

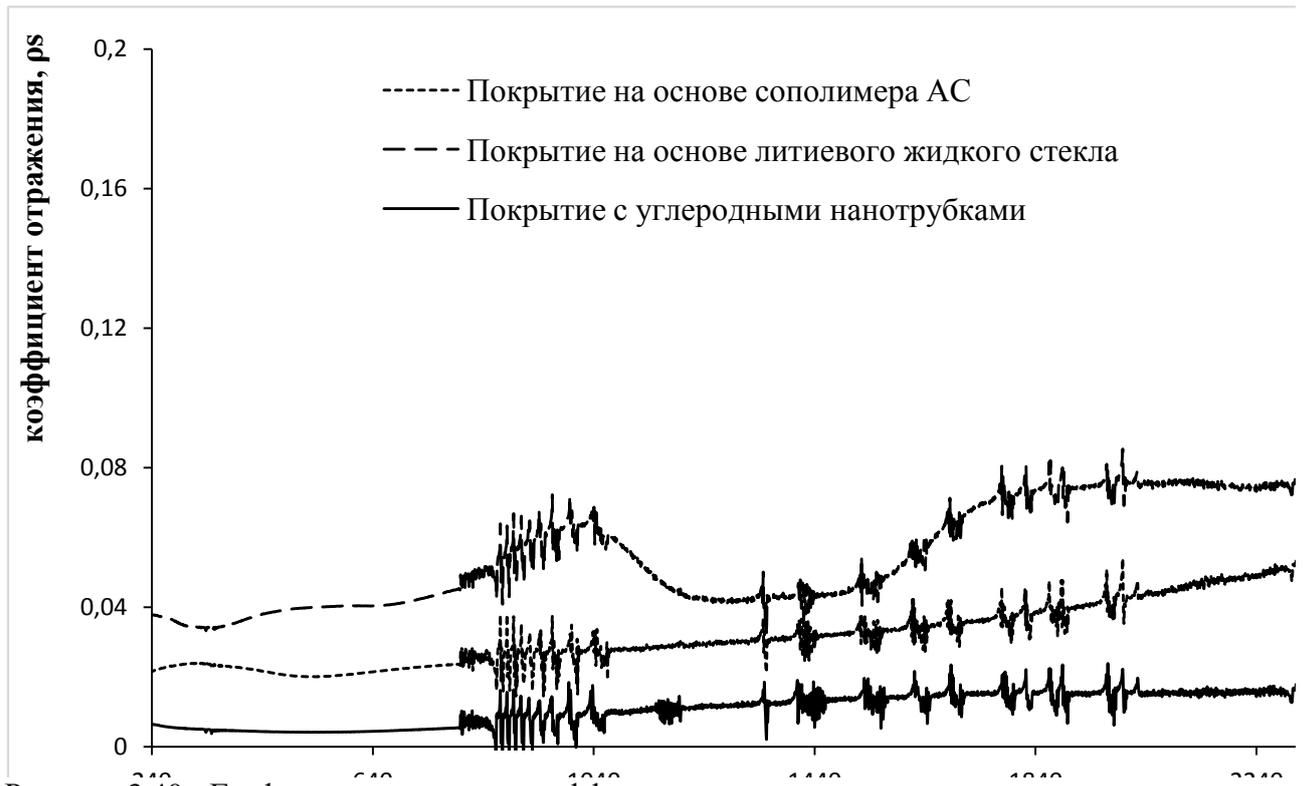


Рисунок 3.40 - Графики зависимости коэффициента отражения от длины волны покрытия на основе сополимера АС с наночастицами оксида железа, покрытие оболочкой из диоксида кремния, покрытия на основе жидкого литиевого стекла, покрытия основным компонентом которого являются углеродные нанотрубки.

Как видно из графика, наименьший коэффициент отражения имеет покрытие, содержащее нанотрубки. Покрытие с НЧ оксида железа имеет коэффициент отражения ниже, чем покрытие на жидком стекле.

На графике 3.40 приведены данные коэффициента диффузного отражения разработанных черных покрытий в сравнении с покрытием Aeroglase Z-307 (эмаль полиуретановая токопроводная).

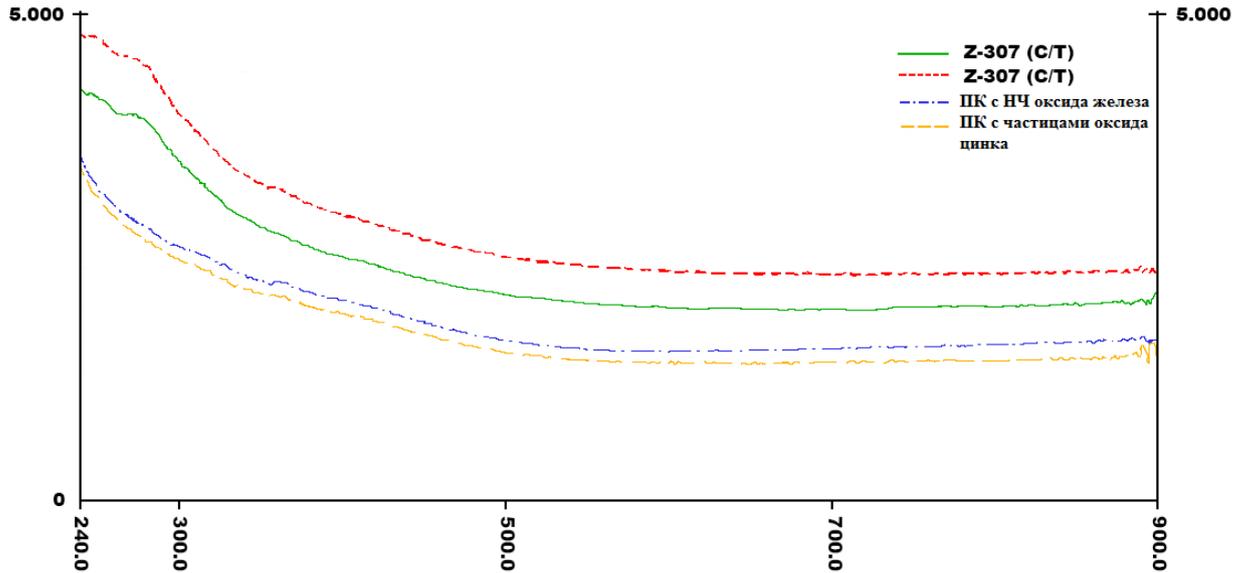


Рисунок 3.40 - График изменения коэффициента отражения $R_{\text{дифф}}$, % от длины волны, нм.

У разработанного черного покрытия с НЧ оксида железа (голубая линия на графике) отражательная способность ниже, чем на покрытии Aeroglase Z-307 более, чем на 1%, а отражательная способность черного покрытия с частицами оксида цинка (0,08 %) (желтая линия) более низкая, чем у покрытия с НЧ оксида железа. Fe_3O_4

Проведена оценка оптических коэффициентов трех черных лакокрасочных покрытий класса «истинный поглотитель» на разных пленкообразующих веществах. Покрытие №1 – разработанное покрытие с частицами оксида цинка №2. Покрытие №2 – ТРП на основе жидкого стекла и магнетита (раздел 2.1.3), покрытие №3 – покрытие на основе фторопаластового полимера и сажи. На рисунке 3.41 представлена зависимость коэффициента отражения - $\rho(\lambda)$, полученная с помощью спектрофотометра «Cary 500» в диапазоне 200 ÷ 2500 нм. На рисунке 3.42 представлена зависимость коэффициент отражения - $\rho(\lambda)$, полученная с помощью ИК-спектрофотометрической установки в диапазоне 2,5 ÷ 24 мкм.

Коэффициент поглощения солнечного излучения покрытий: ПК №1 - $\alpha_s = 0,978$, ПК №2 - $\alpha_s = 0,960$, ПК №3 - $\alpha_s = 0,920$.

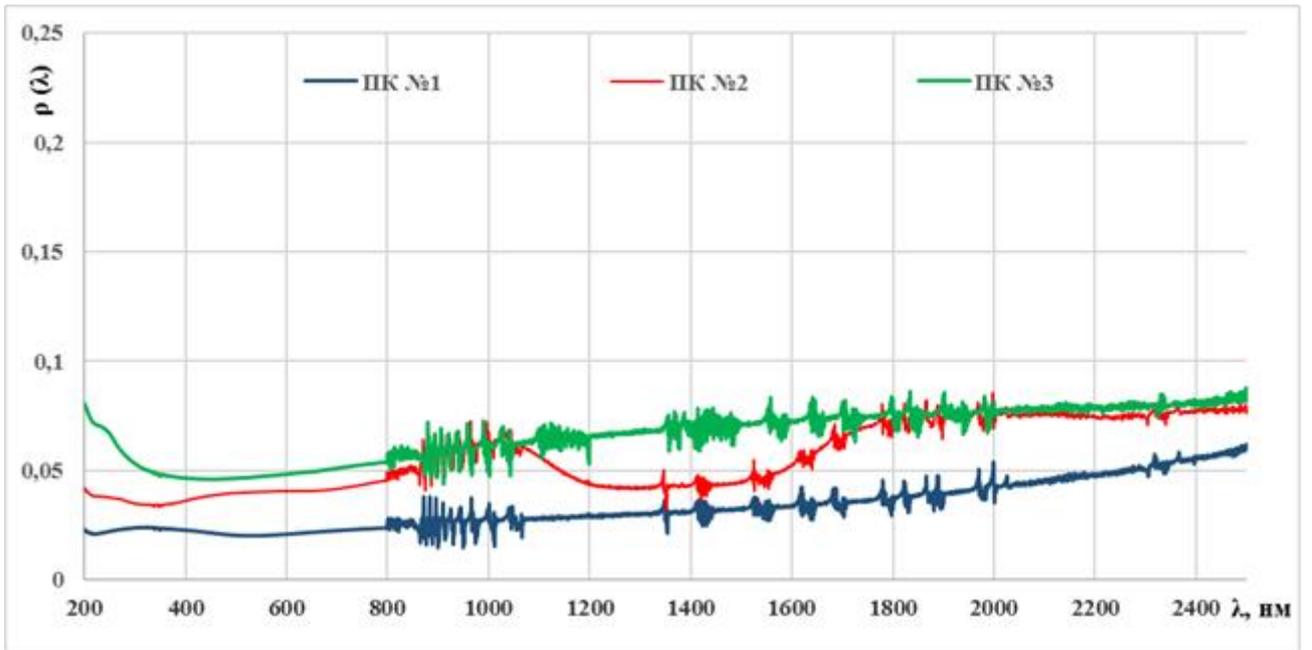


Рисунок 3.41 - Значения коэффициента отражения $\rho(\lambda)$ черных покрытий в зависимости от длины волны в интервале 200 – 2500 нм.

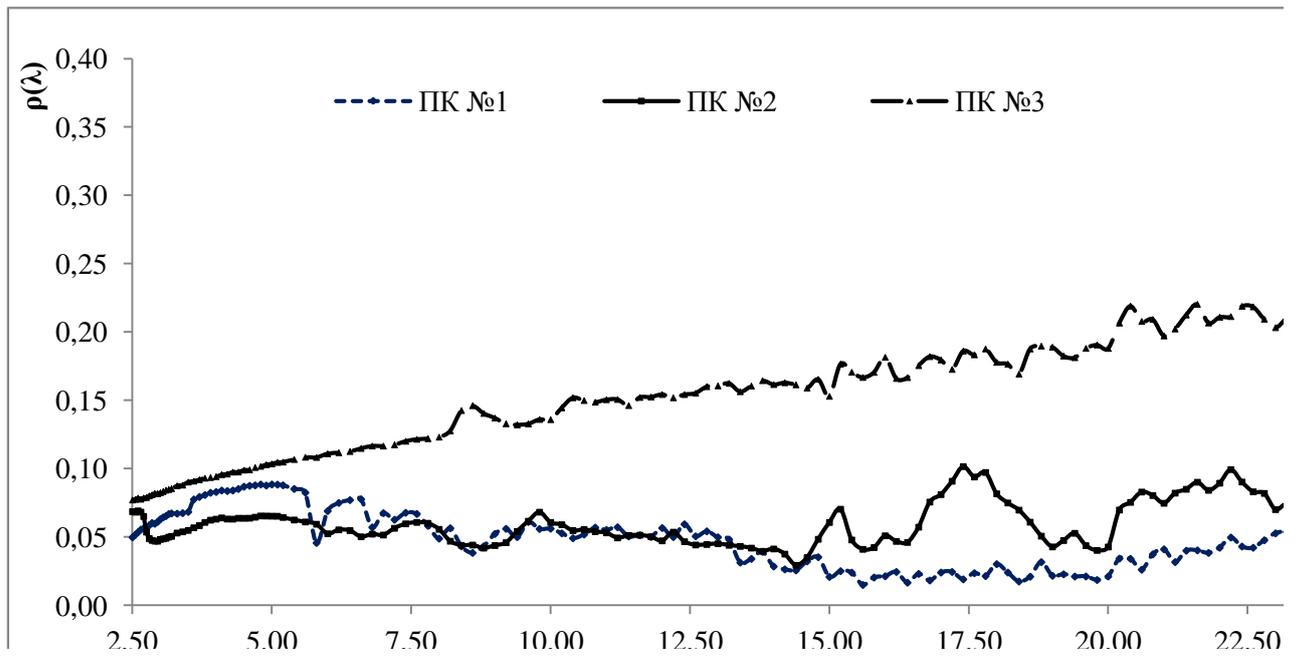


Рисунок 3.42 - Значения коэффициента отражения $\rho(\lambda)$ черных покрытий в зависимости от длины волны в интервале 2,5 – 24 мкм

Покрытие, содержащее частицы оксида цинка имеет наименьший коэффициент отражения во всей области исследованного спектра от 200 нм до 24 мкм.

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 АМг6 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) способствует увеличению адгезии к алюминиевому сплаву АМг6. 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 %.

Литература

1. Модель космического пространства, под ред. акад. Вернова, т.1, М: МГУ, 1983, 354 с.
2. Новые наукоемкие технологии в технике: Энциклопедия в 24 т. Под общей ред. К.С. Касаева, т.16. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. М., ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000, 295 с.
3. Бородулин В.П., Соловьев Г.Г., Анализ методов и теории распространения света в дисперсных средах // Получение и поведение материалов в космосе. М.: Наука, 1978. с. 44-69
4. Vijay Kumar, K. Balasubramanian. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review // Progress in Organic Coatings, 2016, vol. 90, pp. 54–82
5. Bose S. High temperature coatings. // Amsterdam; Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2007, 299 p.
6. E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, M. Soltani, M. Chaker, M. Benkahoul, P. Poinas Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006)
7. Kevin A. J. Doherty, Barry Twomey, Sinéad McGlynn, Niall MacAuliffe, Andrew Norman, Bruno Bras, Pierre Olivier, Terry McCaul, and Kenneth T. Stanton. "High-Temperature Solar Reflector Coating for the Solar Orbiter"// Journal of Spacecraft and Rockets, 2016, vol. 53, № 6, pp. 1077-1084
8. Атамасов В.Д., Ермолаев, Кукушкин И.О. Система обеспечения теплового режима космического аппарата. Санкт-Петербург, Министерство обороны РФ, 2003, 71 с.
9. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные материалы функционального назначения. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2016. 272 с
10. A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, V. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman , Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas

turbine engines by thermal spray and EB-PVD // *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17, pp. 199–213

11. A.C. Karaoglanli, et al., Thermal shock and cycling behavior of thermal barrier coatings (TBCs) used in gas turbines, in: E. Benini (Ed.) // *Progress in Gas Turbine Performance*, In Tech, 2013, 268 p.

12. Paul S. Surface coatings: science & technology. 2nd edition J. Wiley; 1996, 300p.

13. R. Rajendran. Gas turbine coatings – An overview // *Engineering Failure Analysis*, 2012, vol. 26, pp. 355–369

14. S.W. Myoung, et al., Effect of post heat treatment on thermal durability of thermal barrier coatings in thermal fatigue tests // *Surface and Coatings Technology*, 2013, 215, pp. 46–51

15. Laurence W. McKeen. Application of Liquid Coatings // *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition), The Definitive User's Guide*. A volume in *Plastics Design Library*, 2016, pp. 171–183

16. Bentley J, Turner GPA. Introduction to paint chemistry and principles of paint technology. Chapman and Hall; 1998, 298 p.

17. C. Tonon, C. Duvignacq, G. Teyssedre, M. Dinguirard, Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34, pp. 124–130.

18. Томилина А.В., Ицко Э.Ф., Кириленко Э.И., Кордина М.В., Исследование влияния различных наполнителей на излучательную способность покрытия класса «солнечные поглотители» // *Технология получения и применение новых полимерных покрытий: Сб. науч. тр. ГИПИ ЛКП, М.: НИИТЭХИМ*, 1986, с. 87 – 93.

19. ГОСТ 26148-84. Фотометрия. Термины и определения. Дополнение 1

20. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М., Оптические свойства лакокрасочных покрытий. С-Пб.: Профессия, 2010. 220с.

21. Meinel AB, Meinel MP. Applied solar energy: An introduction; 1976, chapter 9.

22 Терморегулирующее покрытие: пат. RU 2315794, № 2006126801, заявл. 25.07.2006, опубл. 27.01.2008

23. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. 448 с.
24. Рейбман А.Н. Защитные лакокрасочные покрытия. Л. «Химия», 1982. 320 с.
25. Елисаветский А.М., Ратников В.Н., Дорошенко В.Г. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование. М.: Химия, 1992. 416 с.
26. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. М.: Химия, 1973. 656 с.
27. Klanj M, Gunde S, Orel Z.C. The influence of paint dispersion parameters on the spectral selectivity of black-pigmented coatings // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, pp. 239–245.
28. Akhtarkhavari A, Kortschot MT, Spelt JK. Adhesion and durability of latex paint on wood fiber reinforced polyethylene // *Progress in Organic Coatings*, 2004, pp. 33-41
29. McFadden J, Scheuing DR. Determination of polyols in silicone-polyester resins and paint films // *Journal of Chromatographic Science*, 1984, pp. 310-322
30. Tomasetti E, Legras R, Henri-Mazeaud B, Nysten B. Plastic deformation in polypropylene/(ethylene–propylene) copolymer blend during paint debonding // *Polymer*, 2000, pp. 597 –602
31. Терморегулирующее покрытие класса «солнечные отражатели»: пат. RU 2331553, № 2007100420/11, заявл. 09.01.2007, опубл. 20.08.2008
32. Sunlight-heat-reflecting flexible thermal insulation paint and preparation method thereof: пат. CN 102850874, № CN 102850874, заявл. 10.08.2012, опубл. 02.01.2013
33. Colorful powder, colorful paste, solar heat reflecting paint, and preparation method thereof: патент CN102775855, № CN 102775855, заявл. 02.08.2012, опубл. 02.07.2014
34. Reflecting thermal insulating paint: пат CN101818013, № CN 101818013, заявл. 26.02.2009, опуб. 01.09.2010
35. Acrylic resin paint for reflecting light and its production process: пат. CN1313550, № CN 1706898, заявл. 11.06.2004, опубл. 02.05.2007

36. Infrared blocking type heat insulation and preservation coating: пат. CN104530885, №С N 104530885, заявл. 08.01.2015, опуб. 22.04.2015.
37. Heat-shielding coating and its coating method: пат. JP3794837, № JP2000129172, заявл. 27.10.1998, опубл. 12.07.2006
38. Композиция для терморегулирующего покрытия класса «солнечные отражатели»: пат. RU 2401852, № 2008146876/05, заявл. 28.11.2008, опубл. 20.10.2012
39. Радиационнозащитное терморегулирующее покрытие для космических аппаратов: пат. RU 2554183, № 2014121431, заявл. 27.05.2014, опубл. 27.05.15
40. Терморегулирующее покрытие на основе неорганического класса «истинный поглотитель»: пат. RU 2560396 № заявки RU2014117601/05, заявл. 29.04.2014; опубл. 20.08.2015
41. Способ получения эмалевой композиции для терморегулирующих покрытий: пат. RU 2563281, № 20141266325, заявл. 30.06.2014, опубл. 21.08.2015
42. Терморегулирующее покрытие класса «солнечный отражатель» для изделий из углепластика: пат. RU 2574620, № 2014135556, заявл. 01.09.2014, опубл.13.01.2016
43. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г., Жидкое стекло и водные раствора силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых композиционных материалов // Инженерный вестник Дона. 2014, вып. №2, <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448>
44. Jiang Qiyuan, Jianxun Tang, Suyong Wu, Wei Zhang Reflectance and transmittance model for multilayer optical coatings with roughness at oblique incidence. // Thin Solid Films, 2015, vol. 592, part B, pp. 305 –311
45. Schmitt C.R., Schreyer J.M., et al. Solar selective carbon coatings // Carbon, 1977, pp. 432-447
46. Agarwal R.C., Pillai P.K.C. Selective blacks for enhanced photothermal solar energy conversion // Energy Conversion and Management, 1981, pp. 239–251
47. Gunter Buxbaum, Industrial inorganic pigments: Wiley-VCH, 1998. 289 с.

48. Orel Z.C., Orel B. Preparation and characterization of low emitting black Zn pigment for spectrally selective paints // *Solar Energy Materials*, 1991, pp. 267–281
49. Orel Z.C., et al. Spectrally selective silicon paint coatings // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1996, pp. 197–204.
50. Smith G.B., Gentle A., Swift P.D., Earp A, Mronga N., Colored paints based on iron oxide and silicon oxide coated flakes of aluminum as the pigment, for energy efficient paint: optical and thermal experiments // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 79, pp. 179–197.
51. Agarwal R.C., Pillai P.K.C. Chemically sprayed PbS coatings for photothermal solar energy conversion // *Applied Energy*, 1982, vol. 11, issue 1, pp. 61–68
52. B. Orel, I. Radoczy, Z. Crnjak Orel, Organic Soot pigmented paints for solar panels: Formulation, optical properties and industrial application // *Solar & Wind Technology*, 1987, vol. 3, issue 1, pp. 45–52
53. Tesfamichael T, Hoel A, Ckelga E.W, Gunnar R. Optical characterization and modeling of black pigments used in thickness-sensitive solar-selective absorbing paints // *Solar Energy*, 2000, pp. 35–43
54. Harrison A.W., Walton M.R., Paint // *Solar Energy*, 1978, pp. 185–198.
55. Balfour J. Opacity and titanium dioxide pigments // *Pigments*, 1990, pp. 225–230.
56. Михайлов М.М., Дворецкий М.И., Буланак Ю.К., Кузнецов Б.И. Исследование зависимости коэффициента поглощения солнечной радиации терморегулирующих покрытий от интенсивности потока электронов. *Космическая технология и материаловедение*. М.: Наука, 1982, с. 106-111.
57. Михайлов М.М. Научные труды. Т 1, Томск, Издательство института оптики атмосферы СОРАН, 2005, 305 с.
58. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Методика прогнозирования работоспособности терморегулирующих покрытий космических аппаратов по результатам наземных испытаний // *Неорганические материалы*, 1994, т. 30, № 2, с. 201-209.
59. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие. М.: Химия, 1982, 360 с.

60. Лакокрасочные материалы. Сырье и полупродукты: Справочник под ред. И.Н. Сапгира, М.: Госхимиздат, 1961, 508 с.
61. Grigorevskiy A.V., Kiseleva L.V. Complex investigations of new thermal control coatings, Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006)
62. Токарь С.В., Страполова В.Н., Григорьевский А.В. Исследование радиационной стойкости терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» на силикатных связующих. Информатика и технология: Межвузовский сборник: Материалы научно-технической конференции Московского университета приборостроения и информатики. Выпуск XVI, М.: МГУПИ, 2010, с. 187 – 193.
63. 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» 4 – 8 октября 2010 г. Суздаль, с.15-18.
64. Страполова В.Н., Исследование новых терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель», Сборник материалов IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 1-5 октября 2012 г, М: ИМЕТ РАН, 2012 с. 285 – 286.
65. 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.
66. Miron Salomon, N. Ariel Sternberg I. Gouzman, G. Lempert E. Grossman. Katsir, R. Cotostiano, T. Minton, Qualification of acktar black coatings for space application, Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006)

67. Фреймаг В., Стойе Д., Краски, покрытия и растворители, Профессия, Москва, 2007. 528 с.
68. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. М.: «Пент-Медиа», 2005, 165 с.
70. Способ получения черных термостойких неорганических пигментов: пат. RU № 2268906, № 2003132777/15, заявл. 10.11.2003, опубл. 20.04.2005
71. Способ получения пигмента из шунгита: пат. RU № 2220175, № 2002116881/15, заявл. 26.06.2002, опубл. 27.12.2003
72. Способ получения термостойких неорганических пигментов: пат. RU № 2114886, № 97111771/25, заявл. 08.07.1997, опубл. 10.07.1998
73. Способ получения пигментов на основе алюмоаммиачных квасцов: пат. RU № 2270176, № 2004109826/03, заявл. 01.04.2004, опубл. 10.10.2005
74. Способ получения железистых пигментов: пат. RU № 2256679, № 2004105052/15, заявл. 19.02.2004, опубл. 20.07.2005
75. Способ получения черного железистого пигмента: пат. RU № 2143447, № 97122015/12, заявл. 30.12.1997, опубл. 27.12.1999
76. Черный пигмент, отражающий инфракрасный свет, использующийся в покрывных материалах и композиционных смолах: пат. JP № WO2010029757, WO2009JP04516, заявл. 11.09.2009, опубл. 15.01.2010
77. Инфракрасный рефлексивный черный пигмент: пат JP № WO2010013452, WO2009JP03560, заявл. 28.09.2009, опубл. 10.02.2010
78. Состав для антикоррозионного и термостойкого покрытия: пат. RU № 95108503, № 95108503/04, заявл. 24.05.1995, опубл. 20.07.1996
79. Композиция для термостойкого покрытия: пат. RU № 2378309, № 2008101123/04, заявл. 09.01.2008, опубл. 20.07.2009
80. Черный термоустойчивый пигмент: пат. № JP1413606, № JP20020755665T, заявл. 15.04.2002, опубл. 26.07.2002
81. Черная кремнеорганическая жаростойкая краска: пат. CN № CN101550315, № CN20091027811, заявл. 03.02.2009, опубл. 15.05.2009

82. Черный высокотемпературостойкий пигмент и изготовление композиций на его основе: пат. № KR20090018703, №. KR20090010120, заявл. 10.09.2008, опубл. 09.02.2009
83. Композиция для защитного покрытия: пат. № RU 2216557, № 2002109867, заявл. 10.11.2003, опубл. 20.04.2005
84. M. Mashayekhi, K. Ghani, R. Shoja Razavi, N. Kiomarsipour Synthesis of porous magnetite Fe_3O_4 and its application in thermal control coatings as new black pigment // Journal of Coatings Technology and Research, 2015, vol. 12 , issue 6, pp. 1065–1071,
85. Терморегулирующее покрытие: пат. № 2524384, № 2013102563/05 заявл. 22.01.2013, опубл. 27.07.2014
86. Борисов А.М., Кирикова К.Е., Суминов И.В. Измерение спектрального коэффициента отражения мдо-покрытий на алюминиевых сплавах, Труды XI Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки в космической технике, электронике и медицине» 23-24 ноября 2009, Издательство МГУ, 2010, с. 248-253
87. Whitehouse NR. Paint application // Shreir's corrosion, Elsevier, 2010, chapter 4.10, pp. 2637–2642
88. Bullet TR. Paint a surface modifier // Physics in Technology 1983, pp.119–125
89. Михайлов М.М. Научные труды. Т.2, Томск, Издательство института оптики атмосферы СОРАН, 2006, 308 с.
90. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник: М., «Машиностроение», 1974, 576 с.
91. D.A. Jaworske, G.C. Tuan, D.T. Westheimer, W.C. Peters, Optical properties of thermal control coatings after weathering, simulated ascent heating, and simulated space radiation exposure, NASA, 2008, NO215259.
92. W.Q. Zhang, Y.M. Xuan, Y.G. Han, A new method of radiative transfer coefficient inside an absorbing, scattering, transparent medium // Journal of Astronautics. 2006, vol. 27, issue 3, pp.483–488

93. H.P. Tan, P.Y. Wang, X.L. Xia, Transient coupled radiation and conduction in an absorbing and scattering composite layer // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2000, vol.14, issue 1, pp. 77–87
94. H.P. Tan, J.F. Luo, X.L.Xia, Transient coupled radiation and conduction in a threelayer composite with semitransparent specular interfaces and surfaces // *Journal of Heat Transfer*, 2002, vol. 124, issue 3, pp. 470–481
95. A.C. Tribble, *The space environment: implications for spacecraft design* // Princeton University Press, Princeton, 2003, 218 p.
96. Калининская Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. *Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности*. М.: ЛКМ-пресс, 2011, 184 с.
97. Чернышева М.М., Тарасова И.Н., Дринберг А.С. Улучшение свойств лакокрасочных покрытий при использовании нанодобавок: миф или реальность? // *Лакокрасочные материалы*, 2016, № 7-8, с. 54-57
98. C.B. Ng, L.S. Schadler, R.W. Siegel, Synthesis and mechanical properties of TiOr-epoxy nanocomposites // *Nanostructured Materials*, 1999, vol.12, № 1, pp. 507-510
99. *Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization, and Properties*, John Wiley & Sons, 2014, 584 p.
100. A. Singh, Synthesis and Studies of Properties of Crosslinkable Copolymers Based on Methyl Methacrylate // *Oriental journal of chemistry*, 2017, vol. 33, № 2, pp. 1021-1024
101. J. Oberdisse, Structure and rheological properties of latex–silica nanocomposite films: stress–strain isotherms // *Macromolecules*, 2002, 35 (25), pp. 9441–9450
102. G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg // *Macromolecules*, 1995, 28 (1), pp. 396-398
103. S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica // *Progress in Organic Coatings*, 2002, vol. 45, issue 1, pp. 33-42
104. Трухина М.В., Провоторов М.В., Упрочняющее наномодифицирование лаковых покрытий // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*, 2012, № 2-6 (292), с. 73-78

105. Ерискин А.А., Демидов В.А., Самохина М.С., Бедняков С., Зайцев С., Новиков Л.С., Черник В.Н., Гайдар А.И. Модификация полимеров внедрением микро- и наночастиц, Всероссийская школа-семинар 2010-2011 г. Функциональные наноматериалы для космической техники, с.104-108
106. Protective coatings and methods of making and using the same: пат. CN 102686681, № 102686681, заявл. 18.11.2009, опубл. 21.01.2015
107. C. Balagna, S. Perero, S. Ferraris, M. Miola, G. Fucale, C. Manfredotti, A. Battiato, D. Santella, E. Vernè, E. Vittone, M. Ferraris. Antibacterial coating on polymer for space application // *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 135, pp. 714–722
108. Черкашина Н. И. Модифицированные нановолокна для терморегулирующих покрытий // *Международный научно-исследовательский журнал*, 2015, № 8 (39) ч.2, с. 91-94
109. V. Rejsek-Riba, S. Remaury, S. Perraud, M. Planes, A. Werner Strategies to Improve Resistance of Polymeric Films against UV Radiatio / ICPMSE-11 Lijiang, China 19-23 May, 2014
110. M. Guoliang, L. Xingji, L. Chaoming, Y. Jianqun, H. Shiyu, Effects of Multilayer and Multimaterial Structure on Space Proton Radiation Protection, ICPMSE-11 Lijiang, China 19-23 May, 2014
111. А.Е. Михеев, А.В. Гири, С.С. Ивасев. И.В. Евкин. Исследование свойств защитных покрытий для космических аппаратов // *Вестник СибГАУ. Технологичные процессы и материалы*, 2013, № 3(49), с. 217-224
112. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T.Kurauchi, O. Kamigaito. Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid // *Journal Applied Polymer Science*, 1995, vol. 55, pp. 119-123
113. A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids // *Materials Science and Engineering*, C, 1995, vol. 3, issue 2, pp. 109-115.
114. Khasanshin R.K., Vintaykin I.B., Investigation of filled polymer weight loss upon irradiation in vacuum // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2014, vol. 5, № 5. с. 455-461

115. Zhiyuan, Y., Yanjun, T., Junhua, Z., Surface modification of CaCO_3 nanoparticles with silane coupling agent for improvement of the interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber (SBR) latex // *Chalcogenide Letters*, 2013, vol. 10, № 4, pp. 131-141
116. H. Akat, M. Tasdelen, F. Prez, Y. Yagci, Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent // *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, pp. 1949–1954
117. Lin Zhang, Fan Li, Yiwang Chen, Xiaofeng Wang. Synthesis of transparent ZnO/PMMA nanocomposite films through free-radical copolymerization of asymmetric zinc methacrylate acetate and in-situ thermal decomposition // *Journal of Luminescence*, 2011, vol. 131, issue 8, pp. 1701–1706
118. Black pigment, and glaze and coating containing the same: пат JP5737523, № JP5737523, заявл. 01.05.2015, опубл. 17.06.2015
119. Solar-radiation-absorbing formulations and related apparatus and methods: пат. US 2014141236, PCT/US12/33878, заявл. 24.01.2014, опубл. 22.05.2014
120. Paint coat for reflecting solar light comprising infrared-reflecting pigments : пат. KR101282674, № KR20130021287, заявл. 22.08.2011, опубл 05.07.2013
121. R. Dubey, V. Ganesan, Reflectance modulation using $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ multilayer structures prepared by sol-gel spin coating process for optical applications // *Superlattices and Microstructures*, 2017, vol. 111, pp. 1099-1103
122. Новиков Л.С., Хасаншин Р.Х., Влияние облучения электронами и протонами на потерю массы полимерного композита в вакууме // *Физика и химия обработки материалов*, 2013, № 5, с. 17-22
123. Способ увеличения светостойкости лакокрасочных покрытий и защитных составов: пат. RU 2441046, № 2009146715/05, заявл. 16.06.2009, опубл. 27.01.2012
124. Infrared-reflective coatings: пат. US2014366775, № US2014366775, заявл. 29.06.2014, опубл. 18.12.2014

125. Dispersion containing hollow SiO₂, coating composition and substrate with antireflection coating film: пат. US 2008124539, PCT/JP2006/305597, заявл. 05.06.2005, опубл. 29.05.2008
126. Mikhailov M.M., Verevkin A.S., Optical properties and radiation stability of thermal control coatings based on doped zirconium dioxide powders // Journal of Materials Research, 2004, vol.19, №2, pp. 535-541
127. Михайлов М.М., Соколовский А.С. Кинетика фотодegradации пигмента диоксида титана, легированного нано порошками Al₂O₃ и ZrO₂ // Физика и химия обработки материалов, 2006, №1, с. 32-36.
128. Анфимова Н.А. Теплообмен и тепловой режим космических аппаратов. М.: Мир, 1974. 564 с.
129. Remaury S, Nabarra P, Hidden G and Vega J.M., Incorporation of ITO nanoparticles in solar reflectors. Proc. of 10th ISMSE & the 8th ICPMSE., Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006).
130. J. Beigbeder, P. Demont, S. Remaury, P. Nabarra and C. Lacabanne, Incorporation of nanoparticles in a flexible solar reflector for geostationary applications, Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006)
131. R. Verker, E. Grossman, I. Gouzman, A. Laikhtman, S. Katz, M. Freankel, S. Maman, G. Lempert, N. Eliaz, Synergistic effect of simulated hypervelocity space debris and atomic oxygen on durability of polyimide nanocomposite., Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006)
132. Stéphanie Remaury, Pascale Nabarra, Guillaume Hidden and Juan Martinez Vega, Incorporation of ito nanoparticles in solar reflectors, Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, September 2006)
133. Jiang lixiang He Shiyu Li Chudong Yang Dezhuang He Song, A study on resistance to VUV and charged particles for TiO₂/epoxy nanocomposites., Proceedings of the 9th International Symposium on Materials in a Space

Environment, Noordwijk, The Netherlands, 16-20 June 2003 (ESA SP-540, September 2003), pp. 681-686

134. Способ получения поглощающего покрытия: пат. RU № 2503103, № 2012157898/04, заявл. 27.12.2012, опубл. 27.12.2013

135. Коротеев А.С., Малиновская О.С., Ризарханов Р.Н., Соколова Н.А. Перспективные применения нанотехнологий в ракетно-космической промышленности // Полет, 2013, №8, с. 5 – 8

136. О.С. Малиновская, Р.Н. Ризарханов Перспективы применения нанотехнологий в системах обеспечения жизнедеятельности космонавтов // Пилотируемые полеты в космос, 2011, № 2, с. 113 – 118

137. I.I. Kondrashov, I.V. Sokolov, P.S. Rusakov, M.G. Rybin. A.A. Barmin. R.N. Rizakhanov, E.D. Obraztsova. Properties of gas sensors based on grapheme and single-wall carbon nanotubes // Journal of Nanophotonics, 2016, vol.10, № 1, pp. 012522–1–012522–6

138. Зинченко В.Ф., Романенко А.А., Ужегов В.М., Анашин В.С., Протопопов Г.А., Григорьевский А.В., Хасаншин Р.Х., Согоян А.В., Исследование эффективности использования лакокрасочных и терморегулирующих покрытий для защиты бортовой аппаратуры от воздействия ионизирующих излучений космического пространства // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру, 2015, № 1, с. 34-38

139. Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Влияние технологических параметров на размер наночастиц Fe_3O_4 , полученных методом соосаждения // Химическая технология, 2013, т. 14, № 3, с. 129-133

140. Запороцкова И. В., Крутойров А. А., Поликарпова Н. П. Теоретические исследования полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида, армированных углеродными нанотрубками // Перспективные материалы, 2015, № 3, с. 5–12

141. Михеев Р.С., Коберник Н.В., Калашников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И. Триботехнические свойства антифрикционных покрытий на основе композиционных материалов // Перспективные материалы, 2015, № 3, с.48–54
142. Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Ризаханов Р. Н., Цветков Ю. В., Литвинов И.С., Бармин А. А., Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазмотрона // Перспективные материалы, 2015, №4, с.49–60
143. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: М., Химия, 1990, 384 с.
144. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V., Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe₃O₄ nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, vol. 509. pp. 229-234
145. Ларин Г.Г., Викторова А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Получение наночастиц Fe₃O₄ методом старения осадка Fe(OH)₂ // Успехи в химии и химической технологии, 2013, т. 27, № 6 (146), с. 104-107
146. Y. Kimoto, T. Fujita, N. Furuta, A. Kitamura, H. Suzuki, Development of space-qualified photocurable-silsesquioxane-coated polyimide films // Journal of Spacecraft and Rockets, 2006, vol. 53, № 6, pp. 1028-1034
147. Khasanshin R.H., Grigorevsky A.V., Vintaykin I.B. Mass loss of spacecraft polymeric thermal control coatings under radiation // Kleiman J. (eds) Protection of Materials and Structures from the Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol. 47, pp. 355-364
148. Bo Z., Gang L., Kangli C., Weimin C., Preparation and space environmental stability of a nano-materials modified thermal control coating // Kleiman J. (eds) Protection of Materials and Structures from the Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol. 47. pp 433-441
149. V. Heydari Z. Bahreini, Synthesis of silica-supported ZnO pigments for thermal control coatings and analysis of their reflection model // Journal of Coatings Technology and Research, 2017, pp. 1–8

150. Tokar S.V., Grigorievsky A.V., Kiseleva L.V., Integrated analysis of radiation-protective thermal control coatings // Kleiman J. (eds) Protection of Materials and Structures from the Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol. 47. pp. 35-42
151. Wang L., Cao Y. Space environment simulation tests for black polyimide film // Kleiman J. (eds) Protection of Materials and Structures from the Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol. 47, pp. 53-59
152. Novikov L.S., Chernik V.N., Voronina E. N., Vernigorov K. B., Yablokova M. Yu., Atomic oxygen Influence on polymer nanocomposites with different fillers // Journal of Spacecraft and Rockets, 2016, vol. 53, № 6, pp. 1012-1018
153. Novikov L.S., Voronina E.N. Potential space applications of nanomaterials, Kleiman J. (eds) Protection of materials and structures from the space environment // Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol 47. pp 139-147
154. Xuesen La, Xitao Li, Xinding Lv, Yan-Zhen Zheng, Fanli Meng, XiaTao, Broadband dye-sensitized upconverting nanocrystals enabled near-infrared planar perovskite solar cells // Journal of Power Sources, 2017, vol. 372 (31), pp. 125-133
155. Qingz Hang, Chengpu Liu, Gongwen Gan, Xudong Cui, Visible perfect reflectors realized with all-dielectric metasurface // Optics Communications, 2017, vol. 402, pp. 226-230
156. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V. Synergistic effects in “Solar Reflectors” thermal control coating under GSO simulated conditions exposure // Kleiman J. (eds) Protection of Materials and Structures from the Space Environment, Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol. 47. pp 149-158
157. J. Yang, Z. Ma, W. Feng, Thermal-control-material-impact effect by micron space debris // Journal of Spacecraft and Rockets, 2016, vol. 53, № 6, pp. 1185-1188
158. Tao X., Binbin C., Xiaoxiang Z. Analysis of the performance of white paint S781 in space // Kleiman J. (eds) Protection of Materials and Structures from the

Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings, 2017, vol. 47. pp. 78-86

159. Модель космического пространства, под ред. акад. Вернова, т.2, М: Изд-во МГУ, 1983, 378 с.

160. Arunnellaiappan T., Rama Krishna L. Anoop S. Uma Rani R., Rameshbabu N., Fabrication of multifunctional black PEO coatings on AA7075 for spacecraft applications // Surface and Coatings Technology, 2016, vol. 307, part A, pp. 735-746

161. Терморегулирующее покрытие на основе неорганического связующего класса «истинный поглотитель»: пат. RU 2560396. № 2014117601, заявл. 29.04.2014, опубл. 21.07.2015

162. Massina C.J, Klaus D.M., Prospects for Implementing variable emittance thermal control of space suits on the martian surface // Journal of Thermal Science and Engineering Applications, 2016, vol. 8, pp. 1-8

163. Jun-long Kou, Zoila Jurado, Zhen Chen, Shanhui Fan, Austin J. Minnich, Daytime radiative cooling using near-black infrared emitters // ACS Photonics, 2017, № 4 (3), pp 626–630

164. J. Zhang, T. P. Chen, Y. C. Liu, Z. Liu, H. Y. Yang, W/Cu thin film infrared reflector for TiN_xO_y based selective solar absorber with high thermal stability // Journal of Applied Physics 121, 203101, 2017; <https://doi.org/10.1063/1.4983763>

165. A. Abdolazadeh, A. Ziabari, B. Khatibani, Optical properties and thermal stability of solar selective absorbers based on Co–Al₂O₃ cermets // Chinese Journal of Physics, 2017, vol. 55, issue 3, pp. 876-885

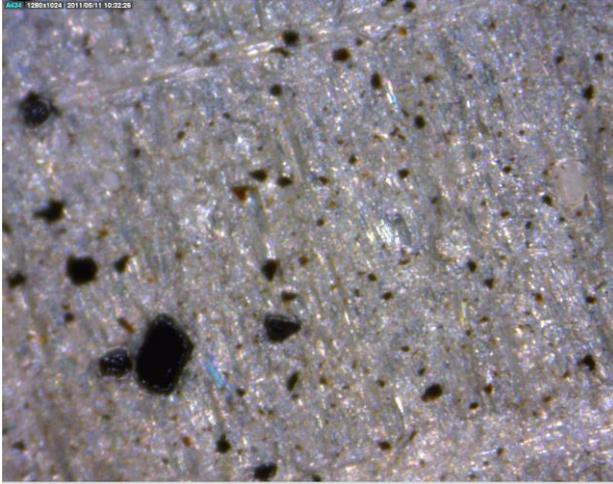
166. Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В., Влияние наночастиц оксида кремния и оксида цинка на карбонизацию полиметилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии, 2016, т. 30, № 12 (181), с. 18-19

167. Сидельников Н.К., Зайцева М.П., Гребенников И.С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Влияние условий синтеза на формирование структуры Fe₃O₄@SiO₂ типа ядро-оболочка // Успехи в химии и химической технологии, 2016, т. 30, № 12 (181), с. 20-21

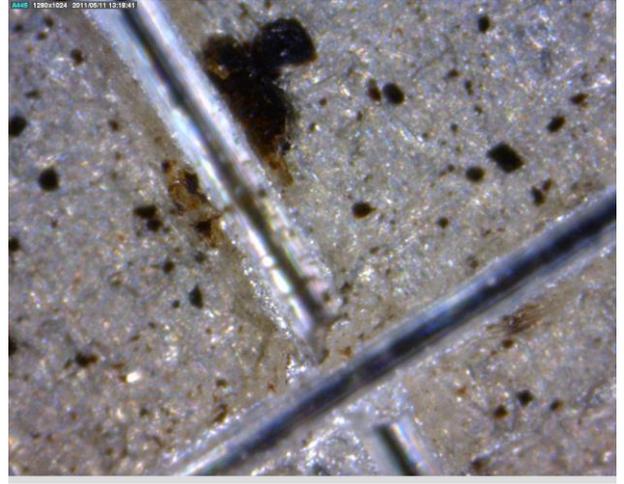
168. Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Исследование влияния количества ТЭОС на формирование структуры $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии, 2017, т. 31, № 13 (194), с. 8-9
169. Цзан Сяовэй, Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов: диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, 2014, 154 с.
170. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения // Химическая технология, 2014, т. 15, № 12, с. 723-728
171. Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Формирование наностержней оксида цинка методом осаждения // Известия высших учебных заведений. Электроника, 2016, т. 21, № 2, с. 152-157

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1



а)

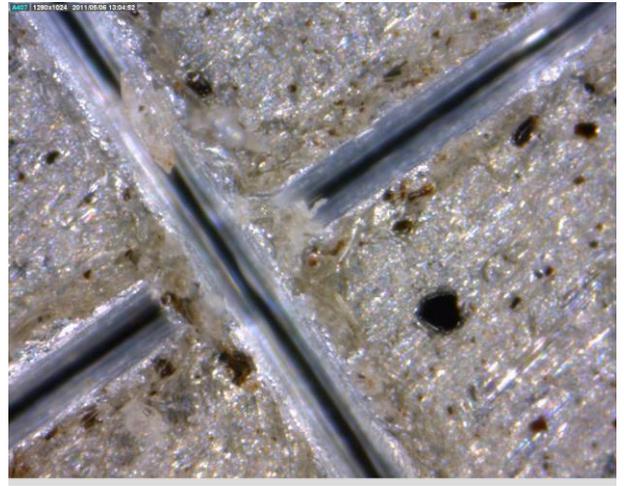


б)

Рисунок 1 - Один слой покрытия а) без разреза; б) с разрезом от решетки определения адгезии.

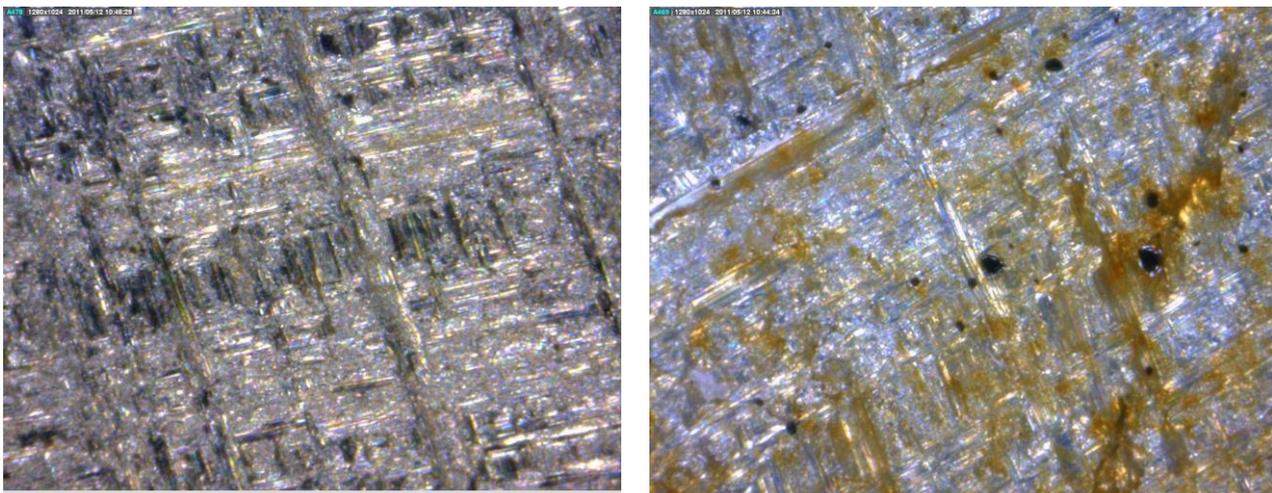


а)



б)

Рисунок 2 - Восемь слоев покрытия а) без разреза; б) с разрезом от решетки определения адгезии.



а)

б)

Рисунок 3 - а) однослойное покрытие композицией с наночастицами Fe_3O_4 обработанными ПАВ; б) восьмислойное покрытие композицией с наночастицами Fe_3O_4 обработанными ПАВ



Рисунок 4 - Разрывная машина INSTRON 3382



Рисунок 5 – Внешний вид бобышек после испытания на отрыв черного покрытия

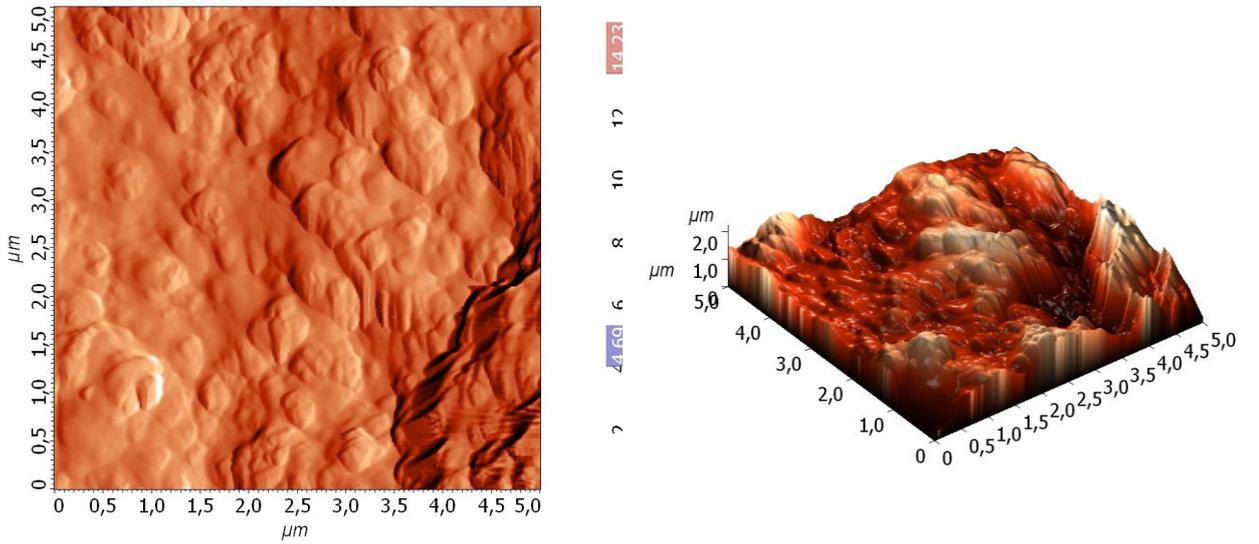


Рисунок 6 - Рельеф покрытия без НЧ оксида железа до облучения

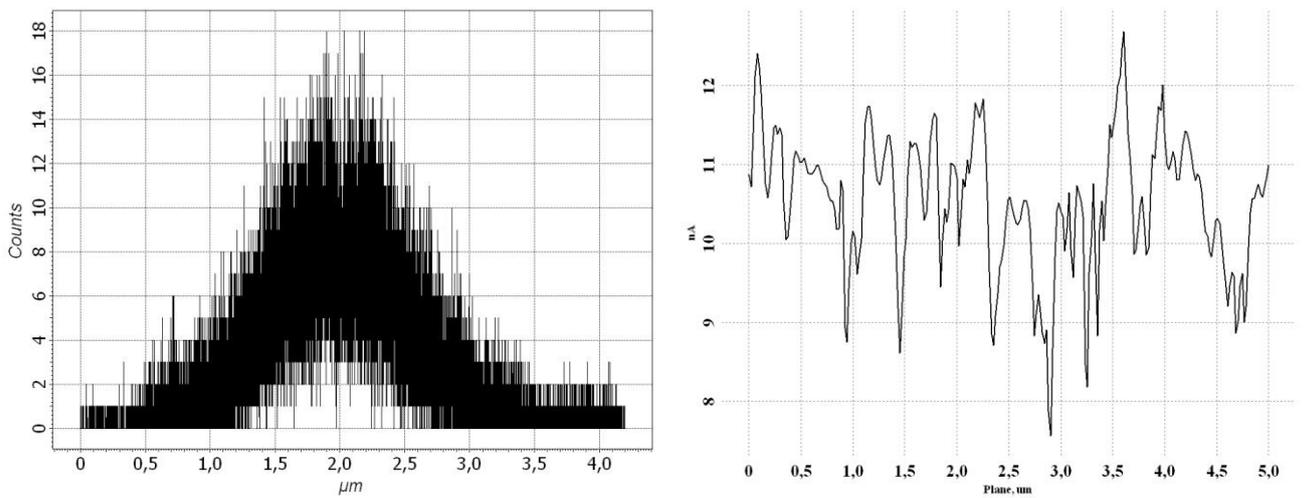


Рисунок 7 - Шероховатость покрытия без НЧ оксида железа до облучения

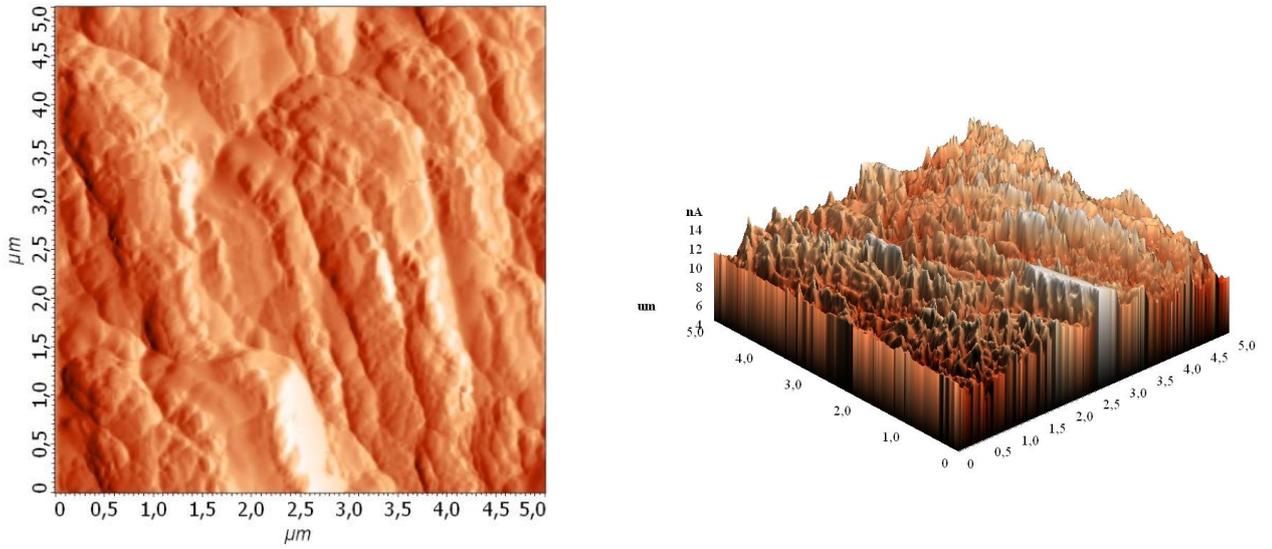


Рисунок 8 - Рельеф покрытия с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO₂ до облучения

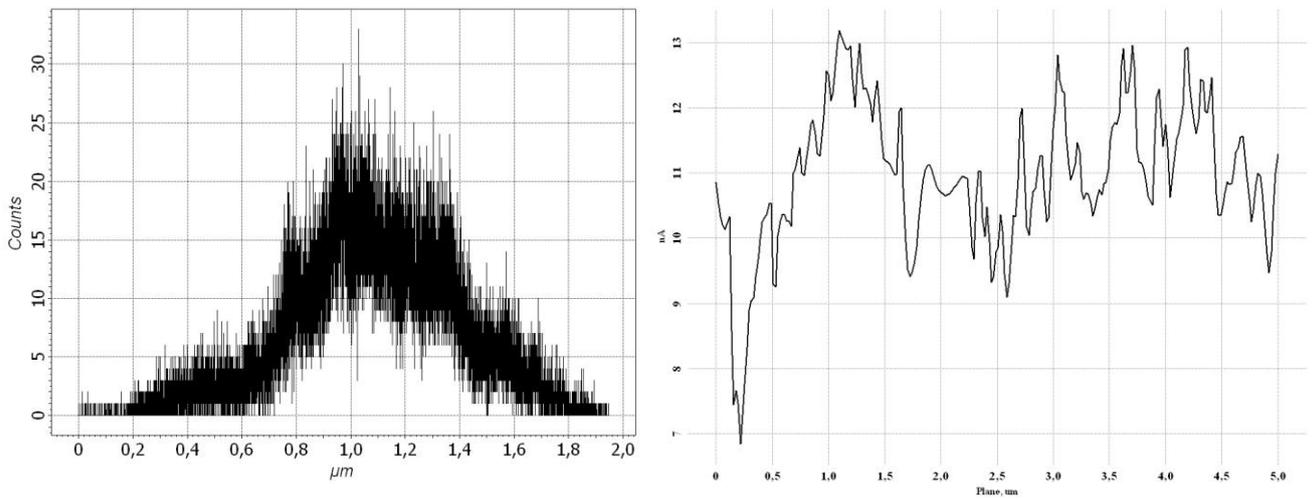


Рисунок 9 - Шероховатость покрытия с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO₂ до облучения

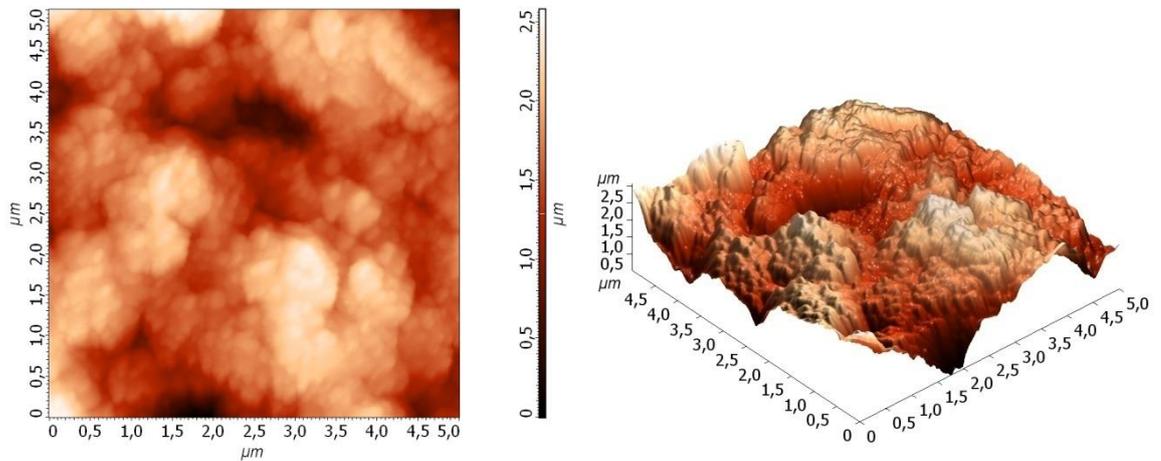


Рисунок 10 - Поверхность покрытия без НЧ оксида железа после облучения

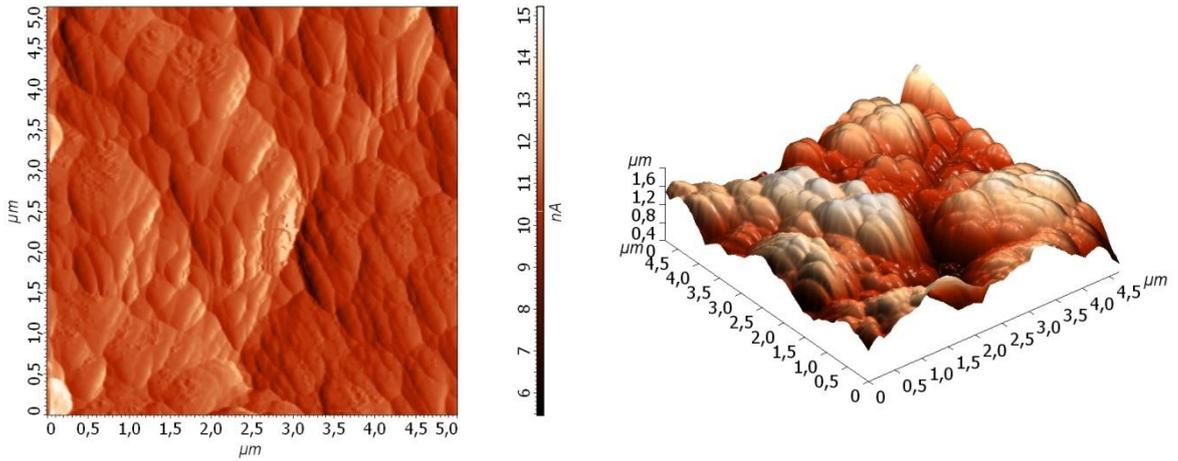
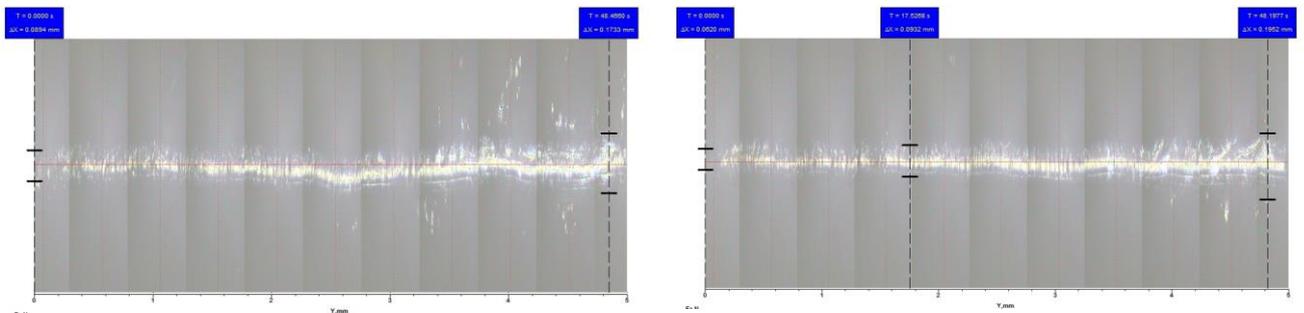


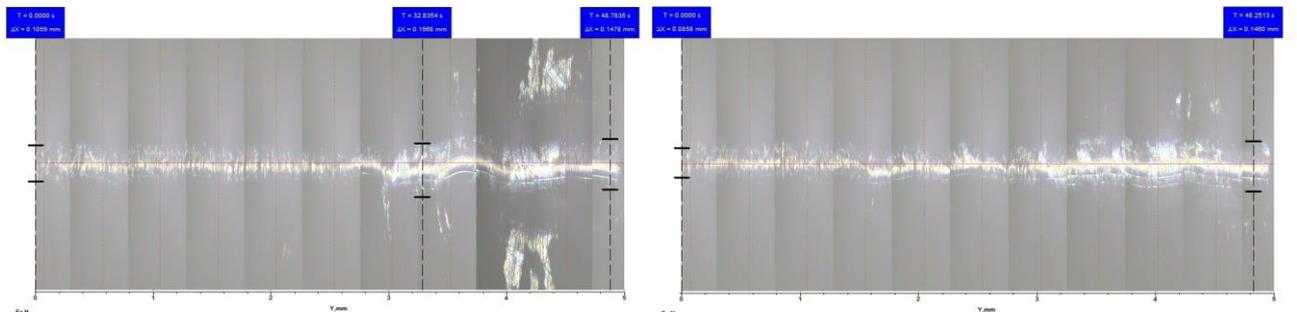
Рисунок 11 - Поверхность покрытия с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO_2 после облучения



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 97,2 мкм, ширина борозды в конце испытания – 173,75 мкм.

Облученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 76,1 мкм, ширина борозды в конце испытания – 166,9 мкм.

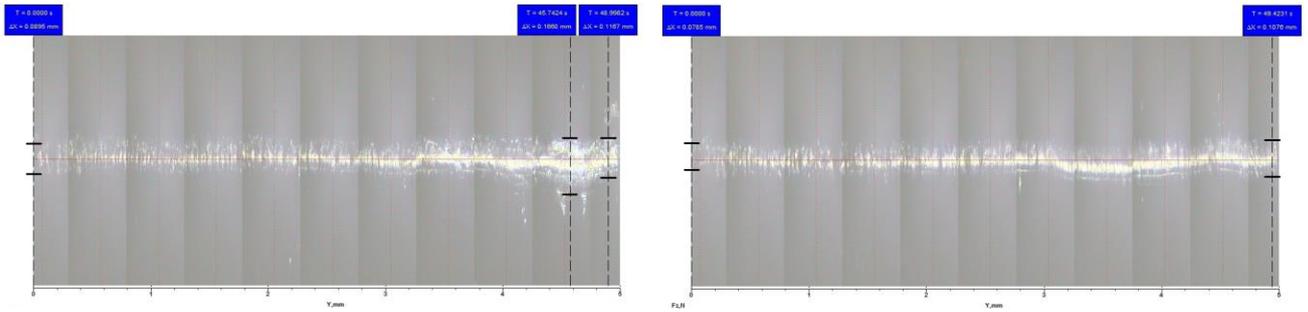
Рисунок 12 - Покрытие с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO_2 с размером ядра 15 нм, концентрация НЧ 0,08 %



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 114,3 мкм, ширина борозды в конце испытания – 153,3 мкм.

Облученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 96,3 мкм, ширина борозды в конце испытания – 164,2 мкм.

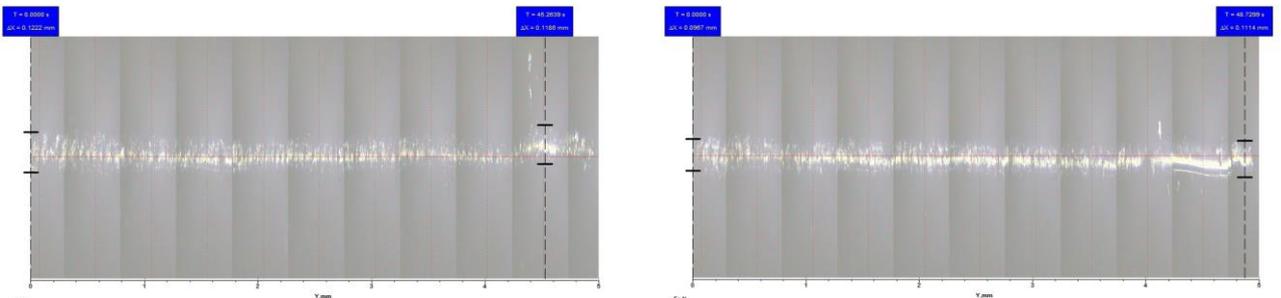
Рисунок 13 - Покрытие с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO_2 с размером ядра 15 нм, концентрация НЧ 0,03 %



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 93,7 мкм, ширина борозды в конце испытания – 124,0 мкм.

Облученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 78,5 мкм, ширина борозды в конце испытания – 112,3 мкм.

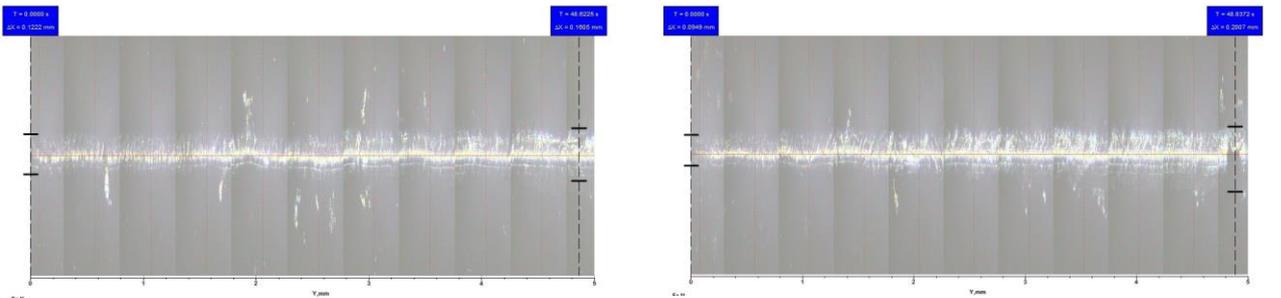
Рисунок 14 - Покрытие с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO₂ с размером ядра 30 нм, концентрация 0,08 %



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 98,5 мкм, ширина борозды в конце испытания – 104,0 мкм.

Облученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 96,1 мкм, ширина борозды в конце испытания – 118,7 мкм.

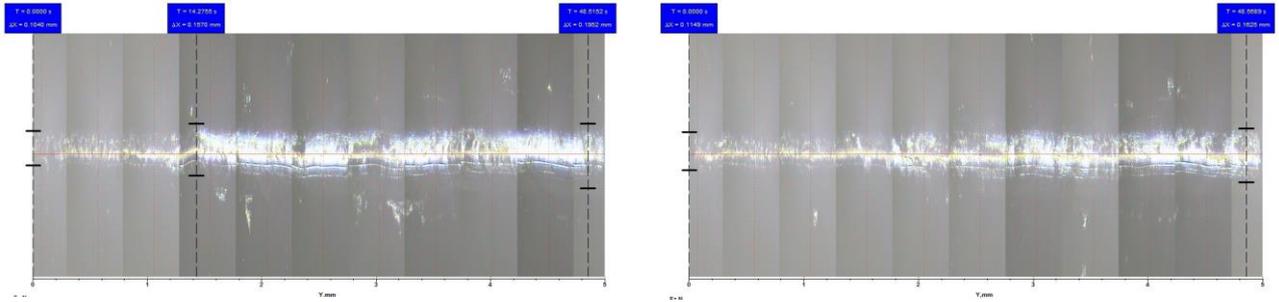
Рисунок 15 - Покрытие с НЧ оксида железа с оболочкой из SiO₂ с размером ядра 30 нм, концентрация 0,3 %



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 116,7 мкм, ширина борозды в конце испытания – 160,0 мкм.

Облученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 98,5 мкм, ширина борозды в конце испытания – 190,4 мкм.

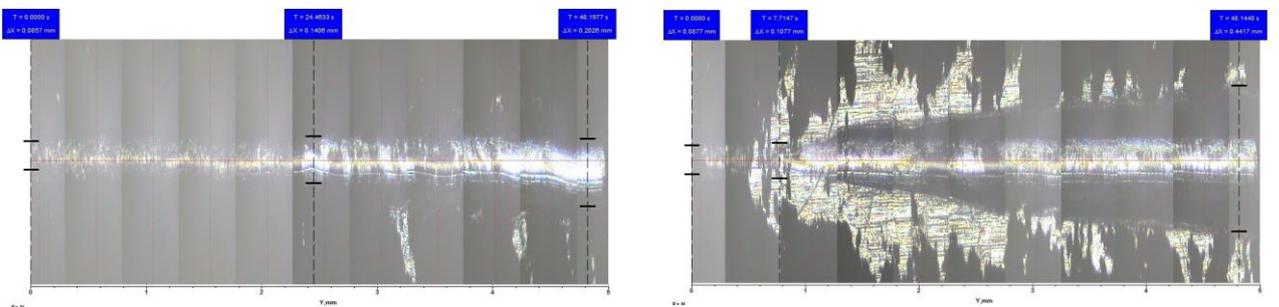
Рисунок 16 - Покрытие с НЧ оксида цинка цветочноподобной структуры



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 107,1 мкм, ширина борозды в конце испытания – 185,4 мкм.

Облученное покрытие Средняя ширина борозды в начале испытания – 113,7 мкм, ширина борозды в конце испытания – 173,9 мкм.

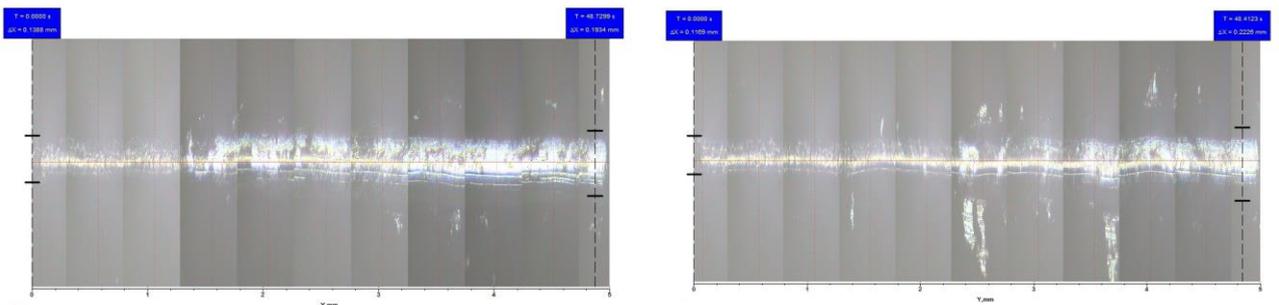
Рисунок 17 - Покрытие со стержнеобразными частицами оксида цинка длиной $2,5 \pm 0,6$ мкм с диаметром стержня 210 ± 90 нм, концентрация 0,08 %



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 105,1 мкм, ширина борозды в конце испытания – 297,4 мкм.

Облученное покрытие Средняя ширина борозды в начале испытания – 100,3 мкм, ширина борозды в конце испытания – 403,3 мкм.

Рисунок 18- Покрытие с цилиндрическими частицами оксида цинка с диаметром стержня 110 ± 50 нм и длиной $0,8 \pm 0,3$ мкм, концентрация 0,08 %



Необлученное покрытие. Средняя ширина борозды в начале испытания – 133,2 мкм, ширина борозды в конце испытания – 210,1 мкм.

Облученное покрытие Средняя ширина борозды в начале испытания – 109,5 мкм, ширина борозды в конце испытания – 223,8 мкм.

Рисунок 19 - Покрытие со сферическими частицами оксида цинка размером 20 ± 5 нм, концентрация 0,08 %