

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Акционерное общество «Композит»

На правах рукописи

Токарь Сергей Вячеславович

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

05.17.11-Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доцент, к. т. н. О.П. Барина

Москва – 2019 год

ОГЛАВЛЕНИЕ:

Введение	7
1. Обзор литературы	14
1.1. Терморегулирующие покрытия для космических аппаратов.....	14
1.1.1. Назначение и виды терморегулирующих покрытий.....	14
1.1.2. Компонентный состав терморегулирующих покрытий.....	18
1.2. Особенности эксплуатации терморегулирующих покрытий в космическом пространстве. Факторы космического пространства, воздействующие на внешнюю поверхность космического аппарата.....	19
1.3. Основные виды связующих в композициях для терморегулирующих покрытий.....	23
1.3.1. Органические связующие в композициях для терморегулирующих покрытий.....	24
1.3.2. Неорганические связующие в композициях для терморегулирующих покрытий.....	26
1.4. Пигменты для терморегулирующих покрытий и их стойкость к воздействию факторов космического пространства.....	30
1.4.1. Сложнооксидные соединения для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель».....	30
1.4.2. Воздействие факторов космического пространства на спектральные свойства сложнооксидных соединений.....	36
1.4.3. Композиции для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель».....	41
1.5. Заключение по обзору литературы.....	43
2. Материалы и методы исследования	45
2.1. Исходные реактивы.....	45
2.2. Метод синтеза кристаллических порошков $BaAl_2O_4$	47
2.3. Методика нанесения терморегулирующих покрытий.....	47
2.4. Физико-химические методы анализа неорганических связующих, пигментов и функциональных добавок.....	49

2.5. Физико-механические методы исследования жидкостекольных композиций и терморегулирующих покрытий.....	50
2.6. Методики измерений специальных характеристик терморегулирующих покрытий.....	52
Результаты и их обсуждение.....	55
3. Исследование физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов, сложно оксидных функциональных наполнителей, добавок и их стойкости к протонному облучению.....	55
3.1. Исследования физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов и их стойкости к протонному облучению.....	56
3.2. Исследование спектральных характеристик сложно оксидных белых функциональных наполнителей, добавок и их стойкости к протонному облучению.....	60
3.3. Исследование особенностей использования белого пигмента сульфата бария $BaSO_4$ и функциональной добавки моноалюмината бария $BaAl_2O_4$ для жидкостекольной композиции.....	70
3.3.1. Особенности синтеза, физико-химические свойства моноалюмината бария $BaAl_2O_4$ и формирование жидкостекольных композиций на его основе.....	70
3.3.2. Особенности физико-химических свойств сульфата бария $BaSO_4$ как белого пигмента.....	77
4. Разработка жидкостекольных композиций для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» с увеличенной радиационной стойкостью.....	82
4.1. Исследование и разработка состава жидкостекольной композиции на основе литиевого жидкого стекла.....	82

4.2. Исследование стойкости покрытий на основе жидкостекольных композиций к комплексному воздействию факторов космического пространства.....	91
4.3. Исследование особенностей механизма формирования терморегулирующего покрытия на основе жидкостекольной композиции типа ЭКОМ-ЖС-2М.....	99
4.4. Технологические особенности нанесения жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М.....	107
4.5. Прогнозирование спектральных характеристик покрытий на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М при долговременной эксплуатации на геостационарной орбите по результатам наземных испытаний.....	108
5. Эксплуатация терморегулирующих покрытий на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М в составе транспортно-грузового корабля «Прогресс МС-02».....	115
5.1. Формирование допуска терморегулирующего покрытия на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М к летным испытаниям в составе транспортно-грузового корабля «Прогресс МС-02».....	115
5.2. Результаты натурных испытаний терморегулирующего покрытия на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М при эксплуатации на МКС.....	121
Выводы.....	133
Список литературы.....	136
Приложения.....	156

Список обозначений

- α_s – коэффициент поглощения солнечного излучения;
 $\Delta\alpha_s$ – изменение коэффициента поглощения солнечного излучения;
 ε – коэффициент теплового излучения;
 E_e – энергия электронов;
 E_p – энергия протонов;
 ρ_v – удельное объёмное электрическое сопротивление;
АМгб – алюминиевый сплав;
ВВП – возвращаемые водяные пары;
ГСО – геостационарная орбита;
ИК – инфракрасный;
КА – космический аппарат;
КП – космическое пространство;
ЛКВ – летучие конденсирующиеся вещества;
ЛКМ – лакокрасочный материал;
ОПМ – общая потеря массы;
РКТ – ракетно-космическая техника;
РП – радиационный пояс;
РПМ – реальная потеря массы;
РФА – рентгенофазовый анализ;
САС – срок активного существования;
СВА – собственная внешняя атмосфера;
СКК – съёмная кассета-контейнер;
СКЛ – солнечные космические лучи;
СТР – система терморегулирования;
ТГК – транспортно-грузовой корабль;
ТИ – технологическая инструкция;
ТРП – терморегулирующие покрытия;
ТУ – технические условия;

УФ – ультрафиолет;

ФКП – факторы космического пространства;

ЭМИ – электромагнитное излучение;

ЭСО – эквивалентная солнечная облученность;

ЭСЧ – эквивалентный солнечный час.:

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное освоение космического пространства (КП) требует создания эффективных, с длительным сроком активного существования космических аппаратов (КА), в том числе функционирующих на геостационарной орбите (ГСО) [1]. Актуальной задачей является поддержание заданного теплового режима [2-4] на борту КА для бесперебойного функционирования радиоэлектронной аппаратуры, которая в настоящее время обеспечивается активными и пассивными системами терморегулирования (СТР). Активные системы терморегулирования, представляющие собой сложные конструкции специальных жалюзи, соединенных системой трубопроводов с циркулирующим теплоносителем, увеличивают массу космического аппарата и требуют управления. Для повышения их эффективности используют пассивные системы терморегулирования, представляющие собой терморегулирующие покрытия (ТРП), наносимые на радиаторы и охлаждаемые приборы. Для отражения электромагнитного излучения (ЭМИ) Солнца и переизлучения тепла в КП применяют покрытия класса «солнечный отражатель». Для эффективного применения покрытия должны иметь низкое значение коэффициента поглощения солнечного излучения (α_s), близкий к единице коэффициент излучения (ϵ) и высокую стойкость к воздействию факторов космического пространства (ФКП) [5, 6].

Покрытия класса «солнечный отражатель» по типу отражения света подразделяются на зеркальные и диффузные. В настоящее время для КА, функционирующих на геостационарной и высокоэллиптической орбитах, применяются зеркальные терморегулирующие покрытия типа К-208 и ОСО, представляющие собой квадратные кварцевые пластинки шириной 20-40 мм и толщиной 100-200 мкм с напыленным слоем серебра, которые вручную наклеиваются на подложку радиатора. Такие покрытия являются дорогостоящими, неремонтнопригодными, хрупкими и нетехнологичными при использовании. Наибольший интерес представляют диффузно отражающие покрытия. В настоящее время для создания покрытий такого

типа используют различные материалы [1, 6]: органические и неорганические связующие, пигменты на основе порошков ZnO, TiO₂, ZrO₂ и функциональные добавки. Такие покрытия, наносимые методом пневматического распыления, лишены вышеуказанных недостатков, но обладают очень низкой радиационной стойкостью при длительных сроках эксплуатации КА. Поэтому возрастающие требования к длительности эксплуатации КА определяют **актуальность** поиска и исследования эффективных функциональных материалов для создания на их основе композиций для получения радиационностойких ТРП класса «солнечный отражатель», наносимых методом пневматического распыления.

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

Цель работы – разработка жидкостекольной композиции на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей для терморегулирующего радиационностойкого покрытия космических аппаратов со сроком активного существования 15 лет в космическом пространстве.

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

- исследование физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов состава R₂O·mSiO₂·nH₂O (где R-Na⁺, K⁺, Li⁺, m-силикатный модуль, n-водосодержание) и их стойкости к протонному облучению;

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

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

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

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

Объекты и методики исследования

Объектами исследования являются неорганические композиции на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей. Для исследований при разработке жидкостекольных композиций были использованы современные методы: сканирующая электронная микроскопия (Jeol JSM-6480LV), элементный анализ (INCA-Energy фирмы OXFORD Instruments X-Max), измерение инфракрасных (ИК) спектров (ИК-Фурье спектрофотометр Nicole 380), рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-3), измерение спектров диффузного отражения (спектрофотометр «MPS-2000» с многоцелевой приставкой RTA-2000 и интегрирующей сферой), измерение нормальной степени черноты ϵ (терморadiометр ТРМ «И»), измерение коэффициента отражения солнечного излучения (фотометр ФМ-59М) относительно эталонных образцов, ускоренные климатические испытания (климатическая камера 3626/11), испытания на комплексное воздействие ФКП (специализированная установка УВ-1/2), а также определение технологических характеристик композиций и покрытий на их основе в соответствии с ГОСТами.

Научная новизна работы:

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

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

Практическая значимость работы:

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

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

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

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

Достоверность результатов

Включенные в диссертационную работу результаты получены путем исследований с использованием стандартизованных методик определения технологических параметров и современных инструментальных методов: результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов анализа, таких как сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ, конфокальная микроскопия, измерение ИК-спектров, измерение спектров диффузного отражения для расчета коэффициентов α_s , РФА, испытания на стойкость к воздействию ФКП. Научные положения и выводы сформулированы автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Апробация работы

Разработанная композиция ЭКОМ-ЖС-2М на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей испытана и внедрена на изделии ПАО «РКК «Энергия»: проведена окраска внешних поверхностей ТГК «Прогресс МС-02». ТГК «Прогресс МС-02» находящегося на орбите в составе МКС с 31 марта 2016 г. по 14 октября 2016 г.

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ. Из них – 3 статьи перечня, рекомендованного ВАК. Основные результаты докладывались и обсуждались на ряде конференций:

- 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 2013г);

- 11^{ой} Международной конференции «Защита материалов и конструкций от воздействия космического пространства» (Lijiang, Yunnan, China, 19–23 may 2014);

- XXXIV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий (г. Миасс, 10–12 июня 2014 г.)

- Молодежной конференции «Новые материалы и технологии в ракетно-космической и авиационной технике» (пгт. Звездный городок, ФГБУ «НИИ ЦПК имени Ю.А. Гагарина 25–27 июня 2014 г.).

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

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям, диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для разработки и производства тугоплавких и неметаллических материалов, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой физико-химических принципов технологии материалов, научные исследования физико-химических свойств материалов и изделий в диссертационной работе:

- Неорганические вяжущие вещества и изделия. Получение исходных материалов, их смешивание; синтез фаз, обладающих вяжущими свойствами; процессы синтеза и твердения вяжущих материалов; способы регулирования их строительно-технических свойств (п. 1.3).

- Композиционные материалы на основе SiТНМ, в том числе в сочетании с металлами и органическими высокомолекулярными соединениями. Получение исходных материалов; смешивание компонентов; формирование структуры на стадии изготовления заготовок и их последующего упрочнения; обработка материалов и изделий для придания требуемых свойств (п. 1.4).

1. Обзор литературы

В соответствии с целью настоящей работы обзор научно-технической и патентной литературы посвящен вопросам разработки терморегулирующих покрытий (ТРП) для космических аппаратов, их состава и функциональных характеристик, особенностей воздействия ФКП и их основные виды, и материалы для изготовления композиций и получения ТРП.

1.1. Терморегулирующие покрытия для космических аппаратов

Терморегулирующие покрытия применяются на внешних поверхностях КА и является основной частью системы терморегулирования, обеспечивающей заданный тепловой режим космического аппарата (КА) [2].

Терморегулирующее покрытие позволяет:

- увеличить коэффициент излучения ϵ внешней поверхности узлов КА;
- уменьшить коэффициент солнечного поглощения α_s внешней поверхности узлов КА.

1.1.1. Назначение и виды терморегулирующих покрытий

Длительность и безотказность работы КА определяется способностью материалов сохранять в прогнозируемом интервале свои технические характеристики в процессе эксплуатации. Одним из основных факторов, определяющих надежность функционирования КА, является стабильность его теплового режима. [2, 23]

Для поддержания температуры различных блоков и узлов КА используют ТРП, являющиеся элементами пассивных и/или активных СТР, предназначенных для регулирования температуры КА. ТРП наносятся на поверхности КА, отдельные элементы конструкций, узлы и приборы. Покрытия используют для поддержания заданных температурных режимов КА, обеспечивая баланс между теплом, поглощенным из окружающей среды и/или выделенным бортовыми источниками, энергией, перераспределенной между оборудованием и элементами конструкции КА, и энергией, излученной в окружающую среду.

Основными компонентами при изготовлении терморегулирующих покрытий являются пигменты и связующие, которые определяют радиационную стойкость покрытия при воздействии ФКП на функционирующий космический аппарат. С точки зрения обеспечения теплового режима покрытия подразделяются на следующие классы [2, 6]:

– «солнечный отражатель» ($\alpha_s \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 1$) /СО/. ТРП этого класса представляют собой обычно белые покрытия, отражающие падающий свет и тепловое излучение, поддерживая температуру элементов конструкции КА в рабочем диапазоне и повышая эффективность СТР. Покрытия данного класса используются, главным образом, на наружных поверхностях КА, и применяются для сброса тепла в окружающее пространство с целью снижения температуры элементов конструкции КА.

– «истинный отражатель» ($\alpha_s \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 0$) /ИО/. ТРП этого класса используются в основном на поверхностях, подвергающихся одновременно нагреву реактивными струями двигательных установок и конвективному охлаждению.

– «солнечный поглотитель» ($\alpha_s \rightarrow 1, \varepsilon \rightarrow 0$) /СП/. ТРП этого класса применяются на аппаратуре, которая работает в периодическом режиме, но для которой в выключенном состоянии требуется подведение энергии из вне для поддержания стабильной температуры, не допуская выхода за нижнюю температурную границу.

– «истинный поглотитель» ($\alpha_s \rightarrow 1, \varepsilon \rightarrow 1$) /ИП/. ТРП этого класса поглощают тепло от объектов с более высокой температурой и передают его объектам с более низкой температурой, способствуют интенсификации радиационного теплообмена между поверхностями приборов и элементов КА, а также между приборами, элементами КА и КП. Применяются в основном для внутренних поверхностей. Помимо этого, данные покрытия не позволяют свету, отразившись от одной поверхности, попасть на другую. ТРП должны соответствовать требованиям технической документации в начале эксплуатации и сохранять требуемые характеристики в процессе эксплуатации

КА. Изменение свойств покрытия между началом и концом эксплуатации определяются условиями функционирования и назначением КА. Эти характеристики определяются на стадии проектирования, когда оценивается возможность использования в СТР, представляющих интерес материалов ТРП. На сегодняшний день в мире разработано и применяются ТРП различных марок. Основные характеристики ТРП отечественных и импортных производителей приведены в таблице 1.1 [10-13].

Таблица 1.1 – Оптические и электрофизические характеристики ряда ТРП, применяемых в системах терморегулирования космической техники.

Наименование ТРП	Фирма производитель (страна)	Коэффициент α_s	Коэффициент ε	Сопротивление $\rho_s, \text{Ом/м}$ ($\rho_v, \text{Ом}^* \text{м}$)
AZ-93	AZ Technology, (США)	0.15±0.02	0.91±0.02	нд
AZW/LA-II	– " –	0.09±0.02	0.91±0.02	нд
AZ-2000-IECW	– " –	0.28±0.02	0.90±0.02	10 ⁴ -10 ⁶
AZ-2100-IECW	– " –	0.16±0.02	0.90±0.02	10 ⁸ -10 ⁹
AZ-400-LSW	– " –	0.15±0.02	0.89±0.02	нд
AZJ-4020	– " –	~0.15 AM 0	~0.86	нд
SG122FD	МАР, Франция	0.18 ± 0.02	0.90 ± 0.03	нд
SG121FD	– " –	0.20	0.88	нд
PSB	– " –	0.14	0.90	нд
PSBN	– " –	0.15	0.92	нд
PCBE	– " –	0.27	0.88	≤1 10 ³
SCK5	– " –	0.29	0.89	1 – 1000*10 ⁶
SVH1 Blanche	– " –	0.30	0.86	нд
ЭКОМ – 1	АО «Композит». Россия	≤ 0,30	≥ 0,90	≤ 5·10 ⁵
ЭКОМ – ЖС– 2	– " –	≤ 0,10	≥ 0,93	≤ 5·10 ⁵
ТРСО – 2	ПАО «РКК «Энергия», Россия	0,19-0,21	≥ 0,92	Нд
ТРСО – ЦМ	АО «РКЦ Прогресс», Россия	≤ 0,15	≥ 0,92	Нд

Оптические спектры двух ТРП фирмы МАР (Франция) представлены на рисунке 1.1, обладающих высоким коэффициентом отражения в видимой и ближней ИК-области длин волн. В ультрафиолетовой (УФ) области покрытия практически не отражают падающее солнечное излучение.

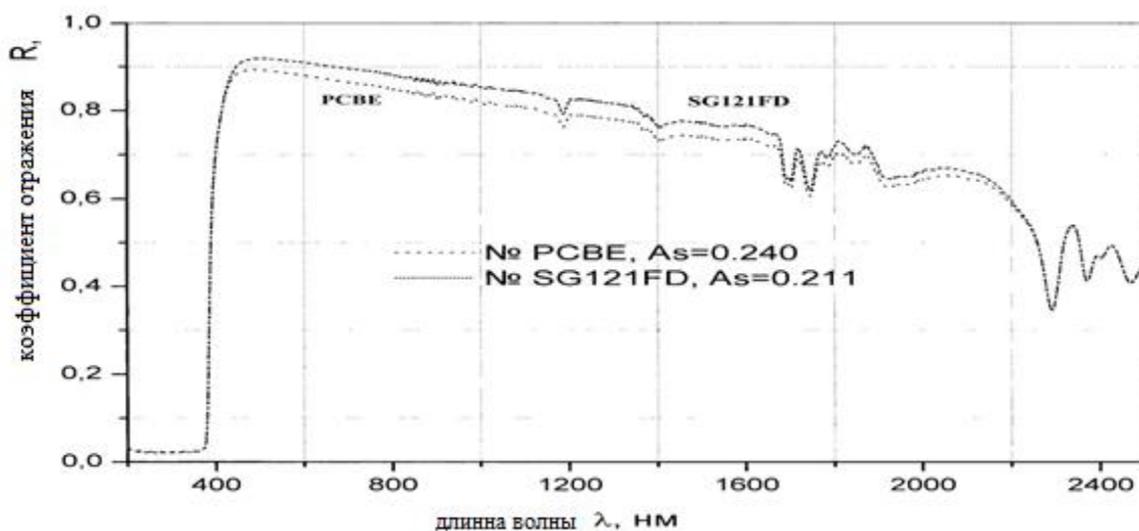


Рис. 1.1 – Спектры отражения ТРП класса «солнечный отражатель» производства фирмы МАР (Франция)

Аналогично, на рисунке 1.2 показаны спектры ТРП российских производителей.

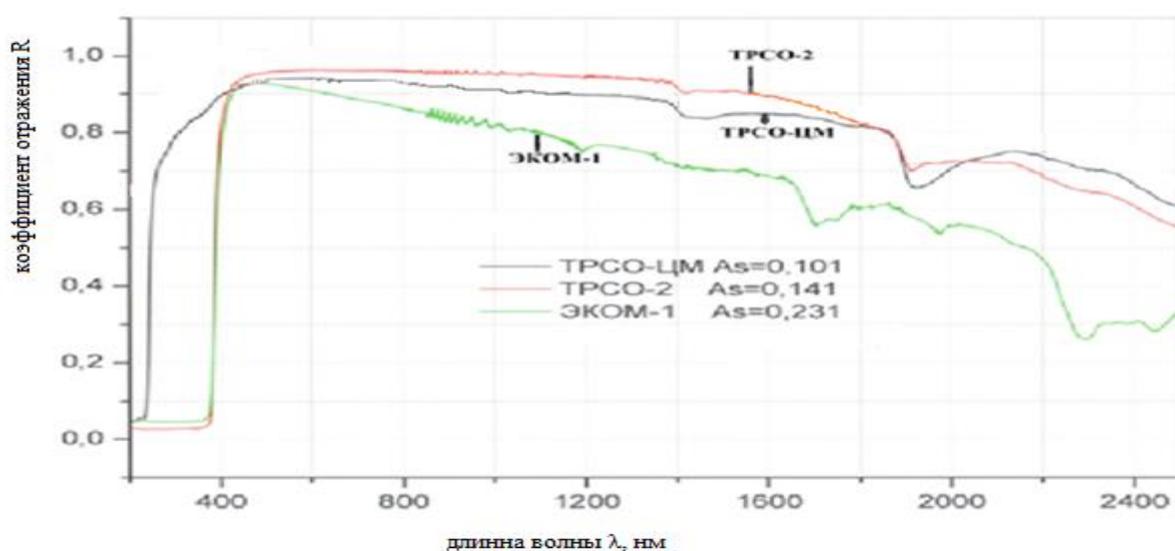


Рис. 1.2 – Спектры отражения ТРП класса «солнечный отражатель» российских производителей

Отметим высокий коэффициент отражения для марки ТРП (ТРСО-ЦМ) в УФ области. Это объясняется свойствами пигмента ZnO, на основе которого изготавливается композиция для покрытия.

Условия эксплуатации космической техники отличаются большой широтой в части воздействия ФКП. Это определяется орбитами, на которых эксплуатируются КА: околоземная орбита, высокоэллиптическая орбита с захватом радиационных поясов (РП) Земли, ГСО, орбита межпланетного перелета и др. Однако на всех орбитах на материалы КА воздействуют ионизирующее излучение, которое создает поглощенные дозы от 10^2 до 10^9 рад в год.

1.1.2. Компонентный состав терморегулирующих покрытий

Терморегулирующие покрытия состоят из следующих основных компонентов, каждый из которых обеспечивает определенные функциональные свойства покрытия [1, 2, 6]:

- пигмент – оптические характеристики покрытия;
- связующее – связывает пигмент и обеспечивает адгезию к материалу подложки;
- модифицирующие добавки – улучшают адгезию и механическую прочность покрытия;
- корректирующие добавки – изменяют функциональные свойства покрытий.

Критерием выбора пигментов служит: исходный коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) [6, 15]; стойкость к повреждающему воздействию ФКП [5]; технологические свойства, т.е. способность совмещаться со связующим и придавать белый цвет пленке покрытия.

В ранее разработанных ТРП класса «солнечные отражатели», как отечественных, так и зарубежных в качестве пигментов в основном используются оксиды ZnO, TiO₂ и Zn₂TiO₄, ZrO₂ [53-70].

Связующее является основой композиции для ТРП. Помимо того, связующее определяет метод нанесения, температуру и время сушки

покрытия. Требования, предъявляемое к связующим, используемым в ТРП: прозрачность; способность образовывать пленку покрытия при температуре от 18 до 25 °С; газовыделение пленки покрытия должно не превышать требования ГОСТ Р 50109-92. Существует различные связующие, применяемые для изготовления покрытий – органические полимеры (лаки, смолы, фторопласты) [20, 23, 24, 25, 27, 28] и неорганические (жидкие стекла) [45-49] и др.

1.2. Особенности эксплуатации терморегулирующих покрытий в космическом пространстве. Факторы космического пространства, воздействующие на внешнюю поверхность космического аппарата

В космическом пространстве существует всего два вида излучений – электромагнитное и корпускулярное [3, 4, 16-22]. Основными источниками этих излучений являются Солнце и Галактика. В связи с этим во всех направлениях, в том числе и к Земле, распространяются следующие виды ионизирующих излучений: галактические космические лучи, электромагнитное излучение (ЭМИ) Солнца, солнечный ветер, солнечные космические лучи (СКЛ). Поскольку галактические космические лучи имеют относительно низкую интенсивность потока, то они практически не опасны и рассматриваться не будут.

Электромагнитное излучение Солнца [3, 21] представляет собой поток квантов с энергией от рентгеновского до ближнего ИК-диапазона. Распределение интенсивности излучения в зависимости от длины волны (энергии) приведено на рисунке 1.3. Основная часть квантов ЭМИ солнца имеет энергию меньше 5-6 эВ (рис. 1.3).

Солнечный ветер [3, 21] представляет собой поток плазмы, распространяющийся от Солнца во всех направлениях, в том числе и к Земле со скоростью от 200 до 800 км/с и средней скоростью 400 км/с. Время движения плазмы от Солнца до Земли составляет приблизительно 4 суток. Положительную компоненту плазмы составляют протоны (около 96%) и α частицы (около 4%), отрицательную компоненту представляют электроны.

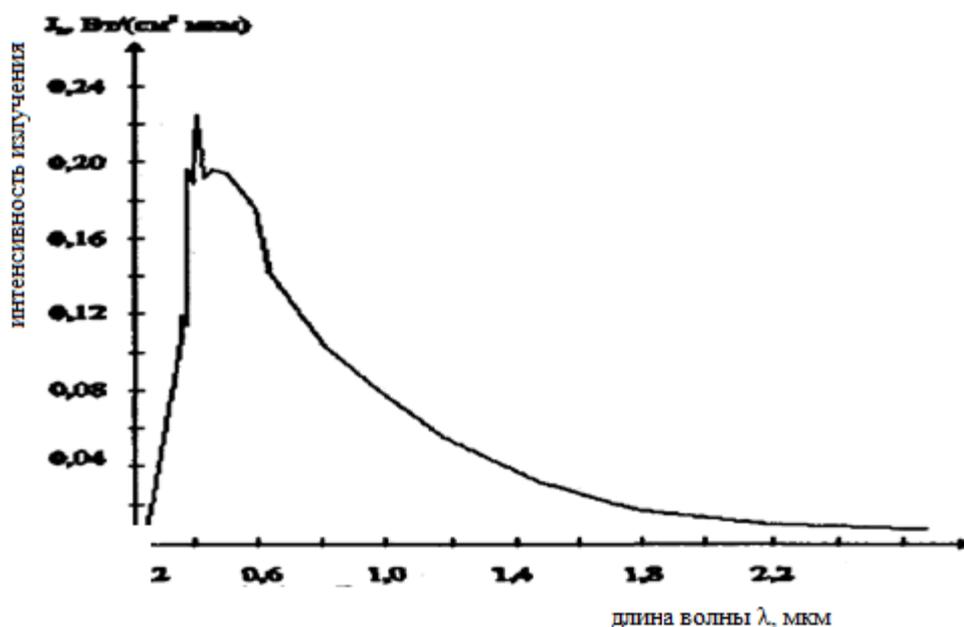


Рис. 1.3 – Зависимость интенсивности излучения солнца от длины волны

Солнечные космические лучи [3, 21] – хромосферные вспышки на Солнце могут сопровождаться выбросом в межпланетное пространство частиц высоких энергий - солнечных космических лучей. Вероятность возникновения и величина вспышки СКЛ возрастают с классом хромосферной вспышки. СКЛ состоят в основном из протонов, в силу чего генерирующие их вспышки получили название протонных. Протонные вспышки создают мощное рентгеновское и радиоизлучение.

Вакуум космического пространства [3, 17] делится на межгалактический, межзвёздный и межпланетный. Межпланетный вакуум определяется концентрацией газов в межпланетном пространстве, а также собственной атмосферой планет. Межпланетное пространство заполнено в основном молекулами газов солнечного происхождения, то есть водородом и гелием. Давление газов в таком вакууме зависит от расстояния до планеты. На околоземных орбитах с высотами около 200-400 км давление составляет 10^{-6} - 10^{-8} Па, на полярных орбитах с высотой около 1000 км. – 10^{-10} Па, на ГСО с высотой 36000 км – 10^{-15} Па. Негативным влиянием вакуума является выделение летучих компонентов материалами внешних поверхностей КА. Это

может привести к изменению характеристик отражающих покрытий, в основном коэффициента α_s , за счет конденсации выделившихся веществ. У лакокрасочных и керамических покрытий, кроме конденсации, снижение коэффициента поглощения α_s может быть обусловлено изменениями в структуре поверхности зерен пигмента, влекущими за собой изменение спектральной отражательной способности покрытия [5].

Температура внешних поверхностей КА в условиях космического пространства, при отсутствии каких-либо источников тепла, будет составлять порядка -270 °С. При освещении Солнцем температура будет определяться соотношением α_s/ε , например, для $\alpha_s/\varepsilon=0,5$ будет составлять около 59 °С. Для ориентированных спутников, то есть, для которых поток падающего излучения приблизительно постоянен, нормальная температура отражающих покрытий находится в пределах $26-41$ °С, и ее колебания относительно невелики.

Заряженные частицы захваченные магнитным полем Земли

Особым ФКП выделяют радиационные пояса (РП) Земли, возникшие в результате захвата магнитным полем Земли попадающих в него заряженных частиц, в результате чего земную магнитосферу заполняют электроны, протоны и ионы разных энергий [16]. Схема строения магнитосферы Земли и РП изображена на рисунке 1.4.

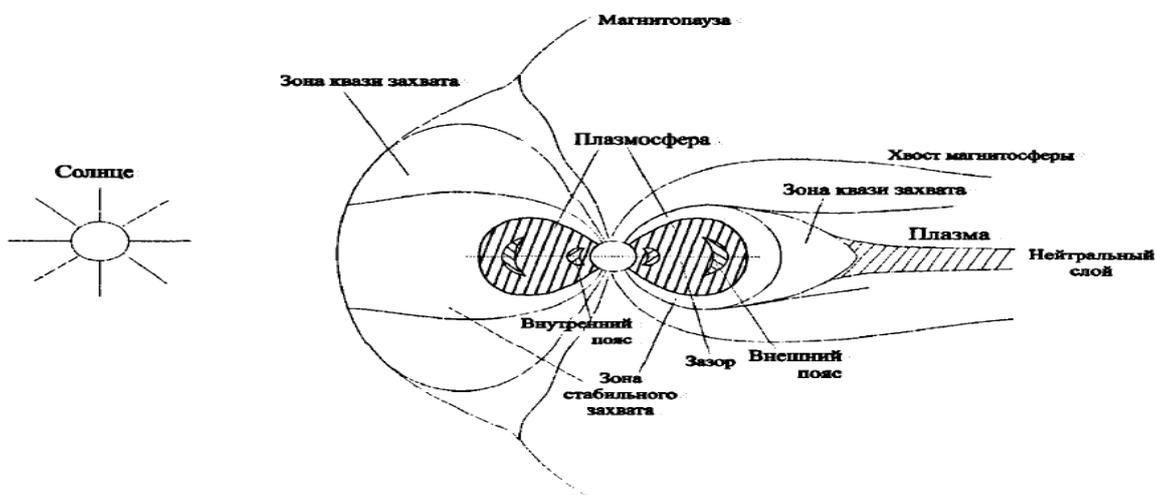


Рис. 1.4 – Схема радиационных областей в магнитосфере Земли

Захваченная геомагнитным полем радиация заполняет зоны стабильного захвата и квазизахвата. Именно эти области наиболее интересны с точки зрения воздействия потоков заряженных частиц РП Земли на покрытия КА.

Радиационные эффекты неизбежно изменяют физико-химические и механические свойства материалов, а, следовательно, и эксплуатационные характеристики изготовленных из них элементов [20].

Все радиационные изменения, происходящие в материалах, можно разделить на обратимые и необратимые. Обратимые происходят в материалах в процессе облучения и практически полностью исчезают после его прекращения. Необратимые изменения непрерывно накапливаются в процессе облучения и сохраняются полностью или частично после прекращения облучения. Изменения первого вида связаны, в основном, с ионизацией и возбуждением атомов вещества, изменения второго вида – с образованием радиационных дефектов [5, 20].

Процессы газовой выделения и сублимации материалов в вакууме приводят к образованию около КА газовой среды. Эту среду, в состав которой также входят твердые частицы, отрывающиеся от поверхности КА, называют собственной внешней атмосферой (СВА) космического аппарата. Воздействие СВА на материалы сводится, в основном, к следующим эффектам:

- загрязнение поверхности осаждающимися продуктами собственной атмосферы;

- увеличение светового фона в окрестности КА за счет рассеяния света на частицах СВА и люминесцентного свечения;

- возрастанию токов утечки в открытых высоковольтных устройствах и снижению их электрической прочности за счет «ухудшения» вакуума.

Загрязнение отрицательно влияет на оптические свойства поверхности КА, а также на работу солнечных батарей и ТРП [1].

Важно отметить, что происходящее под действием ФКП изменение состояния поверхности материалов неизбежно влечет за собой изменение их

вторично-эмиссионных свойств и приводит к заряджению КА и образованию электрических полей между различными их внешними элементами.

На КА попадают заряженные частицы, энергия которых достаточна для выбивания вторичных электронов. Под действием этих потоков частиц КА приобретает электрический заряд. Основные составляющие – это ток электронов эмиссии с поверхности, обусловленный первичными токами и током фотоэмиссии с освещенной стороны КА (испускание электронов под действием солнечного ЭМИ) [16, 18].

Обычно определяющим фактором является соотношение электронного тока плазмы, заряжающего КА отрицательно, и фотоэлектронного тока с поверхности, компенсирующего отрицательный заряд. На низких околоземных орбитах (в ионосфере) энергии частиц плазмы невелики, а концентрация частиц такова, что электронный ток плазмы превышает ток фотоэмиссии. Поэтому в ионосфере поверхность КА приобретает небольшой отрицательный потенциал.

1.3. Основные виды связующих в композициях для терморегулирующих покрытий

Общей для всех КА задачей является поддержание температурного режима в его объеме. Эта задача решается, обычно, с помощью пассивной системы терморегулирования КА, создаваемой нанесением специальных материалов на внешние поверхности КА – терморегулирующих покрытий. В качестве таких покрытий используются различные композиции, металлизированные пленки и т.п. [2].

При получении композиций для ТРП в настоящее время используются органические (акриловые, кремнийорганические и эпоксидные связующие) и неорганические связующие (жидкие стекла на основе силикатов Li, K, Na). [24-27, 30]

1.3.1. Органические связующие в композициях для терморегулирующих покрытий

В качестве органических связующих используют органические материалы: акриловые, эпоксидные, кремнийорганические и др. Для возможности применения связующих в композициях для ТРП оценку радиационной стойкости пленок на основе органических покрытий к воздействию протонов проводили по изменению их оптического пропускания в УФ-, видимой и ИК-областях спектра [22, 32, 36, 39].

Основные изменения коэффициента пропускания полимеров после протонного облучения наблюдаются в УФ области спектра и примыкающей к ней части видимого диапазона спектра [29, 31, 35]. Проведенный расчет изменения коэффициента поглощения солнечного излучения полимерных пленок после облучения их протонами показал, что наименьшее изменение коэффициента α_s наблюдается для кремнийорганического полимера – КО-08.

В работе [34] были исследованы кремнийорганические (силиконы) лаки КО-08 и КО-116, применяемые для изготовления покрытий, а также опытные полимеры, такие как лак КО-112 и модифицированный лак КО-116 (с добавками триацетатацетонататербия).

Результаты измерений оптической плотности образцов после воздействия протонного излучения (флюенс 10^{15} см⁻²) показали, что облучение приводит к уменьшению прозрачности пленок. Основное увеличение поглощения при этом происходит в УФ области спектра (рис. 1.5). Из не модифицированных связующих наименьшее изменение оптической плотности имеет место для полиметилфенилсилоксана (кривая 2), а наибольшие для полиметилсилоксана (кривая 1).

Эти данные подтверждают результаты работы [30], в которой показано, что полиорганосилоксаны с регулярным строением полифенилметилсилоксаны обладают большей радиационной стойкостью по сравнению с полимерами с нерегулярной структурой типа

полиметилсилоксан, для которых характерны рыхлая упаковка молекул и слабое межмолекулярное взаимодействие.

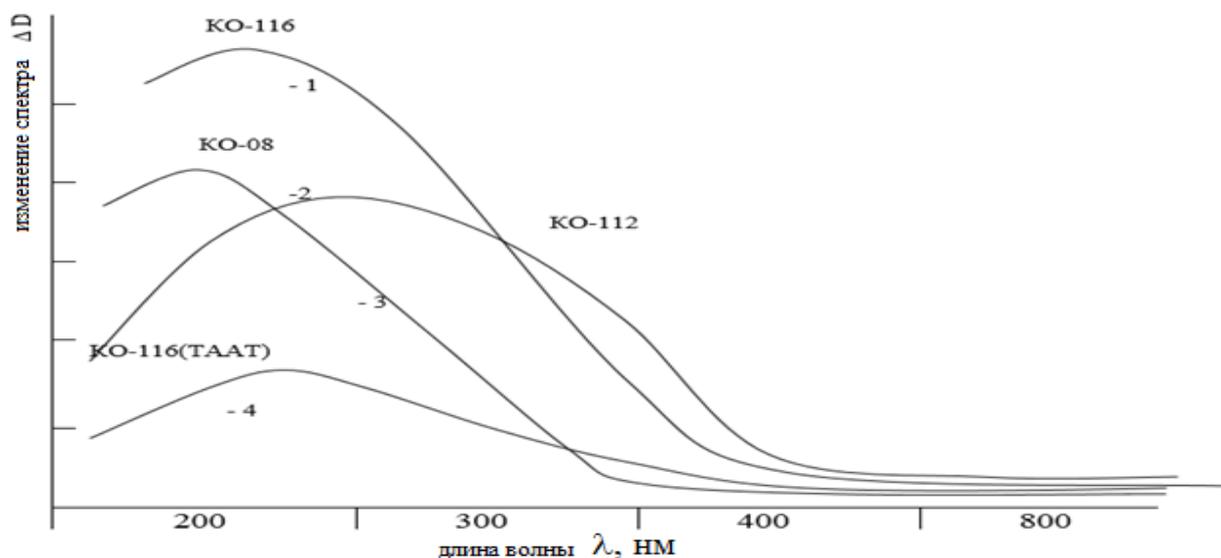


Рис. 1.5 – Изменение спектра оптической плотности связующих после облучения протонами с $E = 500$ кэВ, $T = 300$ К, $\Phi = 10^{15}$ см $^{-2}$

Наличие фенильных групп в полиметилфенилсилоксане существенно снижает эффективность сшивания, что связано с повышением вероятности переноса возбуждения или ионизации вдоль главной цепи путем миграции электрона в фенильные группы, где его энергия рассеивается.

Установлено, что введение добавок повышает стойкость полимеров к воздействию корпускулярного излучения. Но, если для лака КО-112, модифицированного акриловым сополимером, этот эффект незначителен, то при введении триацетатацетонататербия в лак КО-116 значительно уменьшается интенсивность наведенного излучением поглощения (рис. 1.5, кривая 4). Это явление, по всей видимости, определяется тем, что редкоземельный элемент тербий может являться эффективным каналом стока энергии при облучении образцов [39].

При изготовлении покрытий предпочтительней применять лаки КО-08 или КО-116 (как наиболее прозрачные во всем исследуемом спектральном диапазоне). Однако ТРП на основе кремнийорганических лаков не

соответствуют требованиям ГОСТ Р 50109-92 по газовыделению: общей потере массы (ОПМ) и летучим конденсирующимся веществам (ЛКВ).

1.3.2. Неорганические связующие в композициях для терморегулирующих покрытий

Современные требования к космической технике инициируют поиск новых связующих, обеспечивающих высокую радиационную стойкость и низкие значения по газовыделению покрытий. Для решения данной задачи интерес представляют связующие на основе жидких стекол, которые представляют собой силикаты щелочных металлов типа $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ и др [42-46, 50-52]. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые, а также на основе четвертичного аммония [42-45]. Состав жидкого стекла характеризуется его:

- силикатным модулем (n) – количество молей SiO_2 , приходящееся на 1 моль оксида металла M_2O :

$$n = \frac{\text{SiO}_2^m \%}{\text{M}_2\text{O}^m \%}; \quad (1)$$

- суммарным содержанием силиката в растворе ($\text{SiO}_2 + \text{Me}_2\text{O}$), масс. % или водосодержанием – $W = 100 - (\text{SiO}_2 + \text{Me}_2\text{O})$, %

Отечественная техническая номенклатура в значительной степени условно классифицирует водные силикатные и кремнеземсодержащие растворы в зависимости от силикатного модуля [48].

По химическому составу по мере изменения силикатного модуля щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырем вышеприведенным формам кремнезема: высокощелочные системы ($n < 2$), жидкие стекла ($n = 2 \div 4$), полисиликаты ($n = 4 \div 25$), золи ($n > 25$).

Наиболее широкое распространение в промышленности имеют жидкие стекла – растворы силикатов натрия и калия [7, 8], силикатный модуль которых находится в пределах 2,5-4 при плотности растворов от 1,3 до 1,45 г/см³. Они представляют собой преимущественно истинные растворы

щелочных солей низкополимерных поликремниевых кислот. Особенности полимерного состава анионной части этих растворов определяют их реологические параметры, влияют на структуру получаемых из них материалов [46,47, 49-53].

Неорганическое связующее на основе силиката калия было реализовано на космических аппаратах NASA (США) (NASA-CR-170179: Space stable thermal control coatings). Этот выбор обусловлен следующими характеристиками покрытий на основе силикатов:

- более низким коэффициентом поглощения солнечного излучения, α_s ;
- более высокой степенью черноты, ϵ ;
- более высокой устойчивостью к воздействию УФ излучения в вакууме;
- отсутствием проблем, связанных с дегазацией.

В Российской Федерации известны покрытия типа ТРСО на основе неорганического связующего. В качестве неорганического связующего в композициях этого типа используется силикат калия. Покрытия со связующим на основе силиката калия имеют следующие недостатки: - трудности с методом нанесения для получения свободного от трещин покрытия с хорошей адгезией; - трудности очистки.

Исследования [50] применения силикатных связующих для терморегулирующих покрытий, показало, что литиевое жидкое стекло может позволить получить покрытия, лишенные указанных выше недостатков, однако, его производство и применение в настоящее время крайне ограничено.

Известные кристаллические формы безводных силикатов лития Li_4SiO_4 и Li_2SiO_3 не растворяются в воде, а разлагаются водой с образованием гидратированного кремнезема. Ортосиликат лития, не растворяясь в холодной воде, разлагается в кипящей. Метасиликат лития еще более стоек по отношению к воде и очень медленно разлагается ею. Термодинамических равновесных состояний между безводными силикатами лития и водой при температурах ниже 100°C не обнаружено, и о растворимости, как о равновесной концентрации силикатов лития говорить не приходится. В этом

отношении рассматриваемая система ведет себя подобно системе $K_2O—SiO_2—H_2O$. Однако, от последней силикат лития отличается большей водостойкостью.

При исследовании стеклообразных силикатов лития в качестве материалов одним из характерных изучаемых свойств является химическая устойчивость по отношению к воде и кислотам [50].

Низкомодульные стекла ($m < 1$) по результатам этих работ мало чем отличаются от кристаллических форм силикатов лития и постепенно разлагаются водой полностью. Для более высокомодульных стекол характерны процессы выщелачивания, переходящие с возрастанием силикатного модуля в поверхностный ионный обмен. Полагают, что ионный обмен является первой стадией взаимодействия с водой силикатов лития любых модулей:



Эта реакция при низких модулях стекла полностью смещена вправо, а при высоких модулях образует на поверхности электрохимическое равновесие ионного обмена. В кислых средах аналогичная реакция практически необратима:



По данным, при обработке стекла состава $Li_2O \cdot 4SiO_2$ раствором 0,1% HCl в течение 6 ч разрушается слой стекла толщиной 0,3 мкм. Для такого же стекла с модулем 2 при тех же условиях скорость выщелачивания возрастает в 4 раза. Введение в стекло небольших количеств Al_2O_3 увеличивает водостойкость.

Ион лития имеет, по сравнению с другими ионами щелочных металлов, малый радиус. Поэтому поляризующее действие Li^+ очень велико, в то время как сам он поляризуется мало. В безводных средах для силикатов лития характерна связь $Li—O—Si$, обладающая высокой степенью ковалентности и по этой причине слабо поддающаяся воздействию дипольных молекул воды. Координационное число лития по кислороду обычно равно четырем, и реакция

ионного обмена при взаимодействии с водой может являться лимитирующей стадией [53].

С другой стороны, в водных средах в силу того же поляризующего действия ион лития сильно гидратирован и, помимо первой координационной сферы из четырех молекул, он прочно удерживает вторую гидратную оболочку, поэтому гидродинамический радиус иона лития в растворах наибольший по сравнению с радиусами ионов всех щелочных металлов. Энергия гидратации иона лития также наибольшая [53]. Поэтому затруднен переход от гидратированных ионов лития в растворе к связям Li—O—Si в кристалле, и наоборот [48, 53]. В этом состоит основная особенность системы $\text{Li}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Как известно, практически невозможно растворением безводных силикатов лития, кроме ортоформы, получить жидкое стекло в технологически приемлемой концентрации. Но и безводные силикаты лития из его водных растворов также не кристаллизуются при обычных температурах. По этой же причине растворением активных форм кремнезема в литиевых щелочах получают стабильные растворы, содержащие 10–20% SiO_2 и даже больше. Растворение в автоклаве при температурах 150–250 °С позволяет существенно ускорить процесс и использовать менее активные формы кремнезема [48, 53]. Однако при повышенных температурах в автоклаве модуль раствора оказывается не выше 2–2,5. Образовавшийся в автоклаве высокомодульный осадок, если кремнезема было взято больше, способен медленно растворяться в образовавшемся растворе при охлаждении, повышая его модуль. Известно также, что концентрированные растворы силиката лития при нагревании выше 80 °С выделяют белый аморфный осадок, который растворяется при охлаждении раствора, восстанавливая прозрачность. Состав осадка не соответствует определенному соединению, хотя некоторые исследователи полагают, что он содержит аморфный моногидрат метасиликата лития. Так или иначе, образование осадка свидетельствует, что при повышении температуры оказывается возможным

ионам лития в некоторой степени дегидратироваться и перейти к связям Li—O—Si [48, 53].

Образование связей Li—O—Si происходит не только при повышении температуры, но и при увеличении концентрации электролита, когда появляется дефицит воды и ее начинает не хватать для образования законченных гидратных оболочек. Так, например, скорость растворения кремнезема в растворах LiOH возрастает с увеличением концентрации щелочи до 2,5%, а затем начинает падать. Понижение скорости растворения кремнезема имеет место при добавлении гидроокиси лития к концентрированным растворам натриевой или калиевой щелочи. В обоих случаях поверхность растворения кремнезема, вероятно, частично блокируется группировками Si—O—Li [48, 53].

Одна из отличительных особенностей литиевых жидких стекол заключается в том, что они устойчивы по отношению к гелеобразованию, коагуляции, кристаллизации в широком диапазоне модулей и концентраций. Используя силикагели или золи в качестве источника кремнезема при растворении в литиевой щелочи, можно получить жидкие стекла в области полисиликатов с модулями от 4 до 25. Непременным условием при этом является отсутствие других катионов [44].

1.4. Пигменты для терморегулирующих покрытий и их стойкость к воздействию факторов космического пространства

При исследовании пигментов для ТРП интерес представляют оксидные и сложноксидные соединения, которые могут обладать стойкостью к различным факторам.

1.4.1. Сложноксидные соединения для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель»

В настоящее время известны разработки белых ТРП с высокой отражательной способностью на основе различных оксидов, их смесей, а также сложноксидных соединений [54-56]. Оптические характеристики твердых тел преимущественно определяются его электронным строением

[116]. При выборе пигмента следует учитывать, что низкая поглощательная способность определяется большой шириной запрещенной зоны (E_g). Наибольший интерес для исследования белых пигментов представляют оксиды, сложные оксиды, сульфиды и другие соединения [57-65].

В настоящее время известно применение в качестве белых пигментов оксида циркония ZrO_2 [62, 66, 141, 154, 157], оксида цинка ZnO [61, 119, 143, 155], оксида титана TiO_2 [61, 96, 166], сложнооксидных соединений [62, 138].

В работе авторов [65] описывается модификатор для светоотражающих покрытий на основе ZrO_2 , включающий соединение кремния для создания модифицирующего монослоя, отличающийся от уже известных композиций тем, что модификатор состоит из кристаллического диоксида кремния (SiO_2) и кристаллогидрата ($SiO_2 \cdot nH_2O$) при следующем соотношении компонентов: SiO_2 - 23-75, $SiO_2 \cdot nH_2O$ - 77-25, обеспечивающих создание зернистого монослоя вокруг зерен пигмента ZrO_2 .

Известно применение в качестве пигмента титаната бария для светоотражающих покрытий, в котором катион титана частично замещен ионом олова или циркония. Излучательная способность такого пигмента в зависимости от температуры изменяется скачкообразно от 0,42 до 0,77 при изменении рабочей температуры от -67 до +98 °C.

Излучательная способность ϵ пигмента TiO_2 составляет 0,9 и увеличивается в зависимости от температуры в диапазоне 0–100 °C не более чем на 0,05. Техническим результатом изобретения является создание пигмента для отражающих покрытий с фазовым переходом с зависимостью излучательной способности от температуры [96].

В работе [67] авторами приведен метод получения пигмента на основе диоксида титана TiO_2 , улучшающий уже известные композиции в техническом параметре стойкости к воздействию электронов космического излучения. Указанный технический результат достигается тем, что в пигменте на основе диоксида титана, содержащего кристаллические частицы модификации рутила, согласно изобретению, содержатся зерна и гранулы со

средним размером r в интервале $2,5 < r < 6,0$ мкм так, что среднее квадратичное отклонение составляет $<0,91$ мкм. Стойкость к воздействию электронов космического излучения повышена в 1,8–2,5 раза.

Основные белые пигменты, их характеристики и преимущества приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Состав и характеристики белых пигментов для ТРП [77-79]

№	Состав	Характеристики покрытий		Преимущество
		α_s	ε	
1	BaSO ₄	0,10 - 0,12	0,93 - 0,95	Высокая стойкость к воздействию ФКП
2	ZrO ₂ - SiO ₂ · H ₂ O	0,12 - 0,173	-	Повышенная устойчивость к УФ излучению
3	ZrO ₂ - SiO ₂	0,142 - 0,173	-	Низкое содержание SiO ₂ при его аморфном или кристаллическом состоянии и средним размером гранул в смеси 5-110 мкм
4	ZnGaO _{1+n} (n=0,064)	≤0,1	0,93	Электропроводность
5	ZnGaO _{1+n} (n=0,064)	≤0,1	0,93	Повышенная устойчивость к воздействию факторов космической среды и как следствие износостойкость
6	SiO ₂ · Na ₂ O · K ₂ O · Al ₂ O ₃	-	-	Низкая вязкость, высокая адгезия
7	Al (слой чешуйчатого алюминия)	-	0,88	Сниженный относительно аналогов коэффициент теплового излучения ε
8	BaTi _(1-y) Sn _y O ₃ (0,05 < y < 0,5)	-	от 0,1 – 0,4 до 0,7 – 0,9	Фазовый переход, обуславливающий изменение коэффициента теплового излучения
9	BaTi _(1-x) Zr _x O ₃ (x < 0,5)	-	От 0,47 до 0,75	Повышенная, относительно предыдущего изобретения, отражающая способность пигмента
10	TiO ₂	0,103	0,88	Повышенная стойкость к воздействию электронов КП
11	In ₂ O ₃ : Sn; Me _x O _y , где Me – Zn, Ti, Mg, Al, Fe, Sb	-	0,8-0,9	Селективно отражающее и поглощающее покрытие оптического диапазона
12	Тонкодисперсный BaSO ₄ · Na ₂ SiO ₃	0,10 - 0,12	0,93 - 0,95	Повышенные за счет использования силиката натрия коэффициент отражения и лучевая стойкость
13	ZrO ₂ + 1% Al ₂ O ₃ /SrO/MgO/SiO ₂ /SrNO ₃	0,142 - 0,173	-	-

В связи с развитием космической техники, перспективами освоения дальнего космоса и исследований Солнца, требования к ТРП для КА возрастают. Для решения поставленных задач может представлять интерес сульфат бария $BaSO_4$ и моноалюминат бария $BaAl_2O_4$.

По литературным данным [55] сульфат бария $BaSO_4$ представляет собой кристаллический белый порошок практически нерастворимый в воде (растворимость 0,0015 г/л при 18 °С) и других растворителях. В природе встречается в виде минерала барита. Сульфат бария получают взаимодействием растворимых солей, оксида, пероксида или гидроксида бария с серной кислотой или растворимыми сульфатами. В промышленности большие объёмы сульфата бария получают из природного минерала тяжелого шпата, при этом исходное сырьё измельчается и декантируется. Сульфат бария является одной из составляющих смесей, используемых в качестве белых пигментов. Пигмент литопон представляет собой смесь сульфата бария и сульфида цинка. Другой белый пигмент «бланфикс» состоит из мелкокристаллического сульфата бария, получаемого при осаждении из растворов сульфата натрия и сульфида бария. Данное соединение используется как клеевая краска, так как нерастворим в органических растворителях. Сульфат бария не растворим в щелочах и большинстве кислот, однако растворим в хлорной воде, бромистоводородной и йодистоводородной кислотах, растворах гидрокарбонатов щелочных металлов. $BaSO_4$ вступает во взаимодействие с концентрированной серной кислотой, которая переводит нерастворимый сульфат в хорошо растворимый гидросульфат бария:



При прокаливании с углём или коксом сульфат восстанавливается до сульфида:



При температуре свыше 1600 °С разлагается:



Сульфат бария имеет следующие физико-химические свойства: плотность 4,5 г/см³; молекулярный вес 233,43 г/моль; температуру плавления 1580 °С; коэффициент преломления- 1,63.

Сульфат бария может представлять интерес благодаря своим свойствам в качестве белого пигмента при создании ТРП класса «солнечный отражатель».

Не менее интересно применение моноалюмината бария в качестве функциональной добавки, оптимизирующей процесс твердения жидкостекольных композиций. Растворимые соли бария используют в качестве активных добавок для огнезащитных композиций на основе калиевого жидкого стекла [45-47], показано улучшение водостойкости покрытия.

В системе ВаО - Al₂O₃ (рис. 1.6) возможно образование следующих алюминатов бария 3ВаО · Al₂O₃, ВаО · Al₂O₃, ВаО · 6Al₂O₃ [85]. Соединение 3ВаО · Al₂O₃ имеет кубическую объемноцентрированную ячейку, параметр $a=14.151 \text{ \AA}$. Моноалюминат бария состава ВаО · Al₂O₃ имеет гексагональную структуру, параметры: $a=5.209$, $c=8.761 \text{ \AA}$. Соединение ВаО · 6Al₂O₃, относящееся к типу β-глиноземов, обладает гексагональной кристаллической решеткой и следующими параметрами: $a=5.577$, $c=22.67 \text{ \AA}$. Однобариевый алюминат ВаAl₂O₄ обладает молярной массой 255.3 и следующим процентным массовым составом: ВаО 60.06, Al₂O₃ 39.94 [82, 83].

Данное соединение представляет собой гексагональную систему, обладает гексагонально-трапецоэдрическим видом симметрии и принадлежит к пространственной группе R₆322. Однобариевый алюминат ВаAl₂O₄ имеет следующие параметры: $a = 0.521$, $c = 0.876 \text{ нм}$; дифракционная характеристика d , нм: 0.316(c), 0.261(c), 0.224(ср.), 0,299(ср.), 0.201(ср.), 0.159(c), 0.127(c), 0.124(c), 0.120(c) [82, 83].

Кристаллизуется однобариевый алюминат ВаAl₂O₄ в виде бесцветных зерен неправильной или округлой, реже гексагональной формы, $n = 1.683$ или 1.680. Микроскопические исследования не позволяют обнаружить действие

соединения на поляризованный свет, на основании чего это соединение иногда ошибочно относится к кубической системе, хотя по данным рентгеноструктурного анализа оно принадлежит к гексагональной системе. ИКС: сильные полосы поглощения при, см^{-1} , 437, 633, 813, 855, 881, 901. $t_{\text{пл}} = 1830^\circ \text{C}$. Плотность $3.99 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Теплота реакции образования из BaO и Al_2O_3 $\Delta H = -249.3 \text{ кДж/моль}$. Рассматриваемый алюминат хорошо растворим в воде и дает пересыщенные растворы с концентрацией $\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.35 \text{ моль/л}$, растворяется в HCl и HNO_3 . Отличается большой скоростью гидратации [83].

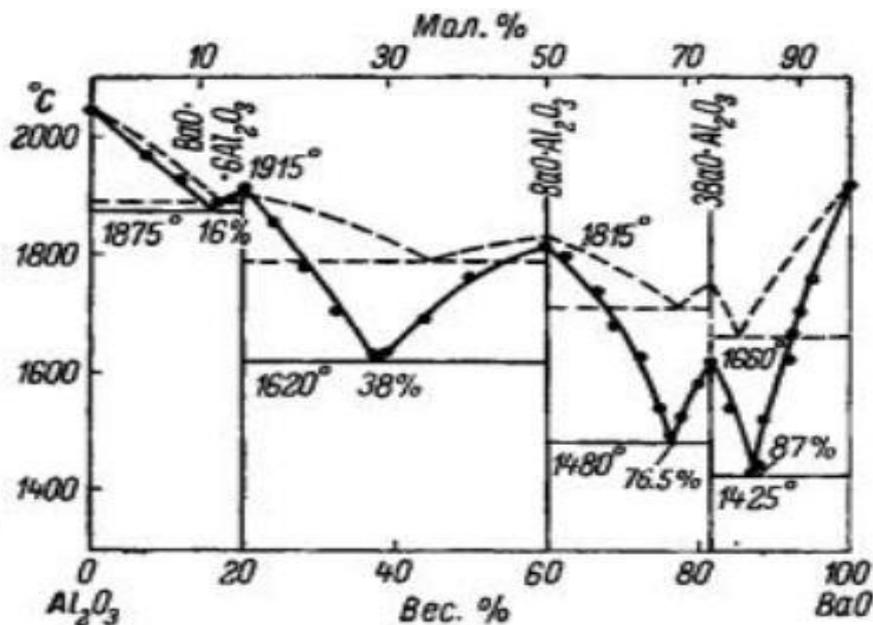


Рис. 1.6 – Диаграмма состояния системы Al_2O_3 – BaO (по Торопову, Галахову и Пурту [82, 83])

Моноалюминат бария BaAl_2O_4 обладает ярко-выраженными вяжущими свойствами, детально изученными Матвеевым Г.М. [83]. Порошок моноалюмината бария при растворении водой показал через 24 ч твердения на воздухе предел прочности при сжатии 38,3 МПа, а при разрыве - 2 МПа.

В системе $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - H_2O возможно образование кристаллогидратов алюминатов бария. Обзор литературы показал, что в системе может образовываться гидраты: моногидрат монобариевого алюмината $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, двугидрат монобариевого алюмината $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; четырехводный гидрат монобариевого алюмината $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; шестиводный гидрат

монобариевого алюмината $1,1\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; семиводный гидрат монобариевого алюмината $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; пятиводный гидрат двухбариевого алюмината $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. К настоящему времени в базе данных JCPDS [88] содержится 35 идентификационных карт алюмината бария: 20 карт (№ 83-0272, 83-0271, 77-1522, 83-0270, 75-0707, 48-1819, 82-2001, 82-1350, 82-1349, 76-1793, 73-0202, 72-1331, 72-0387, 71-1323, 17-0306, 02-0545, 33-0129, 26-0135, 33-0128, 48-0442) описывают гексагональную модификацию алюмината бария, 4 карты (44-0474, 83-0468, 41-0165, 41-0164) описывают орторомбическую модификацию алюмината, 3 карты (25-0075, 15-0331, 80-0445) описывают кубическую модификацию алюмината бария, 1 карта (86-1769) описывает тетрагональную модификацию алюмината бария.

Наличие вяжущих свойств и способности инициировать процесс твердения жидких стекол делает целесообразным исследование моноалюмината бария в качестве функциональной добавки для жидкостекольных композиций. Исследований его стойкости к воздействию ФКП не проводилось.

1.4.2. Воздействие факторов космического пространства на спектральные свойства сложноксидных соединений

Известно, что на оптические характеристики оксидных и сложноксидных соединений существенное влияние могут оказывать ФКП: протонное, электронное, УФ излучения и другое [4]. Механизмы деградации функциональных свойств покрытий рассмотрены в ряде работ [182, 183]. При деградации происходит ухудшение отражательной способности покрытия за счет изменения оптических характеристик, а именно, коэффициента поглощения солнечного излучения. Основным механизмом повышения коэффициента поглощения солнечного излучения сложноксидных соединений является образование центров окраски (F-центры), сужение ширины запрещенной зоны (E_g) [5, 116, 167].

Известны исследования воздействия ФКП или их имитаций на оптические характеристики оксида циркония [62, 66, 71, 142]. В работе [182]

показана зависимость спектров ρ_λ и спектров диффузного отражения от потока электронов с энергией 30 кэВ с энергией от 0 до 10^{17} эл/см² (рис. 1.7).

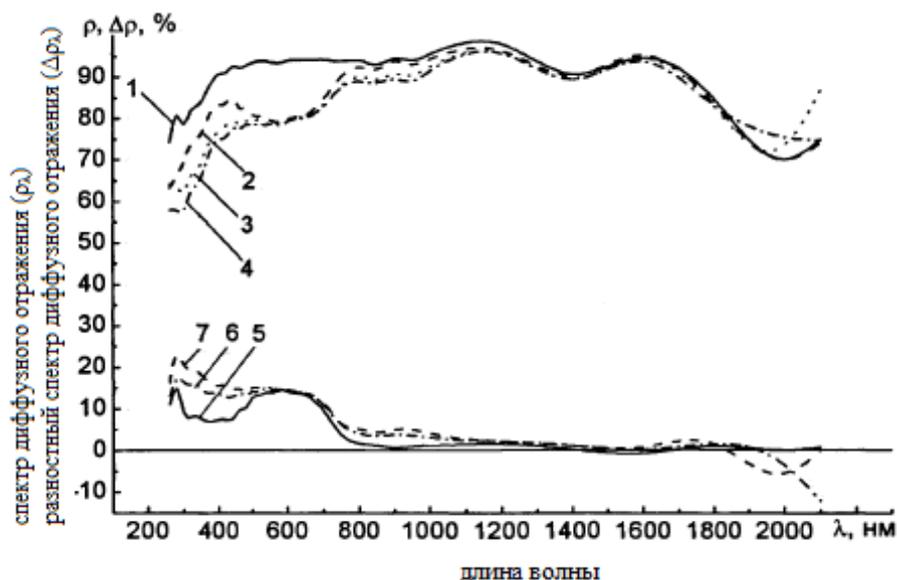


Рис. 1.7 – Зависимость спектров (ρ_λ) и разностных ($\Delta\rho_\lambda$) спектров диффузного отражения ZrO_2 от потока электронов с энергией 30 кэВ 0(1) - 10^{17} эл/см² (1-4 спектры диффузного отражения; 5-7 разностные спектры)

Оптические спектры ρ_λ исходного и облученных нелегированного порошка диоксида циркония (кривые 1-4) показали, что в области 280–380 нм наблюдается характерный для порошков ZrO_2 «провал» отражения: значение ρ изменяется от 78 до 89%. В видимой и ближней ИК-областях спектра вплоть до 1600 нм отражение составляет около 95%; значительных изменений не испытывает, за исключением минимума при 1400 нм, в котором оно снижается до 91%. В области 1600-2100 нм отражение плавно снижается до 70% [182]. После облучения электронами отражение покрытия уменьшается в области длин волн 260–1100 нм. В более длинноволновой области оно остается практически неизменным за исключением малоинтенсивной полосы при 1800 нм. Разностные спектры диффузного отражения показывают также незначительное изменение после облучения (рис. 1.7, кривые 5-7).

Воздействие ФКП на оптические свойства оксида цинка исследованы в ряде работ [131, 146, 149, 156, 183]. Зависимости интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от флюенса протонов оксида цинка

показана на рисунке 1.8. При увеличении флюенса до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ значение $\Delta\alpha_s$ увеличивается до 0,103 для модифицированного пигмента ZnO. Для модифицированных нанопорошками ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CeO}_2$ образцов значения $\Delta\alpha_s$ увеличиваются до 0,103, 0,0975, 0,1015, 0,095 соответственно. При $\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наибольшим значением $\Delta\alpha_s$, равным 0,016 обладают образцы оксида цинка, модифицированные нанопорошком диоксида циркония, далее следует образец немодифицированного оксида цинка, значение $\Delta\alpha_s$ которого равно 0,0145. Для модифицированных нанопорошками $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CeO}_2$ образцов $\Delta\alpha_s$ равно 0,0125, 0,013, 0,012 соответственно. В интервале флюенсов от $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ наибольшими значениями изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения отличаются образцы исходного ZnO. Значения $\Delta\alpha_s$ этих образцов изменяются от 0,024 до 0,067. При модифицировании нанопорошками ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CeO}_2$ изменения составляют 0,024-0,0635, 0,021-0,0645, 0,0235-0,065, 0,02-0,064 соответственно.

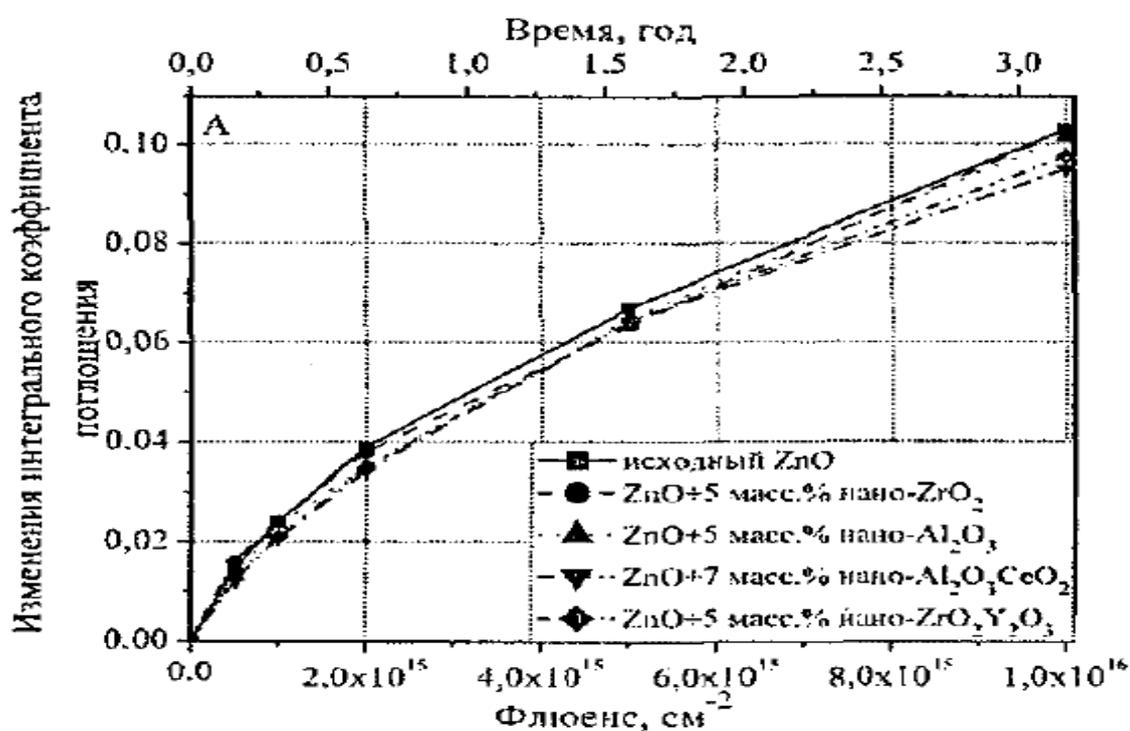


Рис. 1.8 – Данные изменений интегрального коэффициента поглощения после облучения протонами оксида цинка, модифицированного различными нанопорошками [182]

Кинетику накопления радиационных дефектов изучали по изменению интегрального коэффициента поглощения определяемым интегрированием контура элементарной полосы [183].

В работах [5, 116, 183] проанализированы возможные механизмы деградации оптических свойств оксидных материалов под воздействием ФКП. Теплофизические и оптические свойства определяются спектром акустических и оптических фононов. Каналами диссипации при этом являются долгоживущие или медленные состояния, в качестве которых могут выступать дефекты в анионной и катионной подрешетках, дислокации, кластеры, микрофазы, комплексные тетраэдрические ионы, изменяющие свою координацию в процессе облучения. Медленные состояния выступают как рассеивающие центры для падающего излучения – если электроны захватываются на ловушках, то образуются центры поглощения света. Поэтому устойчивость на микроуровне определяется соотношением концентрации линейных или точечных дефектов, выступающих в качестве ловушек и центров поглощения.

Отсюда следует два подхода в создании радиационно-стойких материалов:

1. Разработка методов уменьшения концентрации дефектов и релаксации оптических центров поглощения.
2. Разработка методов рассеяния падающей энергии.

В настоящее время в радиационном материаловедении развивается первый подход и недооценивается роль поверхностных структур и каналов диссипации энергии.

Местом скопления дефектов для порошковых материалов являются границы зерен и свободные поверхности частиц и пор. Наличие достаточно развитой поверхности может свидетельствовать о существовании внутренних степеней свободы и наличии каналов диссипации энергии. Установлена зависимость разностных спектров диффузного отражения ($\Delta\rho$) после облучения для порошка ZnO от размеров гранул. Максимальное значение $\Delta\rho$

находится в области размеров 100–300 мкм, а минимальное – в области 50 и 300 мкм. В последнем случае это соответствует максимальной отражательной способности необлученного образца, имеющего минимальное количество биографических дефектов (рис. 1.9).

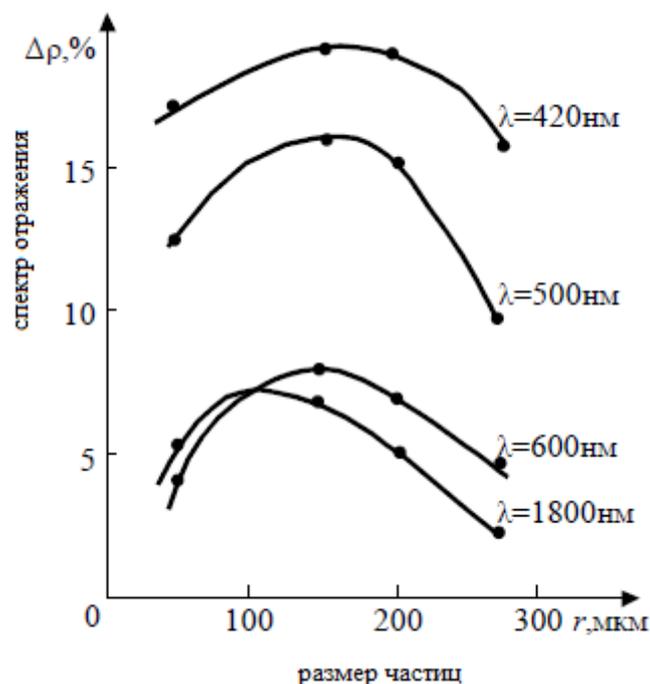


Рис. 1.9 – Зависимость $\Delta\rho$ порошков ZnO после облучения электронами ($E = 30 \text{ кэВ}$, $\Phi = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) от размеров гранул

Таким образом, рядом авторов исследовано влияние ФКП на оптические характеристики ряда оксидных соединений, в том числе и для используемых в настоящее время белых пигментов для ТРП класса «солнечный отражатель».

Сложность проведения эксперимента по имитации воздействия КП ограничивает круг изученных соединений преимущественно оксидами. Сложнооксидные соединения (например, высокостойкие соли различных кислородных кислот) не исследованы, хотя могут существенно расширить спектр применяемых материалов для «белых» ТРП.

1.4.3. Композиции для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель»

Белые ТРП представляют собой сложные композиции, состоящие из пигмента, наполнителя и связующего, обеспечивающего адгезию к окрашиваемой поверхности и других добавок, улучшающих характеристики покрытия. Анализ литературы показал, что в настоящее время исследуются и используются различные варианты композиций.

Примером является композиция [14], содержащая в качестве связующего компонента - амидосодержащую акриловую смолу, в качестве наполнителя – цинк оксид и в качестве растворителя – смесь ксилола и бутанола. ТРП, полученное из этой композиции, обладает сочетанием всего комплекса параметров, представленного в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Параметры ТРП на основе композиции [14]

Рассматриваемый параметр ТРП	Показатель параметра
Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s	$< 0,3$
Коэффициент теплового излучения ϵ	$> 0,9$
Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v , Ом·м	$< 5 \cdot 10^5$

Примером другого ТРП [14] класса «солнечный отражатель» является покрытие, имеющее хорошие начальные оптические характеристики, повышенную радиационную стойкость к УФ излучению, однако не обладающее антистатическими свойствами, т.к. оно является диэлектриком ($\rho_v = 1 \cdot 10^{11}$ Ом·м). Это может приводить к нарушениям в работе радиоэлектронной аппаратуры, бортовых систем и тем самым может сократить срок эксплуатации КА.

Поскольку описанные выше ТРП имеют недостатки (в условиях воздействия ФКП, включающих электронное, протонное и УФ излучение, ТРП не может эксплуатироваться более 5-7 лет), то в настоящее время разработан ряд новых белых покрытий. Основные характеристики

коммерческих белых покрытий, приведенные на примере выпускаемых АО «Композит» [14], представлены ниже в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристики белых ТРП, разработанных и изготавливаемых в АО «Композит»

ТРП	α_s	ϵ	ρ_v , Ом·м	T °С диапазон	Адгезия, балл	Толщина, мкм	Тип связующего
ЭКОМ-1	< 0,3	> 0,9	< $5 \cdot 10^5$	-150 до +150	2	80-100	Органическое
ЭКОМ-У	< 0,1	> 0,9	< 10^7	-150 до +150	2	120-210	Неорганическое
ЭКОМ-4	0,12- 0,15	> 0,9	-	-150 до +150	2	80-100	Органическое
ЭКОМ-ЖС-Ц	< 0,1	> 0,9	< $5 \cdot 10^5$	-150 до +150	2	120-210	Неорганическое
ЭКОМ-ЖС-Л	< 0,1	> 0,9	-	-150 до +150	2	120-210	Неорганическое

Среди производителей ТРП стоит выделить АО «Композит», АО «Государственный космический научно-производственный центр имени М.В. Хруничева» и др. Основные характеристики выпускаемых АО «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева» покрытий отображены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Основные характеристики белых ТРП, разработанных и изготавливаемых в АО «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева»

Наименование ТРП	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s	Полная нормальная степень черноты ϵ_n	Поверхностное электрическое сопротивление $\rho_{пов}$, Ом
ЭПП-Б1	< 0,4	> 0,9	10^5
ЭПП-Б4	< 0,2	> 0,9	10^5
ЭПП-А1	-	> 0,9	500

Здесь стоит также отметить электропроводные терморегулирующие покрытия ЭПП-А1 на основе газопламенного напыления алюминия с увеличенным сроком службы до 15 лет, разрабатываемые в КБ «Салют» АО «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева». Эти покрытия обладают высокой стойкостью к воздействиям ФКП.

Тем не менее, известные композиции имеют недостатки, поэтому в настоящее время проводят интенсивные исследования по их улучшению.

Ведущими разработчиками в этой области являются уже упомянутый АО «Композит», а также АО «РКЦ «Прогресс» [13] и Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники [97, 113, 117-121, 131-161, 164-171].

Терморегулирующие покрытия находят широкое применение также в самолето- и судостроении и гелиотехнике. Предназначаются эти покрытия чаще всего для поддержания определенного теплового режима объекта за счет установления баланса между энергией, поглощаемой из окружающей среды, а также выделяемой внутренними источниками теплоты, и энергией, излучаемой его поверхностью в окружающую среду.

1.5. Заключение по обзору литературы

1. Жидкостекольные композиции используются для создания покрытий широкого назначения благодаря своей технологичности и стойкости к воздействию факторам и представляют интерес для формирования ТРП, обеспечивающих заданный тепловой режим КА. Основными производителями композиций для ТРП являются АО «Композит», ПАО «РКК «Энергия», АО «РКЦ «Прогресс», АО «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева», а так же зарубежные компании MAP и AZ Technology .

2. Терморегулирующие покрытия эксплуатируются в жестких условиях КА, основными действующими факторами являются: ЭМИ Солнца, космический ветер, СКЛ, вакуум космического пространства и др., что диктует высокие требования к стойкости покрытий, наносимых на внешнюю поверхность КА.

3. Для обеспечения технологичности и радиационной стойкости покрытия формируются из компонентов, которые определяют заданные функциональные свойства: пигменты, связующие (органические и не органические), функциональные добавки. В ТРП класса «солнечный отражатель» используют в качестве пигментов ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Zn_2TiO_4 .

4. В композициях для ТРП используют органические (акриловые, кремнийорганические и эпоксидные) и неорганические (жидкие стекла на

основе силикатов Li, K, Na) связующие. Применение органических связующих ограничивает их низкая стойкость к ФКП, высокое газовыделение. Жидкие стекла на основе силикатов в качестве неорганического связующего отличаются высокой стойкостью к ФКП и низкими значениями газовыделения, что делает их применение эффективным. В РФ известны покрытия типа ТРСО на основе силиката калия, эксплуатация которых показала хорошую радиационную стойкость, однако композиция имеет низкую жизнеспособность, менее 12 ч. Информация об использовании и характеристиках неорганических связующих в композициях для ТРП имеет ограниченный характер.

5. Для ТРП класса «солнечный отражатель» основным компонентом, обеспечивающим термооптические свойства, является пигмент белого цвета стойкий к воздействию ФКП. Исследована возможность применения в качестве пигмента оксидов ZrO_2 , TiO_2 , ZnO (коэффициент поглощения солнечного излучения от 0,143 до 0,173), которые входят в состав применяемых белых ТРП. Описаны основные механизмы деградации оптических характеристик оксидов под действием протонного облучения. Сложность проведения эксперимента по имитации воздействия КП ограничивает круг изученных соединений преимущественно оксидами. Стойкость к воздействию ФКП сложнооксидных соединений (например, высокостойкие соли различных кислородных кислот) не исследована, хотя последние могут существенно расширить спектр применяемых материалов для «белых» ТРП.

6. Интерес для применения в составе ТРП представляют: сульфат бария в качестве белого пигмента и алюминат бария как функциональная добавка; для которых исследованы синтез, рентгеноструктурные и кристаллохимические характеристики, а также физико-химические свойства.

2. Материалы и методы исследования

В методической части рассмотрены характеристики исходных реактивов; методы синтеза и методы нанесения композиций; основные методы исследований оптических, электрофизических свойств; исследования физико-химических характеристик материалов и покрытий при комплексном воздействии ФКП (электронное и протонное излучения с энергиями заряженных частиц до 50 кэВ, ЭМИ Солнца с интенсивностью до 10 ЭСО, вакуум до $1 \cdot 10^{-5}$ Па, температура $T = \pm 150$ °С).

2.1. Исходные реактивы

В качестве исходных использовали реактивы, содержащие не менее 98% основного вещества. В качестве неорганических связующих для формирования ТРП в работе использовали щелочные жидкие стекла (табл. 2.1)

Таблица 2.1 – Характеристика материалов использованных в качестве связующих для изготовления жидкостекольных композиций

Химическая формула	Квалификация	ГОСТ, ТУ, МРТУ
Натриевое жидкое стекло	ч	ГОСТ 13078-81
Калиевое жидкое стекло	ч	ТУ 2621-281-00209792-2007
Литиевое жидкое стекло	х.ч	ТУ 2621-284-00209192-2009

В качестве белых пигментов исследовали оксидные и сложно оксидные соединения (табл. 2.2)

Таблица 2.2 – Характеристика исходных веществ для исследования сложнооксидных соединений в качестве белых пигментов

Химическая формула	Квалификация	ГОСТ, ТУ, МРТУ	Химическая формула	Квалификация	ГОСТ, ТУ, МРТУ
BaSO ₄	ч	ГОСТ 3158-75	NaF	ч	ТУ 6-09-3322-78
Li ₂ SiO ₃	ч	ТУ 6-09-04-147-75	BaF ₂	ч	ГОСТ 7168-75
MgZrF ₆	ч	ТУ 6-09-01-317-75	MgF ₂	ч	ТУ 6-09-2675-78
Li ₂ ZrF ₆	ч	ТУ 6-09-1195-75	ZnF ₂	ч	ТУ 6-09-01-539-78
CaO	ч	ГОСТ 8677-76	AlF ₃	ч	ТУ 6-09-1122-76
MgO	ч	ГОСТ 4526-75	DyF ₃	ч	ТУ 6-09-4677-78
ZnO	ч	ГОСТ 10262-73	CeF ₃	ч	ТУ 6-09-3456-73
ZnO _{ЦГО}	ч	-	SnF ₂	ч	ТУ 6-09-1697-77

Продолжение таблицы

ZnO _{ос.ч.}	ч	ГОСТ 10262-73	LaF ₃	ч	ТУ 6-09-4677-78
Nb ₂ O ₃	ч	ТУ 6-094047-75	BaWO ₄	ч	ТУ 6-09-01-435-77
Ga ₂ O ₃	осч	ТУ 6-09-3777-74	CaWO ₄	ч	ТУ 6-09-01-372-76
Y ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-1774-74	CaSO ₄	ч	ТУ 6-09-706-76
ZrO ₂	ч	ТУ 6-09-19-82-74	ZnSiO ₃	ч	ТУ 6-09-01-196-74
SnO ₂	ч	ТУ 6-0901503-76	Al ₂ SiO ₃	ч	ТУ 6-09-01-356-76
SiO ₂		ГОСТ 9428-73	(CaSiO ₃)	ч	ТУ 6-09-01-449-77
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	ч	ГОСТ 4107-78	Li ₂ SiO ₃ *	ч	ТУ 6-09-04-147-75
Mg(OH) ₂	ч	ТУ 6-09-3759-74	Li ₄ SiO ₄	ч	ТУ 6-09-04-82-74
Ca(OH) ₂	ч	ГОСТ 9262-77	Mg(PO ₃) ₂	ч	ТУ 6-09-2405-77
BaCO ₃	ч	ТУ 6-09-01-464-77	Ba ₂ (PO ₄) ₃	ч	ТУ 6-09-01-198-74
SrCO ₃	ч	ТУ 6-09-3621-74	LiBO ₂	ч	-
mMgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·nH ₂ O	ч	ТУ 6-09-2269-77	3ZnO·B ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-01-465-77
Li ₂ CO ₃	ч	ТУ 6-09-04-147-75	BaMoO ₄	ч	ТУ 6-09-02-567-78
Ce ₂ CO ₃	ч	ТУ 6-09-03-21-75	CaMoO ₄	ч	ТУ 6-09-01-524-78
CaCO ₃	ч	ТУ 6-09-01-449-77	ZnMoO ₄	ч	ТУ 6-09-20-95-76
nZnCO ₃ ·Zn(OH) ₂ ·mH ₂ O	ч	ТУ 6-09-4219-76	Li ₂ SiF ₆	ч	ТУ 6-09-1195-71
LiAlO ₂	ч		BaSiF ₆	ч	ТУ 6-09-1055-76
Ca(AlO ₂) ₂	ч	ТУ 6-09-01-369-76	KBF ₄	ч	-
Mg(AlO ₂) ₂	ч	ТУ 6-09-01-437-77	K ₂ ZrF ₆	ч	-
K ₂ (AlO ₂) ₂	ч	ТУ 6-09-01-406-77	K ₂ TiF ₆	ч	-
LiF	ч	ТУ 6-09-3529-78	Li ₂ ZrF ₆	ч	ТУ 6-093529-78
MgZrF ₆	ч	-	BaZrF ₆	ч	-
CaZrF ₆	ч	-	BaAl ₂ O ₄	ч	ТУ 2621-302-00209792-2011
CaTiF ₆	ч	-			

2.2. Метод синтеза кристаллических порошков $BaAl_2O_4$

Общепринятым способом получения алюминатов бария является спекание порошкообразных оксидов алюминия и карбоната бария. Стандартными условиями для получения моноалюмината бария является многочасовое прокаливание при температурах 1200–1400 °С, причем при 1200 °С образуется основная фаза состава $BaAl_2O_4$ с примесью фаз оксида алюминия и алюминатов бария. Для получения преимущественно монофазного $BaAl_2O_4$ используется методика твердофазного синтеза получаемого спеканием порошкообразных барий содержащих и алюминий содержащих неорганических соединений, взятых в стехиометрических количествах. В качестве неорганических соединений использовали гидроксид алюминия (оксид алюминия) и гидроксид бария (оксид бария). Процесс спекания осуществлялся при температуре 700–900°С в течение 4–8 часов. Выбор гидроксида бария, оксида бария и оксида алюминия в качестве исходных реактивов, а не карбоната бария и гидроксида алюминия позволяет снизить температуру спекания до 700–900°С и при определенном временном режиме (4–8ч.) получить монофазный моноалюминат бария, либо получить его смесь с незначительным количеством (до 15%) других алюминатов.

2.3. Методика нанесения терморегулирующего покрытий

Самым распространённым методом нанесения ТРП является метод пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя. Этот метод широко используется на предприятиях благодаря следующим преимуществам: очень хорошее (тонкодисперсное) распыление, что обеспечивает хорошее качество покрытия; получение однородного по толщине покрытия; хорошее смачивание окрашиваемой поверхности; нанесение лакокрасочных материалов (ЛКМ) с малой жизнеспособностью.

Жидкостекольную композицию наносили на образцы из сплава АМг6 по ГОСТ 4784 размером 60×60 мм методом пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя КРП-41В.

Для нанесения жидкостекольной композиции необходимо:

1. Обезжирить вспомогательные инструменты с помощью ветоши, смоченной в ацетоне, и сушить при температуре 18 – 25 °С в течение 15 мин;
2. Перемешать композицию до исчезновения осадка на дне тары; определить вязкость композиции по ГОСТ 8420;
3. Вымыть посуду дистиллированной водой, протереть ветошью и сушить при температуре 18–25 °С в течение 30 мин;
4. Довести композицию до рабочей вязкости. Перемешать материалы после добавления каждой порции дистиллированной воды. Определить вязкость по ГОСТ 8420.
5. Обезжирить поверхность образца двух-трёхкратной протиркой ветошью, смоченной в ацетоне.
6. Зачистить обезжиренную поверхность образца из сплава АМг6 шлифовальной шкуркой до полного удаления глянца и создания на всей поверхности шероховатости.
7. Налить через два слоя марли, доведенную до рабочей вязкости композицию в краскораспылитель;
8. Нанести первый слой композиции толщиной 20–40 мкм краскораспылителем типа КРП-41В с диаметром сопла 2,0–2,5 мм при давлении 3,0–4,0 атм, расстояние от сопла краскораспылителя до окрашиваемой поверхности для первого слоя 300–400 мм, для последующих 300–350 мм;
9. Высушить первый слой при температуре 18–25 °С в течении 1-2 ч;
10. Нанести остальные слои композиции при давлении 3,0–4,0 атм до достижения толщины 100–200 мкм. Сушить каждый слой при температуре 18–25 °С в течении 1-4 ч. (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Параметры нанесения жидкостекольной композиции

№ слоя	Рабочая вязкость, с	Расстояние от краскораспылителя до рабочей поверхности, мм	Давление, атм.	Режимы сушки	
				Температура, °С	Время, ч
1 слой	20-40	300-400	3,0-4,0	18-25	1,0-2,0
Последующие слои	20-30	300-350	3,0-4,0	18-25	1,0-4,0

11. Измерять толщину покрытия после каждого слоя толщиномером с погрешностью не более 5%.

2.4. Физико-химические методы анализа неорганических связующих, пигментов и функциональных добавок

Дифференциально-термический анализ жидких стекол и жидкостекольных композиций проводили на дериватографе системы «Paulic – Paulic – Erdei» фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20–1000 °С при скорости нагревания и охлаждения 10°С/мин и навеске 0,6–0,8 г. Образцы помещали в платиновые тигли с донным углублением для Pt-Pt/Rh термопары. Точность определения температуры составляла ± 5 К.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3 (трубка с медным анодом, длина волны 1.54 Å, никелевый фильтр, диапазон 2×10³ имп/сек, напряжение на трубке 40 кВ, I_a=30 мА). Образцы измерялись в виде порошков (дисперсность до 40 мкм) при комнатной температуре. Чувствительность составляла 5–10 масс. % примесной фазы. Идентификация фаз проводилась сравнением межплоскостных расстояний d , Å и относительных интенсивностей I/I_0 линий дифракционного спектра с табличными данными и с каталогом JCPDS.

Расчет параметров элементарной ячейки [88] проводили при идентификации в гексагональной установке, используя уравнение

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3 (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (7)$$

где hkl – индексы Миллера, d_{hkl} – межплоскостное расстояние Å, a , c – параметры гексагональной элементарной ячейки Å.

Расчет рентгеновской плотности проводили по уравнению

$$\rho = (M*Z*A)/V, \quad (8)$$

где ρ – рентгеновская расчетная плотность г/см³, M – молекулярный вес, углеродные единицы, Z – число формульных единиц, A – пересчетный коэффициент углеродных единиц в граммы 1,66*10⁻²⁴, $V = a^3$ – объем элементарной ячейки, Å, a , c – параметры элементарной ячейки Å.

Электронная микроскопия использована для определения размеров и морфологии порошков. Образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с увеличением 100, 2000, 5000, 20000х.

Измерение ИК-спектров проводилось на ИК-Фурье спектрофотометре Nicole 380 в диапазоне длин волн 2,5–25 мкм (волновое число ν – от 400см^{-1} до 4000 см^{-1}).

Измерение спектров диффузного отражения проводили на спектрофотометре «MPS-2000» с многоцелевой приставки RTA-2000 и интегрирующей сферы.

2.5. Физико-механические методы исследования жидкостекольных композиций и терморегулирующих покрытий

Для исследования и контроля качества жидкостекольных композиций использовали следующие методы измерений физико-механических свойств согласно ГОСТам [173-180]:

Определение вязкости проводится по ГОСТ 8420. За определение условной вязкости ЛКМ, обладающего свободной текучестью по ГОСТ 8420, принимали время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого материала через калибровочное сопло вискозиметра. Для определения условной вязкости применяли вискозиметр ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм вместимостью $100 \pm 1\text{ см}^3$ по ГОСТ 9070. За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех измерений времени истечения в секундах.

Определение степени перетира пигментированных ЛКМ проводили по ГОСТ Р 52753. Степень перетира – показатель, характеризующий размер самых крупных твердых частиц в пигментированных ЛКМ. За результат испытания принимали результат не менее трех измерений.

Определение розлива проводили по ОСТ 6-10-436. Розлив – это способность эмали после нанесения растекаться и выравнивать свой

поверхностный слой. Величина шагрени, наличие потеков и включений определяется визуально.

Величину адгезии методом параллельных надрезов определяли по ГОСТ 15140 (метод 4). Сущность метода заключается в нанесении на готовое лакокрасочное покрытие параллельных надрезов и визуальной оценке состояния покрытия. Адгезию оценивали по четырехбалльной шкале.

Оценка внешнего вида покрытия проводили по ГОСТ 9.407. Цвет покрытия определяли визуально. Меление покрытия определяли 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 оценивали по площади разрушенного покрытия и по размерам разрушения (диаметр, глубина). Глубину трещин, отслаивания определяли визуально, с помощью лупы.

Определение времени и степени высыхания покрытия определяли по ГОСТ 19007. Степень высыхания характеризует состояние поверхности ЛКМ, 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. За результат испытания принимали время в минутах, часах, сутках, необходимое для достижения определенной степени высыхания. Время высыхания принимали как среднее арифметическое трех параллельных определений.

Проведение ускоренных климатических испытаний проводили в климатической камере, технические характеристики приведены ниже.

Технические характеристики климатической камеры:

диапазон температур	- от минус 70 до плюс 100 °С;
разность температур по времени	- $\leq 0,5$ °С;
полезный объем	- 630 дм ³ ;

размеры полезного объема	- 770×1020×745
масса	- 770 кг

Испытания проводили по следующим режимам (табл. 2.4).
Продолжительность испытаний составила 36 суток.

Таблица 2.4 – Режимы ускоренных климатических испытаний

t, °C	Относительная влажность, %	Продолжительность испытаний		Количество циклов	Имитируемые условия и сроки хранения
		часы	сутки		
70	Сложившаяся в камере	-	9	3	Хранение в отапливаемом помещении в течение 3 лет
30	98	-	3		

2.6. Методики измерений специальных характеристик терморегулирующих покрытий

Определение интегрального коэффициента отражения солнечного излучения R_s образцов связующего, пигмента и ТРП измеряли на фотометре ФМ-59М относительно эталонных образцов. Коэффициент R_s эталонных образцов вычисляли по спектру отражения исследуемого образца, который регистрировался на спектрофотометре «MPS-2000» в цифровом формате (ASCII-коды), шаг дискретизации по длине волны составлял 1 нм. Обработка спектральных данных, интегрирование и свертка по солнечному спектру проводили на компьютере в среде «Origin 9». Спектральный коэффициент отражения $R(\lambda)$ при расчете определяли с учетом спектральных данных образца сравнения.

Измерения коэффициента диффузного или направленно-полусферического отражения проводили с использованием многоцелевой приставки RTA-2000 с интегрирующей сферой, которой комплектуется спектрофотометр «MPS-2000», на образцах: диск диаметром 3–50 мм (или квадрат со стороной 40–50 мм), материалы покрытий – пигменты,

функциональные добавки, пленки и др. Измеряемая величина: спектральный направленно-полусферический коэффициент отражения – $R(\lambda)$ в диапазоне (200–2500 нм), угол падения составляет 8° . Расчетная характеристика: коэффициент поглощения солнечного излучения – α_s .

Измерения интегрального коэффициента отражения R_s измеряли на накладном фотометре ФМ-59М относительным методом с помощью образцов сравнения. Расчет интегрального коэффициента поглощения α_s заатмосферного солнечного излучения непрозрачными поверхностями проводили по формуле $\alpha_s = 1 - R_s$.

Оценка абсолютных значений нормальной степени черноты ϵ проводилась на воздухе при комнатной температуре терморadiометром ТРМ «И», предназначенном 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. Образцами служат пленки, нанесенные на подложки из сплава АМг6 \varnothing 30 мм, отвержденные в течении суток при температуре от 18 до 25 $^\circ\text{C}$. Образцы пигментов изготавливали по методу прессования таблеток при давлении от 10 до 60 МПа, в течение 3х минут, толщина образца 3-4 мм.

Испытаний на стойкость к факторам космического пространства проводили на экспериментальном стенде УВ-1/2 (рис. 2.1) на таблетках функциональных материалов и образцах покрытий путем облучения протонным, электронным и УФ облучением для определения деградации оптических свойств.

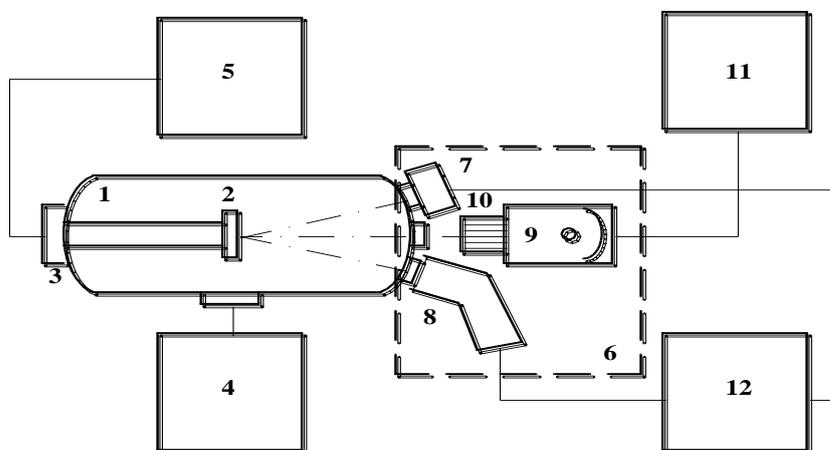
Автоматизированный стенд УВ-1/2 предназначен для исследования физико-химических характеристик материалов и покрытий при комплексном воздействии ФКП (электронное и протонное излучения с энергиями заряженных частиц до 50 кэВ, ЭМИ Солнца с интенсивностью до 10 ЭСО,

вакуум до $1 \cdot 10^{-5}$ Па, температура $T = \pm 150$ °С) и подтверждения изменения их свойств при длительных сроках эксплуатации.

Стенд состоит из трёх основных частей:

- вакуумного модуля с системой откачки и контроля вакуума;
- блока имитаторов ФКП;
- автоматизированной системы измерения, контроля и управления.

Вакуумный модуль состоит из вакуумной камеры, двухступенчатой системы откачки и системы контроля вакуума (позиции 1 и 4).



1 - вакуумная камера;
2 - измерительный столик;
3 - термостат;

4 - система вакуумной откачки и контроля вакуума;

5 - блок измерений;

6 - блок имитаторов КП;

7 - электронный ускоритель;

8 - протонный ускоритель;

9 - имитатор концентрированного солнечного излучения;

10 - формирующее оптическое устройство;

11 - блок управления имитатором солнечного излучения;

12 - блок управления ускорителями.

Рис. 2.1 – Схема автоматизированного стенда УВ-1/2

В процессе эксперимента измеряемыми величинами являлись: U_i – значение напряжения на цилиндре Фарадея при одном измерении, В; t – время облучения исследуемого образца, с; $P_{нач.}$, $P_{кон.}$ – значение вакуума в измерительной камере (начальное и конечное, соответственно), Па; $T_{нач.}$, $T_{кон.}$ – температура (°С) измерительного столика (начальная и конечная, соответственно).

После протонного облучения образцов проводились спектральные измерения и вычисления по ним коэффициента α_s .

Измерение удельного объемного электрического сопротивления образцов производили при помощи двухэлектродного метода. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) образца в Ом·м вычислялось по формуле

$$\rho_v = \frac{3.14 \cdot d^2}{4 \cdot h} \cdot R_{cp} \quad (7)$$

где, R_{cp} — среднее арифметическое значение электрического сопротивления образца (Ом), d — диаметр измерительного электрода, h — толщина слоя связующего или пигмента.

Оценка газовыделения покрытия определяется на образце материала помещенного в специальный контейнер и улавливании выделившихся из образца, при вакуумно-тепловом воздействии, летучих конденсирующихся веществ охлажденными поверхностями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3. Исследования физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов, сложно оксидных функциональных наполнителей, добавок и их стойкости к протонному облучению

В рецептуру композиции для терморегулирующих покрытий (ТРП) входят пигменты, связующие и различные добавки (для обеспечения лучшей гомогенности, адгезии, повышения электропроводности и т.д.). Для получения новых ТРП пигменты и связующие выбирались по оптическим, электрофизическим свойствам и стойкости к ФКП. Использовались как выпускаемые, так и вновь разработанные пигменты. Кроме того, выбранные связующие должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 50109-92 по газовыделению.

3.1. Исследования физико-химических свойств неорганических связующих на основе силикатов щелочных металлов и их стойкости к протонному облучению

В работе в качестве неорганических связующих были использованы литиевые, натриевые, калиевые жидкие стекла. Физико-химические свойства используемых жидких стекол приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства неорганических связующих

Характеристика	Неорганическое связующее		
	Литиевое жидкое стекло	Натриевое жидкое стекло	Калиевое жидкое стекло
Массовая доля K_2O , %	-	-	5,56
Массовая доля Na_2O , %	-	11,3	-
Массовая доля Li_2O , %	2,96	-	-
Массовая доля SiO_2 , %	19,3	31,7	-
Силикатный модуль	3,2	2,9	3,8
Плотность г/см ²	-	1,47	-

Одно из основных требований, предъявляемых к связующим – прозрачность и показатель преломления, который должен иметь значение 1,49–1,52.

Учитывая комплекс требований, предъявляемых к ТРП для КА с длительным сроком активного существования, и опыт в области разработки покрытий для создания рецептур композиций для ТРП класса «солнечный отражатель» выбраны водные растворы силикатов щелочных металлов. Основным преимуществом жидких стекол является отсутствие проблем, связанных с дегазацией, так как они не содержат органических растворителей, и высокая радиационная стойкостью по сравнению с органическими полимерами.

Выбор провели из натриевого, калиевого и литиевого жидких стекол по следующим параметрам:

- способность образовывать равномерную пленку, высыхающую при температуре от 18 до 25 °С в течение суток;
- возможность тонкослойного нанесения на поверхность методом пневматического распыления;
- способность образовывать прозрачную пленку, имеющую адгезию к алюминиевому сплаву типа АМг6 по ГОСТ 4784;
- обеспечивать хорошее смачивание пигментов;
- возможность получать композиции с выбранными пигментами методом диспергирования в шаровой мельнице;
- соответствовать требованиям ГОСТ Р 50109-92 по газовыделению;
- обладать большой стойкостью к воздействию ФКП;
- обладать достаточной электрической проводимостью.

Для отбора связующих (по оптическим, электрофизическим и радиационным свойствам) изготовлены образцы на подложках из сплава АМг6 Ø 30 мм. Перед нанесением связующих проводилась подготовка поверхности подложек – обезжиривание, зачистка шлифовальной шкуркой марки 14А, зернистостью 50ПН и вторичное обезжиривание. Образцы жидких стекол наносились методом пневматического распыления. После отверждения плёнок при температуре от 18 до 25 °С в течение суток проведён визуальный осмотр, который показал, что все нанесённые жидкие стекла после отверждения образуют прозрачные плёнки, без сколов и трещин. Адгезия плёнки к сплаву АМг6 составляет балл 1 по ГОСТ 15140-78, метод 4.

У полученных плёнок измеряли коэффициент отражения солнечного излучения R_{λ} на спектрофотометре MPS-2000, а затем рассчитывались коэффициенты R_s и α_s .

Исходные оптические характеристики (коэффициентов отражения R_s и поглощения α_s солнечного излучения) образцов жидких стекол составляли по α_s от 0,205 до 0,322 (табл. 3.2). Минимальным коэффициентом поглощения α_s обладает литиевое жидкое стекло.

Таблица 3.2 – Значения исходных коэффициентов отражения R_s и поглощения α_s солнечного излучения образцов связующих

№ обр.	Состав	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх.	R_s исх.
1	Na ЖС «Сиалит»	0,322	0,424
2	КЖС	0,267	0,371
3	LiЖС	0,205	0,287

Стойкость образцов пленок связующих к воздействию протонного излучения оценивалось на стенде УВ 1/2. В таблице 3.3 приведены изменения коэффициента α_s для образцов силикатных стекол (литиевого, калиевого и натриевого) до и после облучения флюенсом $\approx 10^{16}$ см⁻².

Таблица 3.3 – Значения коэффициента отражения солнечного излучения α_s образцов связующих до и после облучения протонами

№ обр.	Состав	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх.	Коэффициент поглощения солнечного излучения собл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta\alpha_s$	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\alpha_s\%$	Флюенс протонов, 10^{16} см ⁻²
1	Na ЖС «Сиалит»	0,322	0,424	0,122	0,378	1,05
2	КЖС	0,267	0,350	0,083	0,310	1,11
3	LiЖС	0,205	0,287	0,082	0,4	1,18

Оценка газовыделения пленок связующих проводилась по ГОСТ 50109-92. В таблице 3.4 приведены значения общей потери массы (ОПМ), реальной потери массы (РПМ), величины возвращаемых водяных паров (ВВП) и летучих конденсируемых веществ (ЛКВ), полученных при испытаниях образцов плёнок связующих.

Таблица 3.4 – Параметры газовыделения исследуемых пленок жидких стекол

№ обр.	Состав	ОПМ, %	РПМ, %	ВВП, %	ЛКВ, %
1	Na ЖС	3,01	0,11	2,90	0,02
2	КЖС	3,18	0,25	2,93	0,06
3	LiЖС	2,96	0,15	2,51	0,02

Определение газовыделения пленок жидких стекол показало, что содержание ЛКВ соответствует требованиям ГОСТ Р 50109-92 (ЛКВ \leq 0,1%).

Превышение ОПМ более чем на 1% не является ограничением по применению жидких стекол в композициях для ТРП, т. к. ВВП не являются источником загрязнения внешних поверхностей КА.

Для жидкостекольных покрытий измерены их электрофизические характеристики, которые приведены в таблице 3.5. Измерение сопротивления образцов производилось при помощи двухэлектродного метода.

Таблица 3.5 – Электрофизические характеристики образцов жидкостекольных пленок после облучения протонами

№ образца	Состав	R, кОм	h, мкм	ρ_v , Ом*м
1	Na ЖС	30	12	$1,00 \cdot 10^9$
2	КЖС	21	19	$1,24 \cdot 10^{08}$
3	LiЖС	18	13	$6,79 \cdot 10^5$

где, **R** – сопротивление образца, **h** – толщина слоя пленки, ρ_v – удельное объемное сопротивление. Диаметр измерительного электрода для всех образцов равен 25 мм.

Анализируя результаты таблиц 3–5, установлено, что наибольшим преимуществом обладают жидкие литиевые стекла. Результаты ранее проведенных работ показали, что композиции на основе водного раствора литиевого жидкого стекла обладают более высокой жизнеспособностью (7 дней) по сравнению с другими водными растворами стекол (у композиций на основе калиевого и натриевого стекла жизнеспособность 8 часов). Для дальнейших работ в качестве связующего для композиций выбран водный раствор литиевого жидкого стекла.

Полученные результаты по неорганическому связующему на основе литиевого жидкого стекла были использованы при создании ряда покрытий: радиационно-защитного ТРП (получен патент № 2554183), ТРП класса «солнечный отражатель» для изделий из углепластика (получен патент № 2574620), при получении композиции для ТРП (получен патент №2563281).

3.2. Исследование спектральных характеристик сложно оксидных белых функциональных наполнителей, добавок и их стойкости к протонному облучению

На свойства и поведение ТРП в оптическом диапазоне волн существенное влияние оказывают пигменты, входящие в состав покрытий в виде дисперсных порошков. Оптические свойства пигментов зависят от химического строения, кристаллической структуры, формы и размера частиц, плотности. Главными критериями выбора пигмента для изготовления белой жидкостекольной композиции являлись:

- низкие начальные характеристики коэффициента α_s ;
- способность придавать жидкостекольной композиции белый цвет;
- высокая радиационная стойкость.

Для применения в качестве белых пигментов выбраны и исследованы неорганические химические соединения из числа простых и сложных оксидов, гидроксидов, алюминатов, солей и фторсодержащих соединений элементов I–IV групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Эффективной оценкой спектральных характеристик являются спектры диффузионного отражения. В работе для ряда перспективных неорганических сложнооксидных соединений исследованы спектры диффузионного отражения от 200 до 2400 нм длин волн (рис.3.1-3.2). На основании спектров диффузного отражения рассчитаны коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s . По данным спектров диффузионного отражения сложнооксидные соединения $ZnMoO_4$, $CaMoO_4$, TiO_2 , ZrO_2 , $ZnO_{ЦГО}$, $ZnO_{ОСЧ}$ имеют высокую отражательную способность: при этом коэффициент поглощения солнечного излучения α_s составляет от 0,067 (ZrO_2) до 0,181 ($ZnO_{ЦГО}$). Соединения Li_2SiO_3 , $BaMoO_4$, Li_4SiO_4 , $BaZrF_6$, Li_2VO_4 , $BaPO_4$, Li_2ZrF_6 , AlF_3 обладают более низкой отражательной способностью: коэффициент поглощения солнечного излучения α_s составляет от 0,284 (Li_2SiO_3) до 0,498 (AlF_3). Установлено также, что уменьшению коэффициента α_s ряда пигментов способствует увеличение отражения в УФ (коротковолновой) области.

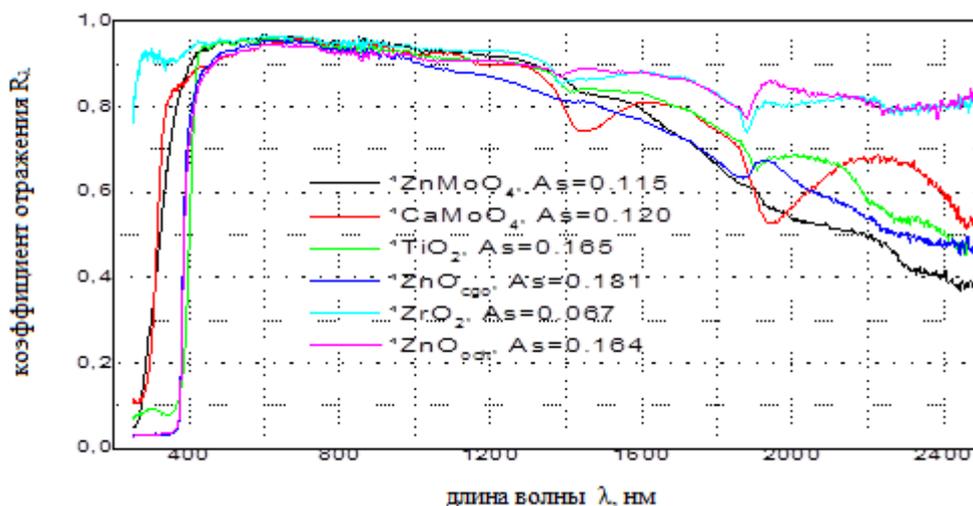


Рис. 3.1 – Спектральная зависимость коэффициента отражения R_λ образцов белых пигментов ZnMoO_4 , CaMoO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{ZnO}_{\text{ЦГО}}$, $\text{ZnO}_{\text{ОСЧ}}$

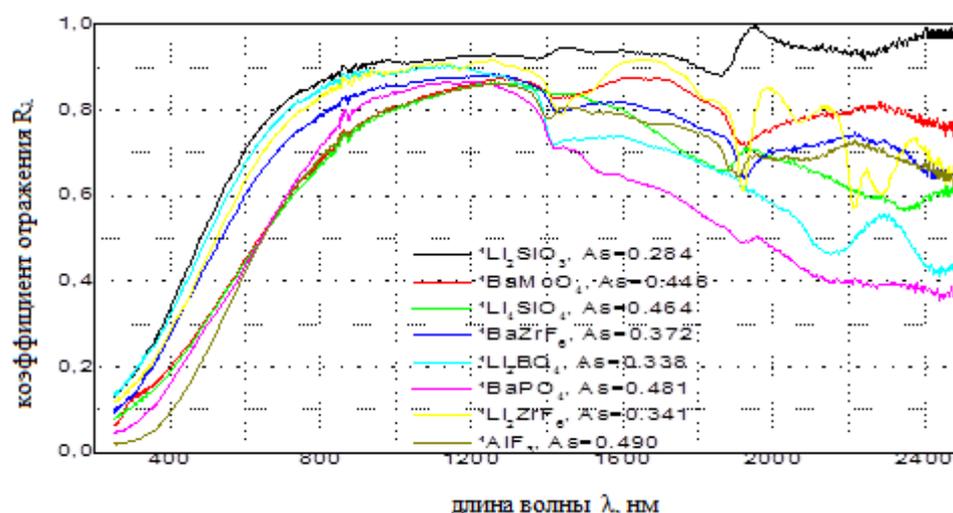


Рис. 3.2 – Спектральная зависимость коэффициента отражения R_λ образцов белых пигментов Li_2SiO_3 , BaMoO_4 , Li_4SiO_4 , BaZrF_6 , Li_2BO_4 , BaPO_4 , Li_2ZrF_6 , AlF_3

Коэффициент R_s является комплексной характеристикой, которая показывает отражательную способность соединения как за счет смещения в коротковолновую область, так и за счет увеличения коэффициента поглощения солнечного излучения α_s . Поэтому в дальнейшем измеряли непосредственно коэффициент α_s для оценки отражательной способности изучаемых соединений. В работе проведены систематические исследования оптических характеристик: коэффициента поглощения солнечного излучения α_s для 63 соединений следующих групп: оксидов, гидроксидов, карбонатов,

алюминатов, фторидов, вольфрамов, сульфатов, силикатов, фосфатов, боратов, молибдатов, комплексных фторидов. Данные по которым приведены в таблицах 3.6 – 3.17.

Для исследования влияния ФКП, а именно протонного облучения, на коэффициенты поглощения солнечного излучения α_s , измерены их значения в том числе до и после воздействия протонного облучения (табл.3.6-3.17).

Белые неорганические пигменты на основе простых и сложных оксидов показывают низкое значение коэффициента поглощения солнечного излучения, например, для ZrO_2 (0,058), CaO (0,061). Однако при облучении протонами для определения устойчивости к воздействию ФКП установлено резкое увеличение коэффициента поглощения солнечного излучения (табл. 3.6), например для CaO (0,441).

Таблица 3.6 – Изменение оптических характеристик α_s оксидов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протоно, $\times 10^{16}$ см ²
CaO	0,061	0,441	0,380	3,24
MgO	0,081	0,393	0,312	1,98
ZnO	0,138	0,672	0,534	2,50
ZnO _{ЦГО}	0,181	0,600	0,419	3,62
ZnO _{ос.ч.}	0,164	0,701	0,537	5,29
Ga ₂ O ₃	0,057	0,357	0,300	4,39
Y ₂ O ₃	0,081	0,462	0,381	3,72
ZrO ₂	0,058	0,391	0,333	0,51
ZrO ₂ *	0,067	0,605	0,538	3,62
SnO ₂	0,146	0,793	0,443	2,30
SiO ₂	0,095	0,247 0,335	0,152 0,240	2,14 4,41

Для исследованных оксидов коэффициент α_s варьируется от 0,057 Ga_2O_3 до 0,181 $ZnO_{ЦГО}$. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает Ga_2O_3 и составляет 0,057. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает SiO_2 величина которого составляет 0,247. Наименьшей чувствительностью в группе обладает SiO_2 ($\Delta \alpha_s=0,152 \div 0,247$).

Исследование устойчивости **гидроксидов щелоземельных элементов** показывает достаточно высокий исходный коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , а также его увеличение, после воздействия, протонного облучения, например для $Mg(OH)_2$ с 0,2 до 0,43 (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Изменение оптических характеристик гидроксидов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см ⁻²
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	0,120	0,170	0,050	1,76
		0,238	0,118	3,57
$Mg(OH)_2$	0,200	0,439	0,239	2,80
$Ca(OH)_2$	0,099	0,328	0,229	3,75

Для исследованных гидроксидов коэффициент α_s варьируется от 0,099 $Ca(OH)_2$ до 0,200 $Mg(OH)_2$. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает $Ca(OH)_2$ и составляет 0,099. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, величина которого составляет 0,238. Наименьшей чувствительностью в группе обладает $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ($\Delta \alpha_s = 0,170 - 0,238$).

Исследование **карбонатов** показывает достаточно высокий коэффициент поглощения солнечного излучения после воздействия протонного облучения, например для $SrCO_3$ 0,294 (табл.3.8).

Для исследованных карбонатов коэффициент α_s варьируется от 0,053 $BaCO_3$ до 0,189 $mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает $BaCO_3$ и составляет 0,053. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает Li_2CO_3 величина которого составляет 0,199. Наименьшей чувствительностью в группе обладает Li_2CO_3 ($\Delta \alpha_s = 0,137$).

Таблица 3.8 – Изменение оптических характеристик карбонатов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см ⁻²
BaCO ₃	0,084	0,269	0,185	2,26
	0,053	0,356	0,303	2,22
SrCO ₃	0,056	0,294	0,238	3,43
mMgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ nH ₂ O	0,189	0,450	0,261	2,31
Li ₂ CO ₃	0,062	0,199	0,137	2,31
Ce ₂ CO ₃	0,157	0,402	0,245	3,02
CaCO ₃	0,068	0,329	0,261	2,03
nZnCO ₃ ·Zn(OH) ₂ ·m H ₂ O	0,068	0,326	0,258	3,24

Исследование **алюминатов** показывает низкое начальное значение коэффициента поглощения солнечного излучения, например, для BaAlO₄ (0,080) и сравнительно небольшое увеличение коэффициента поглощения солнечного излучения после воздействия протонного облучения (0,158). Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Изменение оптических характеристик алюминатов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см ⁻²
LiAlO ₂	0,080	0,215	0,135	1,37
Ca(AlO ₂) ₂	0,120	0,285	0,165	2,32
Mg(AlO ₂) ₂	0,182	0,360	0,178	2,25
K ₂ (AlO ₂) ₂	0,202	0,340	0,138	1,71
Ba(AlO ₂) ₂	0,080	0,158	0,078	1,27

Для исследованных алюминатов коэффициент α_s варьируется от 0,080 для LiAlO₂ до 0,202 для K₂(AlO₂)₂. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает LiAlO₂ и BaAlO₄, который составляет 0,080. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает BaAlO₄ величина

которого составляет 0,178. Наименьшей чувствительностью в группе обладает BaAlO_4 ($\Delta \alpha_s=0,078$).

Исследование устойчивости **фторидов** показывает достаточно низкий исходный коэффициент поглощения солнечного излучения, но увеличивающийся после воздействия протонного облучения, например, для LiF увеличение с 0,1 до 0,5 (табл. 3.10).

Таблица 3.10 – Изменение оптических характеристик фторидов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см^{-2}
LiF	0,100	0,509	0,409	7,50
NaF	0,103	0,358	0,255	2,37
BaF ₂	0,089	0,343	0,254	2,17
MgF ₂	0,189	0,45	0,261	2,31
ZnF ₂	0,075	0,185	0,110	0,45
	0,087	0,697	0,610	10,60
AlF ₃	0,138	0,156	0,490	4,40
DyF ₃	0,289	-	-	-
CeF ₃	0,167	0,488	0,321	2,01
SnF ₂	0,157	0,402	0,245	3,02
LaF ₃	0,115	0,464	0,349	3,75

Для исследованных фторидов коэффициент α_s варьируется от 0,075 ZnF_2 до 0,289 DyF_3 . Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает ZnF_2 и составляет 0,075. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает AlF_3 величина которого составляет 0,156. Наименьшей чувствительностью в группе обладает NaF ($\Delta \alpha_s=0,255$).

Исследование устойчивости **вольфраматов** показывает достаточно низкий исходный коэффициент поглощения солнечного излучения, но сильно увеличивающийся после воздействия протонного облучения, например BaWO_4 увеличение с 0,065 до 0,41 (табл. 3.11). Для исследованных вольфраматов коэффициент α_s варьируется от 0,014 BaWO_4 до 0,140 CaWO_4 .

После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает BaWO_4 величина которого составляет 0,417. Наименьшей чувствительностью в группе обладает CaWO_4 ($\Delta \alpha_s=0,312$).

Таблица 3.11 – Изменение оптических характеристик вольфраматов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см^{-2}
BaWO_4	0,065	0,417	0,352	2,47
CaWO_4	0,140	0,452	0,312	2,66

Исследование устойчивости **сульфатов** показывает достаточно низкий исходный коэффициент поглощения солнечного излучения, но увеличивающийся после воздействия протонного облучения, например, BaSO_4 увеличение с 0,075 до 0,178 (табл. 3.12).

Таблица 3.12 – Изменение оптических характеристик сульфатов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см^{-2}
BaSO_4	0,075	0,178	0,103	2,5
CaSO_4	0,061	0,363	0,302	2,63

Для исследованных сульфатов коэффициент α_s варьируется от 0,061 CaSO_4 до 0,075 BaSO_4 . Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает CaSO_4 и составляет 0,061. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает BaSO_4 величина которого составляет 0,178. Наименьшей чувствительностью в группе обладает BaSO_4 ($\Delta \alpha_s=0,103$).

Исследование **силикатов** (табл. 3.13), показало, что коэффициент α_s варьируется от 0,060 Li_2SiO_3 до 0,134 CaSiO_3 . Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает Li_2SiO_3 и составляет 0,060. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает ZnSiO_3 величина

которого составляет 0,257. Наименьшей чувствительностью в группе обладает Al_2SiO_3 ($\Delta \alpha_s=0,141$).

Таблица 3.13 – Изменение оптических характеристик силикатов при облучении протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см^{-2}
Li_2SiO_3	0,068	0,329	0,261	2,03
ZnSiO_3	0,070	0,257	0,187	1,59
Al_2SiO_3	0,097	0,238	0,141	2,40
CaSiO_3	0,134	0,398	0,264	3,06
Li_2SiO_3	0,060	0,284	0,224	2,74
Li_4SiO_4	0,109	0,464	0,335	2,69

Исследована устойчивость **фосфатов** на примере метафосфатов и ортофосфатов щелочных и щелочноземельных металлов. Следует отметить, что товарные продукты этой группы соединений имеют низкие пигментные свойства: гигроскопичны, склонны к комкованию, трудно измельчаются, имеют желтовато-коричневый присветок. Таблица 3.14 показывает, что представленные фосфаты имеют высокие исходные значения α_s и склонны к сильной деградации при облучении; таким образом, эта группа соединений, не является перспективной.

Таблица 3.14 – Стойкость оптических характеристик образцов фосфатов к облучению протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см^{-2}
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	0,346	гигроскопична		
$\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$	0,113	0,481	0,368	2,58

Для исследованных фосфатов коэффициент α_s варьируется от 0,113 $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$ до 0,346 $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$ и составляет 0,113.

Группа соединений **боратов** многочисленна, представлена разными фазами и соотношениями элементов (так, например, насчитывается более 30 оксидных соединений кальция и бора). Как видно из таблицы 3.15, бораты хотя и показывают относительно низкую степень деградации при облучении протонами, но имеют плохие исходные оптические характеристики.

Таблица 3.15 – Стойкость оптических характеристик образцов боратов к облучению протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см ⁻²
LiBO ₂	0,177	0,338	0,161	3,11
3ZnO·B ₂ O ₃	0,215	0,521	0,306	3,23

Для исследованных боратов коэффициент α_s варьируется от 0,177 LiBO₂ до 0,215 3ZnO·B₂O₃. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает LiBO₂ и составляет 0,113. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает ZnSiO₃ величина которого составляет 0,338. Наименьшей чувствительностью в группе обладает LiBO₂ ($\Delta \alpha_s=0,161$).

Молибдаты состава MeMoO₄, как видно из таблицы 3.16 не имеет высокой стойкости к протонному облучению.

Таблица 3.16 – Стойкость оптических характеристик образцов молибдатов к облучению протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см ⁻²
BaMoO ₄	0,085	0,448	0,363	4,73
CaMoO ₄	0,120	0,351	0,231	3,00
ZnMoO ₄	0,115	0,440	0,325	3,00

Для исследованных молибдатов коэффициент α_s варьируется от 0,085 BaMoO₄ до 0,120 CaMoO₄. Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает BaMoO₄ и составляет 0,085. После облучения наименьшим

коэффициентом α_s обладает CaMoO_4 величина которого составляет 0,351. Наименьшей чувствительностью в группе обладает CaMoO_4 ($\Delta \alpha_s=0,231$).

К перспективной группе **комплексных фторидов** относятся гексафторотитанаты, гексафтороцирконаты и тетрафторобораты. Гексафторосиликаты бария и лития имеют хорошую стойкость к протонному облучению, однако в композициях с силикатными связующими играют роль отвердителя, делают композиции нестабильными, и могут быть использованы только как функциональные добавки вводимые в малых количествах.

Экспериментальным работам по этой группе соединений было уделено особое внимание по той причине, что наивысшая стойкость к протонному облучению, сопоставимая со стойкостью эталона, была зафиксирована у гексафторотитаната калия.

Таблица 3.17 – Стойкость оптических характеристик комплексных фторидов образцов к облучению протонами

Соединение	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s исх	Коэффициент поглощения солнечного излучения α_s обл.	Изменение коэффициента поглощения солнечного излучения $\Delta \alpha_s$	Флюенс протонов, $\times 10^{16}$ см ⁻²
Li_2SiF_6	0,083	0,186	0,103	0,61
	0,092	0,540	0,448	9,7
BaSiF_6	0,062	0,195	0,133	0,64
	0,082	0,577	0,488	4,2
KBF_4	0,078	0,173	0,095	2,34
K_2ZrF_6	0,077	0,200	0,123	2,53
K_2TiF_6	0,100	0,207	0,107	2,90
Li_2ZrF_6	0,061	0,341	0,280	3,75
BaZrF_6	0,097	0,371	0,274	3,42
MgZrF_6	0,076	0,243	0,167	3,03
CaZrF_6	0,295	0,206	0,295	3,45
CaTiF_6	0,355	0,230	0,355	3,13
Кварцевое стекло К208ср (эталон)	0,100	0,180	0,080	2,15

Несмотря на плохую адгезию комплексных фторидов к стеклу, показанную большинством опробованных соединений этой группы, они были тем не менее подвергнуты испытаниям на стойкость к ФКП, поскольку являются предположительно перспективными по этому наиболее значимому

фактору. Вопросы адгезии покрытий могут в значительной степени регулироваться введением добавок, специальной обработки поверхности подложек и другими способами.

Для исследованных комплексных фторидов коэффициент α_s варьируется от 0,061 Li_2ZrF_6 до 0,125 CaTiF_6 . Анализ показал, что наименьшим коэффициентом α_s обладает Li_2ZrF_6 и составляет 0,061. После облучения наименьшим коэффициентом α_s обладает KBF_4 величина которого составляет 0,173. Наименьшей чувствительностью в группе обладает KBF_4 ($\Delta \alpha_s=0,095$).

Таким образом, в результате систематических исследований по определению оптических характеристик (коэффициент поглощения солнечного излучения α_s) до и после воздействия протонного облучения для 63 сложнооксидных соединений получены справочные данные.

По результатам исследования стойкости неорганических соединений к воздействию ФКП были использованы: вольфрамат бария BaWO_4 в радиационно-защитном ТРП для КА (получен патент №2554183); фторцирконат лития Li_2ZrF_6 в ТРП класса «солнечный отражатель» для изделий из углепластика (получен патент №2574620) и сульфат бария выбран для создания радиационностойкого ТРП.

3.3. Исследование особенностей использования белого пигмента сульфата бария BaSO_4 и функциональной добавки моноалюмината бария BaAl_2O_4 для жидкостекольной композиции

Для получения ТРП исследованы особенности использования моноалюмината бария и сульфата бария в качестве функциональных компонентов в композициях для покрытий.

3.3.1. Особенности синтеза, физико-химические свойства моноалюмината бария (BaAl_2O_4) и формирование жидкостекольных композиций на его основе

Традиционно алюминат бария получают спеканием порошкообразных оксидов алюминия и карбоната бария. Стандартными условиями для получения моноалюмината бария является многочасовое прокаливание при

температурах 1200–1400 °С, причем при 1200 °С образуется основная фаза состава $BaAl_2O_4$ с примесью фаз $\alpha - Al_2O_3$ и $BaO - \beta - Al_2O_3$. При этом происходят многочисленные фазовые переходы, как в оксиде алюминия, так и в смеси различных фаз алюминатов бария. Конечный продукт, как правило, также содержит примеси переходных фаз.

Выбор моноалюмината бария, полученного из гидроксида алюминия, гидроксида бария, оксида бария и оксида алюминия в качестве спекаемых продуктов, а не карбоната бария и гидроксида алюминия, позволяет снизить температуру спекания до 700-900°С и при определенном временном режиме (4-8 часов) получать монофазный моноалюминат бария с незначительным количеством (до 1-5%) других алюминатов.

С целью подтверждения фазового состава, был проведен РФА. Результат РФА состава $BaAl_2O_4$ приведен на рисунке 3.3.

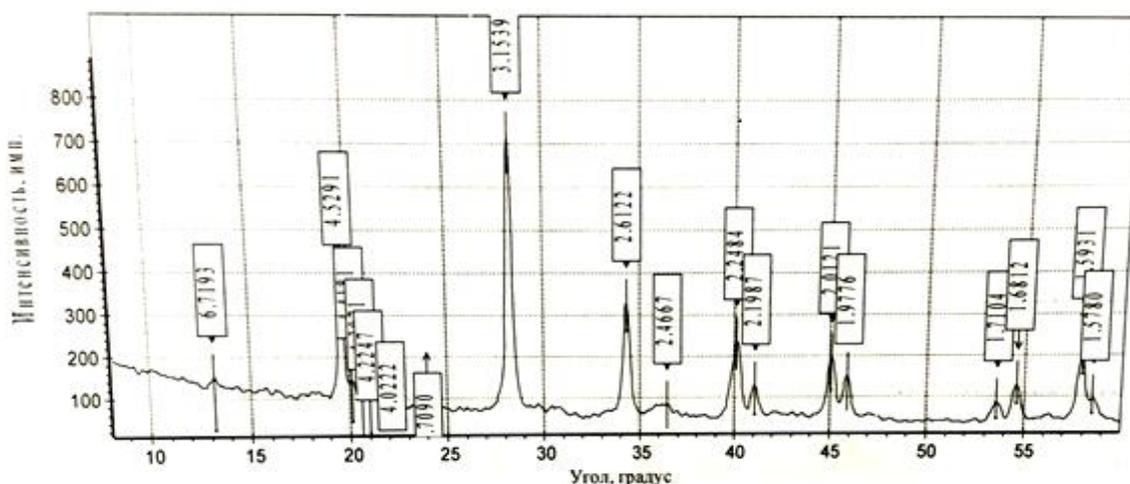


Рис. 3.3 – Дифрактограмма состава порошка моноалюмината бария

Полученная дифрактограмма с характерными для моноалюмината бария $BaAl_2O_4$ рентгеновскими рефлексами: 3,15(100,0); 2,61(41,2); 3,70(8,2), которые идентифицируются по карточке 73–0202. Сопоставление полученных рентгеноструктурных данных с данными картотеки JCPDS приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Межплоскостные расстояния, интенсивность рентгеновских рефлексов, используемого $BaAl_2O_4$

№	Картотека JCPDS			$BaAl_2O_4$		
	d_{hkl}	I, имп	hkl	d_{hkl}	I, имп	I, %
1	-	-	-	6,71	23,5	3,7
2	4,52	537	1 0 0	4,52	257,7	40,6
3	4,40	51	0 0 2	4,41	43,8	6,9
4	4,03	95	1 0 1	4,02	43,4	6,8
5	3,15	999	1 0 2	3,15	634,4	100,0
6	2,61	410	1 1 0	2,61	261,2	41,2
7	2,51	44	1 1 1	-	-	-
8	2,46	14	1 0 3	2,46	24,3	3,8
9	2,26	84	2 0 0	-	-	-
10	2,25	258	1 1 2	2,24	170,7	26,9
11	2,20	111	0 0 4	-	-	-
12	2,19	66	2 0 1	2,19	56,1	8,8
13	2,01	219	2 0 2	2,01	115,4	18,2
14	1,98	134	1 0 4	1,97	66,2	10,4
15	1,95	16	1 1 3	-	-	-
16	1,79	5	2 0 3	-	-	-
17	1,71	112	2 1 0	1,71	44,0	6,9
18	1,68	109	1 1 4	1,68	81,9	12,9
19	1,68	67	2 1 1	-	-	-
20	1,64	18	1 0 5	-	-	-
21	1,59	190	2 1 2	1,59	152,0	24,0

Моноалюминат бария по данной идентификационной карте имеет гексагональную сингонию, пространственную группу $R\bar{6}_322$. Проведено разнесение рентгеновских рефлексов в соответствии с индексами Миллера, на основании данных РФА рассчитаны параметры элементарной ячейки применяемого моноалюмината бария.

Сопоставление рассчитанных данных показывает хорошее совпадение с данными картотеки JCPDS карточка 73-0202 (табл. 3.19).

Таблица 3.19 – Рентгеноструктурные характеристики моноалюмината бария: параметры (a,c) и объем (V) элементарной ячейки, рентгеновская плотность (ρ) JCPDS

Показатель	Данные по карточке JCPDS 73-0202	Синтезированный BaAl ₂ O ₄
a, Å	5,227	5,220
c, Å	8,802	8,800
V, Å ³	208,27	207,41
ρ , г/см ³	4,071	4,086

Исследование морфологии BaAl₂O₄ на электронном микроскопе показало (рис. 3.4), что при синтезе формируются гексагональные частицы BaAl₂O₄ пластинчатой формы. Простыми формами ограничения является гексагональная призма и пинакоид, что соответствует пространственной группе P6₃22, которой и принадлежит моноалюминат бария.

Размер частиц исследуемого BaAl₂O₄ варьируется от 100 до 500 нм. Для характеристики исследованы некоторые физические свойства BaAl₂O₄. Особенный интерес, в связи с использованием моноалюмината бария в составе жидкостекольных композиций, представляют спектральные характеристики.

Спектр диффузного отражения синтезированного моноалюмината бария состава BaAl₂O₄ был измерен в диапазоне 300–2400 нм (рис. 3.5). Установлено, что на спектре диффузного отражении BaAl₂O₄ коротковолновая граница (граница поглощения в УФ области) имеет пологий характер. При длине волны 380 нм алюминат бария имеет высокий коэффициент отражения равный 0,88. В диапазоне от 400 до 1400 BaAl₂O₄ имеет постоянную отражательную способность. При увеличении длины волны наблюдается плавное снижение коэффициента отражения с 0,9 до 0,7. Для оценки эффективности BaAl₂O₄ в качестве функциональной добавки рассчитан коэффициент поглощения солнечного излучения, который составил 0,0803.

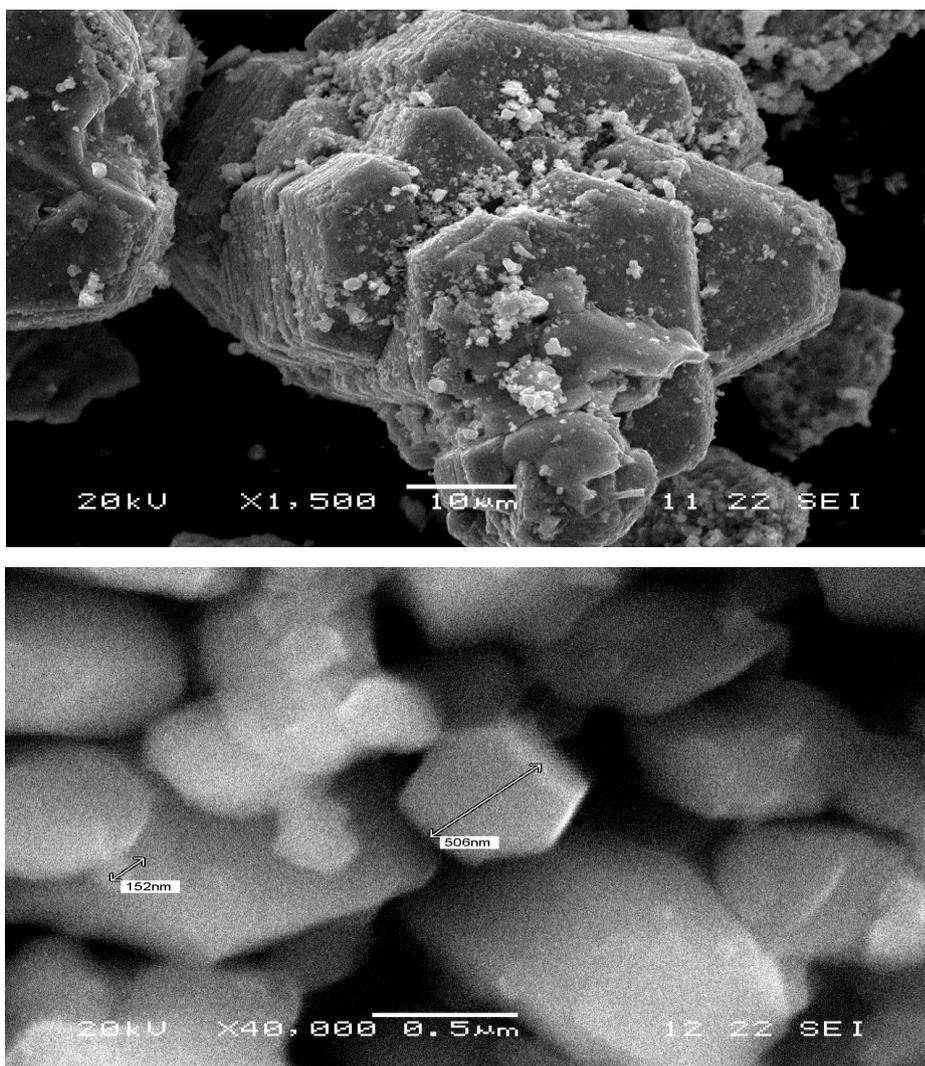


Рис. 3.4 – Морфология и типичные размеры частиц BaAl₂O₄

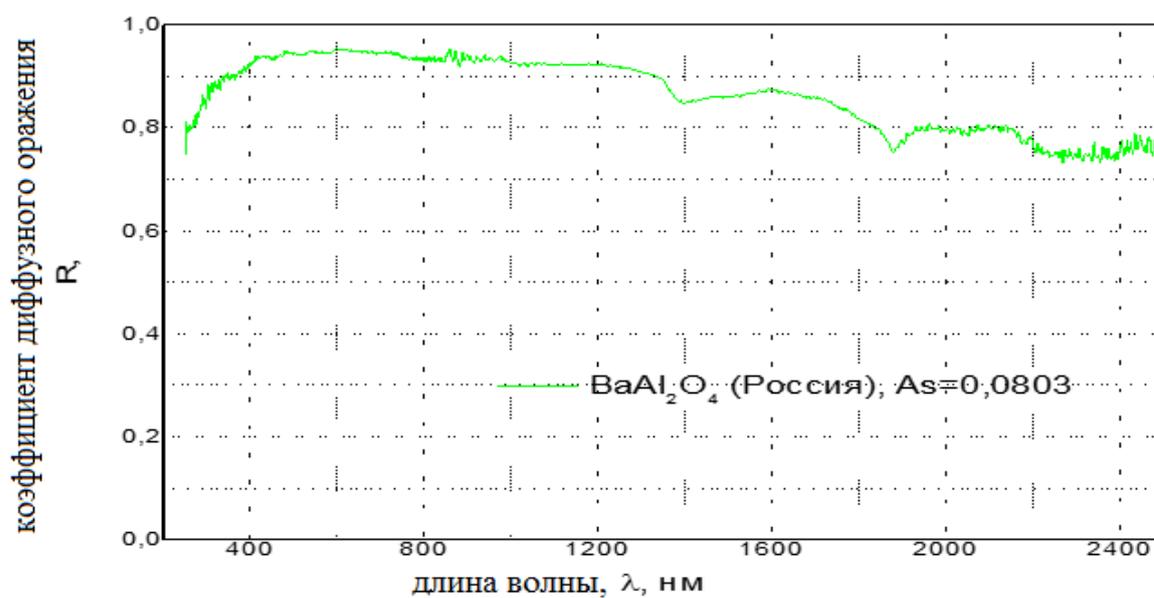


Рис. 3.5 – Спектр диффузионного отражения BaAl₂O₄

Анализ спектра диффузного отражения и рассчитанного коэффициента поглощения BaAl_2O_4 показал, что моноалюминат бария по своим спектральным характеристикам может применяться в качестве функциональной добавки в композиции для ТРП класса «солнечный отражатель» без ухудшения оптических свойств.

Для исследования особенностей кристаллической структуры алюмината бария BaAl_2O_4 были исследованы ИК-спектры BaAl_2O_4 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . ИК-спектр алюмината бария BaAl_2O_4 приведён на рисунке 3.6. Спектр характеризуется формированием 22 пиков с интенсивностью от 0,065 до 0,312. Данные по положению пиков приведены в таблице 3.20. Исследования ИК спектров BaAl_2O_4 показало, что в области 400–700 см^{-1} присутствуют рефлекссы, обусловленные деформационными колебаниями связей $\{\text{Ba-O}\}$ и $\{\text{Al-O}\}$. Следует учесть, что положения рефлекссов деформационных колебаний катионов могут накладываться в данном диапазоне. По интенсивности максимумов можно разделить на 3 группы с высокой интенсивностью более 0,280, средней интенсивностью 0,280–0,100 и слабой менее 0,100.

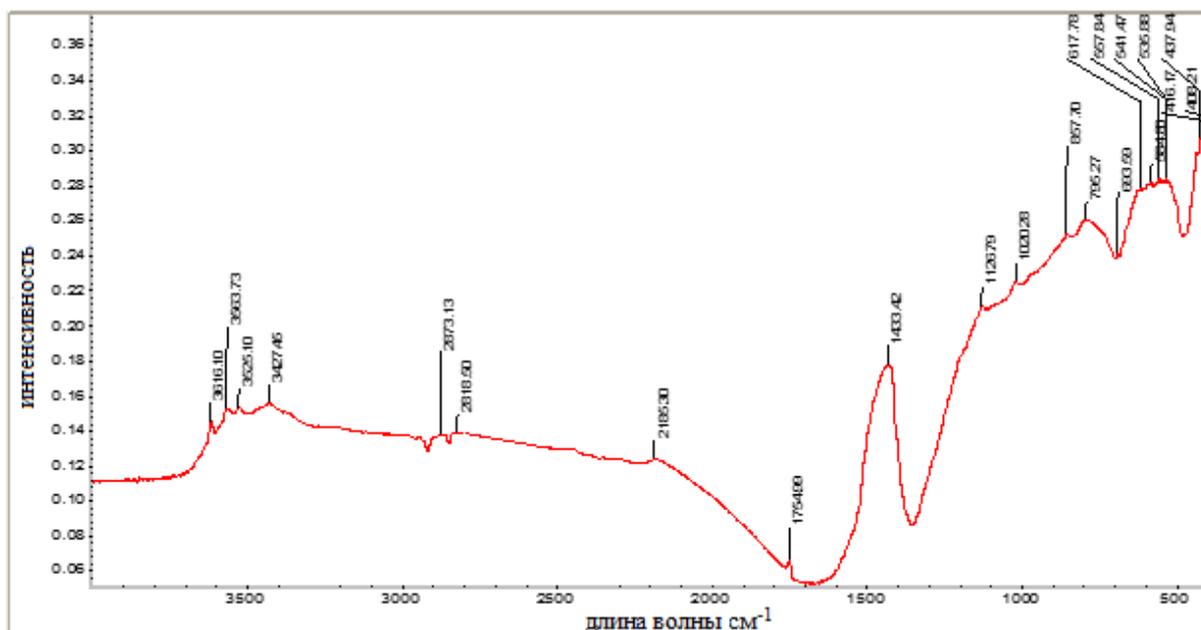


Рис. 3.6 – Инфракрасный спектр алюмината бария BaAl_2O_4

Таблица 3.20 – Основные пики в ИК-спектре соединения ВаAl₂O₄

№	Положение максимума пика, см ⁻¹	Нормированная интенсивность	№	Положение максимума пика, см ⁻¹	Нормированная интенсивность
1	408,21	0,312	12	1020,28	0,224
2	416,17	0,309	13	1126,79	0,210
3	437,94	0,299	14	1433,42	0,177
4	535,88	0,283	15	1754,99	0,065
5	541,47	0,283	16	2185,30	0,123
6	557,84	0,283	17	2818,50	0,139
7	584,80	0,281	18	2873,13	0,137
8	617,78	0,278	19	3427,45	0,155
9	693,29	0,241	20	3525,10	0,152
10	795,27	0,260	21	3563,73	0,152
11	857,70	0,252	22	3616,10	0,145

К деформационным колебаниям связи Al-O можно отнести следующие пики 408,21 интенсивность 0,312, 416,17(0,309), 437,94(0,299), 535,88(0,283), 557,84(0,283), 617,78(0,287). К деформационным колебаниям связи Ва-O можно отнести следующие пики 541,47(0,283), 584,80(0,281).

В области 800-1100 см⁻¹ обнаружены валентные колебания: для связи Al-O 795,27(0,260), для связи Ва-O 693,29(0,241), 857,70(0,252).

В области 1000–1700 см⁻¹ расположены рефлексы характерные для связи Al-O так и для связи Ва-O 1020,28(0,224), 1126,79(0,210).

В диапазоне 3000–4000 см⁻¹ регистрируются пики валентных колебаний связи O-H со средней интенсивностью 3427,45(0,155), 3525,10(0,152), 3563,73(0,152), 3616,10(0,145).

Остальные рефлексы отнести к тому или иному виду колебаний не представляется возможным.

Исследование спектральных характеристик моноалюмината бария было проведено в видимой области спектра от 400 до 2400 нм. На основании спектра диффузионного отражения (рис. 3.5) рассчитан коэффициент поглощения солнечного излучения α_s , который составил 0,08. Также для моноалюмината бария определялся коэффициент излучения ϵ который составил 0,92. Полученные значения показали перспективность применения моноалюмината бария в композициях для ТРП, т.к. данная добавка не будет ухудшать

оптические характеристики покрытия и может быть использована как функциональная добавка, улучшающая характеристики композиции и покрытия.

3.3.2. Особенности физико-химических свойств сульфата бария BaSO_4 как белого пигмента

Для определения возможности применения реактивов сульфата бария BaSO_4 в качестве пигмента белого цвета были исследованы образцы BaSO_4 отечественного и зарубежного производителей. На таблетках спрессованного пигмента определен начальный коэффициент поглощения солнечного излучения: α_s (имп) = 0,232; α_s (рос) = 0,110 – 0,120. Российский пигмент по оптическим характеристикам существенно превосходит импортный аналог. В дальнейшем, с целью импортозамещения, при получении жидкостекольных композиций для ТРП был использован отечественный реактив сульфата бария BaSO_4 (производство АО «Химический завод им Л.Я. Карпова»). Для обеспечения воспроизводимости характеристик сульфата бария BaSO_4 были исследованы его основные рентгеноструктурные и физико-химические свойства, которые определяют функциональные характеристики.

Реактив сульфата бария производства АО «Химический завод им Л.Я. Карпова» исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Результаты рентгеноструктурного анализа BaSO_4 приведены на рисунке 3.7, таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Межплоскостные расстояния (d_{hkl}), интенсивности (I,%), индексы (hkl) рентгеновских рефлексов BaSO_4

№	Картотека JCPDS 76-0215				BaSO_4		
	d_{hkl}	I,%	I, имп	hkl	d_{hkl} , Å	I, имп	I,%
1	4,4885	15,4	154	2 0 0	4,4903	135,0	13,4
2	4,3935	34,03	340	0 1 1	4,3928	215,2	21,4
3	3,9462	51,2	512	1 1 1	3,9406	336,1	33,4
4	3,814	10,8	108	2 0 1	3,8110	73,4	7,3
5	3,6081	3,7	307	0 0 2	3,6125	415,5	41,3
6	3,4870	97,5	974	2 1 0	3,4741	735,8	73,2
7	3,3481	65,01	650	1 0 2	3,3478	923,9	91,9
8	3,1397	100	999	2 1 1	3,1278	842,8	83,8

Продолжение таблицы

№	Картотека JCPDS 76-0215				BaSO ₄		
	d _{hkl}	I, %	I, имп	hkl	d _{hkl} , Å	I, имп	I, %
9	2,8652	46,0	460	1 1 2	2,8551	544,3	54,1
10	2,7690	43,7	437	0 2 0	2,7480	364,0	36,2
11	2,4842	0,9	9	1 2 1	2,4957	154,4	15,5
12	2,3236	3,8	38	1 0 3	2,3362	92,6	9,2
13	2,3034	5,7	57	3 0 2	2,292	58,2	5,8
14	2,2402	21,8	218	2 2 1	2,2223	202,3	20,1
15	2,1338	48,3	482	1 2 2	2,1304	1005,7	100,0
16	2,0799	15,3	153	4 1 0	2,0657	184,2	18,3
17	1,9562	5,7	57	3 2 1	1,9400	57,4	5,7
18	1,8749	14,6	146	3 0 3	1,8652	240,8	23,9
19	1,7884	3,7	37	0 3 1	1,7958	53,8	5,3
20	1,7688	4,7	47	1 0 4	1,7632	126,8	12,6
21	1,7423	-	-	5 0 1	1,7328	37,3	3,7
22	1,6740	1,6	16	2 0 4	1,6790	156,8	15,6
23	1,6410	0,4	4	4 0 3	1,6437	71,6	7,1

Установлено, что по идентификационной карте 76-0215 JCPDS сульфат бария принадлежит к орторомбической сингонии, имеет пространственную группу Rnma. Параметры элементарной ячейки составляют a=7,217Å, b=8,977Å, c=5,538Å. Рентгеновская плотность составляет 4,321 г/см³.

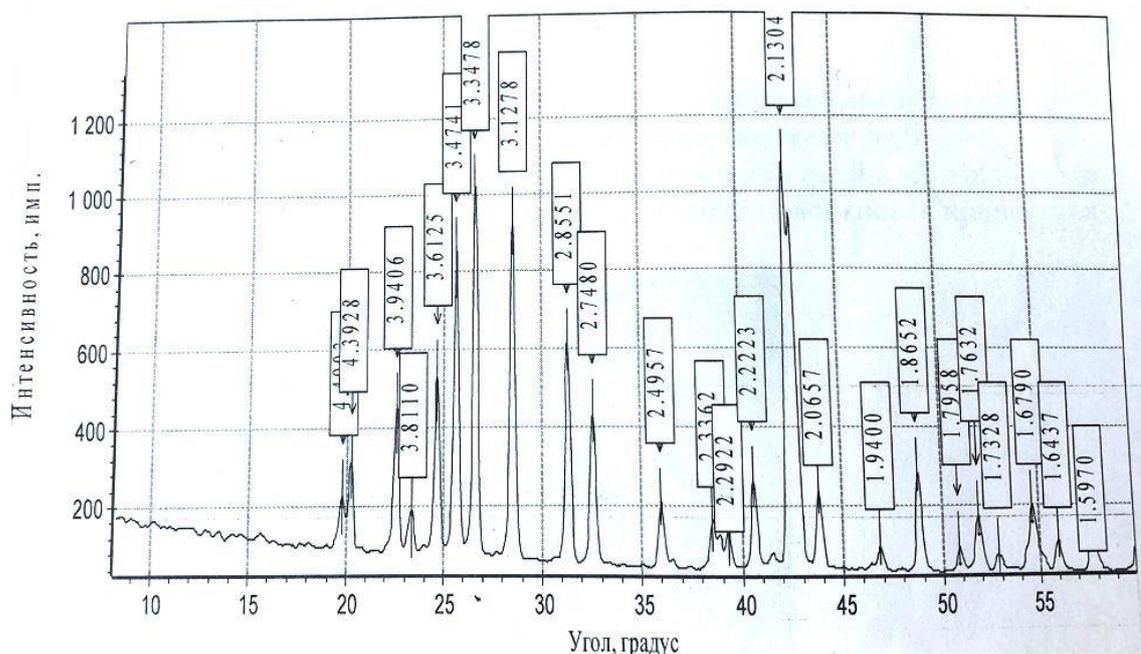


Рис. 3.7 – Дифрактограмма сульфата бария BaSO₄

Основными спектральными характеристиками для оценки функциональных свойств пигментов белого цвета для ТРП являются спектры отражения в видимой и ИК области.

Инфракрасные спектры сульфата бария BaSO_4 были исследованы в области $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, установлено наличие пяти характеристических полос: $603,19$; $634,17$; $982,84$; $1056,64$; $1179,64$ (табл. 3.22).

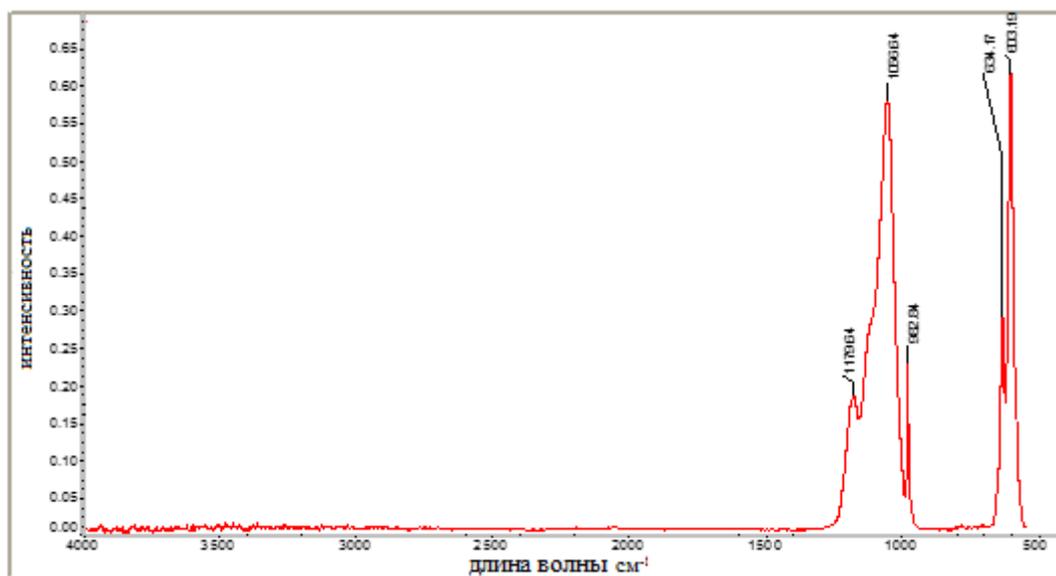


Рис. 3.8 – Инфракрасный спектр сульфата бария BaSO_4

Таблица 3.22 – Основные пики в ИК-спектре соединения BaSO_4

№	Положение максимума пика, см^{-1}	Нормированная интенсивность
1	603,19	0,615
2	634,17	0,290
3	982,84	0,233
4	1056,64	0,579
5	1179,64	0,186

Сульфат бария имеет кристаллическую структуру барита, принадлежащую к ромбической сингонии пространственной группы $R\bar{3}m$, приведенной на рисунке 3.9. В структуре барита ионы серы формируют группировку $\{\text{S-O}_4\}$, а ионы бария формируют группировку $\{\text{Ba-O}_{12}\}$.

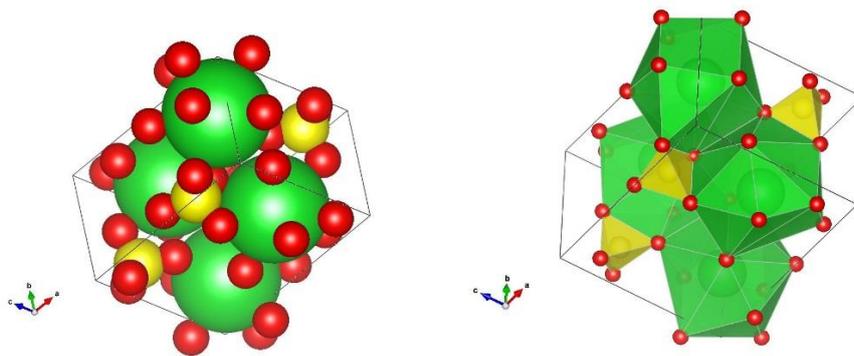


Рис. 3.9 – Кристаллическая структура сульфата бария (барит)

Исследования ИК спектров (рис. 3.8) показало, что в области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ присутствуют пики, обусловленные деформационными колебаниями связей $\{\text{Ba-O}\}$ и $\{\text{S-O}\}$. Положение рефлексов деформационных колебаний катионов в данном диапазоне накладываются. Максимальной интенсивностью обладают пики $603,19\text{ см}^{-1}$ и $1056,64\text{ см}^{-1}$. Пики $634,17\text{ см}^{-1}$, $982,84\text{ см}^{-1}$ и $1179,64\text{ см}^{-1}$ имеют среднюю интенсивность.

Основной спектральной характеристикой для белых пигментов является спектр диффузного отражения. Для реактива сульфата бария BaSO_4 импортного и отечественного производства были исследованы спектры диффузного отражения в интервале $200\text{--}2400\text{ нм}$ (рис. 3.10).

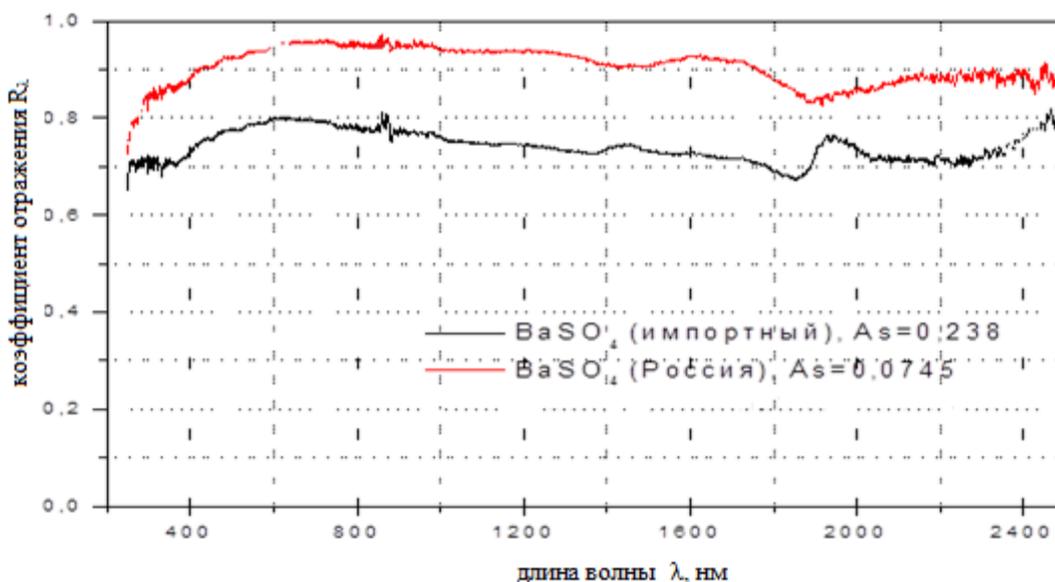


Рис. 3.10 – Спектры диффузного отражения сульфата бария

Установлено, что сульфат бария отличается высокой степенью белизны: коротковолновая граница составляет менее 250 нм, коэффициент диффузного отражения варьируется от 0,95 до 0,85, рассчитанный коэффициент поглощения солнечного излучения составляет 0,075. Таким образом, сульфат бария производства ОАО «Химический завод им. Л.Я. Карпова» обладает высокими спектральными характеристиками, которые могут обеспечить эффективные функциональные свойства пигмента белого цвета на его основе.

Высокие требования к исходным реактивам при формировании жидкостекольных композиций для ТРП, эксплуатирующихся в КП на радиационно-опасных орбитах в течении 15 и более лет, делают необходимым обеспечение максимальной очистки от остаточных летучих солей, органических примесей и др. Для определения условий очистки проведены исследования влияния прокалики при высоких температурах на исходные оптические характеристики реактива сульфата бария $BaSO_4$ в диапазоне от 350 °С до 500 °С. Прокаливание сульфата бария осуществляли в муфельной печи в течение 2^x часов при нескольких температурных режимах: + 400 °С, + 450 °С, + 500 °С. По результатам проведенного анализа влияние температуры прокаливания на исходные оптические характеристики пигмента на основе $BaSO_4$ установлен оптимальный режим: температура прокаливания + 450 °С, время – 2 часа, который обеспечивает достаточную очистку от остаточных летучих солей и органических примесей.

Отожженный сульфат бария использовался для изготовления жидкостекольной композиции. Эффективность использования пигмента на основе сульфата бария $BaSO_4$ оценивалась также по его смачиваемости водным раствором жидкого литиевого стекла и количеству воды, вводимой в композицию, для получения оптимальной вязкости и возможности диспергирования в шаровой мельнице. Жидкостекольная композиция с использованием сульфата бария отечественного производства получается однородная, хорошо выгружается из барабана, наносится методом пневматического распыления ровными и тонкими слоями. Для сульфата бария

определялся коэффициент излучения ε который составил 0,92. Полученные значения функциональных свойств и технологичность показали перспективность применения сульфата бария в композициях для ТРП.

4. Разработка жидкостекольных композиций для терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» с увеличенной радиационной стойкостью

Для разработки жидкостекольных композиций для ТРП на основе функциональных материалов с повышенной радиационной стойкостью был использован опыт АО «Композит». Для получения покрытий из разрабатываемых композиций использована технология нанесения методом пневматического распыления и твердение на воздухе при температуре 20 ± 3 °С. Метод пневматического распыления показал свою эффективность в производственных условиях: он позволяет наносить покрытия на крупногабаритные изделия сложной формы и не требует дорогостоящего оборудования.

При разработке жидкостекольной композиции проведено варьирование компонентного состава и технологических условий с использованием базовой рецептуры для получения адгезионно прочных покрытий с заданными оптическими характеристиками.

Для исследования возможности и перспективности разработанных жидкостекольных композиций при формировании белых ТРП проведены испытания их стойкости к ФКП. На основании наземных испытаний и математической модели проведено прогнозирование деградации спектральных характеристик покрытия при эксплуатации на ГСО в течении 15 лет.

4.1. Исследование и разработка состава жидкостекольной композиции на основе литиевого жидкого стекла

Жидкостекольная композиция представляет собой суспензию с определёнными физико-химическими свойствами, которые формируют

основные технологические параметры: агрегативная устойчивость, время диспергирования (перетира), однородность суспензии, полнота её слива из барабана шаровой мельницы и способность наноситься методом пневматического распыления.

Для обеспечения эффективных технологических свойств покрытия необходимо разработать рецептуру жидкостекольной композиции для ТРП. Основными параметрами, определяющими технологические и функциональные свойства жидкостекольной композиции, являются: степень наполнения, объемная концентрация пигментов, массовое соотношение жидкого стекла и пигментов.

Разработка покрытий представляет комплекс работ, включающий целый ряд исследований. Основные этапы исследований приведены на рисунке 4.1.

В данной работе для получения композиций для ТРП исследованы 4 состава, в которые входят в качестве неорганического связующего – литиевое жидкое стекло, регулятора вязкости – дистиллированная вода, белого пигмента – $BaSO_4$ и функциональной добавки – Li_2ZrF_6 , $MgZrF_6$, Li_2SiO_3 , $BaAl_2O_4$ (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Состав жидкостекольных композиций типа КМ

Условное наименование жидкостекольных композиций	Компоненты
КМ-1	<u>Связующее</u> – Раствор литиевого жидкого стекла <u>Пигмент</u> – $BaSO_4$ <u>Функц. добавка</u> – Li_2ZrF_6 <u>Растворитель</u> – H_2O
КМ-2	<u>Связующее</u> – Раствор литиевого жидкого стекла <u>Пигмент</u> – $BaSO_4$ <u>Функц. добавка</u> – $MgZrF_6$ <u>Растворитель</u> – H_2O
КМ-3	<u>Связующее</u> – Раствор литиевого жидкого стекла <u>Пигмент</u> – $BaSO_4$ <u>Функц. добавка</u> – Li_2SiO_3 <u>Растворитель</u> – H_2O
КМ-4	<u>Связующее</u> – Раствор литиевого жидкого стекла <u>Пигмент</u> – $BaSO_4$ <u>Функц. добавка</u> – $BaAl_2O_4$ <u>Растворитель</u> – H_2O

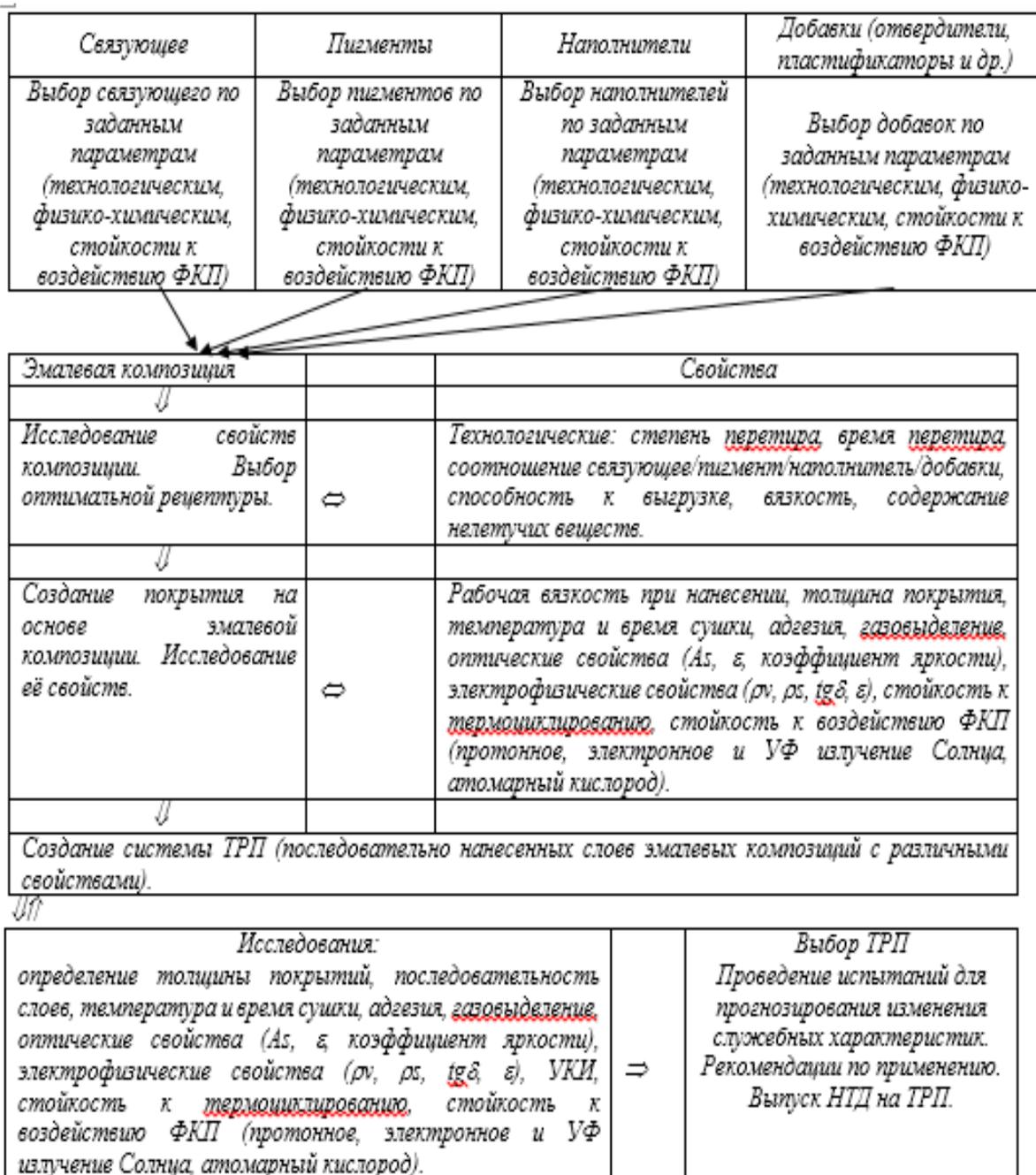


Рис. 4.1 – Принципиальная схема разработки ГРП

Основным физико-химическим процессом, при изготовлении композиции, является гомогенизация жидкой и твёрдой фаз жидкостекольной композиции. При гомогенизации композиций методом диспергирования установлено, что время перетира предлагаемых композиций типа КМ до однородной суспензии составляло от 7 до 9 ч в зависимости от типа функциональной добавки, ее дисперсности, плотности и твердости. Кроме того, показано, что качество и стабильность (стойкость к оседанию и

образованию осадка) композиций на литиевом жидком стекле зависит от количества пигмента, связующего и дистиллированной воды в рецептуре. Существенное влияние также оказывает порядок загрузки компонентов в шаровую мельницу при ее изготовлении.

В ходе отработки методики изготовления жидкостекольных композиций и получения ТРП на их основе установлено, что даже незначительное отклонение в рецептуре композиции приводит к изменению свойств ТРП, которые теоретически предсказать невозможно. Поэтому при отработке оптимальной рецептуры жидкостекольной композиции проведена серия опытов по её изготовлению. Выбор жидкостекольных композиций для получения ТРП проводили по способности наноситься и образовывать сплошную равномерную пленку, на которой после высыхания не наблюдалось трещин.

Основные этапы изготовления жидкостекольной композиции включают четыре основных стадии: подготовка пигментной пасты (предварительное смешивание); диспергирование пигментной части в связующем; дозагрузка компонентов по рецептуре; корректировка конечного продукта и слив в тару.

Готовая жидкостекольная композиция представляет собой белую однородную суспензию без посторонних включений и наносится методом пневматического распыления. Жизнеспособность всех композиций составляла не менее 7 дней. В работе изготовлены 4 образца композиций (КМ-1, КМ-2, КМ-3, КМ-4) и получены ТРП на их основе.

Оценка параметров, определяющих качество жидкостекольных композиций, проводили по следующим показателям: количество пигментов в пасте; соотношение пигмента к связующему; количество функциональных добавок; влиянию количества дистиллированной воды на реологические свойства композиции и степени перетира; времени диспергирования; объёму заполнения шаровой мельницы рабочими телами (фарфоровыми шарами); время жизнеспособности композиции; способности наноситься методом пневматического распыления.

В процессе отработки параметров изготовления жидкостекольной композиции установлено, что ее качество зависит также от ряда технологических параметров: полноты смачивания и однородности распределения твёрдых частиц пигментов в водном растворе жидкого стекла; порядка загрузки компонентов рецептуры в шаровую мельницу; скорости вращения барабана шаровой мельницы (170 об/мин.); температуры в помещении, где проводится изготовление жидкостекольной композиции.

По результатам изготовления жидкостекольных композиций и оценки их качества выбраны следующие параметры:

- количество пигмента в пасте должно быть 55–60%;
- объём заполнения шаровой мельницы фарфоровыми шарами должен составлять 15%;
- общий объём заполнения шаровой мельницы – 65%;
- время диспергирования до степени перетира 35 мкм по гиндометру составляет не более 9 ч.
- количество дистиллированной воды в рецептуре не должно превышать 60%;
- температура в рабочем помещении при изготовлении композиции должна быть не ниже 18 °С. Снижение температуры приводит к образованию агломератов в композиции и снижению жизнестойкости композиции (менее 10 ч), плохому розливу и частичному мелению покрытия.

Полученные результаты использованы при изготовлении композиции для терморегулирующего покрытия (патент №2563281).

Для определения оптимальных параметров технологического процесса жидкостекольные композиции КМ-1 – КМ-4 наносили методом пневматического распыления на образцы из алюминиевого сплава АМг6 (ГОСТ 4784) размером 60мм×60мм.

Существенную роль при получении качественного покрытия играет подготовка подложки перед нанесением жидкостекольной композиции. Подготовка поверхности перед нанесением включает в себя следующие

стадии: обезжиривание поверхности; механическая зачистка шкуркой № 50-32 во взаимно-перпендикулярном, а затем в двух диагональных направлениях под углом 45° до полного удаления глянца и создания на всей поверхности шероховатости (сетки рисок); обдув сжатым воздухом; протирка дистиллированной водой; обдув сжатым воздухом; выдержка до нанесения композиции 10–15 мин.

Формирование покрытий на основе водных растворов жидких силикатных стекол происходит, как за счёт испарения воды, так и за счёт одновременного протекания реакций.

При разработке жидкостекольной композиции оценивались такие параметры как: розлив, т.е. способность композиции после нанесения растекаться и выравнивать свой поверхностный слой, наличие потёков (оценка проводится визуально); время и степень высыхания по ГОСТ 19007; рабочее давление при распылении; толщина покрытия.

Результаты получения ТРП класса «солнечный отражатель» методом пневматического распыления с помощью краскораспылителя типа КРП-41В с соплом диаметром 2,0 или 2,5 мм, показали, что композиции КМ-1 – КМ-4 обеспечивают хорошее смачивание окрашиваемой поверхности, равномерный факел распыла, а также получение однородного по толщине покрытия.

При исследовании, для получения качественного покрытия, выбраны следующие параметры:

- температура на рабочем участке изготовления покрытия должна быть не ниже 18°C , влажность 70–75%.

- рабочая вязкость жидкостекольной композиции при нанесении по ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм – 12-14 с.

- сушка покрытий проводится при температуре от 18°C до 26°C в течение 24 ч, межслойная сушка покрытия – при той же температуре в течение 1 ч. Окончательное формирование покрытия происходит в течение 14 дней при температуре от 18°C до 26°C (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Параметры нанесения жидкостекольной композиции для терморегулирующего покрытия

Слой	Давление, МПа	Вязкость, с	Толщина, мкм	Сушка	
				Температура, °С	Время, ч
1 слой	4,5	12-14	10	18-26	0,5
2 слой	3,0-3,5	12-14	50-60	18-26	1
3 слой	3,0-3,5	12-14	60-80	18-26	1
				Окончательная сушка	
				18-26	168

Оценку качества проводили после окончательного формирования покрытия в течение 7 суток по следующим показателям:

- цвету и внешнему виду пленки композиции по ГОСТ 9.407;
- адгезии по ГОСТ 15140, метод 4;
- коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s и коэффициенту теплового излучения ϵ ;
- удельному объёмному электрическому сопротивлению ρ_v .

Исследование морфологии поверхности с помощью электронного микроскопа полученных ТРП класса «солнечный отражатель» на основе разработанных жидкостекольных композиций типа КМ показало высокую однородность и достаточную сплошность (рис. 4.2).

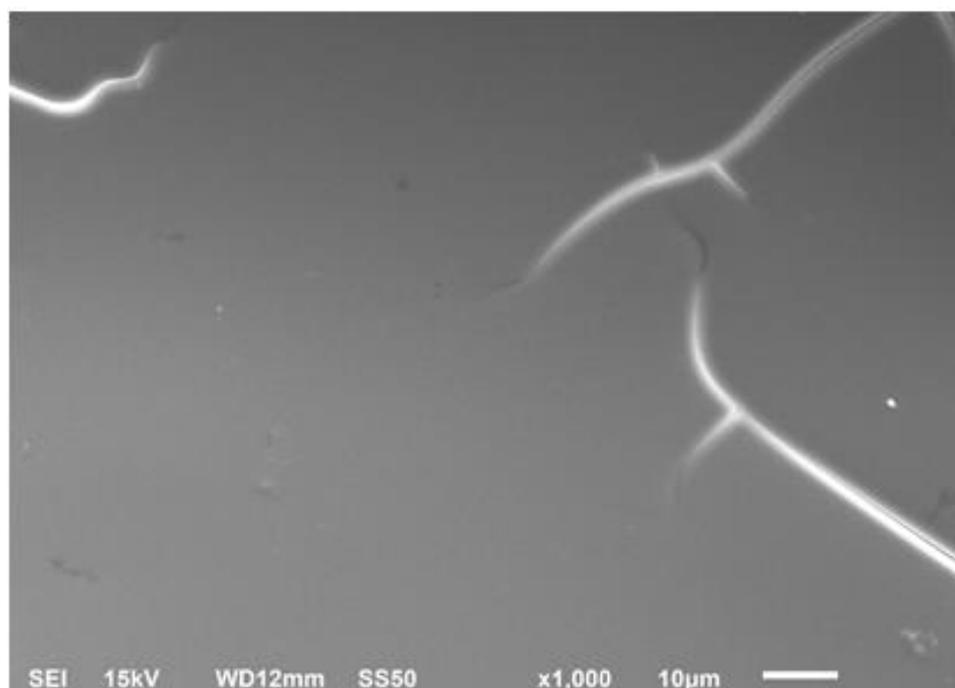


Рис. 4.2 – Морфология поверхности ТРП на основе жидкостекольной композиции КМ-4 (СЭМ, увеличение x1000)

Для покрытий на основе четырех жидкостекольных композиций (КМ-1÷КМ-4) определены исходные оптические, электрофизические и адгезионные свойства.

Исходные оптические характеристики покрытий измерены с помощью спектрофотометра «Сару 500». Спектры диффузного отражения в диапазоне от 200 нм до 2400 нм (рис. 4.3) показали, что покрытия (КМ-1–КМ-4) имеют высокую отражательную способность.

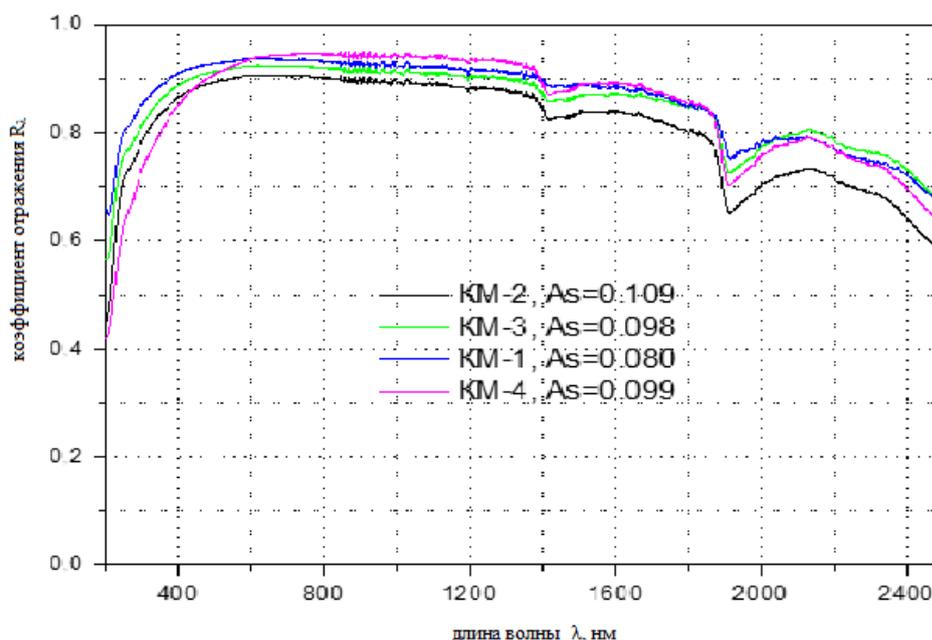


Рис. 4.3 – Спектр отражения белых ТРП (композиции КМ-1, КМ-2, КМ-3, КМ-4)

На основании спектров диффузного отражения рассчитаны коэффициенты α_s , которые варьируются от 0,08 до 0,109 в зависимости от композиции (табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Исходные оптические характеристики покрытий: коэффициенты отражения (R_s), поглощения (α_s) и излучения (ϵ_n) композиций типа КМ

№	Композиция	Толщина, мкм	$R_{s\text{исх.}}$	$\epsilon_n\text{ исх.}$	$\alpha_s\text{ исх.}$
1	КМ-1	140	0,920	0,91	0,080
2	КМ-2	134	0,891	0,91	0,109
3	КМ-3	144	0,902	0,94	0,098
4	КМ-4	150	0,901	0,91	0,099

Для ТРП на основе жидкостекольных композиций КМ-1–КМ-4 определены электрофизические и адгезионные характеристики. Измерение сопротивления образцов производили при помощи двухэлектродного метода. Установлено, что удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) составляет от $4,2 \cdot 10^5$ до $4,0 \cdot 10^6$ Ом*м (табл. 4.4). Электрофизические характеристики полученных ТРП соответствуют требованиям к антистатическим покрытиям. Адгезионные свойства для всех покрытий на основе жидкостекольных композиций КМ-1–КМ-4 составляют 1-2 балла (табл. 4.4) и соответствуют требованиям по прочности покрытий.

Таблица 4.4 – Исходные электрофизические и адгезионные характеристики экспериментальных покрытий

№ образца	№ композиции	Толщина, мкм	R_v исх. кОм	ρ_v исх. Ом*м	Адгезия, балл
1	КМ-1	142	122	$4,2 \cdot 10^5$	1-2
2	КМ-2	134	1100	$4,0 \cdot 10^6$	1-2
3	КМ-3	187	2	$5,2 \cdot 10^5$	1-2
4	КМ-4	150	140	$4,6 \cdot 10^5$	1-2

R_v исх – сопротивление образца;

ρ_v исх – удельное объемное сопротивление.

Установлено, что разработанные композиции технологичны, наносятся методом пневматического распыления, и после отверждения формируют равномерную белую плёнку без трещин и сколов.

В результате проведённых исследований по разработке и оценке технологических, защитных, оптических и электрофизических свойств получены композиции для изготовления ТРП класса «солнечный отражатель».

4.2. Исследование стойкости покрытий на основе жидкостекольных композиций к комплексному воздействию факторов космического пространства

Для оценки изменения свойств покрытия при длительной эксплуатации на ГСО были измерены исходные характеристики и проведены испытания, позволяющие оценить стойкость ТРП. Для определения стойкости покрытий на основе жидкостекольных композиций к воздействию факторов космического пространства в работе исследовано изменение оптических и электрофизических свойств при воздействии протонного и электронного облучения; адгезионных и оптических свойств до и после термоциклирования, а также определены параметры газовыделения покрытий.

При исследовании стойкости разработанных ТРП на основе композиций типа КМ к воздействию ФКП (электронного, протонного облучения) проводили на стенде УВ-1/2 (разд.2.6). Оптические характеристики (R_s , α_s) исследованы на четырех типах покрытий КМ-1, КМ-2, КМ-3, КМ-4 (состав покрытий приведен в разд. 4.1). Воздействие протонов оценивалось при величине плотности потока протонов (Φ_p) в диапазоне от 10^{16} до 10^{17} p/cm², воздействие электронов – по плотности потока электронов (Φ_e) в диапазоне от 10^{16} до 10^{17} e/cm². Для определения динамики деградации покрытий проведены три определения оптических характеристик при возрастании плотности потока протонного и электронного облучений, (табл.4.5).

При исследовании установлено, что для покрытий типа КМ исходный коэффициент поглощения α_s находится в диапазоне от 0,080 до 0,109 (табл. 4.5). Разработанные покрытия имеют хорошие начальные оптические характеристики.

Анализ влияния воздействия ФКП на оптические характеристики покрытий на основе жидкостекольных композиций составов КМ-1 – КМ-4 (рис. 4.4–4.7) показал, что при увеличении дозы облучения происходит возрастание коэффициента поглощения (α_s) и снижение коэффициента отражения (R_s).

Таблица 4.5 – Коэффициент отражения (R_s) и коэффициент поглощения (α_s) образцов белых ТРП при комплексном воздействии ФКП (протонное Φ_p электронное Φ_e облучение)

№ композиции	Параметр	№ измерения оптических коэффициентов			
		1	2	3	4
КМ-1	R_s	0,921	0,863	0,735	0,660
	Φ_p	0,00E+00	1,83E+16	3,86E+16	6,04E+16
	Φ_e	0,00E+00	4,55E+16	7,39E+16	1,20E+17
	α_s	0,080	0,163	0,228	0,325
КМ-2	R_s	0,900	0,814	0,760	0,681
	Φ_p	0,00E+00	2,95E+16	4,53E+16	6,98E+16
	Φ_e	0,00E+00	3,54E+16	8,70E+16	1,41E+17
	α_s	0,109	0,186	0,240	0,319
КМ-3	R_s	0,899	0,795	0,758	0,672
	Φ_p	0,00E+00	3,86E+16	4,93E+16	7,08E+16
	Φ_e	0,00E+00	3,43E+16	6,91E+16	1,05E+17
	α_s	0,098	0,205	0,242	0,328
КМ-4	R_s	0,895	0,856	0,760	0,702
	Φ_p	0,00E+00	1,65E+16	4,75E+16	6,03E+16
	Φ_e	0,00E+00	4,06E+16	9,12E+16	1,23E+17
	α_s	0,099	0,144	0,240	0,298

Установлено, что конечные значения коэффициента поглощения находятся в диапазоне от 0,298 до 0,328. Таким образом, покрытия после облучения сохраняют высокую степень белизны, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости разработанных композиций. Покрытия по возрастанию деградации можно расположить в следующем ряду КМ-4 ($\alpha_{\text{SKOH}}=0,298$), КМ-2 ($\alpha_{\text{SKOH}}=0,319$), КМ-1 ($\alpha_{\text{SKOH}}=0,325$), КМ-3 ($\alpha_{\text{SKOH}}=0,328$). Наилучшей стойкостью к воздействию протонного и электронного облучений обладает КМ-4, в состав которого входит BaAl_2O_4 .

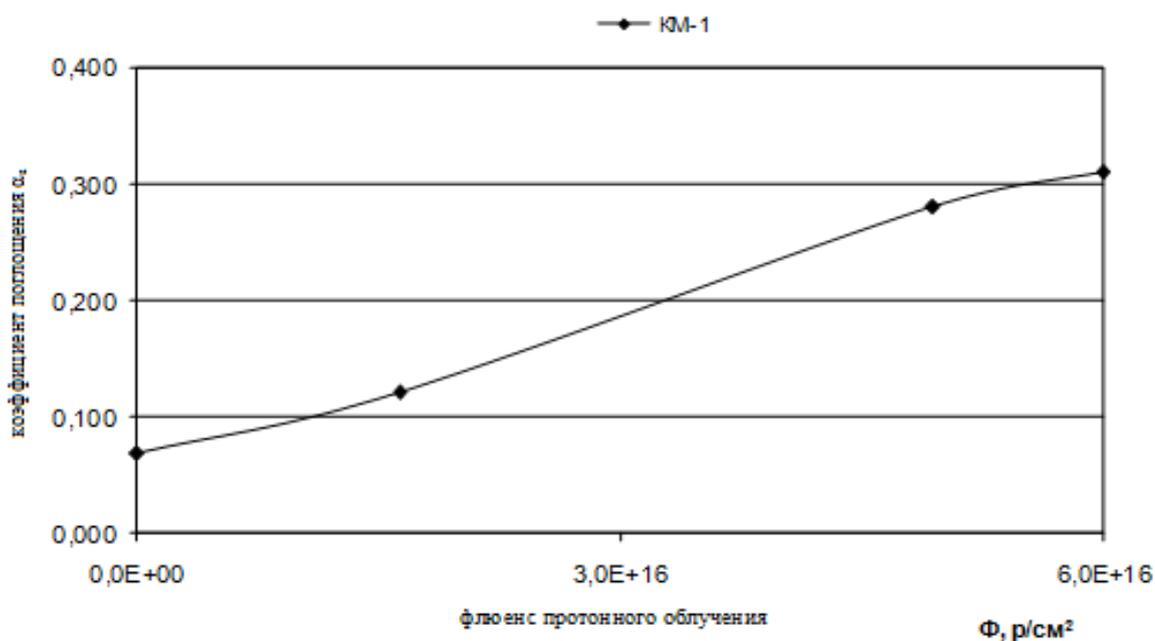


Рис. 4.4 – Зависимость коэффициента поглощения α_s образцов композиции КМ-1 от воздействия протонного и электронного облучений

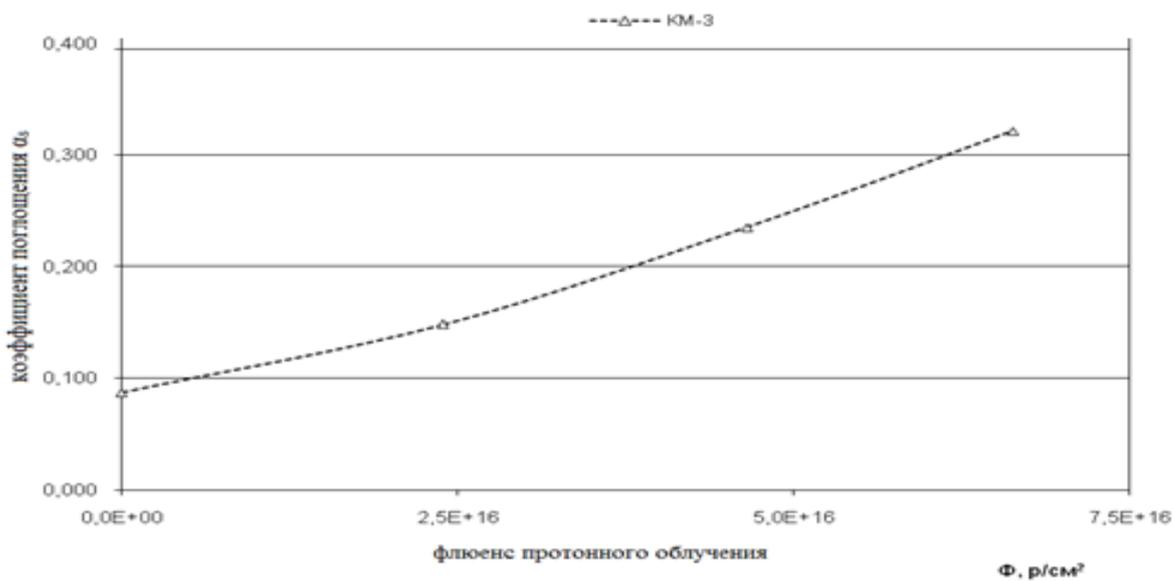


Рис. 4.5 – Зависимость коэффициента поглощения α_s образцов композиции КМ-3 от воздействия протонного и электронного облучений

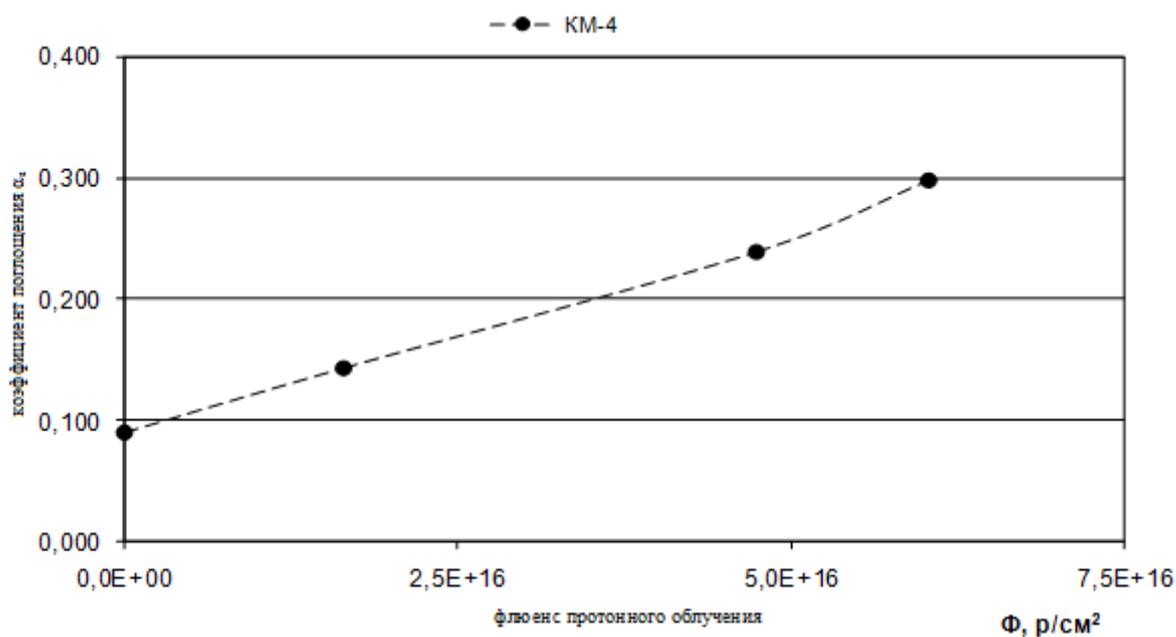


Рис. 4.6 – Зависимость коэффициента поглощения α_s образцов композиции КМ-4 от воздействия протонного и электронного облучений

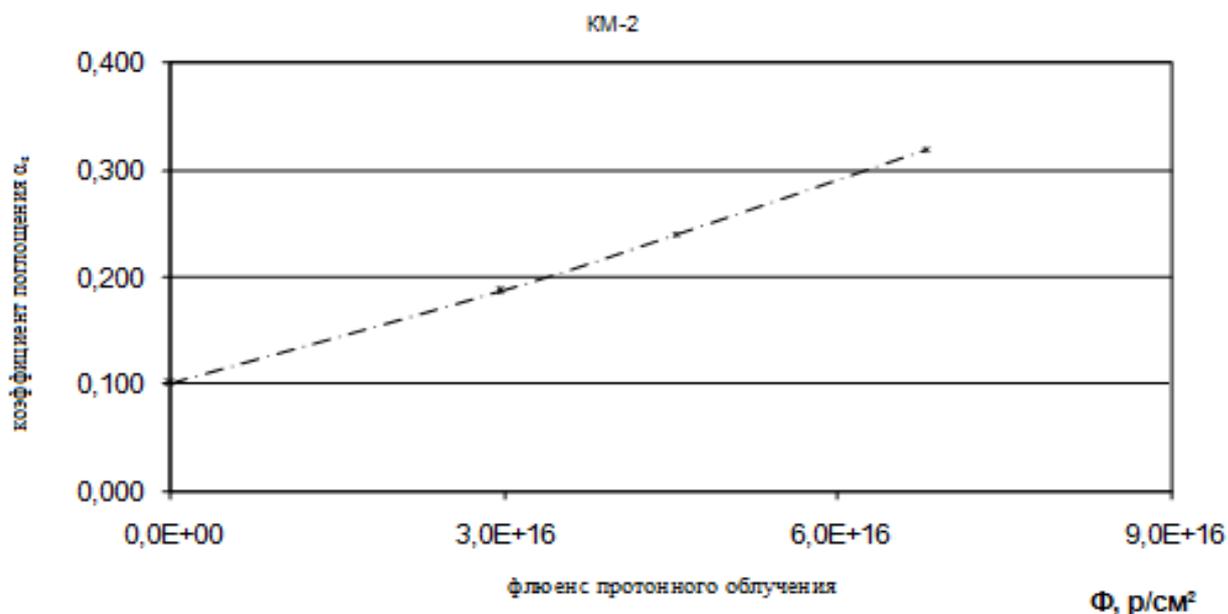


Рис. 4.7 – Зависимость коэффициента поглощения α_s образцов композиции КМ-2 от воздействия протонного и электронного облучений

Исследовано также влияния ФКП на коэффициент излучения (ϵ) и удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) покрытий. Удельное объемное электрическое сопротивление покрытий имеет существенное

значение при эксплуатации ТРП для обеспечения снятия статического электричества с внешней поверхности космического аппарата.

Установлено, что начальный коэффициент излучения для всех покрытий (КМ-1 – КМ-4) находится в диапазоне от 0,91 до 0,94. При воздействии ФКП коэффициент излучения (табл. 4.6) незначительно увеличивается и составляет 0,94–0,95.

Исследование удельного объемного электрического сопротивления (табл. 4.6) показало, что покрытия КМ-1–КМ-4 являются диэлектрическими, их сопротивление находится в диапазоне от $4,0 \cdot 10^6$ до $5,2 \cdot 10^6$ Ом*м. После воздействия протонного и электронного облучений происходит снижение сопротивления, но при этом значения остаются в пределах одного порядка: например, для КМ-4 изменение составляет от $4,6 \cdot 10^6$ до $2,0 \cdot 10^6$ Ом*м, что соответствует требованиям применимости по защите от статического электричества.

Таблица 4.6 – Значение коэффициента излучения ϵ и удельного объемного сопротивления ρ_v образцов белых ТРП в исходном состоянии и после комплексного воздействия ФКП (протонное, электронное)

Композиция	ϵ_0	ϵ_{p+e}	$\rho_{v0}, \text{Ом*м}$	$\rho_{vp+e}, \text{Ом*м}$
КМ-1	0,91	0,95	$4,2 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$
КМ-2	0,91	0,95	$4,0 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$
КМ-3	0,94	0,94	$5,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
КМ-4	0,91	0,95	$4,6 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$

Исследование устойчивости ТРП к воздействию знакопеременных температур проводили по методике отборочных испытаний материалов и покрытий на термоциклирование в вакууме (МИ 154-0-551-89-96) по режимам:

- 20 термоциклов в диапазоне температур от + 100 °С до -100 °С;
- 20 термоциклов в диапазоне температур от +150 °С до -150 °С.

Необходимость данных исследований вызвана эксплуатацией КА при различных температурах. Для оценки стойкости покрытия были исследованы

адгезионные и оптические характеристики покрытий до и после термоциклирования. Для оценки стойкости покрытия после каждого режима проводили промежуточный визуальный осмотр в 4^x кратную лупу. После первых 20 термоциклов и второго режима испытаний (20 циклов в диапазоне ± 150 °С) визуальный осмотр показал, что образцы покрытий на основе композиций КМ-1, КМ-2, КМ-3, КМ-4 не имеют дефектов. Измерение адгезии покрытий КМ-1–КМ-4 к подложке из сплава АМгб показало, что начальные значения составляют от 1 до 2 баллов и после воздействия термоциклирования не изменяются. Наилучшим значением адгезионной прочности обладает покрытие на основе жидкостекольной композиции КМ-4 (табл. 4.7). При исследовании влияния термоциклирования на оптические характеристики (табл. 4.7) установлено, что для всех составов покрытий КМ-1–КМ-4 их значения меняются незначительно и лежат в пределах погрешности измерения, например, для КМ-1 значение коэффициента поглощения меняется от 0,080 до 0,075, а коэффициент излучения от 0,91 до 0,96. Данные исследования показали высокую стойкость разработанных покрытий типа КМ к воздействию знакопеременных температур.

Таблица 4.7 – Адгезионные и оптические характеристики покрытий (коэффициент поглощения α_s и коэффициент излучения ϵ) до и после термоциклирования

№ композиции	Адгезия до ТЦ	Адгезия после ТЦ	$\alpha_s 0$	$\alpha_s \text{ тц}$	ϵ_0	$\epsilon_{\text{тц}}$
КМ-1	2	2	0,080	0,075	0,91	0,96
КМ-2	2	2	0,110	0,100	0,91	0,95
КМ-3	2	2	0,092	0,091	0,94	0,96
КМ-4	1	1	0,099	0,102	0,91	0,95

Исследование газовыделения покрытий имеет важное значение. Это связано с тем, что все ТРП, находясь на наружной поверхности КА, вносят основной вклад в собственную внешнюю атмосферу (СВА) изделия. В свою очередь СВА космического аппарата является главным источником загрязнения оптико-электронной аппаратуры. Сейчас предъявляются особенно жесткие требования к газовыделению применяемых материалов за

счет увеличивающихся сроков эксплуатации космической техники. Все применяемые на внешней поверхности КА материалы должны удовлетворять требованиям ГОСТ Р 50109-92 по параметрам ОПМ и ЛКВ. Для расчета СВА необходимо знать кинетику газовыделения покрытий с целью прогнозирования уровней загрязнения и, соответственно, деградации оптических характеристик применяемых материалов.

В работе определено газовыделение покрытий на основе жидкостекольных композиций КМ-1–КМ-4 в соответствии с ГОСТ Р 50109 на газовыделение (табл. 4.8). Определены следующие параметры: РПМ – реальная потеря массы, ППМ – полная потеря массы, ВПМ – восстановленная потеря массы, ВВП – возвращаемые водяные пары, ЛКВ – летучие конденсируемые вещества. $РПМ = ППМ - ВВП$.

Таблица 4.8 – Параметры газовыделения образцов покрытий на основе жидкостекольных композиций КМ-1 – КМ-4

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

Установлено, что полная потеря массы разработанных покрытий составляет от 1,81 до 2,31%, реальная потеря массы от 0,06 до 0,08%, потеря от возвращаемых водяных паров от 1,75 до 2,23%, потери за счет летучих конденсируемых веществ 0,02%. Газовыделение всех разработанных покрытий удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 50109. Минимальным газовыделением обладает покрытие на основе жидкостекольной композиции КМ-4 (ППМ=1,81%). Исследование кинетики газовыделения проводили для композиций КМ-2 и КМ-4 (рис. 4.8) в процессе испытаний при следующих параметрах: давление (вакуум) $< 2 \cdot 10^{-4}$ Па; температура образца материала $125 \pm 0,5$ °С; продолжительность испытания 50 часов. Исследование кинетики газовыделения белых покрытий КМ-2 и КМ-4 показало, что потери массы носят монотонно затухающий характер близкий к логарифмическому.

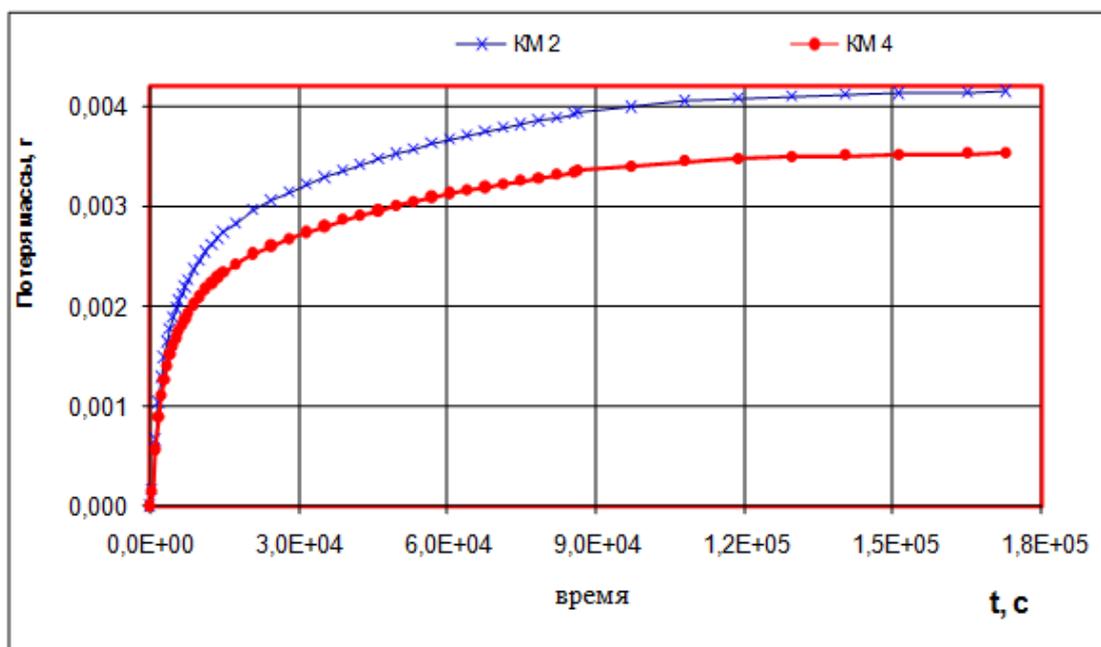


Рис. 4.8 – Кинетика газовой выделения (потери массы) белых покрытий на основе композиций КМ-2 и КМ-4

Установлено, что покрытие на основе композиции КМ-4 имеет меньшие потери массы. На примере покрытия на основе композиции КМ-4 оценены потери массы в период от 0 до 4 часов (0-1,5*10⁴ секунд) скорость газовой выделения составляет 5,8*10⁻⁴ г/ч; в период от 4 до 25 часов газовой выделение проходит со скоростью 4,3*10⁻⁵ г/ч. После 25 часов газовой выделение не значительно. Полученные данные могут быть использованы в процессе расчетов собственной внешней атмосферы космического аппарата.

Исследование влияния влажности и температуры окружающей среды в процессе хранения образцов белых покрытий на основе композиций типа КМ проводили ускоренными испытаниями в климатической камере. Климатические испытания показали, что оптические характеристики покрытий практически не изменились и находятся в пределах погрешности измерений приборов.

Таким образом, после проведения всех видов испытаний, можно сделать следующие выводы:

- исходный коэффициент солнечного излучения (α_s) для всех испытуемых ТРП имеет значение $\leq 0,13$;

- коэффициент теплового излучения ε для всех покрытий находится в пределах 0,91-0,96 и незначительно увеличивается после испытаний;

- все ТРП имеют адгезию 1-2 балла по ГОСТ 15140 к алюминиевому сплаву АМгб как в исходном состоянии, так и после проведенных ускоренных испытаний;

- покрытие удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 50109-92;

- удельное объемное сопротивление – не более $5 \cdot 10^5$ Ом*м;

- лучшей стойкостью к воздействию ФКП обладает покрытие на основе жидкостекольной композиции условной марки КМ-4.

В результате проведенных исследований установлено, что покрытие на основе жидкостекольной композиции КМ-4 имеет по комплексу оцененных характеристик наилучшие показатели, существенно превосходящие существующие терморегулирующие покрытия.

Разработанной жидкостекольной композиции КМ-4 присвоена марка ЭКОМ-ЖС-2М.

4.3. Исследование особенностей механизма формирования композиционного покрытия на основе жидкостекольной композиции типа ЭКОМ-ЖС-2М

Механизм процесса твердения композиций на основе литиевого жидкого стекла можно рассматривать в рамках гомогенных и гетерогенных систем. Вопросы твердения водных растворов силикатных систем в настоящее время интенсивно исследуются. В основном рассмотрены процессы твердения калиевых и натриевых жидких стекол, твердение литиевых стекол исследовано в меньшей степени. В первом приближении можно предположить, что процесс твердения композиций на основе литиевых жидких стекол может проходить по следующим трем направлениям: удаление воды в результате испарения при обычных температурах; потеря влаги при повышенной температуре; переход в твердое состояние путем формирования труднорастворимых гидросиликатов.

В состав жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2 входит литиевое жидкое стекло, сульфат бария, моноалюминат бария и вода. При твердении данной композиции возможно параллельное прохождения процессов: потеря влаги испарением при обычной температуре и формирования труднорастворимых гидросиликатов. При испарении воды в разбавленном растворе литиевого жидкого стекла протекают процессы которые можно описать двумя обратимыми реакциями:



При испарении воды формируются ионы типа HSiO_4^{3-} и типа $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, их соотношение зависит от модуля исходного раствора. По мере испарения формируются твердые фазы гидросиликатов лития, например, состава $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а также полимерные формы кремнезема. В открытой системе жидкостекольной композиции происходят в атмосферных условиях поглощение углекислого газа с образованием карбонат иона в соответствии с уравнением:



Формирование кристаллических карбонатных структур вызывает перемещение ионов лития на поверхность и формирование маловодного кремнеземистого каркаса.

Присутствие в композиции моноалюмината бария играет роль специальной добавки, улучшающей процесс гидратационного твердения. Механизмы влияния моноалюмината бария на процессы твердения ранее не исследовались. Однако, можно предложить следующий механизм гидратационного твердения в присутствии моноалюмината бария. Моноалюминат бария представляет собой соединение, которое имеет растворимость в воде, при этом происходит гидролиз или образование гидроксида бария, оксида алюминия, гидроксида алюминия (бемит). Каждое из образующихся соединений может служить активаторами процессов твердения с различной химической активностью.

Известно, что ионы бария являются эффективным отвердителем жидкостекольных композиций, позволяющих увеличить количество твердофазных соединений, при этом структура образования в системе литиевое жидкое стекло – $Ba(OH)_2$ определяется образованием гидросиликатов бария различного состава $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$, $Ba_2[SiO_2(OH)_2]_2$. Данные гидросиликаты бария имеют нитевидную и сетчатую структуры, которые и определяют повышенную прочность покрытия. Ионы алюминия также могут служить эффективными отвердителями. В результате протекания химических реакций между гидроксидом алюминия и литиевым жидким стеклом возможно образование фаз нерастворимых гидросиликатов лития и алюминия сложного состава, которые имеют слабую растворимость в воде.

Исследование покрытия ЭКОМ-ЖС-2М методом РФА показал, что в основном реализуются рентгеновские рефлексы сульфата бария, который преобладает в составе рецептуры жидкостекольной композиции. Дифрактограмма покрытия ЭКОМ-ЖС-2М приведена на рисунке 4.9 .

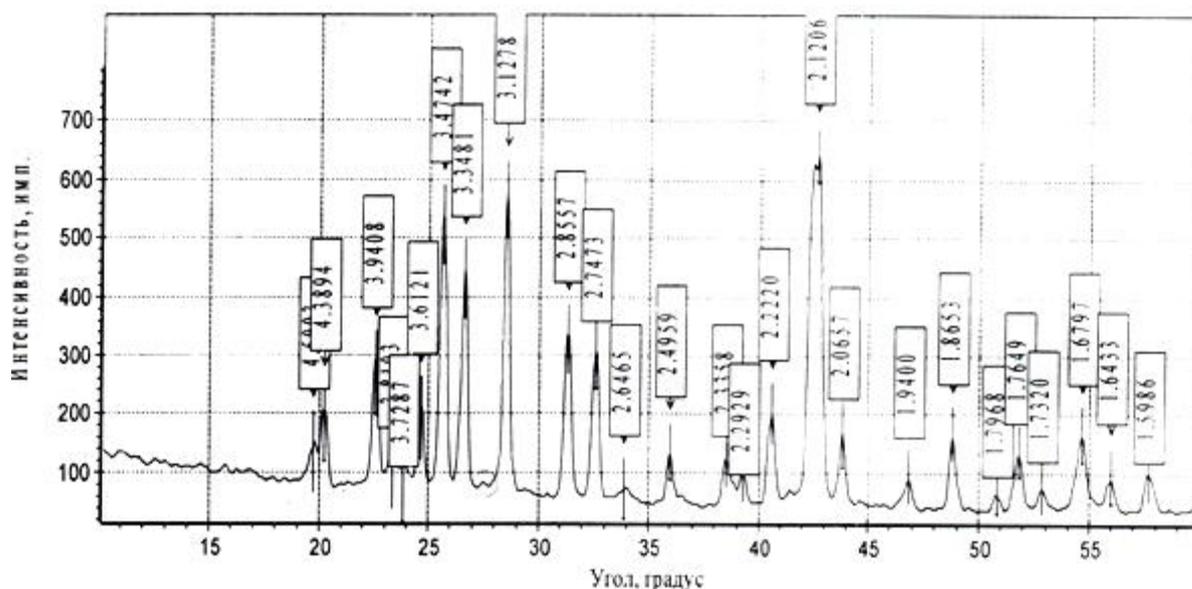


Рис. 4.9 – Дифрактограмма терморегулирующего покрытия ЭКОМ-ЖС-2М

Основными рентгеновскими рефлексами являются 10 максимумов 4,3894; 3,9408; 3,6121; 3,4742; 3,3481; 3,1278; 2,8557; 2,7473; 2,1206; 1,8653, представленные в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Рентгеновские рефлексы терморегулирующего покрытия ЭКОМ-ЖС-2М

№	ЭКОМ-ЖС-2М		
	d_{hkl}	I, имп	I, %
1	4,500	65,1	10,9
2	4,389	117,8	19,8
3	3,940	195,7	32,9
4	3,810	37,0	6,2
5	3,728	12,7	2,1
6	3,612	122,0	20,5
7	3,474	454,4	76,4
8	3,348	362,2	60,9
9	3,127	500,5	84,2
10	2,855	268,7	45,2
11	2,747	242,6	40,8
12	2,646	18,5	3,1
13	2,495	85,4	14,4
14	2,335	77,4	13,0
15	2,292	50,6	8,5
16	2,222	148,7	25,0
17	2,120	594,7	100,0
18	2,065	107,8	18,1
19	1,940	48,2	8,1
20	1,865	122,7	20,6
21	1,796	27,2	4,6
22	1,764	90,4	15,2
23	1,732	30,0	5,0
24	1,679	116,3	19,6
25	1,643	45,5	7,6
26	1,598	52,5	8,8

Как видно маскирующее действие основного функционального компонента сульфата бария не позволяет выявить фазы, которые формируются в процессе твердения композиции на основе жидкого литиевого стекла. Для возможности оценки механизма твердения композиции ЭКОМ-ЖС-2М, в состав которой входят литиевое жидкое стекло, сульфат бария,

моноалюминат бария, проведена электронная микроскопия. По данным электронной микроскопии (рис. 4.) структура покрытия представляет собой остеклованные тонкодисперсные плотносцементированные частицы, которые вероятно состоят из гидросиликатов бария, алюминия и лития. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа состава частиц в покрытии, к сожалению, не позволили установить химического состава, образующихся кристаллов ввиду тонко дисперсности и невозможности регистрации ионов лития.

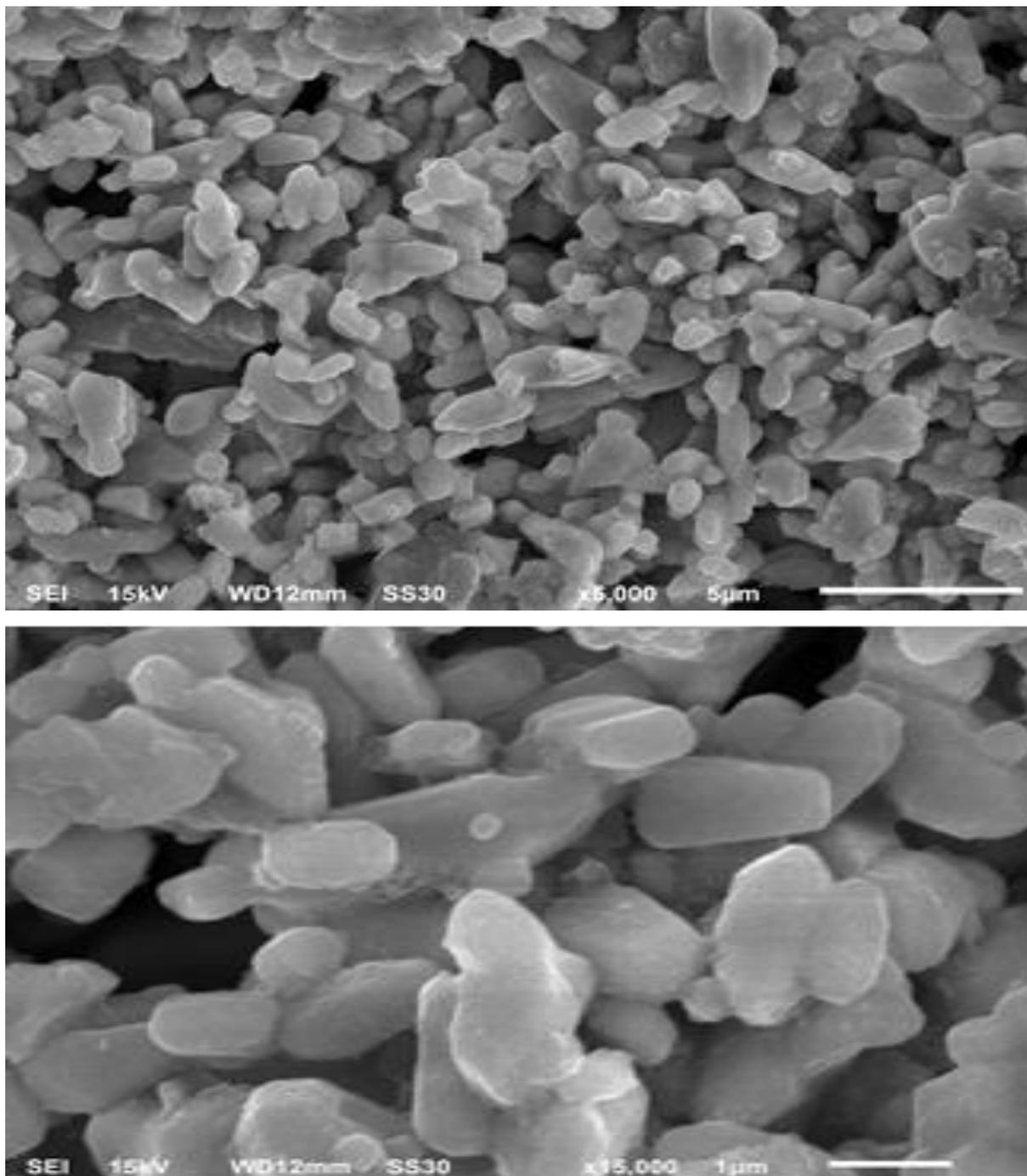


Рис. 4.10 – Структура покрытия ЭКОМ-ЖС-2М (СЭМ, увеличение x5000 и x15000)

Для анализа покрытия ЭКОМ-ЖС-2М проведено его термографическое исследование в диапазоне температур от 20 до 1000 °С (рис. 4.11). Установлено 6 температурных диапазонов потери веса, которые сопровождались различными тепловыми эффектами.

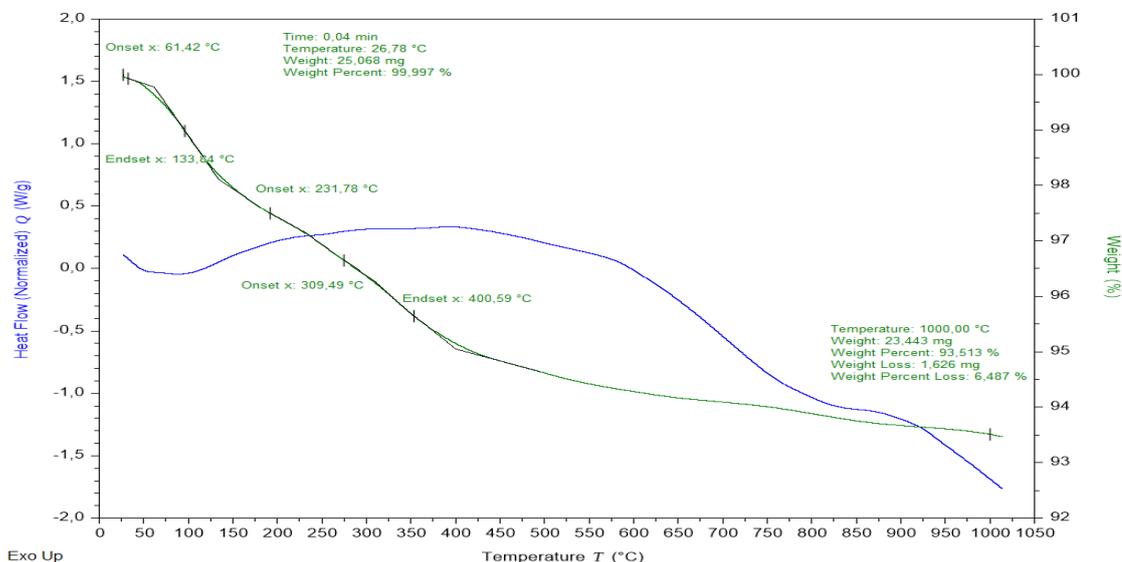


Рис. 4.11 – Дериватограмма потери веса терморегулирующего покрытия ЭКОМ-ЖС-2М

Общие потери веса ЭКОМ-ЖС-2М составили 6,49% при изменении температуры от 26 до 1000 °С.

Для сравнения было также проведено термографическое исследование литиевого жидкого стекла ТУ 2621-284-00209192-2009 в температурном интервале от 25 до 1500 °С (рис. 4.12). Установлено также 6 диапазонов потерь веса. Общие потери веса литиевого жидкого стекла составили 12,37% при изменении температуры от 26 до 1000 °С.

Первая стадия потери веса проходит в температурном диапазоне от 26 до 61 °С, в данном диапазоне потеря массы составляет 0,088 мг. В данном температурном интервале удаляется физически связанная вода, скорость удаления воды можно охарактеризовать tg угла наклона кривой потери веса которая составляет $\Delta m/\Delta t$ которая составляет $2,48 \cdot 10^{-3}$ мг/°С. Процент потери к общему весу составляет $\Delta m/m_1 = 0,35\%$.

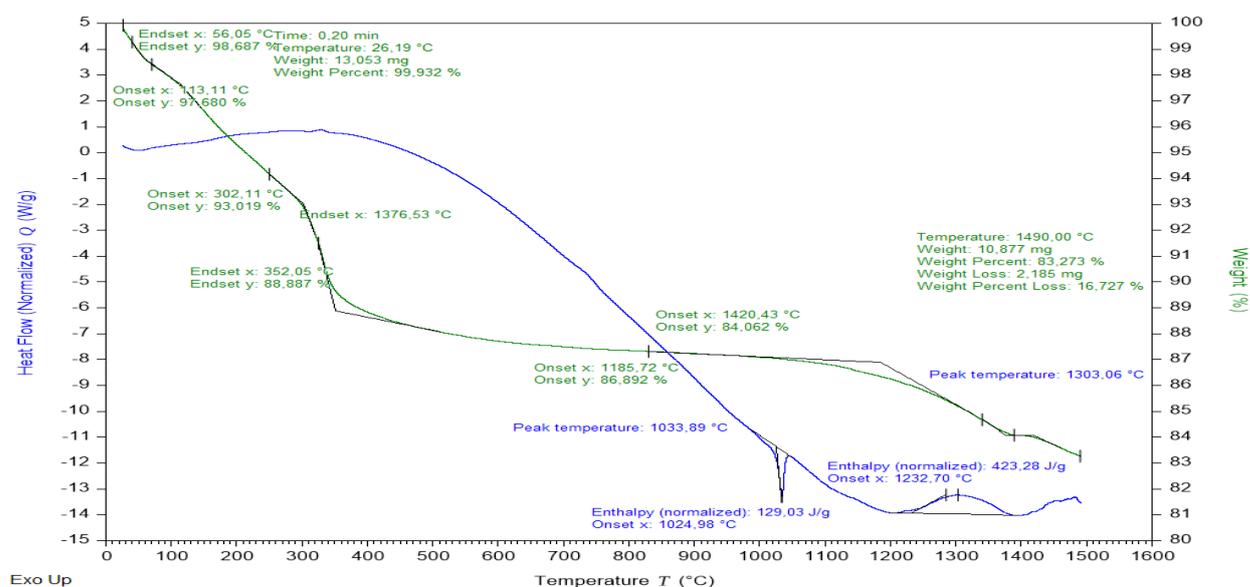


Рис. 4.12 – Дериватограмма потери веса жидкого литиевого стекла

Вторая стадия потери веса проходит в температурном диапазоне от 61 до 133 °С. Потеря массы составляет 0,36 мг. Скорость удаления воды составляет $4,97 \cdot 10^{-3}$ мг/ °С. Процент потери к общему весу составляет $\Delta m/m_1 = 1,44\%$. Данный процесс может быть обусловлен удалением физически связанной и кристаллизационной воды.

Третья стадия потери веса проходит в температурном диапазоне от 133 до 231 °С, в данном диапазоне потеря массы составляет 0,27 мг. В данном температурном интервале удаляется физически связанная вода, скорость удаления воды можно охарактеризовать tg угла наклона кривой потери веса $\Delta m/\Delta t$ которая составляет $2,76 \cdot 10^{-3}$ мг/ °С. Процент потери к общему весу составляет $\Delta m/m_1$ 1,08%. Данный процесс может быть обусловлен удалением структурной воды, связанной в Si-OH группировки.

Четвертая стадия потери веса проходит в температурном диапазоне от 231 до 309 °С, в данном диапазоне потеря массы составляет 0,22 мг. В данном температурном интервале удаляется физически связанная вода, скорость удаления воды можно охарактеризовать tg угла наклона кривой потери веса которая составляет $\Delta m/\Delta t$ $2,83 \cdot 10^{-3}$ мг/ °С. Процент потери к общему весу

составляет $\Delta m/m_1$ 0,88% Данный процесс может быть обусловлен удалением структурной воды, связанной в Si-OH группировки.

Пятая стадия потери веса проходит в температурном диапазоне от 309 до 400 °С, в данном диапазоне потеря массы составляет 0,28 мг. В данном температурном интервале удаляется физически связанная вода, скорость удаления воды можно охарактеризовать tg угла наклона кривой потери веса которая составляет $\Delta m/\Delta t$ $3,07 \cdot 10^{-3}$ мг/°С. Процент потери к общему весу составляет $\Delta m/m_1$ 1,12%. Данный процесс может быть обусловлен удалением структурной воды, связанной в Si-OH группировки.

Шестая стадия потери веса проходит в температурном диапазоне от 400 до 1000 °С, в данном диапазоне потеря массы составляет 0,41 мг. В данном температурном интервале удаляется физически связанная вода, скорость удаления воды можно охарактеризовать tg угла наклона кривой потери веса которая составляет $\Delta m/\Delta t$ $0,68 \cdot 10^{-3}$ мг/°С. Процент потери к общему весу составляет $\Delta m/m_1$ 1,60% Данный процесс может быть обусловлен удалением структурной воды, связанной в Si-OH группировки.

Таблица 4.10 – Температурный диапазон и потери веса покрытия на основе ЭКОМ-ЖС-2М

№ пп	Температурный интервал, °С		Причина потери веса
	Литиевое жидкое стекло	ЭКОМ-ЖС-2М	
1	26–56	26–61	Удаление физически связанной воды
2	56–113	61–133	Удаление физически связанной и кристаллизационной воды
3	113–302	133–231	Удаление структурной воды, связанной в Si-OH группировки
4	-	231–309	Удаление структурной воды, связанной в Si-OH группировки
5	302–352	309–400	Удаление структурной воды, связанной в Si-OH группировки
6	352–1185	400–1000	Удаление структурной воды, связанной в Si-OH группировки

Также следует отметить, что возможно некоторое влияние на потерю веса фаз входящих в состав сформированного покрытия на основе литиевого

жидкого стекла. В состав покрытия могут входить кристаллогидраты моноалюмината бария с различным содержанием воды, которые могут терять воду в диапазоне от 83 до 220 °С, а также в диапазоне от 400 до 819 °С. Однако содержание моноалюмината бария в составе существенно ниже содержания литиевого жидкого стекла, что не позволяет однозначно выявить области удаления кристаллизационной воды из моноалюмината бария.

Таким образом, введение функциональных добавок сульфата бария и моноалюмината бария снижают общие потери веса с 12,37% (для литиевого жидкого стекла) до 6,49% (для ЭКОМ-ЖС-2М); и потери веса определяются преимущественно потерями, обусловленными литиевым жидким стеклом.

4.4. Технологические особенности нанесения жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М

Исследования технологических особенностей нанесения композиции ЭКОМ-ЖС-2М проводилась на образцах имитаторах из алюминиевого сплава АМг6 размером 250×350 мм.

Существенное влияние на процесс нанесения жидкостекольной композиции оказывает температура окружающей среды. Установлено, что композиция ЭКОМ-ЖС-2М должна наноситься в 3-4 слоя при температуре на окрасочном участке 18 °С - 26 °С. Работы при температуре выше 26 °С невозможны, так как нарушается равновесная концентрация не отверждённого покрытия. Это вызывает преждевременное твердение композиции, приводящее к формированию некачественного покрытия (сколы, трещины, меление). При температуре ниже 18°С начинается повышенная агрегация композиции.

Для обеспечения сплошности покрытия и равномерного розлива имеет значение рабочая вязкость жидкостекольной композиции. Исследования показали, что рабочая вязкость композиции по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм должна находиться в диапазоне от 14 с до 16 с. В случае необходимости композиция до рабочей вязкости доводится дистиллированной водой.

Композиция эффективно наносится методом пневматического распыления краскораспылителем типа КРП-41В с диаметром сопла 2,0 или 2,5 мм. При нанесении композиции краскораспылитель следует передвигать в одном направлении. Установлено, что при многослойном нанесении жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М существуют особенности: при нанесении первого слоя для полного смачивания поверхности давление должно составлять от 4,0 до 4,5 атм, при этом расстояние от сопла краскораспылителя до рабочей поверхности должно быть от 40 до 45 мм. Для более точного регулирования толщины слоя (слои должны быть тонкие, ровные без потёков) последующие слои наносятся при давлении от 3 до 3,5 атм, при этом расстояние от сопла краскораспылителя до рабочей поверхности должно быть от 30 до 35 мм.

Качество получаемого покрытия зависит от особенности режимов сушки. Установлено, что наиболее оптимальны следующие режимы сушки: сушку покрытий до степени 3 проводят при температуре от 18 °С до 26 °С в течение 24 ч; межслойную сушку композиции – при той же температуре в течение 1 ч; окончательное формирование покрытия происходит при температуре от 18 °С до 26 °С через 14 дней.

Для обеспечения сохранности оптических коэффициентов (α_s и ε) покрытия, должны применяться меры по защите белых ТРП от вторичных загрязнений, поступающих из атмосферы производственных помещений. Во избежание загрязнения покрытия, все работы должны производиться в чистых белых халатах и х/б или резиновых перчатках, на участке должна производиться влажная уборка полов и стен один раз в смену.

4.5. Прогнозирование спектральных характеристик покрытий на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М при долговременной эксплуатации на геостационарной орбите по результатам наземных испытаний

Интенсивное развитие космической техники требует создания ТРП с увеличенным сроком сохранности оптических характеристик при

эксплуатации в КП. Для оценки изменения свойств покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М проведены комплексные испытания на стойкость к воздействию ФКП и прогнозирование деградации оптических характеристик при эксплуатации на ГСО в течении 15 лет.

Оценка изменения коэффициента α_s покрытий при имитации их эксплуатации на ГСО в течение 15 лет была выполнена по сравнительным результатам комплексного облучения покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М в сравнении с исследованными ранее терморегулирующими покрытиями ЭКОМ-1, для которого имеется прогноз на 15 лет эксплуатации на ГСО, выполненный в рамках долговременных испытаний по РТМ-2К-83, и терморегулирующего покрытия ТП-15 разработки ПАО «РКК «Энергия», для которого есть данные натуральных испытаний на ГСО в течении 10 лет. Комплексное облучение покрытий ЭКОМ-ЖС-2М, ЭКОМ-1 и ТП-15 было проведено одновременно. Параметры проведения комплексного облучения покрытий указаны в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Параметры комплексного облучения покрытий

Характеристика облучения		Единица измерения	Параметр
Вакуум,	P	Па	$\leq 10^{-4}$
Температура образцов,	T	$^{\circ}\text{C}$	50 ± 10
Энергия протонного излучения,	E_p	кэВ	20
Плотность потока протонного излучения,	Φ_p	p/cm ² c	$4 \cdot 10^{11}$
Энергия электронного излучения,	E_e	кэВ	40
Плотность потока электронного излучения,	Φ_e	e/cm ² c	$2 \cdot 10^{12}$
Кратность УФ облучённости,	E_s	УФЭСО	2-3

Зависимость изменения коэффициента поглощения солнечного излучения α_s от длительности комплексного облучения представлена в координатах α_s , Φ_p (рис. 4.13). Конечные флюенс электронов Φ_e и эквивалентная солнечная экспозиция H_s (не представлены на графике)

составили за время облучения от $1,3 \cdot 10^{17}$ до $1,8 \cdot 10^{17}$ электронов/см²*с и 200 УФЭСЧ, соответственно. По результатам комплексного облучения (рис. 4.13) установлено, что радиационная стойкость разработанного покрытия ЭКОМ-ЖС-2М существенно выше, чем у разработанных ранее покрытий ЭКОМ-1 и ТП15.

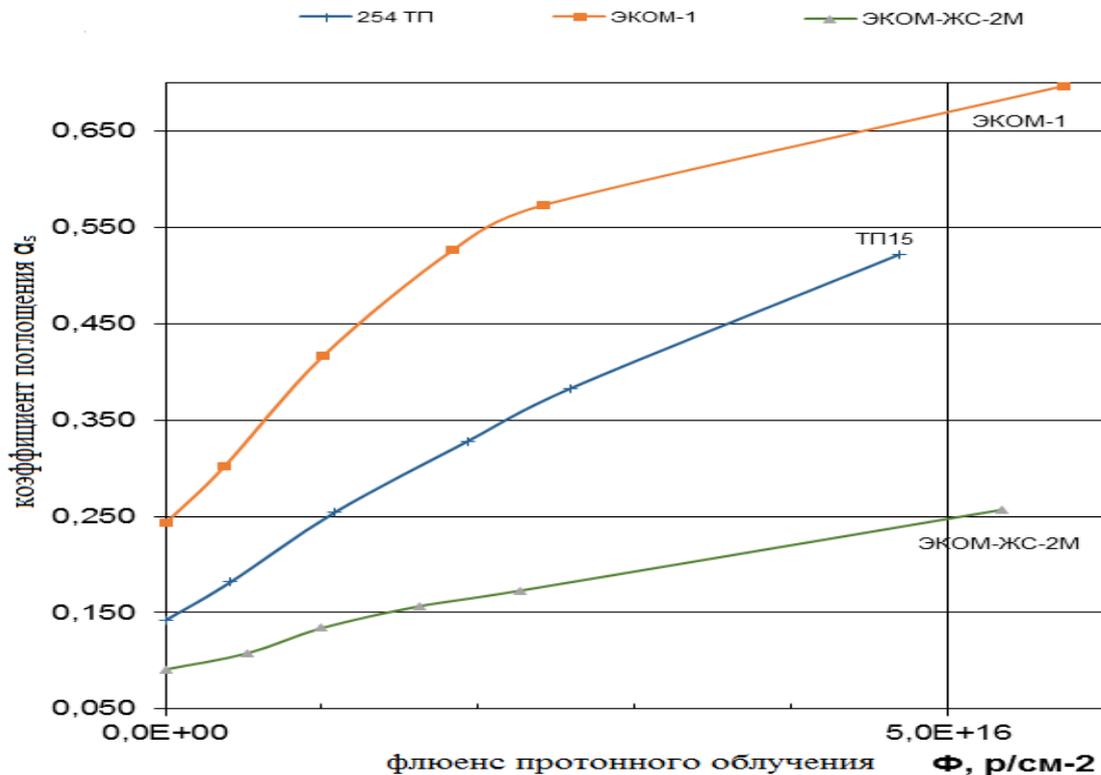


Рис. 4.13 – Зависимость изменения коэффициента поглощения солнечного излучения α от флюенса протонного облучения (Φ)

Сравнение оптических характеристик покрытий после воздействия протонного облучения с флюенсом $\Phi_p = 4 \cdot 10^{16}$ р/см² показало, что значение коэффициента поглощения солнечного излучения покрытия ЭКОМ-1 составляет $\alpha_s \approx 0,697$, а для ТП15 $\alpha_s \approx 0,522$ и для разработанного покрытия ЭКОМ-ЖС-2М значение коэффициента поглощения $\alpha_s \approx 0,257$, что указывает на его существенно лучшую стойкость к воздействию комплексного облучения, имитирующее воздействие факторов космического пространства.

Сравнительная аппроксимация результатов изменения коэффициента поглощения α_s от времени нахождения на ГСО в течение 15 лет при натуральных для покрытия ТП-15 и наземных для покрытия ЭКОМ-1 испытаниях показана на рисунке 4.14.

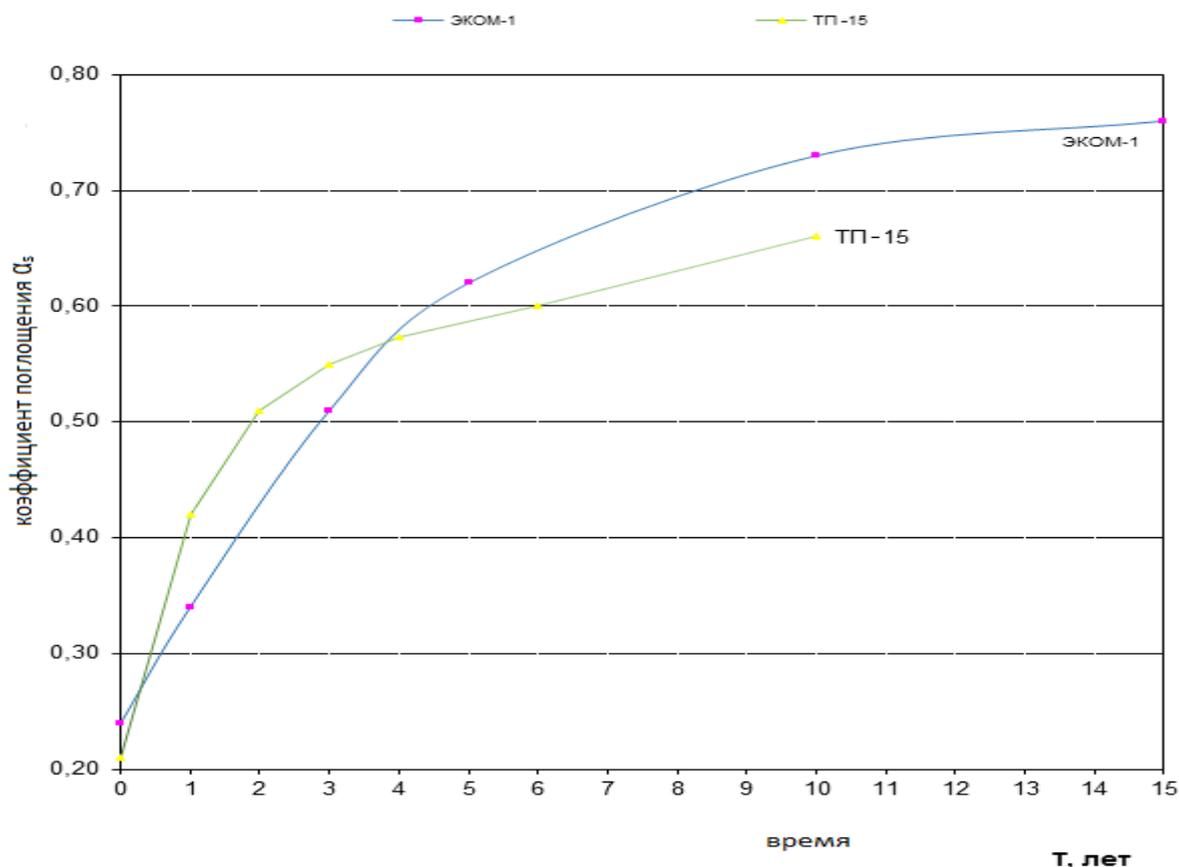


Рис. 4.14 – Изменение коэффициента поглощения α_s покрытий ТП-15 и ЭКОМ -1 для 15 лет эксплуатации на ГСО

Оценка изменения коэффициента поглощения α_s проводилась по сопоставлению деградации для покрытия ТП-15 в натуральных условиях (рис. 4.14), прогнозу для покрытия ЭКОМ-1, полученному по РТМ-2-К-83 при наземных испытаниях (рис. 4.14) и экспериментальной кривой (рис. 4.13), полученной для покрытия ЭКОМ-ЖС-2М. Для всех кривых подобрана аппроксимирующая кривая (логарифмическая зависимость) с величиной достоверности аппроксимации R^2 не хуже 0,98. По этой кривой определен эквивалентный флюенс протонного облучения, при котором деградация коэффициента α_s в эксперименте по комплексному облучению соответствует его деградации в натуральных условиях для покрытия ТП-15 и прогнозу для ЭКОМ-1 в зависимости от времени эксплуатации на ГСО (в годах). Результаты вычислений показаны в таблицах 4.12-4.13.

Таблица 4.12 – Аппроксимация по логарифмическому закону для покрытия ТП-15

$y = 0,1002\text{Ln}(x) + 0,4307$ $R^2 = 0,9877$		$y = 0,1361\text{Ln}(x) - 4,7459$ $R^2 = 0,931$	
логарифм		логарифм	
ТП-15, натурные испытания		ТП-15, наземные испытания	
α_s	Т, лет	α_s	Φ , p/cm ⁻²
0,431	1	0,431	3,30E+16
0,541	3	0,541	7,41E+16
0,592	5	0,592	1,08E+17
0,661	10	0,662	1,80E+17
0,702	15	0,702	2,43E+17

Для покрытия ТП-15 установлена зависимость изменения коэффициента поглощения α_s от времени эксплуатации на ГСО, которая составляет для 1 года эксплуатации 0,431, а для 15 лет - 0,702. Также определен флюенс протонного облучения соответствующий деградации покрытия, варьирующийся от $3,30 \cdot 10^{16}$ до $2,40 \cdot 10^{17}$ p/cm⁻².

Таблица 4.13 – Аппроксимация по логарифмическому закону для покрытия ЭКОМ-1

$y = 0,1611\text{Ln}(x) + 0,343$ $R^2 = 0,9911$		$y = 0,1532\text{Ln}(x) - 5,216$ $R^2 = 0,9964$	
логарифм		логарифм	
ЭКОМ-1, РТМ		ЭКОМ-1, комплекс	
α_s	Т, лет	α_s	Φ , p/cm ⁻²
0,343	1	0,343	5,75E+15
0,520	3	0,520	1,83E+16
0,603	5	0,603	3,14E+16
0,714	10	0,714	6,48E+16
0,780	15	0,780	9,95E+16

Для покрытия ЭКОМ-1 также установлена зависимость коэффициента поглощения α_s от времени эксплуатации на ГСО, изменяющаяся от 0,341 до 0,780. Соответствующий флюенс составляет от $1,83 \cdot 10^{16}$ до $9,95 \cdot 10^{16}$ p/cm⁻².

Графики зависимости коэффициента α_s для образцов покрытий ТП-15 и ЭКОМ-1 и аппроксимирующие кривые приведены на рисунке 4.15.

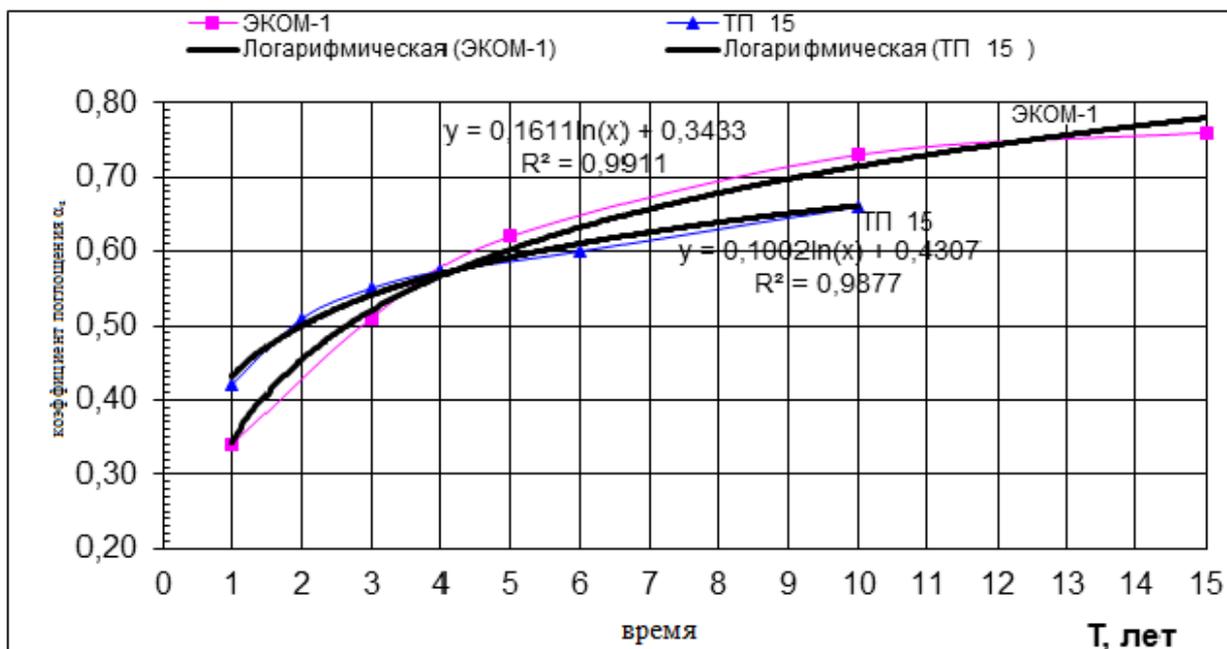


Рис. 4.15 – Изменение коэффициента поглощения α_s покрытий ТП-15 для 10 лет и ЭКОМ-1 для 15 лет эксплуатации на ГСО с аппроксимирующими кривыми

Для терморегулирующего покрытия на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М при сроке эксплуатации на ГСО от 1 до 15 коэффициент α_s определяли, используя аппроксимирующую формулу и эквивалентный флюенс протонного облучения (табл. 4.14-4.15).

Таблица 4.14 – Аппроксимация по логарифмическому закону для покрытия ЭКОМ-ЖС-2М на основе аппроксимации покрытия ТП-15

$y = 0,0668\ln(x) - 2,3143$ $R^2 = 0,9751$		T, лет
логарифм		
ЭКОМ-ЖС-2М, комплекс		
α_s	$\Phi, \text{p/cm}^2$	
0,226	$3,30\text{E}+16$	1
0,280	$7,41\text{E}+16$	3
0,306	$1,08\text{E}+17$	5
0,340	$1,80\text{E}+17$	10
0,360	$2,43\text{E}+17$	15

На основе аппроксимации (по данным покрытия ТП-15) для разработанного покрытия ЭКОМ-ЖС-2М установлено, что расчетный коэффициент поглощения α_s увеличивается от 0,226 (1 год эксплуатации на

ГСО) до 0,360 (15 лет эксплуатации на ГСО). При эксплуатации в течении 15 лет на ГСО ожидаемое значение коэффициента поглощения составит 0,360.

Таблица 4.15 – Аппроксимация по логарифмическому закону для покрытия ЭКОМ-ЖС-2М на основе аппроксимации покрытия ЭКОМ-1

$y = 0,0668\ln(x) - 2,3143 R^2 = 0,9751$		Т, лет
логарифм		
ЭКОМ-ЖС-2М, комплекс		
α_s	$\Phi, \text{p/cm}^2$	
0,110	5,75E+15	1
0,187	1,83E+16	3
0,223	3,14E+16	5
0,272	6,48E+16	10
0,300	9,95E+16	15

При прогнозировании по данным покрытия ЭКОМ-1 для разработанного покрытия ЭКОМ-ЖС-2М установлено, что расчетный коэффициент поглощения α_s увеличивается от 0,110 (1 год эксплуатации на ГСО) до 0,300 (15 лет эксплуатации на ГСО). При эксплуатации в течении 15 лет на ГСО ожидаемое значение коэффициента поглощения составит 0,300. После проведения усреднения по всем результатам, отбрасывая крайние значения, получено среднее значение коэффициента α_s для 15 лет эксплуатации покрытия ЭКОМ-ЖС-2М на ГСО при сравнительном сопоставлении по покрытию ТП-15 $\alpha_{\text{ср.}}=0,32$ и по покрытию ЭКОМ-1 $\alpha_{\text{ср.}}=0,29$.

Для покрытий ЭКОМ-1, ТП-15 и разработанного ЭКОМ-ЖС-2М проведены на терморadiометре ТРМ-И сравнительные измерения коэффициента излучения ε после комплексного облучения, которые показали стабильность коэффициента излучения. Результаты измерений представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Коэффициент излучения ε после воздействия комплексного облучения

№ образца	ЭКОМ-1		ТП-15		ЭКОМ-ЖС-2М			
	ε	0,84	0,85	0,94	0,95	0,96	0,95	0,96

Для оценки электрофизических характеристик покрытий ЭКОМ-1, ТП-15 и разработанного ЭКОМ-ЖС-2М после комплексного облучения измерено удельное объемное сопротивление (табл. 4.17). Для всех экспериментальных образцов покрытия ЭКОМ-ЖС-2М значение удельного объемного электрического сопротивления после комплексного облучения меньше 10^6 Ом*м, что соответствует требованиям по антистатической защите изделия.

Таблица 4.17 – Электрофизические характеристики ТРП после воздействия комплексного облучения

№ образца	ЭКОМ-1		ТП-15		ЭКОМ-ЖС-2М			
ρ_v , Ом*м	$1,7 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^5$

Установлено, что при воздействии протонного облучения стабильность коэффициента поглощения α_s существенно лучше у разработанного покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М ($\alpha_s = 0,32$) по сравнению с покрытиями ЭКОМ-1 ($\alpha_s = 0,78$) и ТП-15 ($\alpha_s = 0,70$). Это свидетельствует о высокой эффективности разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М и покрытия на ее основе.

5. Эксплуатация терморегулирующих покрытий на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М в составе транспортно-грузового корабля «Прогресс МС-02»

В разделе обсуждены результаты формирования допуска разработанного ТРП на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2 к летным испытаниям в составе ТК «Прогресс МС-02», результаты натуральных испытаний ТРП на МКС в период экспедиций с МКС-40 по МКС-46 в течении 1 года 5,5 месяцев.

5.1 Формирование допуска терморегулирующего покрытия на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М к летным испытаниям в составе транспортно-грузового корабля «Прогресс МС-02»

Для внедрения разработанного ТРП на основе композиции ЭКОМ-ЖС-2М необходимо наличие нормативно-технической документации: технические условия (ТУ); технологическая инструкция (ТИ).

Для разработки ТУ на композицию ЭКОМ-ЖС-2М проводился набор статистических данных в соответствии с ГОСТ 51691 по сдаточным показателям:

- условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм по ГОСТ 8420;
- степень перетира по гриндометру ГОСТ 31973;
- массовая доля нелетучих веществ ГОСТ 31939, %;
- время и степень высыхания ГОСТ 19007;
- цвету и внешнему виду покрытия по ГОСТ 9.407;
- адгезии покрытия по ГОСТ 15140, метод 4;
- коэффициенту поглощения солнечного излучения (α_s) и коэффициенту теплового излучения (ϵ) по ОСТ 92-0909;
- удельному объёмному электрическому сопротивлению покрытия (ρ_v , Ом·м) по РД 134-0128.

Для получения статистических данных по параметрам изготовлено 5 партий композиции по 300 г каждой. Изготовление жидкостекольных композиций проводили при температуре окружающего воздуха от 18 °С до 25 °С и относительной влажности не более 75 %.

Для уточнения и внесения в ТУ адгезионных, оптических и электрофизических показателей покрытия, жидкостекольную композицию наносили на образцы из сплава АМгб методом пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя КРП–41В. Для изготовленных покрытий измерены показатели, их значения приведены в таблице 5.1.

Условная вязкость композиций варьируется от 16 до 18 сек. Степень перетира была постоянной и составляла 35 мкм, время высыхания не более 24 часов. Покрытие имело белый цвет, а его поверхность для всех партий была однородной, матовой без посторонних включений и трещин. Адгезия к поверхности из сплава АМгб не превышала 2 баллов. Коэффициент α_s варьировался от 0,10 до 0,13, коэффициент ϵ от 0,94 до 0,95, удельное объёмное сопротивление ρ_v от $1 \cdot 10^6$ до $2,8 \cdot 10^6$ Ом·м.

Таблица 5.1 – Основные показатели композиции ЭКОМ-ЖС-2М и покрытия на её основе

Наименование показателя	Партия				
	1	2	3	4	5
Условная вязкость композиции по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, с	18	18	17	16	17
Степень перетира композиции, мкм,	35	35	35	35	35
Время высыхания при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до степени 3, ч, не более	24				
Цвет	белый				
Внешний вид покрытия	Однородная, матовая поверхность, без посторонних включений				
Адгезия, баллы, не более	2				
Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s , не более	0,12 $\pm 0,02$	0,11 $\pm 0,02$	0,10 $\pm 0,02$	0,10 $\pm 0,02$	0,13 $\pm 0,02$
Коэффициент теплового излучения, ε , не менее	0,94 $\pm 0,02$	0,94 $\pm 0,02$	0,95 $\pm 0,02$	0,94 $\pm 0,02$	0,94 $\pm 0,02$
Удельное объёмное электрическое сопротивление покрытия, Ом·м, ρ_v ,	$1,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$

Таким образом, наработанные партии жидкостекольной композиции характеризуются хорошей воспроизводимостью, удовлетворяют всем необходимым требованиям, предъявляемым к ТРП класса «солнечный отражатель».

В работе определены сроки сохраняемости разрабатываемой жидкостекольной композиции, которые составили не менее 3 месяцев при соблюдении условий хранения и транспортировки. Срок хранения определяли по изменению вязкости композиций, способности наноситься методом пневматического распыления и получения покрытия с заданными оптическими и электрофизическими характеристиками.

На основании проведенных исследований (раздел 4) по стойкости к ФКП и воспроизводимости характеристик (табл. 5.2) установлено, что композиция и ТРП на ее основе пригодно для применения в составе систем терморегулирования (СТР) космических аппаратов. Высокие требования к надежности СТР требуют формирования ТУ на материал, без которого не возможно использование жидкостекольной композиции при получении ТРП на поверхности КА.

По результатам проведенной работы выпущены ТУ 2316-513-56897835-2011 «Эмалевая композиция ЭКОМ-ЖС-2М белая. Технические условия», которые были согласованы с ПАО «РКК «Энергия». Основные показатели композиции ЭКОМ-ЖС-2М и покрытия на ее основе представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Основные показатели композиции ЭКОМ-ЖС-2М и покрытия на её основе

№	Наименование показателя	Значение
1.	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20 ± 2) °С, с	17-60
2.	Степень перетира, не более мкм,	35
3.	Время высыхания пленки до степени 3, ч, не более при температуре (20 ± 2) °С	24
4.	Цвет покрытия	Белый (оттенок не нормируется)
5.	Внешний вид покрытия	Однородное, матовое, без посторонних включений
6.	Адгезия, баллы, не более	2
7.	Удельное объёмное электрическое сопротивление покрытия, Ом·м, ρ_v , не более	$5 \cdot 10^6$
8.	Коэффициент поглощения солнечного излучения, α_s	0,10-0,13
9.	Коэффициент теплового излучения, ϵ , не менее	0,93

Для эффективного применения разработанной композиции сформирована ТИ. При разработке ТИ на композицию ЭКОМ-ЖС-2М нанесение проводили на образцы из сплава АМг6 по ГОСТ 4784 размером 60×60 мм методом пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя КРП-41В.

Основными параметрами нанесения жидкостекольной композиции для получения ТРП являлись: розлив, т.е. способность композиции после нанесения растекаться и выравнивать свой поверхностный слой (оценка проводилась визуально); рабочая вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм по ГОСТ 8420; время и степень высыхания по ГОСТ 19007; рабочее давление при распылении; толщина покрытия.

При разработке технологии нанесения композиции отмечена сильная зависимость адгезии ТРП от подготовки поверхности подложки, что подчеркивает необходимость соблюдения этапов подготовки поверхности. Оценка качества покрытия проводилась после окончательного формирования покрытия в течение 14 суток по следующим показателям: цвету и внешнему виду пленки покрытия по ГОСТ 9.407; адгезии по ГОСТ 15140, метод 4; ОСТ 92-0909.

При формировании ТИ установлены основные параметры нанесения (табл. 5.3). Следует отметить, что время межслойной сушки составляет 1 час при температуре от 18 до 25 °С, толщина однослойного покрытия составляет от 40 до 70 мкм, а общая толщина трехслойного покрытия варьируется от 120 до 210 мкм.

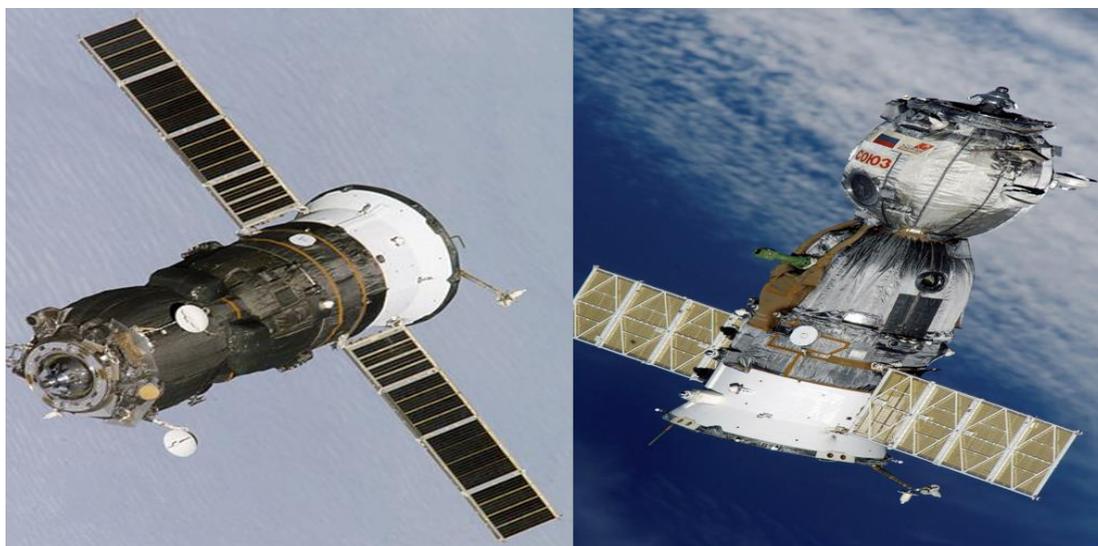
Таблица 5.3 – Параметры нанесения композиции ЭКОМ-ЖС-2М

№ слоя	Рабочая вязкость, с	Расстояние от краскораспылителя до рабочей поверхности, мм	Давление, атм.	Режимы сушки	
				Температура, °С	Время, ч
1 слой	20-25	350-450	4,5	18-30	1,0
2 слой	20-25	300-350	4,0	18-30	1,0
3 слой	20-25	300-350	3,5-4,0	18-30	1,0

В результате разработана ТИ № 932-0654-85-2011 на нанесение радиационно-стойкого покрытия класса «солнечные отражатели» на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М.

Для внедрения жидкостекольной композиции в производство ПАО «РКК «Энергия» годы были проведены наземные испытания по оценке эксплуатационных характеристик. По их результатам получены заключение к летным испытаниям № 084 1/160-5 (приложение 2) и допуск к летным испытаниям № 1ПО-4/755-490 (приложение 3).

Покрытие на основе композиции ЭКОМ-ЖС-2М нанесено на внешнюю поверхность ТГК «Прогресс МС-02». Произведена замена ранее применявшегося покрытия ТРСО-2 на ЭКОМ-ЖС-2М. ТГК «Прогресс МС-02» (идентификационный номер изделия 11Ф615 №432) находился на орбите с 31 марта по 14 октября 2016 г. в составе МКС (Акт внедрения №084-1/27-19, приложение 4). Покрытие на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М нанесено по СЛИЮ.060519.001 на радиационный теплообменник ТГК «Прогресс МС-02» (рис. 5.1 а).



а)

б)

Рис. 5.1 – Космические аппараты «Прогресс» (а) и «Союз» (б)

Транспортно-грузовой корабль «Прогресс МС-02» находился на орбите в составе МКС с 31 марта по 14 октября 2016 года. По результатам летных испытаний подтверждена высокая эффективность покрытия ЭКОМ-ЖС-2М на орбитах эксплуатации МКС. Разработанное покрытие рекомендовано также

для перспективных изделий, разрабатываемых предприятиями космической отрасли. По результатам натурных испытаний такая же замена предполагается на пилотируемых кораблях «Союз МС» (рис. 5.1 б) а также внедрение на новый пилотируемый корабль «Федерация».

5.2. Результаты натурных испытаний ТРП на основе разработанной жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М при эксплуатации на МКС

Совместно с ПАО «РКК «Энергия» проведен эксперимент по исследованию эксплуатационных характеристик ТРП и динамики их изменения в процессе длительного орбитального полета в составе комплекса МКС. Целью эксперимента являлось исследование воздействия ФКП на свойства покрытий внешних поверхностей орбитальных станций в условиях длительного экспонирования. На низких околоземных орбитах воздействие ФКП может привести к существенному изменению свойств материалов. Особо опасным является разрушение верхних слоев покрытия при взаимодействии с потоками атомарного кислорода. Другим повреждающим фактором является УФ солнечного излучения, приводящее к изменению термооптических и физико-механических свойств материалов.

Представленные результаты получены в ходе эксперимента, проведенного в период экспедиций с МКС-40 по МКС-46. Согласно программе эксперимента, на внешней поверхности Российского сегмента МКС в составе съемной кассеты-контейнера (СКК) проведено экспонирование образцов разработанного покрытия в течение 1 года 5,5 месяцев.

Задача эксперимента состояла в проведении летных испытаний покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М в условиях непосредственного воздействия ФКП на околоземной орбите. Для реализации эксперимента использовалась съемная кассета-контейнер (СКК), в которую при наземной подготовке монтировались исследуемые образцы покрытия. Затем кассета доставлялась на борт МКС и устанавливалась космонавтами на внешней поверхности РС МКС. Образцы экспонировались в открытом космосе в пассивном режиме в течение заданного времени. После завершения

экспонирования СКК снималась и возвращалась на Землю для проведения комплексных исследований образцов. Результатом проведения эксперимента являлось получение данных по деградации оптических характеристик покрытий и взаимодействия покрытия с атомарным кислородом.

Анализ полученных в ходе эксперимента данных позволит решить следующие задачи: определить стойкость новых покрытий к воздействию ФКП; определить эффективность защиты материалов от влияния ФКП.

В период экспедиции проведена предполетная подготовка образцов покрытий и измерение исходных эксплуатационных характеристик. Проведен монтаж образцов в СКК.

В период экспедиции МКС-40 кассета СКК доставлена на борт РС МКС кораблем "Прогресс". Во время "Выхода" в открытый космос бортинженером О.Г. Артемьевым проведена установка СКК на внешней поверхности модуля МИМ2 (рис. 5.2). В период экспедиций МКС-40/МКС-41/МКС-42/МКС-43/МКС-44/МКС-45/МКС-46 проводилось пассивное экспонирование образцов покрытия в составе СКК на внешней поверхности модуля МИМ2 (рис. 5.3).

В период экспедиции МКС-46 экипажем в составе бортинженера С.А. Волкова и бортинженера Ю.И. Маленченко был произведен демонтаж СКК с модуля МИМ2. После демонтажа СКК была внесена в гермообъем РС МКС и упакована для возврата на Землю. Срок экспонирования исследуемых образцов материалов в составе СКК в условиях воздействия ФКП составил 1 год 5,5 месяцев. В период экспедиций МКС-47/МКС-48 сформированная укладка с СКК хранилась в гермообъеме РС МКС. По завершении экспедиции МКС-48 укладка с СКК была возвращена на Землю (10.09.2016) в составе корабля Союз и передана ПАО «РКК «Энергия» для проведения наземных исследований экспонированных образцов.



Рис. 5.2– С кассеты СКК снят защитный чехол



Рис. 5.3 – Съемная кассета с экспериментальными образцами материалов раскрыта и установлена на экспонирование

Образцы экспонировались с обеих сторон кассеты, образцы на лицевой стороне кассеты экспонировались в направлении «от корпуса МИМ2» в

сторону открытого космоса. Суммарное время освещенности образцов Солнцем, рассчитанное с учетом изменений угла между направлением на Солнце и нормалью к рабочей площадке, составляет около 90 эквивалентных солнечных суток. Образцы на тыльной стороне кассеты (обозначены как «Ил№»), установленные в отверстия – «иллюминаторы» корпуса кассеты, экспонировались в направлении «к корпусу МИМ» на расстоянии 15–17 см от внешней обшивки КА, т.е образцы не освещались Солнцем.

Исследование морфологических изменений покрытия на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М проводили путем сравнения летных образцов и контрольных образцов свидетелей покрытия. Известно, что воздействие вакуумного УФ в космическом пространстве приводит к изменению микрорельефа поверхности материалов, причем органические материалы более подвержены такому воздействию, чем неорганические. В следствии изменения шероховатости поверхности происходит изменение оптических характеристик, что негативно сказывается на дальнейшей работоспособности материала. Сравнительный анализ внешнего вида покрытия, обращенного к солнцу (рис. 5.4а-б) показал, что покрытие хорошо сохранилось: матовое, белого цвета. Установлено наличие эффекта «меления», а также сколов покрытия на кромках образца после летных испытаний. При исследовании поверхности покрытия под бинокулярным микроскопом (МБС-2, увеличение до $50\times$) выявлены сколы покрытия на краях силикатных покрытий (рис. 5.4б), что допускается согласно ТИ 932-0654-85-2011.

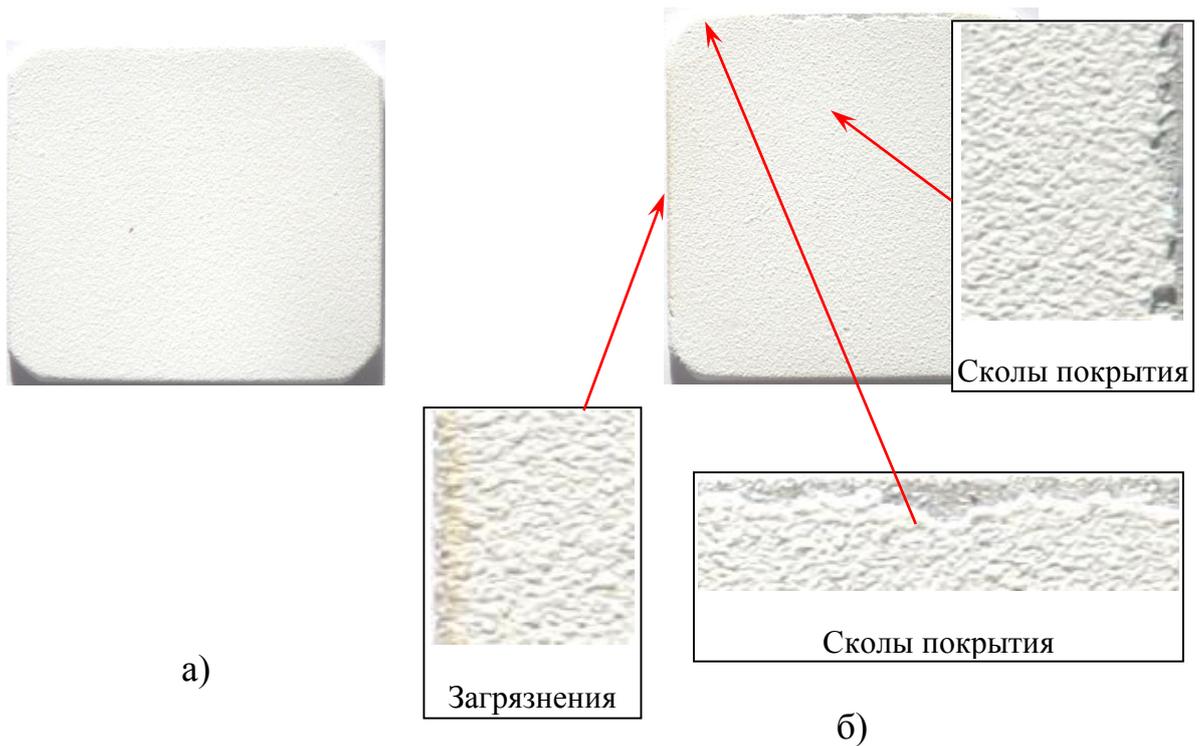


Рис. 5.4 – Морфология поверхности до (а) и после (б) летных испытаний (МБС-2, увеличение x30)

При исследовании микрорельефа покрытия с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа LEXT установлено, что морфология рельефа не претерпевает существенных изменений по результатам экспонирования в течении 1 года 5,5 месяцев (рис. 5.5).

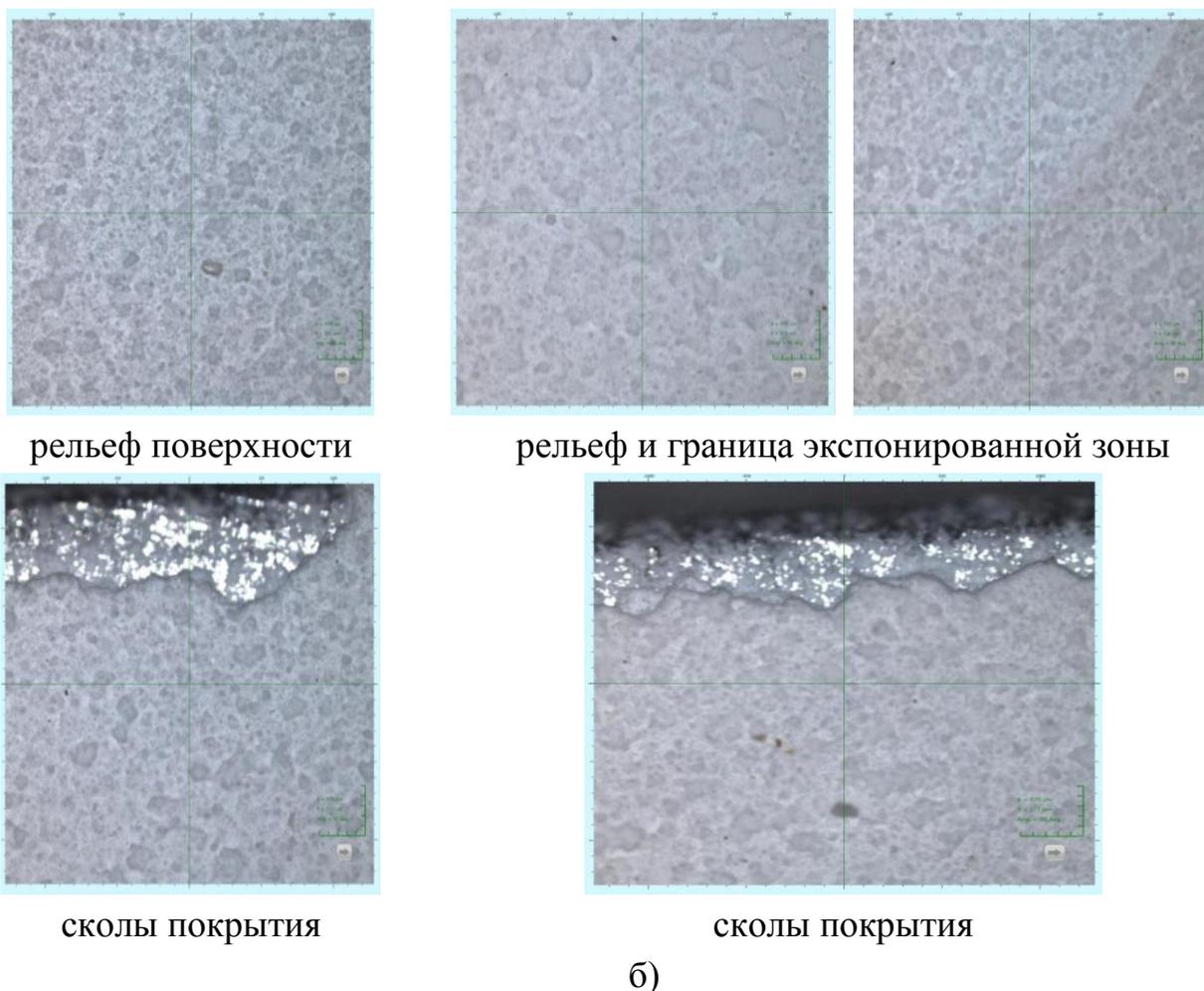
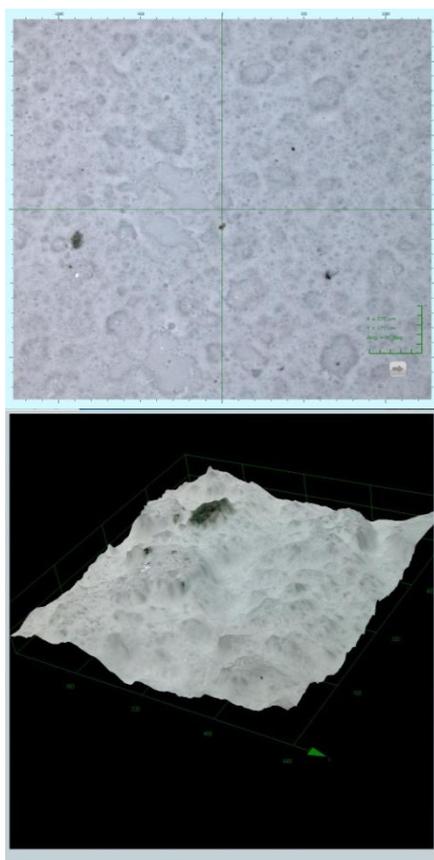


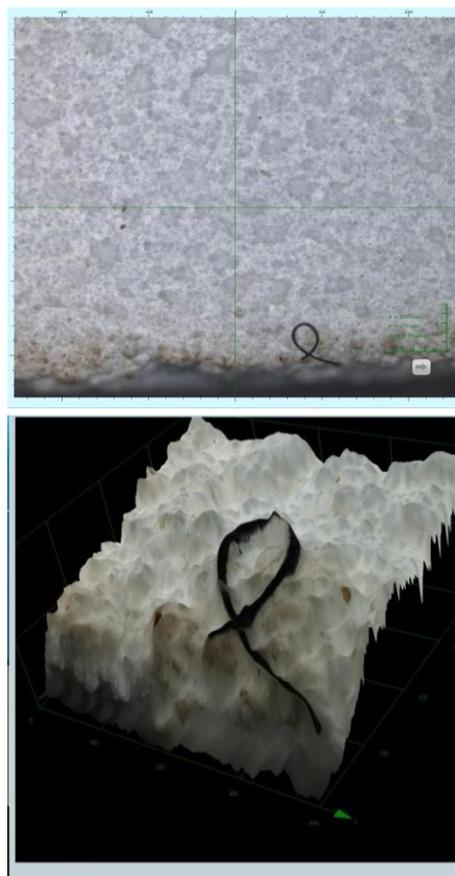
Рис. 5.5 – Морфология поверхности покрытия ЭКОМ-ЖС-2М до (а) и после (б) летных испытаний

Для оценки изменения рельефа поверхности покрытий в результате воздействия ФКП изучены трехмерные модели. Установлено, что после экспонирования в КП могут присутствовать загрязнения, изменения поверхности незначительны (рис. 5.6б). Исследуемая композиция ЭКОМ-ЖС-2М изготовлена на основе неорганического связующего (жидкое литиевое стекло), которое в отличие от органических связующих, практически не подвержены воздействию атомарного кислорода.



точечные загрязнения с различным увеличением

а)



загрязнения на кромке с различным увеличением

б)

Рис. 5.6 – Топографическое изображение (конфокальная микроскопия) поверхности покрытия до (а) и после (б) летных испытаний (увеличение x1000)

Сравнительные характеристики визуальной оценки и микроскопического исследования покрытий приведены в таблице 5.4

Таблица 5.4 – Сравнение образцов до и после летных испытаний

Вид осмотра	До летных испытаний	После летных испытаний
Визуально	Покрытие белого цвета, матовое. Наблюдается эффект "меления" - верхний тонкий слой покрытия стирается при касании	Матовость покрытия сохранилась. Белый цвет покрытия приобрел малозаметный равномерный желтоватый оттенок. На угловых участках образца в зонах расположения крепежных шайб визуально определяется граница экспонированной и неэкспонированной зоны. На кромках образца желтизна интенсивнее. Эффект "меления" присутствует. На кромках образца имеются сколы покрытия до металлической подложки

Продолжение таблицы

Вид осмотра	До летних испытаний	После летних испытаний
Под микроскопом	Поверхность шероховатая, мелкозернистая. Трещин на покрытии нет. Имеются единичные загрязнения в виде черных точек	Шероховатость поверхности стала крупнозернистой, рельеф более выпуклым. На трех кромках образца отмечается более интенсивное пожелтение покрытия и присутствие мелких частиц рыжего цвета. Очевидно это осаждение загрязнения. На двух кромках образца имеются сколы покрытия до металлической подложки размерами 17x1 мм и 18x0,5 мм соответственно. Трещин на покрытии не отмечено

Для образцов покрытий на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М, обращенных к солнцу, до и после летних испытаний измерены спектры диффузного отражения (рис. 5.7). Установлено, что спектры не имеют существенных отличий. Это указывает на высокую стойкость разработанного покрытия к воздействию ФКП. Для образцов до и после летних испытаний измерены также коэффициент излучения (ϵ), который не изменил своего значения и составил 0,957 (рис. 5.7).

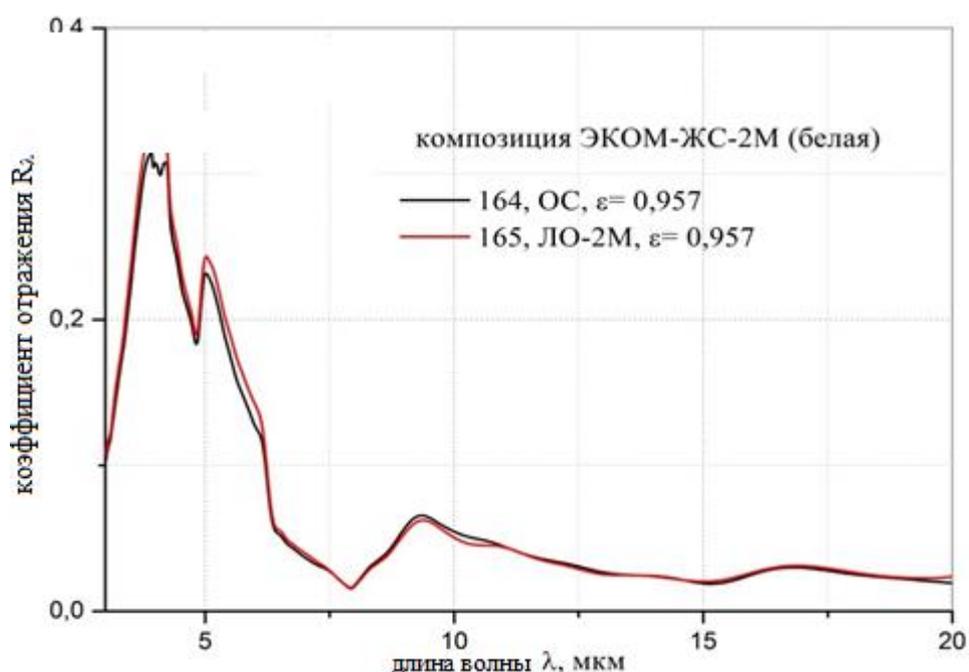
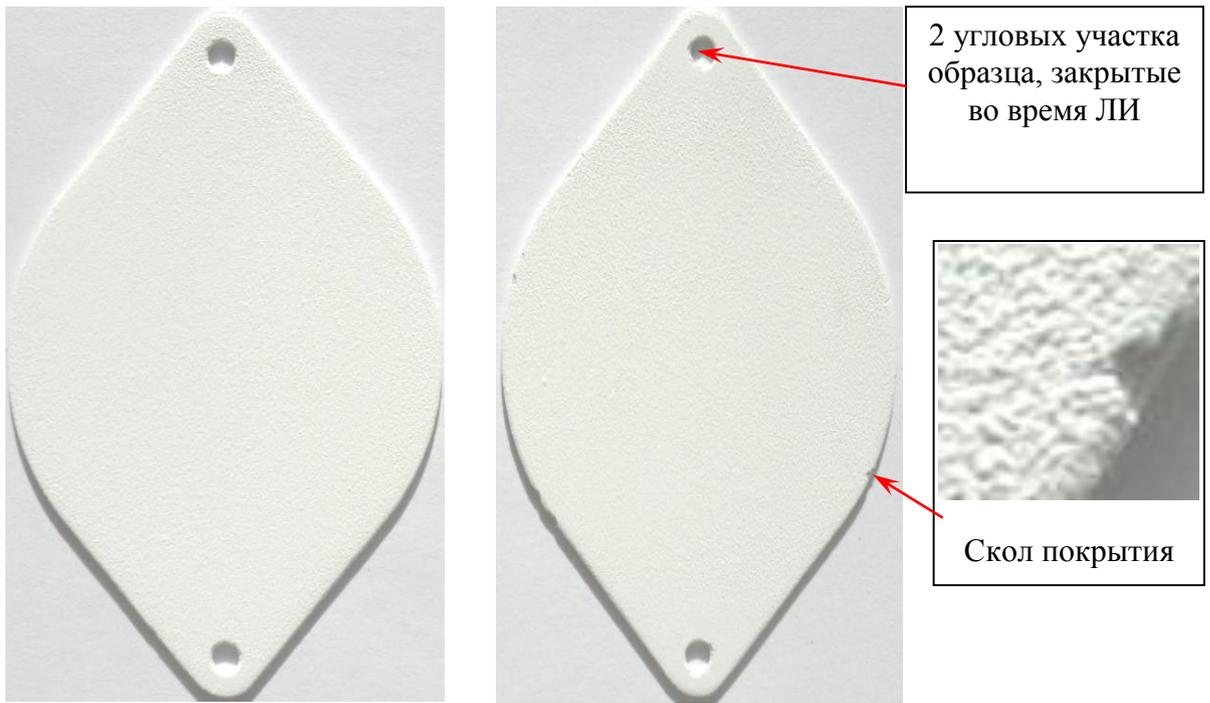


Рис. 5.7 – Спектры диффузного отражения образцов покрытия ЭКОМ-ЖС-2М (белая): ОС-образец свидетель; ЛО-2М-летний образец, обращенный к солнцу

Морфологические изменения покрытия на основе композиции ЭКОМ-ЖС-2М, обращенного к обшивке КА проводили путем визуального осмотра при сравнении летных образцов и контрольных образцов свидетелей покрытия. Сравнительный анализ внешнего вида (рис. 5.8а) показал, что покрытие хорошо сохранилось: матовое, белого цвета, установлено наличие эффекта «меления», а также сколов покрытия на кромках образца после летных испытаний. Исследование под бинокулярным микроскопом выявили сколы покрытия (рис. 5.8б). При исследовании рельефа поверхности покрытия (рис. 5.9) установлено, что морфология рельефа не претерпевает существенных изменений по результатам экспонирования. Сравнительное описание образцов покрытия до и после летных испытаний представлено в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Сравнительное описание образцов покрытий до и после летных испытаний

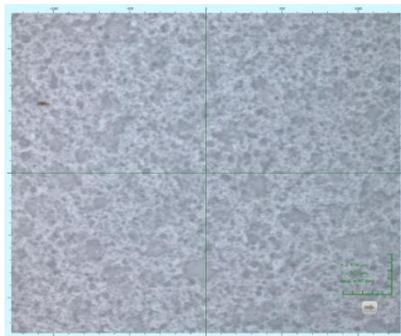
Вид осмотра	До летных испытаний	После летных испытаний
Визуально	Покрытие белого цвета, матовое. Наблюдается эффект "меления" - верхний тонкий слой покрытия стирается при касании	Поверхность шероховатая, мелкозернистая. Рельеф менее развит, менее глубокий чем на образцах-свидетелях. Трещин на покрытии нет
Под микроскопом	Покрытие почти без изменений, белого цвета, матовое. Эффект "меления" присутствует. На кромке образца имеется четыре небольших скола покрытия глубиной до металлической подложки	Поверхность почти без изменений. Шероховатость мелкозернистая, местами более сглаженная. На кромках имеется несколько сколов покрытия размерами примерно: 1,4x0,5 мм и 1x0,5 мм, 2,8x0.3 мм, 2x0,3 мм. Трещин на покрытии нет



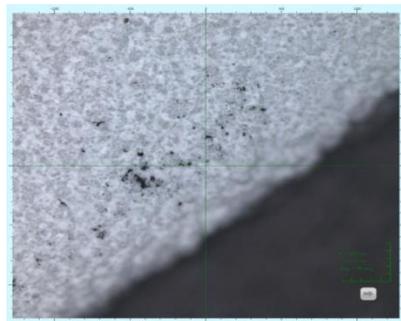
а)

б)

Рис. 5.8 – Морфология поверхности до (а) и после (б) летных испытаний

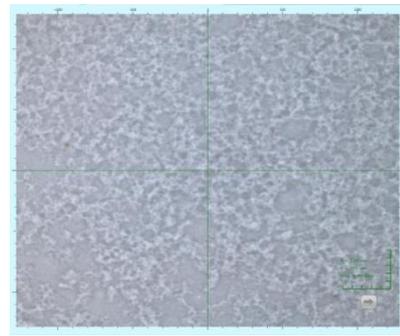


рельеф поверхности

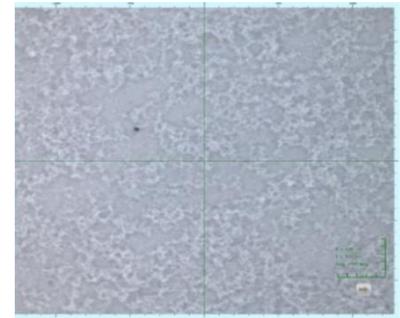


точечные загрязнения

а)



рельеф поверхности



точечное загрязнение

б)

Рис. 5.9 – Макроморфология поверхности покрытия до (а) и после (б) летных испытаний

Для образцов покрытий, обращенных к обшивке КА, измерение спектров диффузного отражения показало, что спектры не претерпевают существенных изменений, а коэффициент излучения (ϵ) практически не меняется (рис. 5.10).

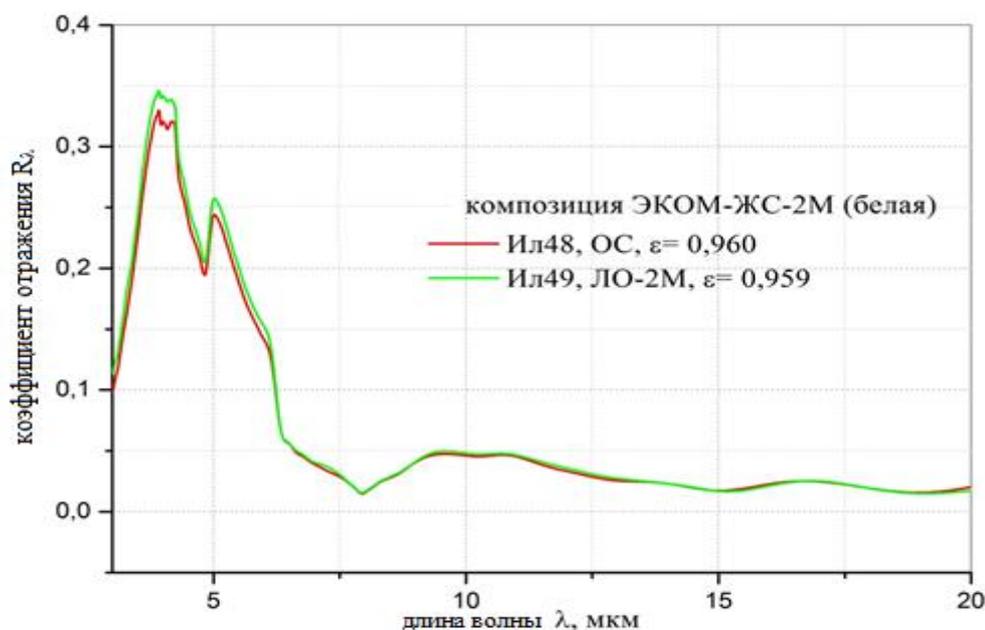


Рис. 5.10 – Спектры коэффициента отражения образцов покрытия ЭКОМ-ЖС-2М (белая), обращенные к корпусу КА

Анализ результатов летных испытаний позволяет сделать следующие выводы:

- Покрытие ЭКОМ-ЖС-2М ($\alpha_s \leq 0,13$; $\epsilon \geq 0,93$), имеет очень хорошие исходные оптические характеристики, которые значительно лучше, чем у штатного терморегулирующего покрытия ТР-СО-2 ($\alpha_s \geq 0,18$; $\epsilon \geq 0,93$), используемого на радиаторах РС МКС.

- Установлено, что во время летной эксплуатации в результате протекания различных физико-химических процессов при воздействии ФКП у исследованного покрытия происходит увеличение спектрального коэффициента отражения в ИК-области спектра и незначительное понижение спектрального коэффициента отражения в видимой и УФ областях спектра.

- Покрытие на основе жидкостекольной композиции ЭКОМ-ЖС-2М, из исследованных в данном эксперименте, наиболее стойкое к воздействию УФ излучения Солнца на низких околоземных орбитах. Полученные экспериментальные данные по изменению оптических характеристик образцов покрытий в результате летных испытаний несут информацию по возможности повышения их стойкости к воздействию космической среды. Впервые в летных условиях проведены испытания нового типа покрытий класса «солнечный отражатель» на основе литиевого жидкого стекла в качестве связующего, перспективного для будущих космических аппаратов.

ВЫВОДЫ

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

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

3. Проведены систематические исследования по определению оптических характеристик (коэффициент поглощения солнечного излучения α_s) до и после воздействия протонного облучения для сложнооксидных соединений: оксидов, гидроксидов, карбонатов, алюминатов, фторидов, вольфраматов, сульфатов, силикатов, фосфатов, боратов, молибдатов, комплексных фторидов. Впервые получены справочные данные по коэффициенту поглощения солнечного излучения α_s , коэффициенту теплового излучения ε для 63 соединений. Показано, что моноалюминат бария и сульфат бария оптимально сочетают низкий коэффициент поглощения солнечного излучения α_s (BaSO_4)=0,075, α_s (BaAl_2O_4)=0,080 и высокую стойкость к протонному облучению.

4. При разработке состава композиций на основе литиевого жидкого стекла и сульфата бария установлено, что функциональные добавки Li_2ZrF_6 , MgZrF_6 , Li_2SiO_3 , BaAl_2O_4 обеспечивают жизнеспособность композиции в течении 6 месяцев и позволяют получать адгезионнопрочные покрытия класса

«солнечный отражатель». По комплексу свойств оптимальной добавкой является моноалюминат бария: на его основе разработана композиция, которой присвоена условная марка ЭКОМ-ЖС-2М. Разработана методика получения покрытия «солнечный отражатель» с хорошими адгезионными (адгезия 1-2 балла) и оптическими характеристиками: $\alpha_s=0,12$, $\varepsilon=0,91$. Установлено, что процесс твердения разработанной композиции на основе литиевого жидкого стекла проходит за счет испарения, карбонизации и образовании сложных гидросиликатов лития, бария, алюминия.

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

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

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

В заключении автор выражает признательность сотрудникам отдела «по разработке лакокрасочных материалов и покрытий» АО «Композит» Л.В. Киселевой и М.Н. Паниной без помощи которых в проведении сложных

экспериментальных исследований, не были бы получены настоящие экспериментальные результаты. Сотрудникам «Испытательного центра комплексных исследований свойств материалов РКТ» АО «Композит» А.В. Григоревскому, Р.Х. Хасаншину за значительную помощь в проведении сложных экспериментальных расчетов, а также за советы и замечания.

Список литературы

1. Михайлов М.М. Радиационное и космическое материаловедение. Томск, Издательство Томского университета, 2008, 314 с.
2. Малоземов В.В. Тепловой режим космических аппаратов. М.: Машиностроение, 1980. 232 с.
3. Модель космического пространства, под ред. акад. Вернова, т.2, М: МГУ, 1983, 378 с.
4. 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.
5. Михайлов М.М. Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск, Издательство Томского университета, 2007, 380 с.
6. Акишин А. И. Космическое материаловедение. Методическое и учебное пособие. М: НИИЯФ МГУ, 2007, 209 с.
7. Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н., Саркисов П. Д. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Ч. 1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов // Техника и технология силикатов, 2012, № 2, С. 25 – 28.
8. Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н., Саркисов П.Д. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Ч. 2. Типы и виды строительных материалов на основе жидкого стекла и перспективы их развития // Техника и технология силикатов, 2012, № 3, С. 2 – 10.
9. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные материалы функционального назначения. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2016. 272 с.
10. Рекламный проспект AZ Tehnology.
11. Рекламный проспект MAP.
12. ПАО «РКК «Энергия» – Режим доступа: <http://www.energia.ru>.
13. АО «РКЦ «Прогресс» – Режим доступа: <http://www.sampase.ru>.

14. АО «Композит» – Режим доступа: <http://www.kompozit-mv.ru>.
15. Михайлов М.М. Спектры отражения терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Т.1. Томск, Издательство Томского университета, 2007, 314с.
16. Кузнецов С.Н., Хорошева О.В. Заряженные частицы в магнитосфере земли других планет // Модель космического пространства. М.,1976, Т.1., С. 343-399.
17. Нусинов М.Д. Воздействия и моделирование космического вакуума, М.: Машиностроение, 1982, 176 с.
18. Михайлов М.М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов., Новосибирск: Наука, 1999, 192 с.
19. Михайлов М.М. О возможности замены электромагнитного излучения Солнца ускоренными электронами при испытаниях материалов космической техники // Перспективные материалы, 1997, №6, С. 19-24.
20. Новые наукоемкие технологии в технике: Энциклопедия в 24 т. под общей ред. К.С. Касаева, т. 17. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000, 122 с.
21. Модель космического пространства, под ред. акад. Вернова, т.1, М.: МГУ, 1983, 121 с.
22. Методы имитации воздействия окружающей среды на материалы космических аппаратов. М.: МГУ, 1987, 91 с.
23. Теплообмен и тепловой режим космических аппаратов. Пер. с англ. под ред. Анфимова Н.А., М.: Мир, 1974, 542 с.
24. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010, 448 с.
25. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие. М.: Химия, 1982, 360 с.

26. Т. Брок, М. Гротэкlaus, Л. Мишке Европейское руководство по лакокрасочным материалам. М.: ООО «Пэйнт – Медиа», 2007 г, 276 с.
27. М.М. Гольдбер и др. Покрытия для полимерных материалов. М.: Химия, 1980, 288 с.
28. Манусов Е.Б. Контроль и регулирование технологических процессов лакокрасочных производств. М.: Химия, 1977, 120 с.
29. Андрющенко Е. А. Светостойкость лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1986, 192 с.
30. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные покрытия специального назначения // Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, №8, С. 22-23.
31. Мацкевич В.С., Хан В.А. Сравнение методов измерения коэффициентов излучения покрытий. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1987, № 4, С. 52-53.
32. Хорева О.А. Проблемы и перспективы индустрии защитных покрытий для авиастроения // Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, №4, С. 26-27.
33. Андруцкая О.М. Промышленные покрытия России и СНГ // Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, №7, С. 42-45.
34. Герт Н.В., Субботина О.Ю., Бурындин В.Г., Соловьев А.С. Особенности формирования защитных покрытий на основе различных пленкообразующих веществ // Лакокрасочные материалы и их применение, 2008, №10, С. 20-23.
35. Бурындин В.Г., Герт Н.В., Субботина О.Ю. Фотоокислительное старение покрытий на основе различных пленкообразующих веществ // Лакокрасочные материалы и их применение, 2011, №3, С. 26-28.
36. Каверинский В.С. «Умные» материалы и покрытия для различных областей применения // Лакокрасочные материалы и их применение, 2011, № 9, СА. 14-21.
37. Яковлев А.Д., Евтюков Н.З., Артамонов Е.М. Использование принципа водовытеснения в технологии пигментированных лакокрасочных

материалов и покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение, 2007, № 5, С. 20-25.

38. Передовые технологии производства ЛКМ (по материалам европейского лакокрасочного конгресса). Рефераты секции «умные покрытия» // Лакокрасочные материалы и их применение, 2009, № 10, С. 47-48.

39. Каверинский В.С. Современные лакокрасочные материалы для авиационно-космической техники: ключевые тенденции развития (обзор литературы) часть 2. Эффективность авиационно-космических лакокрасочных материалов в процессе нанесения и эксплуатации покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, № 8, С. 24-27.

40. Эссен Б., Оггермюллер Х. К вопросу о правильном наполнении // Лакокрасочные материалы и их применение, 2010, № 11, С. 15-20.

41. Логанина В.И., Петухова Н.А., Савина Т.С. Новое сырье для производства ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение, 2008, № 7, С. 24-26.

42. Китайчик Ф. Силикатные фасадные краски: состав и строение (обзор литературы) // Лакокрасочные материалы и их применение, 2008, № 3, С. 18-21.

43. Китайчик Ф. Силикатные фасадные краски. состав и строение // Лакокрасочные материалы и их применение, 2008, № 4, С. 10-15.

44. Илларионов И.Е., Петрова Н.В. Особенности применения жидкостекольных смесей // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева, 2010, № 4, С. 62-70.

45. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Жидкостекольная огнезащитная композиция на основе механически активированного глинозема // Стекло и керамика, 2005, № 2, С. 28 – 30.

46. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Свойства огнезащитной композиции на основе жидкого стекла и механически

активированного оксида алюминия // Журнал прикладной химии, 2005, Т. 78, Вып. 7, С. 1065 – 1069.

47. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Огнезащитная композиция на основе жидкого стекла и механически активированного оксида алюминия // Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, С. 331 – 337.

48. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996, 135 с.

49. Брыков, А.С. Силикатные растворы и их применение: учебное пособие. СПб., СПбГТИ(ТУ), 2009. 54 с.

50. Емельянова О. Н., Большакова А. Н., Кудрявцева Е. П., Яштулов Н. А. Силикатные связующие для терморегулирующих покрытий космических аппаратов // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век, 2013, Т. 5, № 2, С. 043 – 049.

51. Рассказов П.В., Горбачева В.В., Бушуева Л.И., Тютюева Н.Н. Радиационностойкое терморегулирующее силикатное покрытие для радиаторов охладителей системы терморегулирования космических аппаратов, ФГУП ГНПРКЦ «ЦСКБ-Прогресс», Сборник научных трудов, под общей ред. Аншакова Г.П., Вып. 3, Самара, 2004.

52. Виноградов С.С., Демин С.А. Термостойкое защитное неорганическое композиционное покрытие // Перспективные материалы, 2013, № 12, С. 19-24.

53. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1956, 442 с.

54. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. М.: Химия, 1973, 656 с.

55. Индейкин Е. А., Лейбзон Л. Н., Толмачев И. А. Пигментирование лакокрасочных материалов, Ленинград, Химия, 1986, 160 с.

56. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л., Химия, 1987, 200 с.

57. Михайлов М.М. Научные труды. Т I, Томск, Издательство института оптики атмосферы СОРАН, 2005, 305 с.
58. Михайлов М.М. Научные труды. Т II, Томск, Издательство института оптики атмосферы СОРАН, 2006, 308 с.
59. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. Эффективность обработки белых пигментов нано порошками оксида алюминия // Изв. Вузов Физика, 2007, №7, С.90-92.
60. Михайлов М.М., Дедов Н.В., Соколовский А.Н., Шарафутдинова В.В. Особенности накопления точечных дефектов в покрытиях на основе диоксида титана, легированного нано порошком Al_2O_3 // Изв. Вузов Физика, 2007, №7, С.92-94.
61. Михайлов М.М. Особенности изменения спектров диффузного отражения полупроводниковых порошков ZnO и TiO_2 при вакуумировании // Физика и химия обработки материалов, 2007, № 6, С.22-40.
62. Михайлов М.М., Нецименко В.В. Спектры диффузного отражения и структура поликристаллического диоксида циркония, модифицированного нанопорошками ZrO_2 и Al_2O_3 // Вестник АмГУ, 2008, С. 43-47.
63. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. Влияние температуры синтеза на концентрацию и спектры диффузного отражения соединений $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ // Физика и химия обработки материалов, 2008, №4, С.18-25.
64. Пигмент на основе двуокиси циркония, авторское свидетельство № 1068449 дата подачи заявки 07.01.1982, опубликовано 22 сентября 1983г, Арьянов А.П., Дворецкий М.И., Горбачева В.В., Михайлов М.М., Стась Н.Ф., Косаченко Т.К., Савельев Г.Г., Зюзина Ю.Д.
65. Пигмент для светоотражающих покрытий, пат. RU 2144932, дата подачи заявки 27.05.1998, дата публикации 27 января 2000г., Владимиров В.М., Михайлов М.М., Горбачева В.В.

66. Способ получения модифицированного пигмента на основе ZrO_2 , пат. RU 2157821, дата подачи заявки 10.07.1998, опубликован 20 октября 2000 г., Владимиров В.М., Михайлов М.М.

67. Пигмент на основе диоксида титана для светоотражающих покрытий, пат. RU 2158282 дата подачи заявки 10.07.1998, опубликован 27 октября 2000г, Владимиров В.М., Михайлов М.М. Власов В.А.

68. Модификатор для светоотражающих покрытий на основе диоксида циркония, пат. RU 2160294 дата подачи заявки 10.07.1998, опубликован 10 декабря 2000 г., Михайлов М.М., Владимиров В.М.

69. Способ получения пигмента для светоотражающих покрытий на основе диоксида циркония, пат. RU 2175589 от 10 ноября 2001г, Михайлов М.М., Владимиров В.М.

70. Способ получения пигмента на основе оксисульфида иттрия, пат. RU 2167182 дата подачи заявки 01.09.1999, опубликован 20.05.2001 г., Владимиров В.М, Михайлов М.М, Власов В.А.

71. Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Рябчикова Л.Е. Влияние размеров зерен и удельной поверхности на оптические свойства порошков ZrO_2 // Неорганические материалы, 1988, Т.24, №7, С. 1136-1140.

72. Юрьев С.А. Оптические свойства и радиационная стойкость порошков диоксида титана, модифицированных наночастицами оксидных соединений, Томск, 2015, С. 157.

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

74. Розенберг Г. В. Физические основы спектроскопии светорассеивающих веществ // Успехи физических наук, 1967, Т. 91, Вып 4, С.569-585.

75. Бергер Л.И., Петров В.М. Вычисление оптических констант полупроводников из спектров диффузного отражения их порошков // Изв. АН СССР. Неорган, материалы, 1971, Т. 7, С. 1905-1909.

76. Айхштэdt Д. Нанотехнологии для красок и покрытий. // Лакокрасочные материалы и их применение, 2011, №3, С. 26-28.
77. Шмид Р. Инновационные эффектные пигменты для разработки современных ЛКМ, потребности рынка, технологические тенденции и новые эффектные пигменты // Лакокрасочные материалы и их применение, 2015, № 1-2, С. 30-34.
78. Дринберг А.С., Калинин Т.В., Ицко Э.Ф. Неорганические пигменты, производство и перспективы // Лакокрасочные материалы и их применение, 2007, № 12, С. 20-29.
79. Иванов В.А., Голов К.С., Мисовец Ю.В. Обоснование радиационно-защитных наполнителей композиционных материалов на основе фосфогипсового вяжущего // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2012, № 6/5 (60) С 55-59.
80. Григорьевский А.В., Гуров А.А., Киселева Л.В., Ковалева Т.В., Шуйский М.Б. Электрофизические характеристики новых и применяемых антистатических терморегулирующих покрытий // Космонавтика и ракетостроение, 2003, № 1 (30), С. 70-74.
81. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В. Синтез алюмината бария с использованием золь-гель технологии // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2014, Т. 324, № 3, С. 25.
82. Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник, 2-е изд., Ленинград: «Наука», 1969, С. 222 – 224.
83. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: Справ. Пособие, М., Стройиздат, 1994, С. 100 – 101.
84. Larsson A.-K. et al. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl₂O₄ // Journal of Solid State Chemistry, 2008, V. 181, P. 1816–1823.

85. Kim D.H., Chin Y.H. Changes in phases in BaO/Al₂O₃ upon thermal aging and H₂O treatment // *Catalysis letters*, 2005, V.105, № 3-4, P.259 - 268.
86. Devabrata Mishra, S. Ahand, Characterization of products obtained during formation of barium monoaluminate through hydrothermal precipitation-calcination route // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, V.85, № 2.P.437-439.
87. M. Mohapatra, DS. M. Pattanaik, S. Anand. Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates // *Ceramics International*, 2007, V.33, P.531-535.
88. База данных порошковой дифракции JSPDS.
89. Соловьев Г.Г., Бородулин В.П. Анализ методов и теории распространения света в дисперсных средах // *Получение и поведение материалов в космосе*. М.: Наука, 1978, С. 44-69.
90. Трухина М.В., Провоторов М.В. Упрочняющее наномодифицирование лаковых покрытий // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*, 2012, № 2-6 (292), С. 73-78.
91. 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.
92. Терморегулирующее покрытие класса «солнечные отражатели»: пат. RU 2331553, № 2007100420/11, заявл. 09.01.2007, опубл. 20.08.2008, Бушнева Л.И., Сидорина Т.А., Горбачева В.В., Колядо А.В.
93. Alan Kan H.K. Study of zirconium dioxide white pigment for space environment. // *J. of Spacecraft and Rockets*, 1972, Vol.9, No2, P.103-106.
94. Thakaekara H. P. Solar Energy Outside the Earth's atmosphere // *Solar Energy*, 1973, Vol.14. No2, P. 109-127.
95. Михайлов М.М. Деформация спектров диффузного отражения окиси цинка в вакууме после облучения электронами // *Межвузовский сборник научных трудов*. Свердловск и-во УПИ, 1984, Вып. 6, С. 27-31.
96. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Изменение спектральной отражательной способности и интегрального коэффициента поглощения

порошков TiO_2 под действием излучения имитирующего солнечное // Гелиотехника, 1981, №3, С. 31-34.

97. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Особенности изменений оптических свойств ортотитаната цинка при отдельном и совместном облучении электронами, протонами и ультрафиолетом // Неорганические материалы, 1991, Т27, №11, С. 2365-2369.

98. Кофстад П. Отклонения от стехиометрии, диффузия и электропроводность в окислах простых металлов. М.: Мир, 1975, 365 с.

99. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых-тел. М.: Наука, 1973, 280 с.

100. Дворецкий М.И., Михайлов М.М., Косицын Л.Г. Кузнецов Б.И. Исследование спектров отражения белой эмали, облученной отдельно и совместно электронами, протонами и ультрафиолетом // Космическая технология и материаловедение. М.; Наука. 1982. С. 111-115.

101. Михайлов М. М., Шарафутдинова В. В. Изменение оптических свойств терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов под действием протонов солнечного ветра // Изв. Вузов. Физика. - 1998. - №6. - С. 83-88.

102. Михайлов М. М., Ардышев В. М., Беляков М. В., Изменение оптических свойств монокристаллов KCl под действием электронов различных энергий // Физика и химия обработки материалов. 1998, №5, С. 31-34.

103. Михайлов М. М. Терморегулирующие покрытия для космических аппаратов в условиях действия солнечного электромагнитного излучения // Перспективные материалы. 1999, №1, С. 11-18.

104. Михайлов М. М., Крутиков В.Н. Разработка комплекса математических моделей для прогнозирования оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов // Перспективные материалы. 1997, №1, С.21-26

105. Михайлов М. М., Дворецкий М.И., Косицын Л. Г., Кузнецов Б.И. Исследование зависимости коэффициента поглощения солнечной радиации терморегулирующих покрытий от интенсивности ультрафиолетового излучения // Космическая технология и материаловедение. М.: Наука, 1982, С. 100-105.
106. Михайлов М. М, Дворецкий М. И. Особенности изменений оптических свойств ортотитаната цинка при отдельном и совместном облучении электронами, протонами и УФ светом // Изв АН СССР. Неорганические материалы. 1991, Т.27, №11, С.2365-2369.
107. Tribble A.C., Lukins R., Watts E., Borisov V.A., Demidov S.A. et al. United States and Russian Thermal Control Coating Results in Low Earths Orbit // Journal of Spacecraft and Rockets, vol.33, No.1, January-February 1996, p. 160-166.
108. РД 134-0123-2002 «Методические указания. Методики лабораторных испытаний материалов внешних поверхностей космических аппаратов на стойкость их оптических свойств к ФКП, на газовыделение и его загрязняющее воздействие на оптические системы». ЦНИИМаш, 2002, С. 35.
109. Gudimenko Y., Kleiman J.I., Iskanderov Z.A., Tennyson R.C., Hughes P.C., Milligan D., Grigorevski A., Shuiski M., Kiseleva L., Edwards D., Finckenor M., Study of behaviours of the new thermal control coating ЕКОМ-1 in flight and laboratory experiments under exposure to simulated separate and complex factors of space environment, Proceeding 8-th International Symposium “Materials in a Space Environment” and 5-th International Conference “Protection of Materials and Structures in a LEO Space Environment”, Arcachon, France, June 5-9, 2000 .
110. Tenditnyi V.A., et al., Laboratory and in-flight tests of spacecraft thermal control coating degradation”, Proceeding 6-th International Symposium “Materials in a Space Environment”, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, September 19-23, 1994, p. 113-122 .

111. J.I. Kleiman, Y. Gudimenko, Surface modification of conductive paints for space durability enhancement., et al, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reno, 2004, p.1-11.

112. Кулаков В.М., Ладыгин Е.А., Шаховцев В.И., Вологдин Э.Н., Андреев Ю.Н. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники. Под ред. Ладыгина Е.А., М., Сов. Радто, 1980, 225 с.

113. Михайлов М.М. Влияние потока электронов на ширину запрещенной зоны рутила при 77К // Неорганические материалы, 2004, Т40, №10, С.1203.

114. Васильев В.Н., Дворецкий М.И., Игнатъев В.Н., Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Соловьев Г.Г., Тендитный В.А. Моделирование воздействия лучистого потока Солнца на терморегулирующие покрытия. Модель космоса. М.: МГУ, 1984, т.2, гл.12, с.351-373.

115. Малов М.М. Свойства монокристаллов окиси цинка, облученных быстрыми нейтронами - Химия твердого тела.: моногр./ Малов М.М., Черный В.Д. - Свердловск: Издательство Уральского политехнического института, 1977, вып. 2, 127-133 с.

116. Волькенштейн Ф.Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973, 432 с.

117. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. Радиационная стойкость отражающих покрытий на основе диоксида титана, легированных нано порошком диоксида циркония. // Материалы Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием “VIII Королёвские чтения”, Самара, 2005, С. 131-132.

118. Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. О размерных радиационных дефектах. // Материалы 10-ой международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-10), Томск, 1999, С. 247-250.

119. Михайлов М.М., Шарафутдинова В.В. Особенности накопления центров окраски в ZnO и ТРП на его основе в области больших потоков

электронов. // Труды VIII межнационального совещания “Радиационная физика твердого тела”. Севастополь, 29 июня-4 июля 1998, М.: МГИЭМ (ТУ), С. 523-527.

120. Михайлов М. М, Кузнецов Н.Я. Масс-спектрометрия продуктов действия “горячих” ионов кислорода на полимерные пленки. // Тезисы докладов Первого Всесоюзного симпозиума “Твердотельные детекторы ионизирующих излучений”. Екатеринбург, 28 ноября - 2 декабря 1997г., С.130.

121. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Долгосрочное прогнозирование работоспособности материалов космической техники по результатам лабораторных испытаний. // Труды I Всесоюзная научно-техническая конференция “Радиационная стойкость бортовой аппаратуры и элементов космических аппаратов”. Томск, 25-27 июня 1991, С. 176-177.

122. Городецкий А.А., Соколова С.П., Ковтун В.С., Лобанов В.Б., Калинин Д.А. Термооптические характеристики терморегулирующих покрытий космических аппаратов "ЯМАЛ-200" // Известия Российской академии наук, Энергетика, 2011, № 3, С. 23-36.

123. Полевщиков М.М., Ермолаев Р.А. Стабильность терморегулирующих покрытий к воздействию повреждающих факторов космического пространства на орбите высотой 20 000 км. // Решетневские чтения. 2012, Т. 1, № 16, С. 31-32.

124. Сухорослова В.В. Исследование адгезионной прочности терморегулирующих покрытий // Международный научно-исследовательский журнал, 2014, № 9 (28), С. 52-53.

125. 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.

126. Хасаншин Р.Х., Тимофеев А.Н., Просвириков В.М., Першина Е.О. Радиационно-стимулированные изменения оптических свойств модельных композиционных материалов. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру, 2008, № 1, С. 14-17.

127. Дворецкий М.И., Михайлов М.М., Косицын Л.Г., Кузнецов Б.И., Васильев В.Н., Тендитный В.А. Влияние электронного облучения на изменение поглотительной способности некоторых ТРП. // Радиационная стойкость полимерных и полимерсодержащих материалов в условиях космоса. Сб. научных трудов. М.: НИИТЭХИМ, 1979, вып. 5, С. 66-71.

128. Савельев Г.Г., Михайлов М.М., Владимиров В.М., Дворецкий М.И. Действие ультрафиолетового излучения и ускоренных электронов на окись цинка, содержащую органические примеси. // Радиационная стойкость полимерных и полимерсодержащих материалов в условиях космоса. Сб. научных трудов. М.: НИИТЭХИМ, 1979, вып. 5, С. 144–151.

129. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Исследование спектров отражения окиси цинка при освещении. // Журнал прикладной спектроскопии, 1980, Т. 32, вып. 5, С. 939–942.

130. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Изменение спектральной отражательной способности и интегрального коэффициента поглощения порошков TiO_2 под действием излучения, имитирующего солнечное. // Гелиотехника, 1981, № 3, С. 31-34.

131. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Кинетика окрашивания системы $ZnO + K_2SiO_3$ при облучении электронами. // Физика и химия обработки материалов, 1981, № 2, С. 148-151.

132. Михайлов М.М., Дворецкий М.И., Косицын Л.Г., Кузнецов Б.И. Исследование зависимости коэффициента поглощения солнечной радиации терморегулирующих покрытий от интенсивности ультрафиолетового излучения. // Космическая технология и материаловедение. М.: Наука, 1982, С. 100-106.

133. Михайлов М.М., Дворецкий М.И., Булاناков 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.
134. Дворецкий М.И., Михайлов М.М., Косицын Л.Г., Кузнецов Б.И. Исследование спектров отражения белой эмали, облученной отдельно и совместно электронами, протонами и ультрафиолетом. // Космическая технология и материаловедение. М.: Наука, 1982, С. 111-118.
135. Стыров В.В., Михайлов М.М., Кузнецов Б.И. О возможности разрешения полос оптического поглощения порошкообразных материалов. // Журнал прикладной спектроскопии, 1982, Т. 36, вып. 6, С. 959-962.
136. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Кинетика накопления центров окраски в рутиле при облучении электронами. // Известия Вузов. Физика, 1983, № 7, С. 30-34.
137. Михайлов М.М., Кузнецов Б.И. Изменение параметров полос ультрафиолетовой люминесценции окиси цинка, облученной электронами. Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. // Межвузовский сборник научных трудов. Свердловск: Изд. УПИ, 1983, в.5, С. 68-75.
138. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Исследование процессов окрашивания и релаксации в облученных электронами гетерогенных системах $ZnO + K_2SiO_3$ и $ZnO +$ полиметлсилоксан. // Журнал физической химии, 1984, Т. 58, № 5, С. 1174-1177.
139. Михайлов М.М. Изменение энергии активации поверхностной проводимости поликристаллической окиси цинка при облучении электронами. // Известия Вузов. Физика, 1984, № 7, С. 94-97.
140. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Деформация спектров диффузного отражения окиси цинка в вакууме после облучения электронами. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвузовский сборник научных трудов. Свердловск. Изд. УПИ, 1984, в. 6, С. 27-31.

141. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Кузнецов Н.Я. Окрашивание поликристаллического ZrO_2 , облученного ультрафиолетовым светом и электронами. // Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 3, С. 449-453.
142. Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Рябчикова Л.Е. Влияние термообработки на оптические свойства поликристаллического ZrO_2 . // Неорганические материалы, 1985, т. 21, № 2, С. 265-268.
143. Михайлов М.М. Релаксационные процессы на поверхности ZnO , облученной электронами. // Известия Вузов. Физика, 1985, № 6, С. 81-85.
144. Михайлов М.М. О природе полос поглощения в окиси цинка. // Известия Вузов. Физика, 1985, № 7, С. 32-36.
145. Михайлов М.М. Термоотжиг дефектов в облученной окиси цинка. Известия Вузов. Физика, 1985, № 9, С. 60-65.
146. Михайлов М.М. Фотоотжиг дефектов в облученной окиси цинка. Известия Вузов. Физика, 1985, № 9, С. 3-7.
147. Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Стась Н.Ф., Дворецкий М.И., Арьянов А.П., Горбачева В.В., Подгребенкова Г.А. Исследование светостойкости отражающих покрытий на основе модифицированного диоксида циркония. // Неорганические материалы, 1990, Т. 26, № 9, С. 1889-1892.
148. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Особенности изменений оптических свойств ортотитаната цинка при отдельном и совместном облучении электронами, протонами и ультрафиолетовым светом. // Неорганические материалы, 1991, Т. 27, № 11, С. 2365-2369.
149. Михайлов М.М., Рылкин Ю.А., Дворецкий М.И. Особенности изменения оптических свойств порошков ZnO , TiO_2 и ZrO_2 под действием ионов кислорода с энергией до 50 эВ. // Неорганические материалы, 1991, Т. 27, № 9, С. 1836-1839.
150. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Особенности изменений оптических свойств ортотитаната цинка при отдельном и совместном

попарном облучении электронами, протонами и электромагнитным излучением. // Неорганические материалы, 1992, Т. 28, № 7, с. 1431-1436.

151. Михайлов М.М. Влияние энергии возбуждающих электронов на интенсивность полос люминесценции поликристаллического оксида цинка. // Неорганические материалы, 1993, Т. 29, № 2, С. 233-234.

152. Михайлов М.М. Влияние десорбционных процессов на накопление центров окраски в поликристаллическом ZrO_2 при облучении. // Неорганические материалы, 1985, Т. 21, № 4, С. 612-615.

153. Михайлов М.М. Оптические свойства порошков оксидов металлов при облучении. // Неорганические материалы, 1988, Т. 24, № 3, С. 415-417.

154. Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я. Образование центров окраски в порошках ZrO_2 при прессовании и последующем облучении. // Неорганические материалы, 1988, Т. 24, № 5, С. 785-789.

155. Михайлов М.М. Свечение терморегулирующих покрытий на основе ZnO космических аппаратов под действием электронов. // Неорганические материалы, 1993, Т. 29, № 3, С. 369-373.

156. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Анализ спектров диффузного отражения и поглощения ZnO в ближней ИК-области. // Известия Вузов. Физика, 1988, № 7, С. 86-90.

157. Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Рябчикова Л.Е. Влияние размеров зерен и удельной поверхности на оптические свойства порошков ZrO_2 . // Неорганические материалы, 1988, Т. 24, № 7, С. 1136-1140.

158. Михайлов М.М., Крутиков В.Н. Разработка комплекса математических моделей для прогнозирования оптической деградации терморегулирующих покрытий космических летательных аппаратов. // Перспективные материалы, 1997, № 1, С. 21-26.

159. Михайлов М.М., Власов В.А. О размерном эффекте оптических свойств порошков TiO_2 . // Известия Вузов. Физика, 1998, № 12, С. 52-58.

160. Михайлов М.М., Шарафутдинова В.В. Накопление собственных точечных дефектов в порошках оксида цинка и отражающих покрытиях на его

основе под действием электромагнитного излучения, имитирующего спектр Солнца. // Известия Вузов. Физика, 1999, № 5, С. 70-75.

161. Михайлов М.М., Владимиров В.М. Влияние оксидов тяжелых металлов на деградацию пигмента ZrO_2 для терморегулирующих покрытий. // Перспективные материалы, 1999, № 5, с. 21-24.

162. Сюйдун Ван, Чуньдун Ли, Михайлов М.М, Шиюй Хэ, Дечжуан Ян. Влияние плотности потока, потока и энергии электронов на изменение оптических свойств покрытия $ZnO + K_2SiO_3$. // Известия Вузов. Физика, 2000, № 9, с. 25-32.

163. Михайлов М.М. Схема долгосрочного прогнозирования оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. // Перспективные материалы, 2000, № 2, С. 26-36.

164. Михайлов М.М., Гордиенко П.С., Сенько И.В., Пашнина Е. В., Бакеева Н.Г., Диденко Н.А., Усольцева Т.И. Влияние технологии получения на оптические свойства и радиационную стойкость пигментов TiO_2 (анатаз). // Известия Вузов. Физика, 2001, Т. 44, № 11, С. 19-24.

165. Михайлов М.М., Гордиенко П.С., Сенько И.В., Пашнина Е. В., Бакеева Н.Г., Диденко Н.А., Усольцева Т.И. Отражательная способность пигментов диоксида титана со структурой анатаза и рутила и ее изменение под действием электронного облучения и излучения, имитирующего солнечное. // Перспективные материалы, 2002, № 2, С. 40-43.

166. Михайлов М.М., Гордиенко П.С., Сенько И.В., Пашнина Е. В., Бакеева Н.Г., Диденко Н.А., Усольцева Т.И. Эффект фотостабилизации отражательной способности пигмента TiO_2 (анатаз), легированного кремнием и магнием // Неорганические материалы, 2002, Т. 38, № 9, С. 922-926.

167. Михайлов М.М., Верёвкин А.С. Изменение ширины запрещенной зоны диоксида циркония при перетирации. // Известия Вузов. Физика, 2004, т.47, № 6, С. 24-26.

168. Михайлов М.М., Веревкин А.С. Зависимость спектров диффузного отражения и спектров катодолюминесценции от удельной

поверхности порошков ZrO_2 . // РАН Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2005, № 8, С. 84-89.

169. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. Радиационная стойкость пигментов ZnO , легированных пероксоборатом калия. // РАН Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006, № 5, С. 72-78.

170. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. Исследование радиационной стойкости покрытий на основе диоксида титана, легированного нано порошками Al_2O_3 и ZrO_2 . // РАН Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2006, № 8, С. 72-78.

171. Михайлов М.М. О возможности повышения радиационной стойкости порошков TiO_2 при обработке УФ-облучением на воздухе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, №10, С.1-5.

172. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Учеб. Пособие для вузов. М.: «Высш. Школа», 1973, 655 с.

173. ГОСТ Р 50109-92: Материалы неметаллические. Метод испытания на потерю массы и содержание летучих конденсируемых веществ при вакуумно-тепловом воздействии.

174. ГОСТ 25645.323-88. Материалы полимерные. Методы радиационных испытаний.

175. ГОСТ 9.706-81. ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к радиационному старению.

176. ГОСТ 9.701-79. ЕСЗКС. Резины. Метод испытаний на стойкость к радиационному старению.

177. ГОСТ 23679. Покрытия полимерные защитные. Требования к испытаниям на радиационную стойкость.

178. ГОСТ 27603 (МЭК 544.2-77) Материалы электроизоляционные. Условия испытаний при воздействии ионизирующего излучения.

179. ГОСТ 9.715-86 ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры.

180. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.

181. Веревкин А.С. Исследование оптических свойств, фото - и радиационной стойкости порошков диоксида циркония и терморегулирующих покрытий, изготовленных на их основе. Томск, 2004, С. 131.

182. Нищеменко В.В. Оптические свойства, структура и радиационная стойкость пигмента оксида цинка, модифицированного нанопорошками. автореф. дис. канд. тех. наук/ Благовещенск, 2009. 16 с.

183. Владимиров В.М. Влияние электромагнитного излучения и потоков электронов на оптические свойства порошков белых пигментов, люминофоров и силикатных материалов. автореф. дис. канд. тех. наук/Томск, 2003, 43 с.

Приложения

ОАО «Композит»

ОКП 23 1600

ОКС 49.040

Группа Д27

УТВЕРЖДАЮ



Первый заместитель
генерального директора
ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев

2011 г.

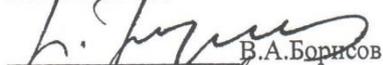
**ЭМАЛЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ЭКОМ-ЖС-2М
БЕЛАЯ
ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТУ 2316- 513 -56897835-2011**

Дата введения: 2011.07.01.

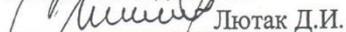
СОГЛАСОВАНО

ОАО «РКК «Энергия»

Начальник отделения


В.А. Борисов

Начальник отдела 084


Лютак Д.И.

Начальник лаборатории


Кряжева Н.Г.

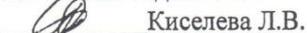
РАЗРАБОТАНО

ОАО «Композит»

Начальник испытательного
центра 0650


Григоревский А. В.

Начальник отдела 0654


Киселева Л.В.

Начальник БНИОС-8


Зотов А.А.

г. Королев, Московской обл.

2011 г.

СОГЛАСОВАНО

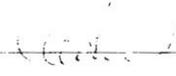
Заместитель начальника 1382 ВП МО

 А.И. Иванов

« 16 » 11 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального конструктора,
руководитель ЦПЦ-2Ц

 Р.М. Магжанов

« 16 » 11 2015 г.

Заключение № 084 1/160 - 15
о допуске покрытия ЭКОМ-ЖС-2М и ЭВТИ
клёпным испытанием в составе изделия ПФ615 № 432

СОГЛАСОВАНО

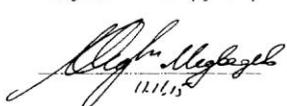
Заместитель руководителя центра
обеспечения качества

 В.В. Коротеев

Начальник отделения 08

 А.Д. Плотников

Ведущий конструктор

 Д.И. Лютак

Начальник отдела 084

 Д.И. Лютак

Представитель сектора 755

 Н.Г. Кряжева

Начальник лаборатории

 Н.Г. Кряжева

Представитель 1382 ВП МО РФ

Ракетно-космическая корпорация «Энергия»
имени С.П.Королева

СОГЛАСОВАНО
Начальник 1382 ВП МО РФ

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный конструктор
пилотируемых космических комплексов



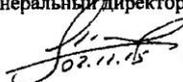
А.С.Пронкевич
9.12.15



С.Ю.Романов
9/12/15

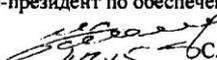
ЗАКЛЮЧЕНИЕ № 1ПО-4/755-490
о допуске изделия 11Ф615 № 432
к летным испытаниям

Генеральный директор ЗАО «ЗЭМ»



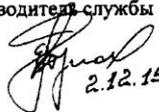
С.Ю.Шачнев
02.11.15

Вице-президент по обеспечению качества



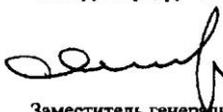
С.В.Капитанов
11.11.15

Первый заместитель генерального
директора ЗАО «ЗЭМ» -
руководитель службы качества



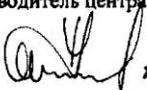
Е.А.Булатов
2.12.15

Первый заместитель генерального
конструктора, руководитель центра



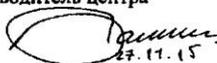
Е.А.Микрин
27.11.15

Заместитель генерального конструктора,
руководитель центра



Р.М.Магжанов
27.11.15

Руководитель центра



И.И.Хамиц
27.11.15

2015



«УТВЕРЖДАЮ»
 Первый заместитель генерального
 директора АО «Композит»
 А.Н. Тимофеев
 «29» 04 2019 г.

АКТ №06-Д1

о практическом использовании результатов диссертационной работы Токаря С.В. на тему «Разработка композиции на основе литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных наполнителей для терморегулирующего покрытия класса «солнечный отражатель», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим актом АО «Композит» подтверждает, что результаты диссертационной работы С.В. Токаря, связанные с разработкой жидкостекольной эмалевой композиции для создания терморегулирующего покрытия класса «солнечный отражатель», используются на предприятии при производстве эмалей специального назначения.

На основе разработанной жидкостекольной композиции получено и испытано терморегулирующее покрытие ЭКОМ-ЖС-2М. Испытания показали, что покрытие имеет: низкий коэффициент поглощения $\alpha_s (\leq 0,13)$, высокий коэффициент излучения $\epsilon (\geq 0,92)$, соответствует ГОСТ Р 50109 по газовыделению и адгезию к покрываемой поверхности по ГОСТ 15140 (метод 2) ≤ 2 балла.

После облучения потоками электронов и протонов с флюенсом, соответствующим излучению космического пространства для геостационарной орбиты, изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ составляет $\leq 0,29$, что позволяет использовать разработанное терморегулирующее покрытие класса «солнечный отражатель» на данной орбите.

Разработаны ТУ 2316-513-56897835-2011 «Эмалевая композиция ЭКОМ-ЖС-2М белая».

Результаты исследований диссертационной работы С.В. Токаря используются при получении терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель».

Начальник испытательного центра
комплексных исследований свойств
материалов РКТ



А.В. Григоревский
«08» 04 2019 г.

Начальник сектора по разработке
терморегулирующих покрытий



М.Н. Панина
«08» 04 2019 г.

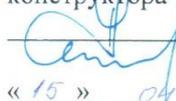
РАКЕТНО - КОСМИЧЕСКАЯ КОРПОРАЦИЯ

141070
г. Королев
Московской области,
ул. Ленина, 4-а
Телеграфный "ГРАНИТ"
Телефон: (495) 513-86-55
Факс: (495) 513-88-70, 513-86-20, 513-80-20
E-mail: post@rsce.ru
http://www.energia.ru



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
конструктора

 Р.М. Магжанов
« 15 » 04 2019 г.

№ _____

На № _____

АКТ № 084-1/27-19

о внедрении результатов диссертационной работы
Токаря Сергея Вячеславовича на тему «Разработка композиции на основе
литиевого жидкого стекла и сложнооксидных функциональных
наполнителей для терморегулирующего покрытия класса «солнечный
отражатель», представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности «Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов» (05.17.11)

Комиссия в составе председателя комиссии - начальника отделения
А.Д. Плотникова, членов комиссии - начальника отдела Д.И. Лютака,
начальника лаборатории Н.Г. Кряжевой и ведущего научного сотрудника
В.П. Свечкина настоящим актом подтверждает, что результаты
диссертационной работы С.В. Токаря, связанные с разработкой
жидкостекольной эмалевой композиции для создания терморегулирующего
покрытия класса «солнечный отражатель», имеют научное и практическое
значение. Терморегулирующее покрытие на основе жидкостекольной
эмалевой композиции ЭКОМ-ЖС-2М белая ТУ 2316-513-56897835-2011
введено в конструкторскую и технологическую документацию изделий
ПАО «РКК «Энергия».

Технология нанесения терморегулирующего покрытия ЭКОМ-ЖС-2М
отработана в производственных условиях, покрытие нанесено по

СЛИЮ.060519.001 на радиационный теплообменник транспортно-грузового корабля (ТГК) «Прогресс МС-02» (зав. №432). ТГК «Прогресс МС-02» находился на орбите в составе МКС с 31 марта по 14 октября 2016 г. По результатам летных испытаний подтверждена высокая эффективность покрытия ЭКОМ-ЖС-2М на ОИСЗ (орбитах эксплуатации МКС), покрытие рекомендовано также для перспективных изделий, разрабатываемых предприятиями космической отрасли.

Председатель комиссии,
начальник отделения



А.Д. Плотников

Члены комиссии:

Начальник отдела



Д.И. Лютак

Начальник лаборатории



Н.Г. Кряжева

Ведущий научный сотрудник



В.П. Свечкин

Подписи заверяю:

Ученый секретарь,
к.ф.-м.н.



О.Н. Хатунцева