

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТОЙКОСТЬ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Токарь С.В., Барина О.П.

Исследована стойкость жидких стекол к воздействию протонного облучения по изменению коэффициента поглощения солнечного излучения α_s . Проведена сравнительная оценка газовыделения, электрофизических и оптических характеристик покрытий на основе натриевого, калиевого и литиевого жидких стекол.

Ключевые слова: жидкое стекло, неорганическое связующие, оптические характеристики

Введение. Силикаты щелочных металлов находят широкое применение в различных отраслях науки и техники [1,2]: создание огнезащитных композиций [3,4,5,6], разработка высокостойких красок и эмалей хозяйственного и специального назначения [7], а также различных строительных материалов. Для силикатов щелочных металлов исследованы различные физико-химические и функциональные свойства, а также определены способы их применения в качестве неорганических связующих и клеев [8,9,10].

В настоящее время проводится активное исследование терморегулирующих покрытий на основе жидкостекольных неорганических связующих для космических аппаратов [11,12]. Для изготовления эмалей при получении терморегулирующего покрытия могут быть использованы различные связующие: акриловые, полиуретановые, кремнийорганические смолы, силикатные растворы. Силикатные неорганические связующие обладают лучшей радиационной стойкостью по сравнению с органическими связующими. Кроме этого, они существенно превосходят связующие на органической основе по параметрам газовыделения. Однако, исследования стойкости связующих на основе силикатов щелочных металлов к воздействию протонного облучения носит ограниченный характер, хотя данная характеристика является одной из основной при эксплуатации покрытий в открытом космическом пространстве [13].

Целью настоящей работы является исследование воздействия протонного облучения на оптические и электрофизические характеристики покрытий на основе силикатов лития, натрия и калия.

Материалы и методика эксперимента. В качестве исходных компонентов неорганических связующих были использованы литиевые (ТУ 2621-284-00209792-2009), натриевые (ГОСТ 13078-81), калиевые (ТУ 2621-281-00209792-2007) жидкие стекла (ЖС). Для исследования изготовлены образцы на подложках из алюминиевого сплава АМг6 \varnothing 30 мм. Измерение спектра диффузного отражения покрытий проводили на спектрофотометре MPS-2000 и рассчитывали коэффициент отражения солнечного излучения R_s и коэффициент поглощения солнечного излучения α_s . Измерение электро-физических характеристик пленок на основе жидких стекол проводили двухэлектродным методом на омметре ЦС-34 в диапазоне 0,1 Ом до 999 Мом при температуре 25 °С. Оценка газовыделения проводилась на установке «Весы» в соответствии с ГОСТ 50109-92. Исследования влияния протонного излучения проводилась на испытательном стенде УВ ½ [14].

Результаты и обсуждение. Перед нанесением связующих проводилась подготовка поверхности

подложек - обезжиривание, зачистка шлифовальной шкуркой марки 14А, зернистостью 50ПН и вторичное обезжиривание. Образцы ЖС 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 стёкла после отверждения образуют прозрачные плёнки, без сколов и трещин. Адгезия плёнки к сплаву АМг6 составляет 1 балл по ГОСТ 15140-78, метод 4.

Исследования физико-химических свойств жидких стекол показали, что содержание щелочной компоненты составляет для калиевого - 5.56%, натриевого - 11.3%, литиевого - 2.96 % (таблица 1). Силикатный модуль варьируется от 2,9 для натриевого до 3,8 калиевого жидкого стекла.

Таблица 1 – Состав неорганических связующих

Массовая доля оксида, %	Неорганическое связующее		
	Литиевое жидкое стекло	Натриевое жидкое стекло	Калиевое жидкое стекло
K ₂ O	-	-	5,56
Na ₂ O	-	11,3	-
Li ₂ O	2,96	-	-
SiO ₂	19,3	31,7	-
Силикатный модуль	3,2	2,9	3,8
Плотность г/см ²	-	1,47	-

Оценка газовыделения покрытий на основе натриевого, калиевого и литиевого жидких стекол проводилась по ГОСТ 50109-92. Были оценены 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 2).

Таблица 2 – Параметры газовыделения покрытий

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

Установлено, что максимальная общая потеря массы (ОПМ) наблюдали для калиевого жидкого стекла которая составила 3,18%, наименьшей потерей массы обладало литиевое жидкое стекло (2,96%).

Определение газовыделения пленок жидких стекол показало, что содержание летучих конденсируемых веществ (ЛКВ) составляет от 0,06 до 0,02% и соответствует требованиям ГОСТ Р 50109-92

(ЛКВ \leq 0,1%). По комплексу основных параметров (ОПМ и ЛКВ) покрытия на основе жидких стекол не будут являться источником загрязнения внешних поверхностей космических аппаратов.

Исследования оптических характеристик (коэффициентов отражения R_s и поглощения α_s солнечного излучения) проводили на образцах из сплава АМг6 с нанесенными на них жидкими стеклами. Анализ исходных оптических характеристик (коэффициентов отражения R_s и поглощения α_s солнечного излучения) образцов показал, что коэффициент поглощения α_s имеет минимальное значение для литиевого жидкого стекла (0,205), а максимальное (0,322) натриево жидкое стекло (таблица 3).

Таблица 3 – Значения исходных коэффициентов отражения (R_s) и поглощения (α_s) солнечного излучения

№	Состав	α_s исх.	R_s исх.
1	Натриево жидкое стекло	0,322	0,678
2	Калиево жидкое стекло	0,267	0,733
3	Литиево жидкое стекло	0,205	0,795

Исследования стойкости покрытий на основе щелочных (литиевых, натриевых, калиевых) жидких стекол проводили при воздействии протонным облучением в диапазоне от $1,05 \cdot 10^{16}$ до $1,18 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. В таблице 4 приведены изменения коэффициента α_s для образцов силикатных стекол (литиевого, калиевого и натриевого) до и после облучения флюенсом $\approx 10^{16}$ см $^{-2}$.

Таблица 4 – Значения коэффициента поглощения до и после облучения протонами.

№	Состав	α_s исх.	α_s обл.	$\Delta\alpha_s$	Флюенс протонов, см $^{-2}$
1	Натриево жидкое стекло	0,322	0,424	0,102	1,05E+16
2	Калиево жидкое стекло	0,267	0,350	0,083	1,11E+16
3	Литиево жидкое стекло	0,205	0,287	0,082	1,18E+16

Анализ изменения коэффициента поглощения солнечного излучения α_s щелочных жидких стекол (рисунок 1, таблица 4) показал, что наименьшее значение коэффициента поглощения имеет литиево жидкое стекло (0,287)

Литература:

1. Михаличенко, Н.Ю. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Часть 1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов / Н.Ю. Михаличенко, Н.Н. Клименко, П.Д. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2012. № 4. С. 25–28.
2. Михаличенко, Н.Ю. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Часть 2. Типы и виды строительных материалов на основе жидкого стекла и перспективы их развития / Н.Ю. Михаличенко, Н.Н. Клименко, П.Д. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2012. – № 5. – С. 2–10.

Для покрытий на основе жидких стекол измерены электрофизические характеристики (таблица 5). Измерение сопротивления образцов производилось при помощи двухэлектродного метода.

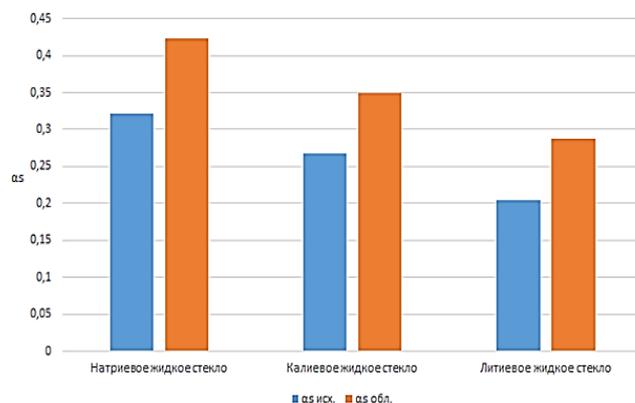


Рисунок 1 – Коэффициент поглощения солнечного излучения до и после воздействия протонного облучения

Таблица 5 – Электрофизические характеристики образцов покрытий после облучения протонами

№	Состав	R , кОм	h , мкм	ρ_v , Ом*м
1	Натриево жидкое стекло	30	12	1,00E+09
2	Калиево жидкое стекло	21	19	1,24E+08
3	Литиево жидкое стекло	18	13	6,79E+05

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

Таким образом, исследовано воздействие на жидкостекольные покрытия протонного облучения в диапазоне от $1,05 \cdot 10^{16}$ до $1,18 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$; Установлено, что покрытия обладают хорошей стойкостью к воздействию протонного облучения, коэффициент поглощения солнечного излучения α_s составляет от 0,322 до 0,422 для натриево стекла, от 0,267 до 0,350

для калиево и от 0,205 до 0,287 литиево жидкого стекла. По комплексу характеристик наилучшими характеристиками обладает покрытие на основе литиево жидкого стекла.

References:

1. Mikhalichenko, N.YU. Stroitel'nyye materialy na zhidkostekol'nom svyazuyushchem. Chast' 1. Zhidkoye steklo kak svyazuyushcheye v proizvodstve stroitel'nykh materialov / N.YU. Mikhalichenko, N.N. Klimenko, P.D. Sarkisov // Tekhnika i tekhnologiya silikatov. – 2012. – № 4. – S. 25–28.
2. Mikhalichenko, N.YU. Stroitel'nyye materialy na zhidkostekol'nom svyazuyushchem. Chast' 2. Tipy i vidy stroitel'nykh materialov na osnove zhidkogo stekla i perspektivy ikh razvitiya / N.YU. Mikhalichenko, N.N. Klimenko, P.D. Sarkisov // Tekhnika i tekhnologiya silikatov. – 2012. – № 5. – S. 2–10.

3. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Свойства огнезащитной композиции на основе жидкого стекла и механически активированного оксида алюминия // ЖПХ. – 2005. - Т.78, вып.7. - С. 1065 – 1069.
4. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Жидкостеклянная огнезащитная композиция на основе механически активированного глинозема // Стекло и керамика. - 2005. - №2. - С. 28-30.
5. 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.
6. Брыков, А.С. Силикатные растворы и их применение: учебное пособие/ - СПб.:СПбГТИ(ТУ), 2009. - 54 с.
7. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996 – 135 с.
8. Бабушкина М.И. Жидкое стекло в строительстве. – Кишинев: Изд. Картя Молдовеняскэ, 1971. – 223 с.
9. Китайчик Ф. Силикатные фасадные краски. состав и строение. Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. № 4. С. 10-15.
10. Илларионов И.Е., Петрова Н.В. Особенности применения жидкостеклянных смесей. Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. 2010.№ 4. С. 62-70.
11. Рассказов П.В., Горбачева В.В., Бушуева Л.И., Тютюева Н.Н. Радиационноустойчивое терморегулирующее силикатное покрытие для радиаторов охладителей системы терморегулирования космических аппаратов. ФГУП ГНПРКЦ «ЦСКБ-Прогресс». Сборник научных трудов. Под общей ред. Аншакова Г.П. Выпуск 3. Самара 2004г.
12. 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.
13. Новые наукоемкие технологии в технике: Энциклопедия т. 16. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под общей ред. К.С. Касаева. – М., ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000, гл. 1-4.
14. Grigorevskiy A., et al. Study of behaviours of the new thermal control coating EKOM-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.
3. Yeremina N.V., Avvakumov Ye.G., Zelinskiy V.YU. Svoystva ognezashchitnoy kompozitsii na osnove zhidkogo stekla i mekhanicheski aktivirovannogo oksida alyuminiya // ZHPKH. – 2005. - Т.78, vyp.7. - С. 1065 – 1069.
4. Yeremina N.V., Avvakumov Ye.G., Zelinskiy V.YU. Zhidkostekol'naya ognezashchitnaya kompozitsiya na osnove mekhanicheski aktivirovannogo glinozema // Steklo i keramika. - 2005. - №2. - С. 28-30.
5. Yeremina N.V., Avvakumov Ye.G., Zelinskiy V.YU. Ogneshchitnaya kompozitsiya na osnove zhidkogo stekla i mekhanicheski aktivirovannogo oksida alyuminiya // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. – 2004. - №12. - С. 331-337.
6. Brykov, A.S. Silikatnyye rastvory i ikh primeneniye: uchebnoye posobiye/ - SPb.:SPbGTI(TU), 2009. - 54 s.
7. Korneyev V.I., Danilov V.V. Zhidkoye i rastvorimoye steklo. – SPb.: Stroyizdat, 1996 – 135 s.
8. Babushkina M.I. Zhidkoye steklo v stroitel'stve. – Kishinev: Izd. Kartya Moldovenyaske, 1971. – 223 s.
9. Kitaychik F. Silikatnyye fasadnyye kraski. sostav i stroyeniye. Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye. 2008. № 4. S. 10-15.
10. Illarionov I.Ye., Petrova N.V. Osobennosti primeneniya zhidkostekol'nykh smesey. Vestnik Chuvashskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. I.YA. Yakovleva. 2010.№ 4. S. 62-70.
11. Rasskazov P.V., Gorbacheva V.V., Bushuyeva L.I., Tyutyuyeva N.N. Radiatsionnostoykoye termoreguliruyushcheye silikatnoye pokrytiye dlya radiatorov okhladiteley sistemy termoregulirovaniya kosmicheskikh apparatov. FGUP GNPRKTS «TSSKB-Progress». Sbornik nauchnykh trudov. Pod obshchey red. Anshakova G.P. Vypusk 3. Samara 2004
12. Yemel'yanova O.N., Bol'shakova A.N., Kudryavtseva Ye.P., Yashtulov N.A. Silikatnyye svyazuyushchiye dlya termoreguliruyushchikh pokrytiy kosmicheskikh apparatov. Nanotekhnologii: razrabotka, primeneniye - XXI vek. 2013. Т. 5. № 2. S. 043-049.
13. Novyye naukoymkiye tekhnologii v tekhnike: Entsiklopediya t. 16. Vozdeystviye kosmicheskoy sredy na materialy i oborudovaniye kosmicheskikh apparatov. Pod obshchey red. K.S. Kasayeva. – М., ЗАО НИИ «ЕНЦИТЕХ», 2000, gl. 1-4.
14. Grigorevskiy A., et al. Study of behaviours of the new thermal control coating EKOM-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.

Токарь Сергей Вячеславович – Акционерное общество «Композит», АО «Композит, начальник отдела.

E-mail: sergey.v.tokar@gmail.ru

Барина Ольга Павловна, кандидат технических наук, доцент – ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», РХТУ имени Д. И. Менделеева.

E-mail: opbar@rambler.ru