К. ф.-м. н. **П. А. Степанов** (✉), **В. В. Антонов**, **И. Г. Атрощенко**, **О. В. Никулина**, **О. А. Строева**, к. т. н. **Ф. Я. Бородай**, **Л. К. Неповинных**

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.762.2:666.1.055

РАДИОПРОЗРАЧНОЕ ТЕРМОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» разработано неорганическое влагозащитное покрытие на основе кварцевого шликера с алюмохромофосфатным связующим, обладающее повышенной термостойкостью и хорошими физико-механическими показателями. Отработана технология нанесения покрытия на образцы и изделия из композиционных материалов. Проведены исследования термостойкости покрытия, показана термостойкость покрытия при температуре воздуха выше 1200 °С. На образцах и макетах с покрытием достигнуто существенное снижение пористости и влагопоглощения композиционного материала с сохранением диэлектрических свойств.

Ключевые слова: *лакокрасочное покрытие, композиционный материал, неорганическое покрытие, шликер.*

ВВЕДЕНИЕ

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) широко используются для дополнительной защиты радиопрозрачных изделий из стеклопластиков от воздействия влаги и других атмосферных факторов, что способствует стабилизации прочностных и радиотехнических параметров изделий. В зависимости от типа радиопрозрачных изделий (РПИ) и технических требований, предъявляемых к ним, применяются различные виды ЛКП. Влагостойкость — одно из важнейших свойств стеклопластиков радиотехнического назначения, так как этот показатель во многом определяет стабильность прочностных и диэлектрических характеристик и долговечность эксплуатации РПИ. Так, например, присутствие в материале изделия всего лишь нескольких процентов воды может привести к значительному изменению значений диэлектрической проницаемости ε и тангенса диэлектрических потерь tgδ и, соответственно, к существенному изменению радиотехнических показателей изделия [1, 2].

Органические лакокрасочные покрытия обладают ограниченной термостойкостью. Наивысший предел допустимой эксплуатационной температуры 150–200 °С. Лишь в некоторых случаях (кремнийорганические покрытия) удается достигнуть длительной устойчивости при более высоких температурах (до 450 °С) [1].

Одним из направлений разработки тепло-, влагозащитных покрытий являются различные наносимые на поверхность шликерные композиции. Шликер — это тиксотропная коллоидно-химическая система. При небольших механических воздействиях (перемешивание, взбалтывание, окунание) шликер должен становиться легкотекущим, а при устранении этих воздействий должен сравнительно быстро загустевать. Это необходимо для того, чтобы при нанесении на поверхность изделия образовывался ровный слой, не стекающий и не собирающийся в капли до высыхания. Однако к недостаткам таких покрытий можно отнести разнотолщинность получаемого покрытия и сложность получения тонкослойных покрытий (менее 10–15 мкм) [3].

В последние годы разработаны так называемые шликерно-неорганические покрытия, состоящие из неорганического связующего и различных заполнителей. Неорганическое связующее должно обладать, с одной стороны, клеящими свойствами, а с другой — водостойкостью. Этими свойствами обладают фосфаты трехвалентных металлов, в частности алюмофосфаты и алюмохромофосфаты, которые при определенной концентрации образуют особые структурированные растворы, в структурировании которых участвуют вода, растворенные частицы (от мономеров до высокомолекулярных анионов) и некоторое количество дисперсной фазы. Заполнителями могут быть порошкообразные материалы (оксиды, металлы, бескислородные соединения), волокна, а также ткани и неорганические текстолиты. Преимущество неорганических клеев и связующих заключается в том, что это водные системы, не содержащие летучих органических растворителей. Особенностью неорганических клеев, кроме возможности использования их при высоких температурах, является обеспечение стабильных диэлектрических свойств при повышенных температурах. Неорганические клеи широко применяют для получения кислотоупорных и защитных (тепло-, электро-) покрытий по металлам, а также высокоогнеупорных масс и изделий [4, 5].

✉
П. А. Степанов
E-mail: info@technologiya.ru

РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЯ

К разрабатываемым термостойким покрытиям предъявляется комплекс требований: стабильные диэлектрические характеристики в широком интервале температур, высокая стойкость к ударным механическим и тепловым нагрузкам, структурная однородность во фракциях, регулируемая вязкость, а также хорошая технологичность при нанесении покрытий на сложнопрофильные образцы и изделия.

Рассматривались различные варианты неорганических композиций и методы изготовления из них покрытий толщиной от 0,5 до 2,0 мм, а также возможность механических доработок покрытия для доведения его до необходимой толщины. Это, с одной стороны, ограничивало способы нанесения покрытий, а с другой — требовалось нахождение способов упрочнения покрытия как до механической обработки, так и после.

В рамках разработки огнеупорных радиопрозрачных керамических покрытий проводились работы по нескольким направлениям. За основу покрытия было взято алюмохромфосфатное связующее, в виде основного материала заполнителя использовали аморфный диоксид кремния SiO_2 в составе водного шликера кварцевого стекла или в виде тонкоизмельченного в шаровой мельнице кварцевого порошка, разведенного в дистиллированной воде.

Для работы при температуре выше 1000 °С наиболее приемлемы материалы и покрытия на основе аморфного SiO_2, отличающиеся высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью, стабильностью диэлектрических характеристик (ε и tgδ) в интервале температур от 20 до 1200 °С и диапазоне частот 10^3–10^{11} Гц [4]. Технология получения водных суспензий (шликеров) заданного зернового состава исторически хорошо отработана, покрытия легко наносятся на образцы или заготовки материала подложки методом напыления, окунания с образованием тонких (до 0,5 мм) или сравнительно толстых (1,0–2,0 мм) покрытий.

Для керамического покрытия на основе кварцевого шликера использовано алюмохромфосфатное связующее (АХФС), которое позволяет получать достаточно прочные и огнеупорные материалы и покрытия при температуре термообработки до 450 °С. Покрытия на основе АХФС с содержанием заполнителей в количестве не менее 80 % при температуре обжига начиная с 300 °С являются стойкими к регидратации и не теряют своих прочностных свойств при выдержке на воздухе в течение сотен часов.

Для достижения общей химической нейтральности (pH у алюмохромфосфатного связующего 1–2) связующее с кварцевым заполнителем модифицировали золем кремниевой кислоты марки КЗ-ТМ-30 плотностью 1,207 и pH = 10÷12. Золь кремниевой кислоты — это коллоидный раствор, состоящий из дисперсионной среды, которой является вода, и дисперсной фазы, представляющей собой мицеллы аморфного кремнезема. Мицеллы кремнезоля, насыщенные молекулами воды, обладают полимерной природой, высокоразвитой поверхностью и большим количеством функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность и возможность модифицирования поверхности частиц путем адсорбирования различных ионов [5]. При изменении кислотно-щелочного раствора в сторону кислой среды, если золь был щелочным, протекает процесс гелеобразования, при этом наночастицы оразуют крупные соединения, не способные больше измельчаться. Введение золя кремниевой кислоты не только нейтрализует среду покрытия, но и упрочняет его, снижает температуру отверждения покрытия.

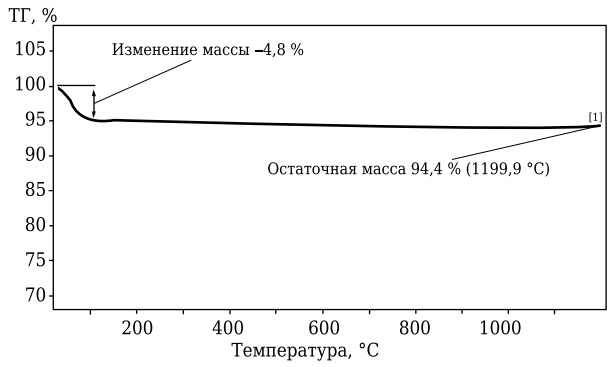
Оптимальными с точки зрения технологичности, экологии и степени воздействия на волокно и кварцевый заполнитель являются композиции, близкие к нейтральным, с pH = 6÷7. Такие составы содержали: 4–8 % АХФС, 20–40 % кремнезоля, остальное — шликер кварцевого стекла.

На подложку из стеклопластика покрытие можно наносить кистью, методом окунания или обливом. Сушку опытных образцов проводили при 300–400 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены различные исследования и испытания полученных опытных образцов материалов и покрытий. Результаты исследований показали высокую эксплуатационную надежность полученной композиции при рабочей температуре выше 800 °С. Исследование термостойкости покрытия проводили методом термогравиметрического анализа (см. рисунок).

На приведенной термогравиметрической (ТГ) кривой скорость нагрева равна 2 °С/мин. Изменение массы на 5,6 % в диапазоне 29–600 °С происходит в основном за счет процессов испарения (30–100 °С) и дегидратации (100–500 °С) молекул воды. Таким образом, согласно ГОСТ 9.715, термостойкость покрытия превышает 1200 °С, так как потеря массы при этой температуре менее 10 %.



Термогравиметрический анализ неорганического покрытия

Таблица 1. **Сравнение структурных характеристик образцов материала подложки до и после нанесения покрытия***

Образец	Плотность, г/см^3	Пористость, %	Водопоглощение, %
1	1,400 / 1,446	37,10 / 0,42	26,45 / 0,29
2	1,420 / 1,464	36,93 / 0,34	29,95 / 0,23
3	1,400 / 1,439	37,59 / 1,24	26,80 / 0,86
4	1,390 / 1,445	37,89 / 0,24	27,20 / 0,17
5	1,384 / 1,412	38,57 / 4,07	27,82 / 2,88
6	1,385 / 1,444	38,31 / 7,79	27,61 / 5,38

* Числитель — образец до нанесения покрытия, знаменатель — после нанесения.

Таблица 2. **Сравнительные диэлектрические характеристики образцов материала подложки до и после нанесения покрытия**

Температура, °С	Значение			
	исходное		после нанесения покрытия	
	ε	tgδ · 10^4	ε	tgδ · 10^4
20	3,40	78	3,43	12
300	3,40	110	3,43	20
400	3,40	68	3,43	26
600	3,44	72	3,47	41
800	3,48	80	3,50	70

Для измерения пористости образцов использовали приспособление для гидростатического взвешивания и вакуумную установку для насыщения образцов. Измерения проводились согласно ГОСТ 2409 (ИСО 5017–88). В результате нанесения покрытия на поверхность подложки удалось уменьшить пористость и влагопоглощение (табл. 1). Влагопоглощение и плотность образцов определяли по методике ПМ 596.368–2003, разработанной АО «ОНПП «Технология».

Таким образом, пористость материала подложки снизилась в среднем на 35 %, влагопоглощение — на 25 %, средняя плотность образцов практически не изменилась.

Измерение ε и tgδ выполняли методом составного резонатора по методике ПМ 596.981–2002, разработанной в АО «ОНПП «Технология». Метод определения ε основан на измерении разности резонансных длин резонатора до и после помещения в резонатор образца диэлектрика при фиксированной частоте измерения. Метод определения tgδ основан на измерении изменения интенсивности электромагнитных колебаний при помещении в резонатор образца диэлектрика. Результаты приведены в табл. 2.

Обнаружено снижение тангенса угла диэлектрических потерь, что еще раз указывает на уменьшение влагопоглощения образцов композиционного материала с покрытием.

Для оценки стойкости покрытия к атмосферному воздействию были проведены испытания образцов с нанесенным покрытием методами термоциклирования, выдержки в интервале температур –60 ÷ +300 °С и одностороннего нагрева до 1200 °С по методикам, разработанным на предприятии. Образцы выдержали испытания, поверхность сохранила целостность.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке высокотермостойких неорганических композитных материалов и могут служить основой для разработки технологий изготовления изделий для специальных задач авиа-, ракетной отрасли машиностроения, например головных радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ОА «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» разработано неорганическое покрытие на основе шликера, кремнезоля и алюмохромфосфатного связующего с повышенной термостойкостью и высокими физико-техническими характеристиками. Подобран оптимальный состав, отработана технология нанесения покрытия на композиционные материалы и изделия.

Согласно термогравиметрическому анализу, термическая деструкция покрытия при температурах выше 1200 °С смещается в сторону увеличения выхода остатка. Общая потеря составляет 6 % от исходной массы за счет удаления свободной и связанной воды.

Показано снижение пористости на 35 %, влагопоглощения на 25 % композиционного материала после нанесения на него покрытия. Отмечено значительное увеличение стойкости материала к разрушающим нагрузкам при повышенных температурах (выше 800 °С), а также стойкости покрытия к атмосферному воздействию.

Определено, что снижение на 35 % значений тангенса угла диэлектрических потерь при стабильном значении общей диэлектрической проницаемости композиционного неорганического материала с нанесенным покрытием в широком диапазоне температур обеспечивает эксплуатационную надежность и долговечность элементов летательных аппаратов радиотехнического назначения.

Библиографический список

1. ***Брок, Т.*** Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / *Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке*. — М. : Пейнт-Медиа, 2015. — 548 с.

2. ***Гуртовник, И. Г.*** Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / *И. Г. Гуртовник, В. И. Соколов, Н. Н. Трофимов, С. И. Шалгунов* ; под ред. В. И. Соколова. — М. : Мир, 2003. — 368 с.

3. ***Журавлев, Г. И***. Химия и технология термостойких неорганических покрытий / *Г. И. Журавлев*. — М. : Химия, 1975. — 200 с.

4. ***Сайфуллин, Р. С.*** Неорганические композиционные материалы / *Р. С. Сайфуллин*. — М. : Химия, 1983. — 304 с.

5. ***Эйдук, Ю. Я.*** Неорганические стекловидные покрытия и материалы / *Ю. Я. Эйдук*. — Рига : Зинатне, 1969. — 502 с.■

Получено 19.10.16

© П. А. Степанов, В. В. Антонов, И. Г. Атрощенко, О. В. Никулина, О. А. Строева, Ф. Я. Бородай, Л. К. Неповинных, 2017 г.