

УДК 667.6

*Э.К. Кондрашов, В.А. Кузнецова, Т.А. Лебедева, Н.Е. Малова***АНТИКОРРОЗИОННЫЕ, ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ,  
ТЕРМОСТОЙКИЕ И ВЛАГОЗАЩИТНЫЕ  
ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ МКС «БУРАН»**

*Рассмотрены результаты испытания покрытий различного назначения (антикоррозионных, терморегулирующих, сублимирующихся и др.) на основе эпоксидных, кремнийорганических и фторополимерных пленкообразующих применительно к условиям работы МКС «Буран».*

**Ключевые слова:** *грунтовка, лак; антикоррозионные, терморегулирующие, термостойкие, сублимирующиеся, влагозащитные покрытия.*

*Test results of coatings of different purposes (anticorrosive, thermoregulating, sublimating and other coatings) based on epoxy resins, silicone resins and fluoropolymeric film-forming substances were considered as applied to service conditions of «Buran» reusable spaceship.*

**Key words:** *primer, lacquer, thermoregulating corrosion-, moisture- and heat-resistant sublimating coatings.*

В обеспечении надежной антикоррозионной и стабильной тепловой защиты многоразового корабля «Буран» большую роль играют антикоррозионные и адгезионные грунтовочные покрытия в сочетании с клеем Эластосил 137-175М для приклеивания теплозащитных плиток.

Адгезионные грунты, применяемые в сочетании с клеями, выполняют несколько функций:

- сохраняют (химически) чистоту (предохраняют от загрязнений) подготовленных поверхностей склеиваемых субстратов и увеличивают допустимый межоперационный срок (между подготовкой склеиваемых материалов и началом операции склеивания), благодаря чему повышается гибкость производства;

- обеспечивают антикоррозионную защиту металлических субстратов.

В процессе работы над материалами для «Бурана» были исследованы грунтовки на основе модифицированных эпоксидных олигомеров (ЭП-076, ЭП-0214, ЭП-0215), а также акриловых (АК-0209) и кремнийорганических связующих (КО-052) – в качестве защитно-адгезионного подслоя, сочетающегося с клеем Эластосил 137-175М [1, 2]. Определена исходная адгезионная прочность грунтовок, исследовано влияние режимов отверждения на адгезионную прочность грунтовок к сплавам 1201 и Д16-Т1. Определена прочность при сдвиге клеевых соединений, выполненных по грунтовкам ЭП-076, ЭП-0214, ЭП-0215, АК-0209, КО-052 с применением клея Эластосил 137-175М при комнатной температуре и при 200°C (табл. 1), исследовано влияние подслоев (типа П-9) на прочность клеевых соединений (в работе принимал участие к.т.н. В.Н. Владимирский).

Клеевые соединения по грунтовке ЭП-0214 как по прочности, так и по характеру разрушения превосходят соединения по другим грунтовочным покрытиям (см. табл. 1).

На основании проведенных исследований был

выбран оптимальный вариант защитно-адгезионного подслоя, состоящего из двух слоев грунтовок ЭП-0214, а также режим отверждения грунтовок. Защитно-адгезионный подслоя на основе грунтовок ЭП-0214 в сочетании с клеем Эластосил 137-175М показал достаточно высокие характеристики при сдвиге, при 100%-ном когезионном разрушении по клею без разрушения грунтовочного слоя.

Исследовано влияние подготовки поверхности алюминиевых сплавов (серноокислотное или хромовокислотное анодирование), а также режимов отверждения грунтовок ЭП-0214 на адгезию. Исследована прочность при сдвиге и равномерном отрыве клеевых соединений, выполненных по грунтовке ЭП-0214 с применением клея Эластосил 137-175М, в исходном состоянии, при температурах +200 и -130°C, а также после термоциклирования по режиму: -130°C → +200°C (105 циклов); испытаний в камере тропиков (КТ); термостарения при температуре 200°C в течение 50 ч. Исследованы защитные свойства грунтовок ЭП-0214, разработана технология защиты от коррозии планера изделия «Буран».

Исследовано влияние протекторной защиты грунтовок ЭП-0214 на свойства клеевых соединений при сдвиге с использованием клея Эластосил 137-175М, выбран протекторный состав ЗПС-1 для временной защиты поверхностей и агрегатов, окрашенных грунтовкой горячей сушки, на период транспортировки и хранения.

Разработан токопроводящий состав на основе антикоррозионной пасты ВП-1, а также технология применения такого состава для обеспечения металлизации и одновременной защиты от коррозии (оформлена ПИ1.2.188-87 «Защита от коррозии планера изделия БТС»).

Разработанная система адгезионно-защитных покрытий на основе грунтовок ЭП-0214 была также исследована в качестве защитного покрытия

Таблица 1

## Прочность клеевых соединений с различными грунтовками

Подготовка поверхности	Вид грунтовки	Режим отверждения 1 слоя грунтовки		Прочность* при сдвиге, МПа, при температуре, °С		Характер разрушения**
		температура, °С	время, ч	20	200	
Анодирование в серной кислоте, наполнение в хромпике	Без покрытия	–	–	3,9/(3,3–4,5)	1,1/(0,8–1,3)	$K=100\%$
	ЭП-076 (2 слоя)	90	3	5/(4,8–5,4)	1/(0,9–1,2)	$A_K=100\%$
	ЭП-0214	90	3	4,4/(4,1–5,2)	0,8/(0,8–0,9)	$K=100\%$
	ЭП-0215	90	3	3,1/(2,8–3,7)	0,4/(0,4–0,6)	$A_K=100\%$
	КО-052	90	3	4,4/(4–4,8)	0	$A_K=100\%$
	АК-0209	20	24	1,4/(1,3–1,6)	0	$A_K=100\%$
Анодирование в хромовой кислоте	Без покрытия	–	–	4,4/(4,2–4,6)	1,6/(1,2–1,8)	$K=100\%$
	ЭП-076	90	3	3,3/(2,3–3,7)	1,1/(0,9–1,3)	$A_K=100\%$
	ЭП-0214	90	3	4,9/(4,4–5,2)	1,7/(1,5–2,1)	$K=100\%$

\* В числителе – среднее значение, в знаменателе – минимальное и максимальное.

\*\*  $K$  – когезионная прочность;  $A_K$  – адгезионно-когезионная прочность.

ракеты-носителя «Энергия». После проведения длительных испытаний указанная система покрытий была использована для защиты металлических поверхностей ракеты.

Разработаны системы лакокрасочных покрытий для защиты от коррозии модуля К и агрегата 813 изделия БТС, выбраны оптимальные режимы нанесения и формирования систем покрытий. Особое внимание уделялось режимам отверждения системы покрытий для защиты внутренней поверхности модуля К. Для выбора оптимального режима отверждения системы покрытий на основе грунтовки АК-070 и эмали ЭП-140 потребовались испытания в институте медико-биологических проблем (определение выделения токсичных продуктов). Разработана технология защиты сварных швов (производственная инструкция ПИ1.2.249–83 «Защита от коррозии корпусов модуля К и агрегата 813 изделия БТС»).

Для обеспечения теплового баланса космического корабля «Буран» использованы пассивные системы терморегулирования (терморегулирующие лакокрасочные покрытия) как наиболее дешевые в отличие от активных систем терморегулирования.

Терморегулирующие покрытия (ТРП), разработанные в ВИАМ, в зависимости от радиационных оптических характеристик ( $\alpha_s/R_s$  – поглощательно-отражательная способность солнечной радиации,  $\epsilon_n$  – излучательная способность) подразделяются на классы: солнечные отражатели ( $\alpha_s \leq 0,22$ ,  $\epsilon_n \geq 0,85$ ) – цвет белый, «истинные отражатели» ( $\alpha_s \leq 0,18$ ,  $\epsilon_n \leq 0,18$ ) – цвет серебристый, «истинные поглотители» ( $\alpha_s \geq 0,85$ ,  $\epsilon_n \geq 0,9$ ) – цвет черный, темно-серый.

Специально для КА «Буран» (для внутренней поверхности створок отсека полезного груза и панелей РТО) были разработаны ТРП класса «солнечные отражатели» – эмаль КО-5191А [3] и бензоспиртостойкая эмаль КО-5258 (для комплекта оборудования космонавтов: шлем, панец).

Для элементов конструкции шасси и панели под ЭВТИ (экранно-вакуумная теплоизоляция) были применены ТРП класса «истинные отражатели» – эмаль ВЭ-30 серебристая и ВЭ-50Э (с повышенной бензостойкостью), разработанные специально для «Бурана».

Для сотовых конструкций КА «Буран» (кожух РН-ВТ) и щитков элерона применены ТРП класса «истинные поглотители» – эмали КО-818 «К», КО-819, КО-819А и ВЭ-38 со стабильными значениями  $\epsilon_n$  при длительном термостарении при температуре до 700°С [1, 3–6].

Термостойкое терморегулирующее покрытие – эмаль ВЭ-38, содержащая тугоплавкое бескислородное соединение, была разработана специально для МКС «Буран». Покрытие на основе эмали ВЭ-38 имеет степень черноты  $\epsilon_n \geq 0,8$  в интервале температур до 800°С и термостойкость в течение 200 ч – при температуре 700°С и в течение 100 ч – при температуре 800°С. Покрытие выдержало ускоренные коррозионные испытания в течение 1 года в камере, имитирующей тропический климат, и 3 мес в камере солевого тумана. Кроме того, покрытие на основе эмали ВЭ-38 успешно прошло стендовые испытания в Тулузе в соответствии с условием контракта с французской фирмой (в работе принимала участие к.т.н. В.А. Молотова).

В условиях космоса наиболее сильное воздействие на органические материалы оказывают такие факторы, как УФ-излучение, комплексное облучение потоками протонов и электронов,  $\gamma$ -излучение, глубокий вакуум (усиливающий газовыделение материалов), перепады температур при выходе и входе в атмосферу. Поэтому стабильность терморегулирующих покрытий в рабочих условиях является одним из основных показателей, и, как показали результаты первого полета, все примененные терморегулирующие покрытия испытания выдержали.

Таблица 2

## Технологические свойства эмали КО-5229

Наименование показателей	Норма	Методы испытаний
Время высыхания до степени 3 при 20±2°C, ч (не более)	1	ГОСТ 19007
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа М-3, усл. ед. (не менее)	0,25	ГОСТ 5233
Изгиб покрытия, мм (не более)	1	ГОСТ 6806

Таблица 3

## Влагозащитные свойства лаков на плитках ТЗП из кварцевых волокон с нанесенным силикатным покрытием

Покрытие	Влагопоглощение, % (при φ=98%), в течение, сут		
	3	10	30
АК-113	0,1	0,25	0,5
ХВ-784	0,01	0,05	0,2
ФП-5182	0,01	0,04	0,2
Углерод-углерод (без покрытия)	0,2	0,7	0,9
Плитка ТЗП с силикатным покрытием	0,2	0,7	0,9

Таблица 4

## Скорость сублимации влагозащитных лаков

Покрытие	Потеря массы, %, за 20 мин, при температуре, °С		
	400	600	800
АК-113	96	100	100
ХВ-784	94	100	100
ФП-5182	99	100	100

Таблица 5

## Излучательные свойства поверхности материала системы «углерод-углерод» с влагозащитными лаками в процессе их сублимации (нагрев при 900°C, 20 мин)

Покрытие	Степень черноты $\epsilon_n$ , при температуре, °С						
	200	300	400	500	600	700	800
АК-113	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,62
ХВ-784	0,69	0,71	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76
ФП-5182	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88
Углерод-углерод (без ЛКП)	0,72	0,72	0,73	0,74	0,74	0,75	0,76

Таблица 6

## Технологические свойства лака ФП-5182

Наименование показателей	Норма	Методы испытаний
Время высыхания до степени 3 при 20±2°C, ч (не более)	1	ГОСТ 19007
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ, усл. ед. (не менее)	0,4	ГОСТ 5233
Изгиб покрытия, мм (не более)	1	ГОСТ 6806
Влагопоглощение пленки лака, % (не более)	0,35	ГОСТ 21513 (метод 1)

Одной из проблем при создании космического корабля «Буран» было создание защитно-декоративного покрытия для нанесения специальных знаков разметки и маркировки на неметаллические поверхности (в частности, на кремнийорганические герметики). Для этого была разработана кремнийорганическая эмаль КО-5229 различных цветов, которая представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из полуфабриката эмали и отвердителя. Отличительной особенностью данной эмали является возможность нанесения ее – без подслоя – на поверхность материала на основе кремнийорганического герметика. Покрытия на основе эмали КО-5229 обладают хорошей адгезией к кремнийорганическим герметикам при температурах эксплуатации до 400°C. Отверждение покрытий происходит при температуре 12–35°C (табл. 2).

При создании МКС «Буран» также остро возникла необходимость дополнительной защиты плиток теплозащитного покрытия и наиболее теплонагруженных элементов конструкции из углерод-углерода от воздействия воды и влаги – для предотвращения значительного увеличения массы конструкции и изменения других свойств защищаемых материалов.

Было решено осуществить выбор «жертвенного» лакокрасочного покрытия на период наземного хранения. Проведены исследования следующих лаков: акрилового АК-113, перхлорвинилового ХВ-784 и фторопластового ФП-5182.

Оценка влагозащитных свойств исследуемых лакокрасочных покрытий представлена в табл. 3.

Основным условием применения лакового покрытия была его «сублимация» при действии температур выше 300°C с сохранением основных оптических коэффициентов (степень черноты) поверхностей деталей из углерод-углеродного материала и плиток с силикатным покрытием. Оценка потери массы была проведена при постоянном нагреве при температурах 400, 600, 800°C (табл. 4).

Из приведенных результатов следует (см. табл. 4), что лакокрасочное покрытие на основе лака ФП-5182 сублимируется более полно уже при 400°C [5, 7, 8] по сравнению с покрытиями на основе лаков АК-113 и ХВ-784.

С целью окончательного выбора «жертвенного» лакового покрытия необходимо было определить изменение степени черноты основного материала с предварительно нанесенным лаковым покрытием – после теплового воздействия при 900°C, 20 мин.

Результаты измерения степени черноты представлены в табл. 5.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод – исследованные лаковые покрытия практически мало влияют на степень черноты материала углерод-углерод.

Таким образом, для защиты элементов теплозащитного конструкционного покрытия от воздействия воды и влаги выбран лак ФП-5182 холодного отверждения, представляющий собой раствор фторопласта 32Л марки В [7] в смеси органических растворителей (в работе принимал участие к.х.н. А.А. Лебедев).

Лак ФП-5182, разбавленный до рабочей вязкости, наносился на теплозащитную конструкцию методом пневматического распыления, образуя после высыхания гладкую, ровную, без механических включений пленку, которая полностью сублимировалась в процессе эксплуатации изделия вместе с загрязнениями, тем самым предотвращая взаимодействие загрязнений неизвестного состава с силикатным покрытием плитки. Технологические свойства лака ФП-5182 представлены в табл. 6.

Работоспособность рекомендованных ВИАМ антикоррозионной эпоксилаковой грунтовки ЭП-0214, влагозащитного фторопластового лака ФП-5182 и термостойких кремнийорганических эмалей КО-5191А, КО-818, КО-819 и ВЭ-38 была подтверждена не только стендовым испытанием, но и единственным полетом МКС «Буран».

Проведенные в процессе проектирования и производства МКС «Буран» исследования и испытания лакокрасочных покрытий различных типов послужили основой для создания покрытий с более высоким уровнем свойств [9–11], которые могут быть использованы для защиты полимерных и металлополимерных композиционных материалов и магниевых сплавов [12–17].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий; Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 152–158.
2. Новикова Т.А., Офицерова М.Г., Владимирский В.Н., Радецкая Э.М., Каримова С.А. Оценка эффективности защитных свойств лакокрасочных покрытий в условиях воздействия малоцикловых и усталостных нагрузок и коррозионной среды /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Лакокрасочные материалы и покрытия. М.: ВИАМ. 2003. С. 89–93.
3. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные покрытия со специальными свойствами /В сб. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002. Юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСИС–ВИАМ. 2002. С. 339–344.
4. Владимирский В.Н., Малова Н.Е., Семенова Л.В. Подготовка поверхности титановых сплавов и нержавеющей сталей перед нанесением кремнийорганических эмалей /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Лакокрасочные материалы и покрытия. М.: ВИАМ. 2003. С. 80–82.

5. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В. Термоокислительная стабильность ненаполненных и дисперсно-наполненных полимерных пленкообразующих // В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Лакокрасочные материалы и покрытия. М.: ВИАМ. 2003. С. 36–41.
6. Молотова В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия. 1978. 112 с.
7. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.
8. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В. Термостойкие лакокрасочные покрытия // В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 316–322.
9. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А. // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
10. Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
11. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
12. Старцев О.В., Кротов А.С., Сенаторова О.Г., Аниховская Л.И., Антипов В.В., Гращенков Д.В. // Материаловедение. 2011. №12. С. 38–44.
13. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.
14. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металлополимерные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 226–230.
15. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
16. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
17. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.