УДК 629.7.023.2:535.362

# СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА В ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЯХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

© 2023 г. М. М. Михайлов<sup>а, \*</sup>, А. Н. Лапин<sup>а, \*\*</sup>, С. А. Юрьев<sup>а</sup>, В. А. Горончко<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634000 Россия \*e-mail: membrana2010@mail.ru \*\*e-mail: alexey\_nl@mail.ru Поступила в редакцию 17.09.2022 г. После доработки 16.11.2022 г. Принята к публикации 16.11.2022 г.

Выполнено сравнительное исследование радиационной стойкости оптических свойств связующих для терморегулирующих покрытий космических аппаратов: широко используемых жидкого стекла  $K_2SiO_3$  и вновь разрабатываемого для этих целей жидкого стекла  $Li_2SiO_3$ . При исследовании спектров диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) в диапазоне длин волн 0.2–2.5 мкм и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) до и после облучения электронами установлена несравненно большая радиационная стойкость жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  по сравнению со стеклом  $K_2SiO_3$ . Значения изменений коэффициента поглощения  $\Delta a_s$  жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  в несколько раз меньшие по сравнению с жидким стеклом  $K_2SiO_3$ : при облучении электронами с энергией 30 кэВ при флуенсе  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> – в 35 раз; при  $\Phi = 4 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> – в 25 раз; при  $\Phi = 6 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> – в 7 раз. Проведен анализ факторов, определяющих радиационную стойкость этих стекол. Преимущество в радиационной стойкости жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  открывает перспективы его использования в качестве связующих соединений в терморегулирующих покрытиях космических аппаратов, в красках, керамиках и других областях техники и промышленности с наличием ионизирующих излучений.

**Ключевые слова:** литиевое и калиевое жидкое стекло, оптические свойства, полосы поглощения, радиационная стойкость.

DOI: 10.31857/S1028096023050138, EDN: KVKUZO

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В лакокрасочных и керамических терморегулирующих покрытиях (ТРП) космических аппаратов в качестве связующих используют полимерные лаки и смолы или калиевое жидкое стекло. Такие связующие предназначены для образования ТРП, должны обеспечивать необходимую укрывистость, вязкость, сплошность и высокую отражательную способность в солнечном диапазоне спектра (длины волн 0.2–2.5 мкм). Радиационная стойкость всех известных связующих ниже по сравнению с пигментами. Поэтому их концентрация должна быть минимально возможной [1].

В последние годы в АО "Композит" (Роскосмос) разработан ряд покрытий класса "оптические солнечные отражатели" с использованием литиевого жидкого стекла в качестве связующего. Было установлена более высокая стойкость таких покрытий к действию излучения в космическом пространстве по сравнению с аналогичными покрытиями с калиевым жидким стеклом в качестве связующего [2, 3]. Литиевые жидкие стекла помимо космической отрасли широко используют при производстве других типов стекол для наземного применения, в том числе и в устройствах, где применяют различные виды излучений [4–6]. Несмотря на столь широкое применение до настоящего времени не изучены основные факторы, определяющие более длительное сохранение оптических свойств самих жидких стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и покрытий с их использованием по сравнению с жидким стеклом  $K_2SiO_3$  под действием излучения.

Целью настоящей работы являлось исследование оптических свойств и радиационной стойкости жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  и сравнение с радиационной стойкостью жидкого стекла  $K_2SiO_3$  для ТРП космических аппаратов.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления образцов использовали водный раствор лития кремнекислого с кремне-



**Рис. 1.** Спектры диффузного отражения жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ при флуенсе (2–10) × 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>.

земистым модулем 3.2 (мольное отношение кремнезема к окиси лития  $SiO_2/Li_2O$ ) квалификации х. ч., изготовленного в соответствии с ТУ 2621-284-00209192-2009 (далее — литиевое жидкое стекло).

Перед нанесением образцов покрытия подложки диаметром 24 мм из алюминия АМг6 по ГОСТ 4784 готовили следующим образом. Обезжиривали поверхность подложки двукратной протиркой ветошью, смоченной в ацетоне. Для придания поверхности подложки шероховатости выполняли обработку шлифовальной бумагой до полного удаления глянца в двух перпендикулярных направлениях. Для устранения зеркального блеска поверхность подложки обрабатывали водным раствором NaOH, а затем водным раствором азотной кислоты. После промывания дистиллированной водой поверхность подложки сушили в сушильном шкафу при температуре 150°C.

Нанесение Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> на металлические подложки осуществляли в следующей последовательности. Подготовленную описанным выше способом подложку обезжиривали ацетоном. Жидкое стекло доводили до рабочей вязкости путем добавления дистиллированной воды, тщательно перемешивали и переливали в герметичную емкость. Для улучшения адгезии и предотвращения растрескивания небольшое количество жидкого стекла наносили на подложку и втирающими движениями удаляли его с помощью ветоши таким образом, чтобы на поверхности подложки остался тонкий слой жилкого стекла. После этого подложку с нанесенным тонким слоем стекла высушивали в течение 8 ч на воздухе. Кистью наносили жидкое стекло или покрытие на его основе тонкими слоями (толщина каждого слоя не более 50 мкм), равномерно распределяя по поверхности подложки. Для изготовления каждого образца наносили 3-4 слоя до достижения толщины покрытия примерно 150 мкм. Каждый слой высушивали не менее 12 ч.

Аналогично наносили на подложки калиевое жидкое стекло. Для сравнения радиационной стойкости различных связующих для ТРП кроме жидких стекол исследовали лак КО-921. Его наносили на металлическую подложку кистью, общая толщина покрытия составляла 150 мкм, полное высыхание происходило на воздухе при комнатной температуре.

Спектры диффузного отражения  $\rho_{\lambda}$  в диапазоне длин волн 0.2–2.5 мкм всех образцов (жидких стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и лака KO-921) в исходном состоянии и после каждого периода облучения электронами с энергией 30 кэВ флуенсом  $\Phi =$  $= (2-4) \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> регистрировали в вакууме (P = $= 1 \times 10^{-6}$  торр) *in situ* с помощью встроенной в камеру установки "Спектр" интегрирующей сферы [4]. Облучение осуществляли при температуре 300 К. Регистрацию ИК-спектров отражения в диапазоне от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> исходных образцов жидких стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> выполняли на ИК Фурье спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с приставкой для измерения диффузного отражения DRS-8000A.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры диффузного отражения в области 200—2500 нм

Край основного поглощения в спектрах  $\rho_{\lambda}$  образцов Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> расположен при 191 нм (рис. 1). Эта величина соответствует значению ширины запрещенной зоны  $E_{g} = 6.49$  эВ. Максимальное значение коэффициента отражения (ρ) достигает 75% в области около 1400 нм. С увеличением длины волны коэффициент отражения уменьшается и при  $\lambda = 2500$  нм составляет 42%. В спектрах  $\rho_{\lambda}$ зарегистрированы локальные минимумы при 803, 1420, 1920 и 2220 нм, обусловленные полосами поглощения ОН-групп [5-7]. После облучения электронами спектры р изменяются незначительно: край основного поглощения смещается на несколько нм в длинноволновую область, коэффициент отражения уменьшается в УФ и видимой областях на несколько %.

Рассчитаны разностные спектры диффузного отражения ( $\Delta \rho_{\lambda}$ ) вычитанием спектров после облучения ( $\rho_{\lambda f}$ ) из спектров до облучения ( $\rho_{\lambda 0}$ ):

$$\Delta \rho_{\lambda} = (\rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda f}). \tag{1}$$

Такие спектры (рис. 2) являются спектрами поглощения, наведенного действием электронного пучка. В них регистрируется полосы поглощения в УФ, видимой и ближней ИК областях при 235, 255–270, 370, 695, 850 и 980 нм. Интенсивность всех полос небольшая, наиболее интенсивная полоса при 235 нм достигает 4.3% после облучения при максимальном флуенсе электронов  $\Phi = 1 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>.

Зарегистрированные полосы поглощения могут определяться дефектами, образованными при облучении в составляющих стекла  $Li_2O$  и  $SiO_2$ . Такими дефектами в оксидных соединениях, как правило, являются анионные и катионные вакансии и междоузельные анионы и катионы в различном зарядовом состоянии и их комплексы.

Аналогичные результаты получены и для калиевого жидкого стекла. На рис. 3 приведены спектры  $\rho_{\lambda 0}$  и  $\rho_{\lambda f}$  этого стекла. Край основного поглощения составляет 280 нм, что соответствует значению  $E_{g} = 4.29$  эВ. Максимальное значения коэффициента отражения составляет 75% и соответствует той же области около 1400 нм, как и для стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. С увеличением длины волны коэффициент отражения уменьшается и при  $\lambda =$ = 2500 нм равен 27%. В спектрах  $\rho_{\lambda}$  также, как и для стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, зарегистрированы локальные минимумы при 803, 1420, 1920 и 2220 нм, обусловленные полосами поглощения ОН-групп. Облучение электронами приводит к небольшим изменениям коэффициента отражения в УФ и видимой областях спектра. Так же, как и для жидкого стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, при облучении происходит незначительное смешение края основного поглощения в длинноволновую область спектра.

В разностных спектрах  $\Delta \rho_{\lambda}$  (рис. 4) присутствуют полосы поглощения при 300, 400, 585 и 825 нм. Наиболее интенсивной является полоса при 300 нм. Полоса при 585 нм является сложной, на ее обоих фронтах заметны выступы. Это указывает на наличие не менее трех элементарных полос поглощения, входящих в эту интегральную полосу. С увеличением флуенса электронов интенсивность всех полос возрастает. В области  $\lambda >$ > 1000 нм значения  $\Delta \rho$  составляют менее 0.5%.

# ИК-спектры отражения стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

На рис. 5 показаны ИК-спектры отражения жидких стекол  $Li_2SiO_3$  и  $K_2SiO_3$ . Полосы поглощения в этих спектрах одной и той же природы. Это позволяет предположить, что природа полос одинакова: полосы обусловлены различными типами колебаний молекул  $SiO_2$  и их составляющих, а также различных поверхностных соединений. Интенсивность некоторых полос одинакова (1087 и 650 см<sup>-1</sup>). Интенсивность таких полос, как 1400, 1591, 1639, 3145 и 3540 см<sup>-1</sup> больше в спектре стекла  $Li_2SiO_3$ , а у полос при 860 и 2624 см<sup>-1</sup> она меньше по сравнению с полосами в спектре стекла  $K_2SiO_3$ .



**Рис. 2.** Разностные спектры отражения жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  после облучения флуенсом электронов с энергией 30 кэВ: 2 (*1*); 4 (*2*); 6 (*3*); 8 (*4*); 10 × 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (*5*).



**Рис. 3.** Спектры диффузного отражения жидкого стекла  $K_2SiO_3$  до и после облучения флуенсом электронов (2–6) × 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> с энергией 30 кэВ.



**Рис. 4.** Разностные спектры отражения жидкого стекла  $K_2SiO_3$  после облучения флуенсом электронов с энергией 30 кэВ: 2 (*1*); 4 (*2*); 6 × 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> (*3*).



Рис. 5. ИК-спектры жидких стекол  $Li_2SiO_3$  (1) и  $K_2SiO_3$  (2).

Полосы в диапазоне от 2400 до 3700 см<sup>-1</sup> могут быть обусловлены валентными колебаниями гидроксильных групп [8]: поверхностными (3400– 3700 см<sup>-1</sup> [9–11] и связанными водородной связью с кислородом (3400 см<sup>-1</sup>).

В области волновых чисел от 610 до 1440 см<sup>-1</sup> имеются полосы, характерные для диоксида кремния [12–14]: такие полосы обусловлены колебаниями мостикового кислорода Si–O–Si (460, 810 и 1110 см<sup>-1</sup>); валентными симметричными колебаниями Si–Si (615 см<sup>-1</sup>); скручивающими колебаниями SiO<sub>2</sub> (805 см<sup>-1</sup>).

Такое же объяснение природы полос поглощения в области  $850-1100 \text{ см}^{-1}$  дано в работах [12– 14]: асимметричные колебания мостиковых связей Si–O–Si, а также симметричные колебания концевых связей Si–O.

# Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения

Поскольку исследуемое материалы (жидкие стекла  $K_2SiO_3$  и  $Li_2SiO_3$  и лак KO-921) предназна-

чены для использования в качестве связующих ТРП для космических аппаратов, то представляют интерес расчеты интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) и его изменений ( $\Delta a_s$ ) после облучения электронами образцов покрытий. Расчеты осуществляли путем разбиения спектра излучения Солнца (длины волн 0.2–2.5 мкм) на равноэнергетические участки по известной методике Джонсона [15], определения коэффициента отражения в этих участках и среднего значения с использованием Международных стандартов [16, 17]. Для необлученных образцов значения коэффициента поглощения жидких стекол близки: 0.36 для стекла K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и 0.38 для стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

На рис. 6 приведены полученные зависимости  $\Delta a_{\rm s}$  в выбранных трех связующих от флуенса электронов. Из рис. 6 следует, что кинетика и абсолютные значения изменений коэффициента поглощения значительно отличаются. Для стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> заметны две стадии в его изменении, для стекла K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и лака KO-921 — одна.

Сравнение значений  $\Delta a_s$  этих связующих при одинаковом флуенсе электронов (табл. 1) показывает их значительное отличие. Значения  $\Delta a_s$ жидкого стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в несколько раз меньшие по сравнению с жидким стеклом K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и лаком KO-921: при  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> – в 35 и 355 раз; при  $\Phi = 4 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> – в 25 и 305 раз; при  $\Phi = 6 \times$  $\times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> – в 7 и 81 раз соответственно. Эти потоки электронов с энергией 30 кэВ соответствуют потокам энергии, соответственно,  $6.0 \times 10^{20}$ ,  $1.2 \times$  $\times 10^{21}$  и 2.4  $\times 10^{21}$  эВ · см<sup>-2</sup>.

О том, что радиационная стойкость жидких стекол  $K_2SiO_3$  выше по сравнению с полимерными связующими известно из результатов многих экспериментальных исследований [1]. Сравнительные данные по радиационной стойкости жидких стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> отсутствуют. Поэтому полученное увеличение радиационной стойкости жидкого стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> по сравнению с



**Рис. 6.** Зависимость изменений коэффициента поглощения  $a_s$  от флуенса электронов жидких стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (a), K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (б) и лака KO-921 (в).

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2023

$\Phi, \times 10^{16}  \mathrm{cm}^{-2}$	2	4	6	
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.0002	0.0004	0.0019	
K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.0070	0.0100	0.0130	
KO-921	0.0710	0.1220	0.1530	

**Таблица 1.** Зависимости значений  $\Delta a_s$  различных связующих для ТРП при облучении от флуенса электронов

 $K_2SiO_3$  показывает перспективность использования жидкого стекла  $Li_2SiO_3$  в керамических покрытиях и изделиях, работающих в условиях действия ионизирующего излучения.

### Факторы, влияющие на радиационную стойкость жидких стекол и кремнийорганического лака

Радиационную стойкость жидких стекол во многом определяет их модуль (M), который можно рассчитать по выражению:

$$M = m \mathrm{SiO}_2 / m M e \mathrm{O}_2, \qquad (2)$$

где  $mSiO_2$  и  $mMeO_2$  — массы молекул  $SiO_2$  и  $MeO_2$ в составе жидкого стекла, Me — тип катиона.

Для стекла  $K_2SiO_3$ , используемого в настоящем исследовании M = 3.9 и, в соответствии с формулой (2), получаем вклад молекул  $SiO_2$  в общую массу равный 38.5%, вклад молекул  $K_2O -$ 61.5%. Для используемого в настоящем исследовании стекла  $Li_2SiO_3$  с M = 3.2 вклад молекул  $SiO_2$ в общую массу равен 64%, вклад молекул  $Li_2O -$ 36%. Эти расчеты показывают, что в калиевом жидком стекле число молекул аморфного диоксида кремния на одну молекулу кристаллического  $K_2O$  составляет 6.2, а в литиевом жидком стекле – всего 1.8. (отличие в 3.4 раза).

Сведения о сохранении оптических свойств кристаллических составляющих рассмотренных стекол — оксидов  $K_2O$  и  $Li_2O$  — в условиях облучения к настоящему времени отсутствуют. Можно лишь предположить, что при близкой чистоте и концентрации примесей и при большей ширине запрещенной зоны радиационная стойкость оксида  $Li_2O$  должна быть не хуже по сравнению со стеклом  $K_2O$ .

Другим фактором, определяющим радиационную стойкость этих стекол, является наличие аморфной фазы SiO<sub>2</sub>, которой в стекле  $K_2SiO_3$  в 3.4 раза больше по сравнению со стеклом Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Такое аморфное соединение SiO<sub>2</sub> наносили в виде одного или двух слоев на поверхность порошков, например,  $ZrO_2$  или  $SrZrO_3$  и получали увеличение радиационной стойкости [18]. Другим примером является модифицирование оксидных порошков наночастицами SiO<sub>2</sub>, выступающими в роли центров релаксации первичных дефектов (электронов и дырок), образованных действием ионизирующего излучения в таких порошках [19, 20]. Поэтому радиационная стойкость калиевого жидкого стекла с учетом этого фактора должна быть выше по сравнению с литиевым жидким стеклом.

Третьим фактором, влияющим на радиационную стойкость этих стекол, может быть значение ширины запрещенной зоны оксидных соединений, которое составляет 4.29 эВ для  $K_2O$  и 6.29 эВ для  $Li_2O$ . Отличие значений  $E_g$  составляет 1.47 раз. При энергии электронов 30 кэВ единственным процессом их взаимодействия с этими оксидами является ионизационный. Число образованных электронно-дырочных пар будет определяться соотношением потока энергии и значения ширины запрещенной зоны. При одинаковой величине потока энергии электронов число образованных при облучении первичных дефектов — электронно-дырочных пар в  $Li_2O$  должно быть меньше по сравнению с  $K_2O$  в 1.47 раз.

Четвертым фактором, определяющим изменение интегрального коэффициента поглощения  $\Delta a_{\rm s}$  при облучении, является энергетическое положение полос поглощения образованных облучением дефектов и спектра излучения Солнца. В спектрах  $\Delta \rho_{\lambda}$  Li<sub>2</sub>O первые высокоинтенсивные полосы поглощения расположены при 235 и 255– 270 нм, а в спектрах  $\Delta \rho_{\lambda}$  K<sub>2</sub>O – при 300 и 400 нм. В спектре излучения Солнца в области 200–270 нм интенсивность излучения почти не изменяется, а в области 270–400 нм резко увеличивается (табл. 2). Поэтому вклад этих полос поглощения в результирующее значение коэффициента  $a_{\rm s}$  будет различным: от спектра  $\Delta \rho_{\lambda}$  Li<sub>2</sub>O он будет много меньшим по сравнению со спектром K<sub>2</sub>O.

Поскольку радиационную стойкость этих стекол, как и других связующих и самих ТРП, оценивают по величине изменений коэффициента поглощения  $\Delta a_s$  после воздействия излучений, то такое отличие будет увеличивать радиационную стойкость литиевого жидкого стекла по сравнению с калиевым [21]. Первые несколько средних значений длин волн в равноэнергетических участках спектра излучения Солнца, определяю-

Таблица 2. Спектральное распределение освещенности, создаваемой Солнцем вне земной атмосферы

-	-	-							~ ~	
λ, нм	200	220	240	260	280	300	340	380	420	460
Q, мкВт/см <sup>2</sup> · мкм	1.07	5.75	6.30	13.00	22.20	51.40	107.40	112.00	174.70	206.60

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2023

щих значения коэффициента поглощения  $a_s$  согласно методике [15], составляют 315, 366, 408, 438 и 464 нм. В этих точках определяют значения коэффициента отражения до облучения  $\rho_0$ , после облучения  $\rho_f$  и их разность  $\Delta \rho$ , по которым и рассчитывают значения интегрального коэффициента поглощения до облучения  $a_{s0}$ , после облучения  $a_{sf}$  и их разность  $\Delta a_s$ .

Сравним значения длин волн 315, 366, 408, 438, 464 нм со значениями максимумов полос поглощения в спектрах  $\Delta \rho_{\lambda}$  этих стекол. В спектрах  $\Delta \rho_{\lambda}$ стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (рис. 2) зарегистрированы полосы поглощения при 235, 255–270, 370, 695 нм. Первые две самых интенсивных полосы не будут влиять на значения  $\Delta a_s$ , а полоса при 370 нм будет влиять лишь частично (не в максимуме). В промежутке спектра с расчетными точками при 408, 438 и 464 нм также отсутствуют полосы поглощения. В спектре  $\Delta \rho_{\lambda}$  жидкого стекла K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (рис. 4) регистрируются полосы при 300, 400, 585 и 825 нм. Первая полоса учитывается не в самом максимуме, а вторая (400 нм) практически в максимуме.

Поскольку все другие точки для расчетов значений  $\Delta a_{\rm s}$  в спектрах обоих жидких стекол соответствуют меньшим значениям  $\Delta \rho$  по сравнению с рассмотренными коротковолновыми полосами, то разность их вклада будет значительной. Поэтому данный фактор оказывает заметное влияние при определении радиационной стойкости этих двух типов жидких стекол по значениям  $\Delta a_{\rm s}$  после их облучения.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены сравнительные исследования спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения и их изменений после облучения электронами  $(E = 30 \text{ кэB}, \Phi = (1-6) \times 10^{16} \text{ см}^{-2})$  жидких стекол Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Установлена более высокая радиационная стойкость стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> по сравнению со стеклом K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Предпосылками высокой радиационной стойкости стекла K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> является высокий модуль (M = 3.9) и большее в 6.2 раз число молекул SiO<sub>2</sub> (обладающих высокой радиационной стойкостью и защитными свойствами) на одну молекулу К<sub>2</sub>О по сравнению со стеклом  $Li_2SiO_3$  (M = 3.2). Однако большое значение ширины запрещенной зоны ( $E_{\rm g} = 6.49$  эВ) и малая интенсивность излучения Солнца в области края основного поглощения ( $Q_1 = 1 \text{ мкBr} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мкm}^{-1}$ при  $\lambda_{g2} = 191$  нм) обуславливают более высокую радиационную стойкость стекла Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> по сравнению со стеклом K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ( $E_g = 4.43$  эB,  $Q_2 = 22$  мкВт · см<sup>-2</sup> · мкм<sup>-1</sup> при  $\lambda_{g2} = 280$  нм). Такое преимущество в радиационной стойкости позволит широко использовать литиевое жидкое стекло в качестве связующих соединений в терморегулирующих покрытиях космических аппаратов, в красках, керамиках и других областях техники и промышленности с наличием ионизирующих излучений.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030", проект "Науки о космосе и инжиниринг".

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Михайлов М.М. Спектры отражения терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Том 1. Томск: Изд-во Томского университета, 2007. 314 с.
- 2. Thermal Control Coatings. Nonmetallic Materials. JSC "Kompozit". Cited 16 September 2022. https://kompozit-mv.ru/index.php/nemetallicheskiematerialy/lakokrasochnye-termoreguliruyushchiepokrytiya.html
- 3. Токарь С.В., Баринова О.П. // Техника и технология силикатов. 2019. Т. 26. № 1. С. 6.
- Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretskii M.I. // Instrum. Experimental Tech. 1985. V. 28. P. 929.
- 5. *Burns D.A., Ciurczak E.W.* Handbook of Near-Infrared Analysis. Dekker: N.Y., 2001. 814 p.
- Blanco M., Coello J., Iturriaga H., Maspoch S., Pezuela C. // Analyst. 1998. V. 123. P. 135. https://www.doi.org/10.1039/A802531B
- Brauer G., Anwand W., Grambole D., Grenzer J., Skorupa W., Člžek J., Kuriplach J., Procházka I., Ling C.C., So C.K., Schulz D., Klimm D. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 115212. https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115212
- Davydov A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. 641 p.
- Boccuzzi F., Morterra C., Scala R., Zecchina A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 2059. https://www.doi.org/10.1039/F29817702059
- Keyes B.M., Gedvilas L.M., Li X., Coutts T.J. // J. Crystal Growth. 2005. V. 281. P. 297. https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.053
- Noei H., Qiu H., Wang Y., Löffler E., Wöll C., Muhler M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 7092. https://www.doi.org/10.1039/b811029h
- Cooper C.D., Mustard J.F. // Icarus. 1999. V. 142. Iss. 2. P. 557. https://www.doi.org/10.1006/icar.1999.6221
- Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504 с.
- 14. Shardakov N.T. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 548. https://www.doi.org/10.1134/S1087659621060250

- 15. Johnson F.S. // J. Meteorological. 1954. V. 11. № 6. P. 431.
- 16. ASTM E490-00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, 2005.
- 17. ASTM E903-96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, 2005.
- Патент 2160294 (РФ). Дата подачи заявки: 10.07.1998г. Модификатор для светоотражающих покрытий на основе диоксида циркония / Томский политехнический университет. Владимиров В.М., Михайлов М.М. // Опубликован 10.12.2000 г.
- Нещименко В.В. Исследование структуры, свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных наночастицами. Дис. ... д-ра физико-математических наук: 01.04.07. Томск: ТУСУР. 2017. 273 с.
- Hong R., Pan T., Qian J., Li H. // Chem. Engineering J. 2006. V. 119. P. 71. https://www.doi.org/10.1016/j.cej.2006.03.003
- 21. *Макарова Е.А., Харитонов А.В.* Распределение энергии Солнца и солнечная постоянная. М.: Наука, 1972. 88 с.

# Properties and Prospects for Application of Lithium Liquid Glass in Thermal Control Coatings of Spacecraft

M. M. Mikhailov<sup>1, \*</sup>, A. N. Lapin<sup>1, \*\*</sup>, S. A. Yuryev<sup>1</sup>, V. A. Goronchko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University of Control Systems & Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia \*e-mail: membrana2010@mail.ru \*\*e-mail: alexey.lapin@tusur.ru

A comparative study of the radiation resistance of the optical properties of binders for spacecraft thermostatic housings was carried out: widely sold liquid glass  $K_2SiO_3$  and newly developed liquid glass  $L_2SiO_3$ . At the analisis of diffuse reflection spectra ( $\rho_{\lambda}$ ) in the wavelenght range 0.2–2.5 µm and the integral radiation absorption coefficient ( $a_s$ ) both before and after electron radiation, an incomparably higher radiation resistance of  $L_2SiO_3$  liquid glass compared to  $K_2SiO_3$  glass was established. The values of the change in the absorption coefficient  $\Delta a_s$  of liquid glass  $L_2SiO_3$  comparing to one of  $K_2SiO_3$  liquid glass are several times less: for electron radiation with an estimate of 30 keV at a fluence  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> – 35 times; at  $\Phi = 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> – 25 times; at  $\Phi = 6 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> – 7 times. Analysis of of the factors that determine the radiation resistance of these glasses was made. The advantage in the radiation resistance of  $L_2SiO_3$  liquid glass is making it prospective for use as connecting compounds in thermal control coatings of spacecraft, in paints, ceramics and other areas of technology and industry with the presence of ionizing traces.

Keywords: lithium and potassium liquid glass, optical properties, absorption bands, radiation resistance.