

发射率可调型智能热控涂层的发展现状

史建中 曾一兵 刘文言

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 介绍了用于航天器热防护的电致变色和热致相变 2 种智能热控涂层的基本原理、制备方法及目前的研究现状,对我国智能热控涂层的发展进行了展望。

关键词 热控涂层,发射率,航天器

Development of Emittance Variable Thermo-Controllable Coatings

Shi Jianzhong Zeng Yibing Liu Wenyan

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In this paper, two types of emittance variable thermo-controllable coatings based on electrochromism and thermochromism are introduced. The basic principle, preparation methods and present status of them are overviewed. Finally, the countermeasures for china's smart thermo-controllable coatings development are point out.

Key words Thermo-Controllable coatings, Emittance, Spacecraft

1 引言

热控涂层是空间飞行器热控系统所采用的一种重要材料,其原理是通过调节物体表面涂层的太阳吸收率(α_s)和发射率(ϵ)来控制物体温度。传统热控涂层^[1~3]的太阳光谱红外发射特性固定,无法跟随环境温度变化而变化,航天器需要庞大而复杂的温度控制系统才能满足热控要求。对有较强适应性的智能型热控材料的需求也越来越强烈^[4~6]。智能热控材料可以根据温度高低自动改变自身的发射率,从而提高卫星温控系统自主管理能力。实现智能热控的方法有几种^[4~5]:基于电致变色的发射率变化涂层、基于热致相变的发射率变化涂层以及基于微机械技术制造的热控百叶窗等智能热控部件。智能热控涂层比百叶窗具有质量轻、无移动部件等优点。可变发射率的智能型热控涂层对控制卫星设备温度,尤其是遥感卫星设备的温度具有重要作用。NASA 文献指出,应用智能型热控涂层技术可以节省电加热功率 90%左右,减轻热控质量 75%左右,可应用于绝大部分航天器,特别适合对功率和质量要求非常苛刻的小卫星^[6]。美日等国自 20 世纪 90 年代起开始研究智能

热控涂层,目前已经进入空间搭载试验阶段。

2 电致变色智能热控涂层

2.1 基本原理

电致变色是指在外加电场的作用下,材料的价态与化学组分发生可逆变化,而使材料的发射特性发生可逆改变的现象。从而可以在恰当的时机选用合适的电压来改变目标的光学特性实现热控的智能化。金属氧化物(氧化钨、氧化镍等)和导电高分子(CPs)聚苯胺、聚噻吩及其衍生物等制作的电致变色热控器件,由于其有较好的发射率调控能力,已成为智能热控涂层领域研究的热点。

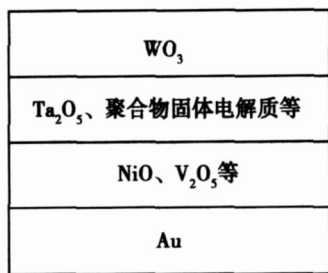
金属氧化物和有机导电高分子电致变色热控涂层通常都是采用两个对电极设计^[7~9](图 1)。氧化物电致变色涂层可以采用 $WO_3 - NiO$ 、 $WO_3 - V_2O_5$ 等多种形式的对电极设计,其间加入离子导电层。导电高分子电致变色涂层则可以采用导电高分子本身、导电高分子/金属复合电极及无机氧化物等对电极设计方式,并在其间装有吸附电解液的红外透明多孔薄膜。当外接电压时,就可以实现电致变色,产生不同的红外发射率。

收稿日期:2007-04-02;修回日期:2007-05-24

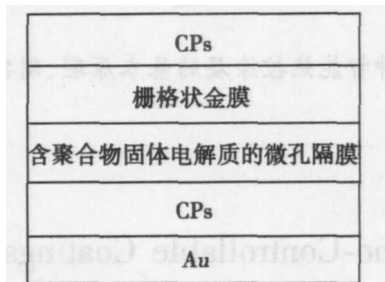
作者简介:史建中,1978 年出生,硕士,主要从事热控涂层的研究工作

宇航材料工艺 2007 年 第 5 期

— 1 —



(a) 金属氧化物



(b) 导电高分子

图 1 发射率可调的电致变色涂层结构示意图

Fig 1 Electrochromic device structure for modulating R emittance

2.2 研究进展

为了在小卫星上替代热控百叶窗等发射率可调型的活动部件, NASA自 20世纪 90年代起就开始关注其可能替代物——无机及有机电致变色热控涂层。

氧化物电致变色热控涂层通常采用离子束辅助沉积与磁控溅射等方法制备。Jeffrey等通过磁控溅射方法制备了 $WO_3/Ta_2O_5/NiO/Au$ 薄膜, 在 $2 \sim 13.8 \mu m$ 的红外发射率可以在 $0.057 \sim 0.595$ 可逆调节^[7,10]。黄银松等采用直流反应溅射制备的 $WO_3/PtO/Glass$ 结构的发射率可以在 $0.261 \sim 0.589$ 调节^[11-12]。虽然金属氧化物电致变色涂层有较好的发射率调控范围, 但由于其不能制备成柔性器件以及空间稳定性较差, 因此空间应用受到限制^[13]。

导电高分子有机电致变色材料, 具有可制备成柔性薄膜及优异的变色循环能力, 目前更接近于实用化程度。基于热控领域的导电高分子电致变色材料的红外发射性能研究起步于 20世纪 90年代。P. Chandrasekhar 研究表明在中红外和远红外宽频范围 ($0.4 \sim 45 \mu m$), 特定的电致变色热控涂层具有可控的红外发射率变化和反射率变化, 部分结果如表 1 所示, 发射率调控范围最大为 0.4 ^[8-9,13-16]。

美国 Ashwin Ushas 公司通过改变聚苯胺分子结构, 制备了一系列包含多杂环的聚苯胺衍生物, 并通过新型的掺杂手段制备了针对特定波段调控性能优异的导电高分子材料。由其制备的电致变色热控涂层在中红外和远红外宽频范围具有较大的发射率调控, 其中红外发射率变化在 $0.18 \sim 0.68$ 或 $0.39 \sim$

0.89 , 发射率变化达到 0.5 , 同时通过膜系设计使涂层太阳吸收率小于 0.4 ^[13-15]。

表 1 聚苯胺电致变色涂层的发射率调控结果

Tab 1 Representative emittance data for PAN electrochromic coatings

涂层	调控电压 /V	发射率	发射率变化
1	-1.1 ~ 0.0	0.39 ~ 0.79	0.40
2	-0.95 ~ 0.0	0.43 ~ 0.79	0.36
3	-0.85 ~ 0.0	0.34 ~ 0.67	0.33
4	-0.09 ~ 0.0	0.32 ~ 0.63	0.31

由于空间飞行器外表面热控涂层除了要承受高温低温交变, 还要经受高真空、紫外辐照、带电粒子辐照、低轨道原子氧侵蚀及空间碎片撞击等各种综合效应的影响。NASA 的 JPL 实验室对电致变色智能热控涂层的空间稳定性进行了测试, 测试条件见表 2, 性能指标基本达到实用要求^[13-16]。

表 2 电致变色热控涂层的空间环境稳定性

Tab 2 Space durability of electrochromic thermo-controllable coatings

测试项目	试验环境	试验结果
耐 - 射线	辐射剂量 7.4 MRad,	反射率和发射率性能
真空辐照试验	真空度 $1.33 \times 10^{-4} Pa$	下降可以忽略
空间紫外辐照试验	520 ESH	反射率和发射率性能
		下降可以忽略
耐温试验	-95 ~ 85	超过 90 涂层会有部分分层

2.3 空间试验

NASA 在 2006年 3月发射的 ST-5 微小卫星, 对包括 Ashwin Ushas 公司研制的电致变色热控涂层^[15]进行飞行试验验证。

3 相变智能热控涂层

3.1 基本原理

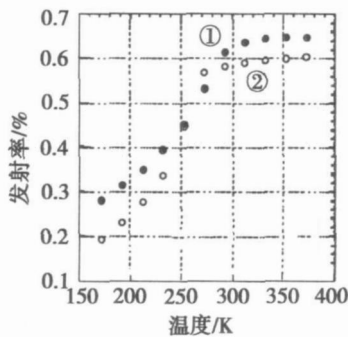
掺杂锶和钙的锰酸镧 ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 和 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 类相变材料发射率可随温度变化而变化。这类材料是用 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 等低价阳离子替换绝缘体 $LaMnO_3$ 中的高价 La^{3+} 离子, 得到 $(La_{1-x}M_x)(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$ 。国际上正开展基于 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 和 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 类材料的热控器件的研究^[18-23], 目前日本这项技术最成熟。这种混合化合价的亚锰酸盐, 当掺杂量 x 在特定范围内时, 材料存在从金属态到绝缘态的转变。相变温度以上为绝缘态, 具有较高发射率; 相变温度以下为金属态, 具有较低发射率, 通过控制掺杂范围, 可以将相变温度控制在室温附近, 更有利于实现航天器室温附近的温度控制^[23]。

3.2 研究进展

$La_{1-x}M_xMnO_3$ 材料最早采用标准陶瓷烧结加工工艺制备, 但只能制作成贴片粘贴^[18-19]。NEC 公司

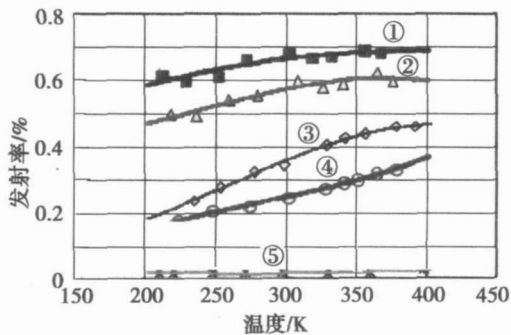
有关研究人员采用溶胶-凝胶法制备上述两种材料的薄膜器件^[20],最小膜厚为 1.5 μm,面密度为 10.2 g/m²,与传统热控百叶窗(5 kg/m²)相比质量上有较大优势。选择适宜的 x 和 M ,材料发射率可从 0.19~0.28 升到 0.60~0.65,发射率变化在 0.4 左右(图 2),基本满足了航天器的热控要求^[18-19]。

最近加拿大科学家通过激光辅助沉积(PLD)在石英和金属基底上制备了 150 nm 的 $La_{1-x}M_xMnO_3$ 薄膜^[21],对比烧结法和 PLD 法制备的两种智能发射率变化 $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$ 材料,可以看出,PLD 法制备的材料相变温度没有烧结法明显,同时发射率调控范围也有所降低。虽然 $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$ 和 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 的发射率调控变化范围已接近实用程度,但不足之处在于其太阳吸收率偏大,为 0.89 和 0.86,文献[22]报道采用多层膜设计,将基于 $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$ 的太阳吸收率降低到 0.21,同时又不降低其半球发射率。



(a) 传统陶瓷烧结工艺

$La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3/Si$; $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Si$



(b) 激光辅助沉积

S3 - $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3/Si$; S4 - $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Si$;

S1 - $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/M$; S7 - $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3/M$; $CuRe\epsilon$

图 2 $La_{1-x}M_xMnO_3$ 材料发射率随温度变化曲线

Fig 2 Temperature dependence of total hemispherical emittance of $La_{1-x}M_xMnO_3$

热控材料的耐辐照性能关系到航天器的使用寿命,将 $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$ 和 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 两种材料进行模拟真空环境辐照考核,实验结果见表 3,经过辐

照试验后,材料没有可见的变化及损伤,太阳吸收率及发射率没有明显变化^[19-21]。

表 3 $La_{1-x}M_xMnO_3$ 材料辐照试验结果

Tab 3 Radiation durability test result of $La_{1-x}M_xMnO_3$				
材 料	辐照源	辐射剂量	¹⁾	¹⁾
$La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$	质子	$5 \times 10^{14} p/cm^2$	0.0	0.04
	电子	$1.0 \times 10^{15} e/cm^2$	0.01	0.02
	紫外线	11530 ESH	0.0	0.02
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	质子	$5 \times 10^{14} p/cm^2$	0.0	0.02
	电子	$1.0 \times 10^{15} e/cm^2$	0.01	0.02
	紫外线	11530 ESH	0.0	0.03

注: 1) 辐照前后同温度下对比。

3.3 空间试验

日本已于 2003 年 5 月将这种智能热辐射涂层涂覆于 ISAS 的 MUSES - C 空间飞行器 X 波段发射机的热辐射表面,进行了空间飞行试验^[22]。

4 展望

相比于美日等国,我国在智能热控涂层研究上刚起步,需加强热控涂层研制单位与基础材料研究院所的协作,重点开展导电高分子电致变色与热致相变智能热控涂层的研究,开展相关工艺及应用技术研究,还应与总体设计部门协调共同进行空间模拟试验。

参考文献

- 1 闵桂荣,郭舜. 航天器热控制. 北京: 科学出版社, 1985
- 2 闵桂荣等. 卫星热控制技术. 北京: 宇航出版社, 1991
- 3 曾一兵,张廉正,于翹. 空间环境下的有机热控涂层. 宇航材料工艺, 1997; 27(3): 18~20
- 4 徐小平,麻慧涛,范含林. 具有强适应性热控技术的概念研究. 见: 第六届空间热物理会议文集, 2003: 6~11
- 5 麻慧涛,徐小平,钟奇等. 微小型卫星热控概念研究. 见: 第六届空间热物理会议文集, 2003: 12~22
- 6 Swanson T D, Biur G C. NASA thermal control technologies for robotic spacecraft Applied Thermal Engineering, 2003; 23: 1 055~1 065
- 7 Hale J S, Woolam J A. Prospects for R emissivity control using electrochromic structures Thin Solid Films, 1999; 339: 174~180
- 8 US Patent 5995273
- 9 US Patent 6033592
- 10 Hale J S, Vries M D et al Visible and infrared optical constants of electrochromic materials for emissivity modulation applications Thin Solid Films, 1998; 313~314: 205~209
- 11 章俞之,彭晓峰,快素兰等. WO_3 电致变色薄膜在发射调制方面的应用. 见: 第五届空间热物理会议文集, 2000: 326~329
- 12 黄银松,章俞之,宋力昕等. 多晶氧化钨薄膜的制备及其红外反射调制性能研究. 无机材料学报, 2002; 17(6): 1 263~1 268

(下转第 12 页)

明失效原因与金属预埋件附近用于固定预埋件的泡沫胶的线胀系数与碳纤维层合面板差别较大,引起面板在低温下承受来自泡沫胶的压缩力,在胶结有微小缺陷的部位,面板发生了皱折和失稳^[5],图3为失效照片。这可以通过增加面板厚度和在面板和埋件中间加过渡层的方式解决。

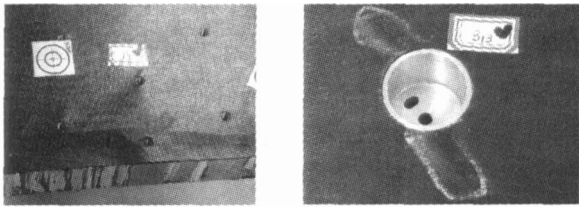


图3 金属预埋件周围区域的失效照片

Fig 3 Bulking failure mode around metal inserts

5 结论

(编辑 任涛)

(上接第3页)

13 Chandrasekhar P, Zay B J et al Large switchable electrochromism in the visible through far-infrared insulating polymer devices *Adv. Funct. Mater.*, 2002; 12(2): 95 ~ 99

14 Chandrasekhar P. Far-IR transparency and dynamic infrared signature control with novel conducting polymer systems *SPIE*, 2528: 169 ~ 180

15 Chandrasekhar P, Zay B J et al Conducting polymer (CP) infrared electrochromics in spacecraft thermal control and military applications *Synthetic Metals*, 2003; 135 ~ 136: 23 ~ 24

16 Chandrasekhar P, Birur G C, Stevens P. Far infrared electrochromism in unique conducting polymer systems *Synthetic Metals*, 2001; V119: 293 ~ 294

17 Osiander R, Champion J L, Darrin M A et al MEMS shutters for spacecraft thermal control, *AIAA - 2002 - 5766*

18 Shimazaki K, Ohnishi A, Nagasaka Y. Development of spectral selective multilayer film for a variable emittance device and its radiation properties measurements *International Journal of*

根据工程实际情况,对星载蜂窝夹层结构天线复合材料力学性能检测的内容及方法进行了总结,以供相关设计工艺和测试人员参考。

参考文献

1 赵渠森主编. 先进复合材料手册. 北京:机械工业出版社

2 陈祥宝主编. 聚合物基复合材料手册. 北京:化学工业出版社, 2004

3 中国航空研究院主编. 复合材料结构设计手册. 北京:航空工业出版社, 2001

4 韦娟芳. 空间4~10米可展开天线的动力耦合分析及实验技术研究. 浙江大学博士学位论文, 2002

5 Wei Juanfang, Song Yanping, Gao Ba. Space composite antenna bulking failure mode analysis and test. In: 56th international astronomical congress (IAF), Fukuoka, Japan, 2005

Thermophysic, 2003; 24(3): 757 ~ 769

19 Tachikawa S, Ohnishi A. Development of a variable emittance radiator based on a perovskite manganese oxide, *AIAA - 2002 - 3017*

20 Shimakawa S, Yosshitake T, Kubo Y et al A variable emittance radiator based on a metal-insulator transition of (La, Sr)MnO₃ thin films *Applied Physics Letters*, 2002; 80(25): 4 864 ~ 4 866

21 Jiang X et al Development of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thermochromic coating for smart spacecraft thermal radiator application. In: 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 2006

22 Tachikawa S, Shimazaki K, Ohnishi A et al Smart radiation device based on a perovskite manganese oxide. In: 9th ISMSE, Noordwijk, Netherlands, 2003

23 吴春华, 邱家稳. 锰酸镧掺杂可变发射率热控器件研究进展. *真空与低温*, 2005; (4): 194 ~ 196

(编辑 吴坚)