无机防静电热控涂层制备及性能研究

蔺鹏婷 靳 宇 孟 腾 崔林如 张立功 《北京卫星制造厂有限公司,北京 100190)

文 摘 采用共沉淀方法制备 Al掺杂 ZnO(AZO)防静电热控填料,并以硅酸钾为黏结剂,研究掺杂比例、 颜填比等因素对涂层电阻率及热控性能的影响,制备无机防静电热控涂层。通过 SEM、XRD、3D测量激光显 微镜表征填料及涂层的微观组织和相成分,通过接触电阻测试仪和分光光度计评价涂层的电阻率和热控性 能。结果表明:该涂层表面致密,厚度均匀,呈现出良好的成膜性,且该涂层与基材结合力好(1级)、热控性能 优异(α_s=0.19±0.02;ε_H=0.92±0.02)、具有低电阻率[(3.0~18.0)×10⁵ Ω•m],并且具有优异的空间环境适应 性,在实现航天器防静电热控领域有极大的应用前景。

关键词 热控涂层,无机涂层,防静电性能,电阻率,结合力 中图分类号:V19 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.011

Preparation and Properties Study of Inorganic Antistatic Thermal Control Coatings

LIN Pengting JIN Yu MENG Teng CUI Linru ZHANG Ligong (Beijing Spacecrafts, Beijing 100190)

Abstract The Al-doped ZnO(AZO) antistatic thermal control filler was prepared by co-precipitation method with potassium silicate used as the binder. The influence of doping ratio, pigment-to-fill ratio and other factors on the resistivity and thermal control performance of the coating was studied, and the inorganic antistatic thermal control coating was prepared. The microstructure and phase composition of fillers and coatings were characterized by SEM, XRD, and 3D measurement laser microscope, and the resistivity and thermal control properties of coatings were evaluated by contact resistance tester and spectrophotometer. The results show that the coating has a dense surface, uniform thickness, good film-forming properties, good adhesion to the substrate (level 1), and excellent thermal control performance (α_s =0. 19± 0. 02; ε_H =0. 92±0. 02), low resistivity [(3. 0–18. 0)×10⁵ Ω •m], and excellent space environment adaptability, which has great application prospects in the field of spacecraft anti-static thermal control.

Key words Thermal control coatings, Inorganic coatings, Antistatic properties, Resistivity, Adhesion

0 引言

高轨(20 000~65 000 km)航天器如军事通信卫 星、电子侦察卫星在轨运行期间,会遭遇等离子体 层、外磁层、磁尾和磁鞘的等离子体环境,使航天器 表面积聚大量的静电荷,由于航天器表面各部位导 电能力的差异,产生电势差,发生充电效应。当充电 电位超过材料的击穿阈值,使航天器表面电位发生 瞬间变化时,即可能产生放电效应,从而对星载电子 设备造成影响。因此,为减少或消除轨道环境对航 天器表面的充电影响,需要对航天器进行等电位及 防静电处理^[1-2]。 目前航天器表面涂覆的防静电热控涂层一般采 用丙烯酸树脂(ACR-1 白漆)和有机硅(SR107-G白 漆),这两类涂层在轨寿命末期受高剂量电离辐照影 响较大,掺杂填料进一步产生缺陷,形成色心,太阳 吸收比呈现大幅度退化趋势。依据在轨退化率分 析,到15年寿命末期,α,由0.28退化至0.60,无法适 应温度分布精度要求高的激光载荷产品,严重影响 航天器寿命及末期服役可靠性^[3-4]。因此,亟须研究 空间稳定性更好的无机防静电热控涂层,来避免高 真空辐照对热控涂层性能造成的退化。

本文采用AI掺杂ZnO(AZO)作为功能填料,实

第一作者简介:蔺鹏婷,1986年出生,硕士,高级工程师,主要从事航天器表面工程技术研究工作。E-mail:369265114@qq.com 通信作者:靳宇,1987年出生,博士,高级工程师,主要从事航天器表面工程技术研究工作。E-mail:jinyu529Cast@126.com

收稿日期:2022-05-08

基金项目:国家自然科学基金(5213000262)

现涂层防静电、低吸收、高发射性能;同时采用无机 硅酸钾为黏结剂,提高涂层的抗辐照性能。通过研 究掺杂比例、颜填比等因素对涂层电阻率及热控性 能的影响,制备与基材结合力好(1级)、热控性能优 异($\alpha_s \leq 0.2$; $\varepsilon_{H} \geq 0.93$)及低电阻率($\leq 1 \times 10^7 \Omega \cdot m$)的无 机防静电热控涂层,同时研究空间环境辐照试验对 涂层性能的影响。

1 实验

1.1 共沉淀法制备AZO粉末填料

采用共沉淀法制备 AZO 粉末填料,称取一定量的 Zn(NO)₂·6H₂O、Al(NO)₃·6H₂O 与一定量的 CO(NH₂)₂ 配制成混合溶液,搅拌均匀后,保持恒温水浴95℃加热 8h进行均匀沉淀反应。共沉淀反应生成的混合物经 过抽滤、洗涤后放置于烘箱中干燥,干燥温度为120℃, 干燥时间为4h,得到 Al 掺杂碱式碳酸锌粉末中间体, 再在马弗炉中煅烧得到 AZO 粉末填料。

1.2 无机防静电热控涂层制备

将称量好的填料、黏结剂和去离子水置于刚玉 球磨罐中,在球磨机上球磨混合8~12h。采用空气 喷枪对混合涂料进行喷涂,喷涂压力保持在0.3~ 0.4 MPa,喷涂距离为20~30 cm。实验所需的Cu试 片及Al试片在喷涂前需要进行打磨或喷砂前处理。

1.3 填料结构表征及涂层性能测试

采用 D/max2200 pc 型 X-射线衍射仪对 Al 掺杂 碱式碳酸锌粉末和煅烧后得到的 AZO 试样进行结构 分析;采用 JSM 6010型扫描电子显微镜和 3D 测量激 光显微镜观察填料显微组织形貌及对填料元素含量 进行能谱分析;采用划格法评价涂层的结合力;采用 分光光度计对防静电热控涂层的热辐射性能进行测 试;采用接触电阻测试仪对防静电热控涂层的电阻 率进行测试。

按照《航天器热控涂层试验方法第5部分:真空-紫外辐照试验》的测试方法进行真空-紫外辐照试验, 真空室内压力<1.3 mPa,加速因子为5,紫外辐射量为 5000 ESH,对试片的热辐射性能和电阻率进行测试。

按照《航天器热控涂层试验方法第6部分:真空-质子辐照试验》和《航天器热控涂层试验方法第7部分: 真空-电子辐照试验》的测试方法进行真空-质子及真 空-电子辐照试验,真空室内压力<1.3 mPa,质子能量 为50 keV,质子注量为2.0×10¹⁴ p/cm²;电子能量为40 keV,辐射量为3.5×10¹⁴ e/cm²,交替对涂层的热辐射性 能进行测试。

2 结果及分析

2.1 AZO粉末填料结构分析

采用共沉淀法制备 AZO 粉末填料,选取尿素为 沉淀剂,该反应过程主要分为以下三个步骤:尿素在 - 76 -- 热水条件下发生水解反应、水解产物与锌盐(铝盐) 反应生成碱式碳酸锌(铝掺杂)、碱式碳酸锌(铝掺 杂)热分解生成AZO。采用共沉淀法制备的纳米颗 粒具有分散性好、粒径分布窄、成本低等优点,易于 实现工业化生产^[5-6]。

 $CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$ (1)

$$NH_3 \cdot H_2 O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (2)

$$2NH_{3} \cdot H_{2}O + CO_{2} \rightarrow 2NH_{4}^{+} + CO_{3}^{2-} + H_{2}O$$
(3)

 $aZn^{2+}(Al^{3+})+bCO_{3}^{2-}+cOH^{-}+dH_{2}O \rightarrow Zn(Al)_{a}(CO_{3})_{b}$ $(OH)_{c} \cdot dH_{2}O \qquad (4)$

 $Zn(Al)_{a}(CO_{3})_{b}(OH)_{c} \cdot dH_{2}O \xrightarrow{\text{\#} \&} Al@ZnO$ (5)

此方法中,尿素不直接与被沉淀组分(Zn²⁺)发生 反应,而是在整个溶液中均匀、缓慢地水解成CO₂和 NH₃·H₂O,是速率控制步骤^[7]。如图1所示,随着反 应的进行,pH值略微升高,具体原因是在室温下,Zn (NO)₂·6H₂O溶液呈弱酸性(pH=5.2),尿素溶液呈弱 碱性(pH=7.3),二者混合后溶液仍呈酸性(pH= 5.3),在水浴加热的作用下,尿素缓慢分解生成大量 的OH⁻离子,其分解速度大于碱式碳酸锌沉淀速度。 随着反应的进行,原料浓度逐渐减小,尿素分解速度 减慢,尿素分解与碱式碳酸锌沉淀达到平衡,pH值维 持不变(~6.2)。但是即使pH值在缓慢升高,仍然变 化不大(变化值<1),说明在整个反应过程中,尿素 分解及沉淀速度处于一个相对恒定的状态,有利于 生成粒径分布均匀的纳米颗粒。



Fig. 1 Variation of pH value of solution with time during coprecipitation reaction

采用XRD、SEM及EDX等分析方法对高温热分解 前后的粉末填料(1%Al元素掺杂)成分形貌分析如图 2所示。从XRD图谱可以看出,煅烧前粉末呈现出典 型的碱式碳酸锌的衍射峰,煅烧后的粉末则呈现出典 型的ZnO晶体结构,未检出氧化铝的晶体结构。但能 谱分析数据中检测到Al元素的存在,约占Zn-Al元素 含量的2%,表明通过共沉淀及煅烧反应,Al元素掺杂 进入ZnO颗粒中,形成了AZO。此外,由SEM照片可以

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第4期

静电涂层的理想填料。



图 2 共初促活動電行%科後未 ZnO 初本放弛的后时 ARD 初射图電、SEM 照方及 EDA 能電分析 Fig. 2 The XRD diffraction pattern, SEM image and EDX energy spectrum analysis analysis of 1% Al-doped ZnO powder prepared by coprecipitation method before and after calcination

2.2 无机防静电热控涂层制备及性能分析

无机防静电热控涂层主要由无机黏结剂、防静 电填料和水组成。采用空间环境稳定、结合力好的 无机 K₂SiO₃为黏结剂^[8],研究不同颜填比、掺杂比例 等因素对涂层结合力、热控性能及电阻率的影响,同 时研究真空-紫外辐照、真空-质子及真空-电子辐照 试验对涂层热控性能及电阻率的影响。

2.2.1 不同颜填比对涂层性能影响分析

无机黏结剂和防静电填料的比例决定涂层的各项 性能。防静电填料比例增大,有助于提高涂层的热控 性能和防静电性能;但是随之会引起黏度增加,涂层易 掉粉、开裂,因此,需优化最佳颜填比。不同颜填配比 对涂层热控性能、电阻率以及结合力的影响具体结果 如表1所示。由表1结果可以看出,颜填比的提高可以 使涂层的太阳吸收比由0.20(颜填比为3.5:1)降低到

	表1	颜填比对涂层性能的影响
Tab. 1	Influence of	pigment-to-fill ratio on coating properties

					01 1
试样	颜填比	$\alpha_{\rm s}$	$arepsilon_{ m H}$	$ ho/10^6 \Omega \cdot m$	涂层结合力
1#	3.5:1	0.20	0.92	15.0~390.0	良好
2#	4.0:1	0.19	0.92	3.2~15.0	良好
3#	4.5:1	0.19	0.92	0.3~1.8	轻微掉粉
4#	5.0:1	0.18	0.93	-	掉粉

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第4期



图 3 划格法测试涂层结合力图片(a)以及 3D测量激光显微 镜照片(b-d)(颜填比4:1)



能,选取颜填比例为4:1作为无机防静电热控涂层的最 优配比。采用划格法对此涂层进行结合力测试结果如 图3所示,其结合力为1级(间隔3mm横纵划格,在切 口交叉处和沿切口边缘有微量涂层脱落,受影响的交 叉切割面积小于5%),可见涂层表面致密,厚度均匀, 呈现出良好的成膜性。

2.2.2 不同 AI 掺杂比例对涂层性能影响分析

(1)不同AI掺杂比例对涂层电阻率的影响

AZO粉体为n型半导体材料,其电阻率与载流子浓度(电子电量×电子浓度)和迁移率的乘积成反比,即:

$$\rho = 1/nq\mu \tag{6}$$

式中,q为电子电量,n为电子浓度, μ为迁移率。

电子浓度主要与Al³⁺粒子的有效替代数和氧空 位有关,而迁移率主要与AZO中的自由载流子浓度 和A1掺杂浓度相关。掺杂Al³⁺粒子在ZnO中存在固 溶极限,当Al³⁺粒子掺杂浓度过高时,部分的Al³⁺粒 子不能完全进入ZnO晶格中,过量Al³⁺粒子与O作 用形成不导电的Al₂O₃,致使部分晶格处于无序状态, 对载流子的迁移率造成影响^[9]。

不同 AI 掺杂比例对涂层电阻率影响如表2所示。随着 AI 掺杂浓度的提高(0%~1%),电阻率逐渐降低,表明 AI 元素的添加可以增加 ZnO 晶格中的载流子浓度;当 AI 掺杂浓度大于1%时,电阻率降低不明显,说明掺杂浓度达到极限,电子迁移率由于散射和晶界势垒的提高而降低。

(2)不同AI掺杂比例对涂层热控性能的影响

由图4和表2分别显示了不同AI掺杂浓度对无机 防静电热控涂层的光谱反射系数的影响和性能的影响。 从图表可以看出,AI掺杂浓度在0%~1.5%范围内,相 比于未经任何处理的纯ZnO,改性颜料的太阳吸收比的 变化值呈递增趋势,电阻率由10⁷~10⁸Ω·m显著降低到 $(1.0~30) \times 10^{5} \Omega \cdot m_{\circ}$ 由固体材料对光的吸收原理可知, 当固体材料受到高能量的光照射时,价带中的电子被 激发越过禁带而进入导带,产生光的吸收[10-11],因此, 半导体材料的吸收性能与禁带宽度密切相关。禁带宽 度主要由材料中的原子组成和成键状态决定,同时缺 陷和掺杂均可使载流子浓度增大,进而引起电阻率降 低。同时,过多的载流子填充导带较低的能级,致使禁 吸收光子的波长向短波移动,带隙增大,太阳吸收比增 高[12-13]。但是当掺杂量超过1.5%后,Δα。随掺杂浓度 的提高出现下降趋势,在AI掺杂浓度为2%时, $\Delta \alpha$ 增加 了约0.02。这是由于当AI掺杂到一定程度时,其在ZnO 中的溶解度会达到上限,载流子浓度达到饱和。同时, — 78 —

由于掺杂引起的晶格结构畸变严重,产生定域态能级, 使带隙减小。

表2 掺杂比例对涂层性能的影响									
,	Tab. 2 Effect of doping ratio on coating properties								
试样	掺杂比例/%	$lpha_{ m s}$	$arepsilon_{ m H}$	$ ho/10^6 \Omega \cdot m$					
1#	0	0.18±0.02	0.92±0.02	10~100					
2#	0.5	0.19 ± 0.02	0.92±0.02	4.5~78					
3#	1.0	0.19 ± 0.02	0.92±0.02	0.3~1.8					
4#	1.5	0.23±0.02	0.92±0.02	0.1~3.0					
5#	2.0	0.21±0.02	0.92±0.02	0.22~1.80					





2.2.3 真空-紫外辐照对无机防静电热控涂层影响分析

无机防静电热控涂层经 5 000 ESH 的真空-紫外 辐照后,其热辐射性能变化数据如表 3 所示,涂层太 阳吸收比 α_s 上升了 0.05~0.06,涂层半球发射率 ε_{μ} 和 电阻率变化较小。

图 5 展示无机防静电热控涂层吸收比随紫外辐 照剂量的变化。由图中所示,涂层在辐照剂量为 1 500 ESH至2 000 ESH时,太阳吸收比α_s上升明显, 由 0. 190左右迅速升高至 0. 235 左右。经2 000 ESH 紫外辐照后,其太阳吸收比趋于平稳,无明显变化。 这是由于辐照剂量在 0~2 000 ESH时,涂层经紫外辐 照后形成色心等缺陷,致使太阳吸收比显著增大;紫 外辐照剂量在 2 000 ESH至 5 000 ESH时,涂层产生 的缺陷达到饱和,太阳吸收比基本稳定。从电阻率 测试结果来看,真空-紫外辐照会造成电阻率的略微 降低,这是因为晶格缺陷的产生,反而会导致载流子 的迁移率升高,进而使电阻率降低。

图6展示了无机防静电热控涂层经5000ESH真 空-紫外辐照前后的表面外观状态,通过对比可见, 涂层经紫外辐照后表面未发现脱落现象,外观颜色 稍微变黄,与辐照后太阳吸收比增大的结果一致。

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第4期

Tusto Effects of fuctual and the fore fraction of morganic and such the mar control country of										
试样 —	太阳吸收比 _{αs}				半球发射率 $\varepsilon_{\rm H}$			电阻率ρ/10 ⁵ Ω·m		
	辐照前	辐照后	$\Delta lpha_{ m s}$	辐照前	辐照后	$\Delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{H}}$	辐照前	辐照后	$\Delta \rho$	
1#	0.192	0.241	0.049	0.92	0.93	0.01	11	4.5	-6.5	
2#	0.189	0.240	0.051	0.93	0.93	0	14	8.7	-5.3	
3#	0.191	0.239	0.048	0.93	0.93	0	5.7	3.2	-2.5	
4#	0.191	0.241	0.050	0.93	0.92	-0.01	7.2	5.1	-2.1	
5#	0.190	0.241	0.051	0.92	0.93	0.01	16	12	-4.0	

表3 真空-紫外辐照对无机防静电热控涂层的影响 Tab. 3 Effects of vacuum-ultraviolet irradiation on inorganic antistatic thermal control coatings





the ultraviolet irradiation dose



(a) 真空-紫外辐照前

(b) 真空-紫外辐照后

图6 无机防静电热控涂层经真空-紫外辐照前后外观状态 Fig. 6 Appearance of the coating before and after vacuumultraviolet irradiation

2.2.4 真空-电子、质子综合辐照对无机防静电热 控涂层影响分析

无机防静电热控涂层经真空-电子与真空-质子 交替辐照后(电子能量40 keV、总剂量3.5×10¹⁴ e/cm² 的电子辐照,质子能量50 keV、总剂量2.0×10¹⁴ p/cm² 的质子辐照)太阳吸收比性能变化数据如表4所示。 表4表明:太阳吸收比αs上升了0.015,半球发射率 变化不明显,电阻率略有下降,相较于有机防静电热 控涂层,表现出良好的辐照稳定性。真空-电子、质 子综合辐照试验前后太阳光谱吸收曲线如图7所示, 无机防静电热控涂层吸收比表现为整体略微上升。 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第4期

表4 无机防静电热控涂层真空-电子、质子辐照试验结果 Tab. 4 Vacuum-electron and proton irradiation test results of inorganic antistatic thermal control coatings

试 样	太阳吸收比 <i>α</i> _s			半球发射率 $\epsilon_{ m H}$			电阻率ρ/10 ⁵ Ω·m		
	辐照 前	辐照 后	$\Delta lpha_{ m s}$	辐照 前	辐照 后	$\Delta arepsilon_{ m H}$	辐照 前	辐照 后	$\Delta \rho$
1#	0.193	0.209	0.016	0.92	0.93	0.01	23	5.1	-18
2#	0.195	0.213	0.018	0.93	0.93	0	6.5	1.6	-4.9
3#	0.195	0.206	0.011	0.93	0.93	0	3.7	2.2	-1.5





3 结论

通过共沉淀法,采用尿素为沉淀剂,保持沉淀过 程中pH值的稳定性,成功制备出粒径分布均匀(~ 100 nm)的AZO防静电热控填料。在此基础上,以硅 酸钾为黏结剂,研究掺杂比例、颜填比等因素对涂层 结合力、电阻率及热控性能的影响,制备无机防静电 热控涂层。该涂层表面致密,厚度均匀,呈现出良好 的成膜性,且该涂层与基材结合力好(1级),热控性 能优异(α_s=0.19±0.02;ε_H=0.92±0.02),具有低电阻 率[(3.0~18)×10⁵ Ω•m],且具有优异的真空-紫外辐 照性(辐照后太阳吸收比上升0.05左右),真空-电 子、真空-质子辐照稳定性良好(交替辐照后太阳吸 收比上升0.15左右),在实现航天器防静电热控领域 有极大的应用前景。

— 79 —

参考文献

[1] 闵桂荣.卫星热控制技术[M].北京:宇航出版社, 1991:4-379.

MIN G R. Thermal Control Technology of Satellite [M]. Beijing: Astronautical Press, 1991:4–379.

[2] 胡金刚. 中国航天器热控制技术进展[J]. 航天器工程,2001(1):14-29.

HU J G. Progress in thermal control technology of Chinese spacecraft[J]. Spacecraft Engineering, 2001(1):14–29.

[3] CLAIRE T. Model of degradation of thermal control coatings in space environment $[C]//5^{th}$ International Symposium on Materials in the Space Environment, Arcachon France, 2000: 57–61.

[4] 冯伟泉,丁义刚,闫德葵,等.地球同步轨道长寿命卫 星热控涂层太阳吸收率性能退化研究[J].中国空间科学技 术,2005(2):34-40.

FENG W Q, DING Y G, YAN D K, et al. Study on performance degradation of solar absorptivity of thermal control coating for geosynchronous orbit long-lived satellites [J]. China Space Science and Technology, 2005(2):34-40.

[5] DE A A, SOLER-LLLIA G J, JOBBAGY M, et al. Synthesis of metal oxide particles from aqueous media: The homogeneous alkalinization method [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1998, 19(2/3):207-228.

[6] 张宪玺, 王晓娟, 翟冠杰, 等. 碱式碳酸锌煅烧制备纳 米氧化锌[J]. 无机化学学报, 2002, 18(10): 1037-1041.

ZHANG X X, WANG X J, ZHAI G J, et al. Nanometer ZnO preparation through basic zinc carbonate calcination[J]. Chinese J.

Inorg. Chem. ,2002,18(10):1037-1041.

[7] 曹培江,解振宇,韩舜,等.不同氧流量条件下ZnO纳米 棒阵列的形成及机理分析[J].材料导报,2014,28(14);1-3.

CAO P J, XIE Z Y, HAN S, et al. Formation and mechanism analysis of ZnO nanorod arrays fabricated at different oxygen flow rates[J]. Mater. Rev. :Res. ,2014,28(14):1–3.

[8] HARADA Y, MELL R J. Inorganic thermal control coatings: A review [R]. AIAA Paper, AIAA-83-0074:1-8.

[9] 吕金鹏. Al³⁺掺杂抗静电改性 ZnO 颜料制备及其质子 辐照效应[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.

LYU J P. Preparation of Al³⁺ Doped Antistatic Modified ZnO Pigment and Proton Irradiation Effect [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

[10] ZHANG Y H, HAN J. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with $Al_2O_3[J]$. Materials Letters, 2006, 60(2): 2522–2525.

[11] AYADI Z B, EL MIR L, DJESSAS K, et al. Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO Al thin films[J]. Thin Solid Flims, 2009: 517(23): 6305– 6309.

[12] PROGAR D J, WADE W R. Vacuum and ultravioletradiation effects on binders and pigments for spacecraft thermalcontrol coatings[R]. Report No. NASA TN D-6546,1971:1-5.

[13] CLAIRE Tonon, CAROLE Duvignacq, et al. Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in Simulated space environment [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001, 34(1):124-130.