

热致变色涂层技术研究进展

陈维春 李志 陈新龙

(中国空间技术研究院,钱学森空间技术实验室,北京 100094)

文 摘 热致变色涂层技术是航天器热控分系统的一项重要技术,对于未来航天器执行多任务、适应空间复杂多变的热环境具有重要意义。文中分析了航天器热控对热致变色涂层技术的需求,介绍了热致变色涂层的技术原理和国内外研究情况。在此基础上,总结了热致变色涂层技术的发展规律及趋势,并对我国热致变色涂层技术的后续发展提出了建议。

关键词 热致变色,涂层,进展

中图分类号:V445.8

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.001

Research Progress for Thermochromic Coating Technology

CHEN Weichun LI Zhi CHEN Xinlong

(Qian Xuesen Laboratory of Space Technology, China Academy of Space Technology, Beijing 100094)

Abstract Thermochromic coating technology is an important technology for spacecraft thermal control subsystem, and it has significant implication for performing multitask and adapting complex thermal environment of future spacecraft. The paper analyzes demands of thermochromic coating technology for spacecraft thermal control subsystem, and it introduces technology principle and study instance in China and broad for thermochromic coating. Subsequently development trend for thermochromic coating technology is summarized, and further directions are proposed.

Key words Thermochromic, Coating, Progress

0 引言

航天器热控制的主要作用就是采取各种不同的热控措施控制航天器内部和外部的热交换过程,保证航天器平台及相关设备的温度在发射及在轨运行期间各种工作模式下均在正常工作范围之内^[1-2]。热控涂层是专门用来调整航天器表面热辐射性质从而达到热控制目的的表面材料,是航天器热控制的一项重要手段。随着航天技术的不断进步,如月球和星际探测等技术的发展,未来的航天器必须具备高度的轨道机动和姿态机动能力,相应的要求热控分系统必须具备极高的热环境变化适应能力。传统的热控涂层等材料其发射吸收比是固定的,这种固定的表面辐射散热能力会给航天器的热控设计带来困难。即使使用诸如热管、加热器等综合措施可以起到作用,但是卫星的热控分系统会变得复杂,产生更多的能耗,进而影响卫星整体的综合性能。智能化热控涂层技术是解决上述问题的一项关键技术。NASA 文献指出^[3]:应用智能型热控技

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,特别适合于对功率和质量要求非常苛刻的微小型卫星。热致变色涂层是一种智能型热控涂层,可根据涂层的温度变化来自动调整材料自身的发射率等热控参数,从而达到控制物体温度的热控技术^[4]。热致变色涂层是最易于使用的智能型热控涂层技术,具有质量轻、体积小、不消耗电功率、控制精度高和可实现主动控制等诸多优点,已成为航天器热控领域的主要发展方向之一。本文在介绍热致变色涂层技术原理的基础上,综述了国内外的研究情况,总结了热致变色涂层技术的发展趋势,并提出了后续发展建议。

1 热致变色涂层原理

物质在不同温度下发生颜色改变的现象称为热致变色。热致变色材料从材料分可分为有机热致变色和无机热致变色两类,从变色温度分可分为高温热致变色和低温热致变色两类。到目前为止,研究较为集中

收稿日期:2014-12-08

作者简介:陈维春,1975 年出生,高级工程师,主要从事空间安全技术以及空间机械热控技术的研究工作。E-mail:chenweichun11@sina.com

的热致变色材料主要有掺杂锶和钙的锰酸镧 ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)^[5-10] 以及 VO_2 材料^[11]。这两大类材料的发射率可随温度变化而变化。

1.1 锰酸镧复合物

对基于掺杂锶和钙的锰酸镧材料的热致变色涂层来说,日本在这方面技术最为成熟。这种混合化合价的亚锰酸盐当掺杂量在特定的范围时,当温度在一定范围内变化时,材料会从金属态到绝缘态的转变^[10],而当材料处于绝缘态时,其发射率较高,反之当转变到金属态时发射率较低,通过对具有不同发射率的金属态和绝缘态的转变实现了对其发射率的调节。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在合适的温度水平。温度对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 发射率的影响见图 1。

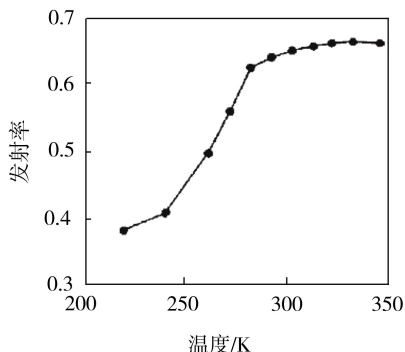


图 1 不同温度对锰酸镧发射率的影响

Fig. 1 Temperature dependence of LaMnO_3 perovskite emittance

1.2 VO_2

VO_2 是一种热致相变材料,在室温附近为单斜结构,呈半导体态,当温度上升到 341 K 时发生由低温半导体向正交结构的高温金属态快速可逆的一级位移型相变。通常可通过纳米技术控制其相变,在发生相变时提高自由电子密度,增加红外光学吸收以提高其红外发射率。重掺杂半导体和金属具有很高的自由电子密度,自由电子能够很好地参与光学吸收。 VO_2 薄膜的制备方法主要有溶胶-凝胶法、磁控溅射法、化学气相沉积法、脉冲激光沉积法等。 VO_2 发射率随温度变化如图 2 所示。

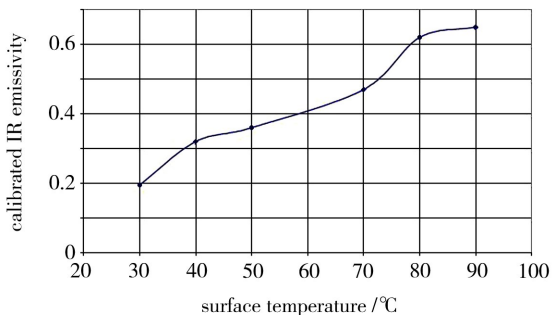


图 2 VO_2 发射率随温度变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of VO_2 emittance

与锰酸镧材料相比, VO_2 还具有其他一些优点。它不像锰酸镧材料需要严格的组分控制,发射率调节范围相对较窄以及较低的阳光吸收率对应用非常有利。

2 国内外研究进展

国外航天大国自 20 世纪 90 年代起就开展了热致变色涂层等智能型热控技术的研究。

2.1 国外研究进展

2.1.1 锰酸镧复合物

日本对掺杂锶和钙的锰酸镧材料的研究较为成熟。日本 NEC 公司于 1999 年就采用标准陶瓷烧结加工工艺制备了此类热致变色材料,但是只能制作成贴片进行粘贴。2002 年,NEC 公司研究人员采用溶胶-凝胶法制备了采用 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的热致变色热控薄膜,最小膜厚为 1.5 μm ,面密度为 10.2 g/m^2 。其发射率可以从 0.19 ~ 0.28 升到 0.60 ~ 0.65,发射率变化量在 0.4 左右^[5-7],如图 3 所示。为了验证热致变色热控材料的空间环境适应性,Tachikawa 等人对 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 进行了真空环境辐照试验^[6-8],实验结果表明,经过相关空间环境试验后,材料没有明显的外观损伤,太阳吸收率和发射率没有明显变化。

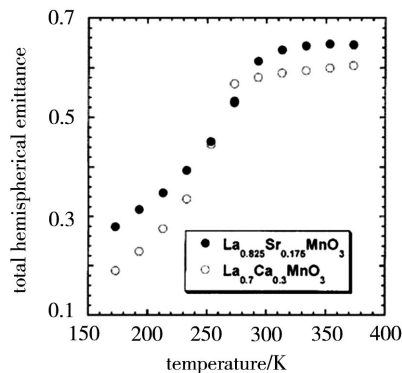


图 3 锰酸镧涂层发射率随温度变化曲线

Fig. 3 Temperature dependence of perovskite emittance

日本对此类智能涂层进行了多次空间飞行验证。2003 年 5 月,日本将这种涂层涂覆在 ISAS 的 MUSES-C 卫星 X 波段发射机的热辐射表面,进行了相关的空间飞行试验验证^[9]。日本 ISAS 公司研制的新技术验证 INDEX 小卫星上使用了该热致变色的可变发射率涂层,该涂层安装在太阳翼背面用于太阳翼温度测量^[12]。小卫星于 2005 年发射,对包括涂层在内的相关技术进行了在轨验证。

尽管一些热致变色材料的发射率变化范围已经接近实用程度,但是存在的主要问题在于其太阳吸收率高达 0.86 ~ 0.89,针对这一问题,Shimazaki 等人采用多膜层设计,在不降低其半球发射率的同时将 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ 的太阳吸收率从 0.89 降低到 0.21^[10],大大提高了其实用性。

此外,加拿大科学家 S. Shimakawa 等^[8]通过脉冲激光沉积技术在石英和金属基底上制备了厚度 150 nm 的 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 薄膜,其发射率变化量在 0.1 ~ 0.3。

2.1.2 VO_2

加拿大对基于 VO_2 的热致变色涂层研究较多。加拿大 MPB 通信公司在加拿大航天局(CSA)和欧洲航天局(ESA)的资助下开展了基于 VO_2 的航天器用热致变色涂层的研究,通过采用具有纳米技术的 Al 基底和具有一定尺寸和形状的热致相变颗粒分散于 SiO_2 介质中,制备出了低温低发射率(<0.3)、高温高发射率、30 ~ 90°C 内 $\Delta\varepsilon = 0.45$ 的热致变发射率涂层^[13]。MPB 公司还开发出 $\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{VO}_2$ 多层膜结构式智能型热控器件^[14],目前发射率最大变化范围为 0.38 ~ 0.74,太阳吸收率为 0.32,4 000 次的真空热循环和 17 次热震试验表明涂层具有良好的稳定性。考虑到空间环境的影响因素,加拿大航天局在地面模拟了典型近地轨道的原子氧环境,开展了空间原子氧环境对热致变色 VO_2 涂层的性能影响^[15]。实验结果证实,原子氧环境对涂层的质量损失几乎没有影响,但对涂层的热性能有一定程度的影响,即总的发射率有所增加并且相变温度范围略微变宽。MPB 公司目前正筹划一次空间飞行试验来验证涂层的在轨性能。意大利学者 Li Voti 等人^[16]研究了 VO_2 /金属多层膜结构的可调发射率涂层。图 3 给出了发射率变化范围随层数变化关系的示意图(单个金属层厚度为 10 nm,分别基于 VO_2/Cu 以及 VO_2/Ag 的多层膜结构)。

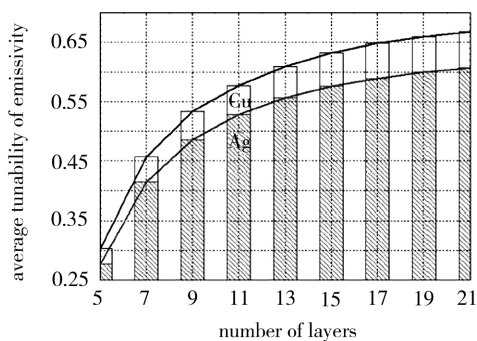


图 4 发射率变化范围随层数变化关系

Fig. 4 Emissivity as a function of number of layers

从图 4 可知,发射率随着层数的增加而增加,其发射率最大变化范围为 0.3 ~ 0.7。此外, VO_2 /金属多层膜结构的发射率、响应时间与基底材料、膜层厚度、多层结构形式等各种因素均有密切关系。

2.2 国内研究进展

兰州空间技术物理研究所开展了基于锰酸镧材料和 VO_2 材料的热致变色涂层技术研究。该所利用磁控溅射薄膜沉积工艺在石英玻璃基底上沉积了一宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 1 期

定厚度的锰酸镧热致变色薄膜。研究结果显示其相变温度范围在 180 ~ 300 K,其发射率变化范围可达 0.2 左右^[17]。此外,该所优化设计了基于 VO_2 材料的热致变色涂层,其最大发射率变化范围达到了 0.5^[17]。

南京理工大学开展了基于锰酸镧材料的热致变色涂层技术研究,采用传统的固相反应法研制的锰酸镧热致变色薄膜相变温度范围在 243 ~ 343 K,发射率变化在 0.26 左右,太阳吸收率较高,达到了 0.8 以上^[18]。

中科院上海硅酸盐研究所通过高温陶瓷烧结的工艺研制了锰酸镧热致变色薄膜,其发射率变化量达到 0.3。该热致变色薄膜搭载在 SJ-9A 卫星上,于 2012 年下半年发射升空。至今空间飞行试验验证已一年半左右,该热致变色薄膜技术性能良好。但该热致变色薄膜存在的主要问题是太阳吸收率过大,距离实际工程应用还有一段距离。

3 发展规律分析及发展建议

热致变色涂层技术的最主要目标就是提高航天器热控分系统在复杂多变的热环境下的适应性。随着航天任务的不断拓展,对热致变色涂层等智能热控技术必然会提出更高的要求,智能热控技术就必须同时具备质量轻、体积小、功耗低、智能化、高效率和高可靠性等诸多优点于一身。通过对热致变色规律和应用前景的进一步认识,对热致变色涂层的研究也越来越广泛和深入,并不断拓宽其应用领域。

综合前述分析,决定热致变色涂层性能的主要技术参数包括:发射率变化范围、相变温度范围和相变幅度范围、响应时间等。根据上述国外对热致变色涂层技术的研究情况,本文进一步总结了影响热致变色涂层性能的关键技术特征,并指出了进一步提高其性能的主要技术途径。

(1) 脉冲激光沉积法制备的锰酸镧材料热致变色涂层其相变温度不明显,同时发射率变化范围也较窄。为了保证足够的发射率变化范围,应采用陶瓷烧结工艺和溶胶-凝胶法制备基于锰酸镧材料的热致变色涂层。其中,陶瓷烧结工艺制备的涂层为贴片式,需要保证粘贴面的平整度以及粘贴后的力学性能。此外,通过探索新的制备工艺和优化制备参数也是提高热性能途径的重要发展方向。

(2) 为实现空间应用,锰酸镧复合物类相变热控材料还需要在不降低发射率的情况下大大降低太阳吸收率,解决的基本途径就是通过样品表面的精加工以及采用多膜层设计的方法。

(3) 掺杂量和掺杂元素的影响研究:进一步深入研究掺杂量对锰酸镧类相变热控材料的相变温度、相变幅度等性能的影响规律;除了掺杂铈和钙的锰酸镧材料之外,还应在开发新掺杂元素方面继续加强研

究。

(4) 由于制备 VO_2 薄膜时会同时生成各种价态的钒氧化物,使得制备高纯度 VO_2 薄膜较为困难,因此目前的主要工作是探索不同制备工艺下的最佳制备条件,进一步优化 VO_2 薄膜的制备参数(如基底温度、基底粗糙度、膜层厚度等参数)。

(5) 通过掺杂不同元素如 W、Cr、Ti 等对 VO_2 的性能进行裁剪,即提高或者降低 VO_2 的相变温度和响应时间。

(6) 开展 VO_2 薄膜膜系结构的优化设计工作是提高涂层性能的一条重要技术途径,包括基底材料、膜层厚度、层数选择、多层结构形式等各种影响要素。

目前,我国热致变色涂层技术的研究仍处于工程化应用前期准备阶段,技术成熟度还没有达到工程化应用的程度。通过国外热致变色涂层技术的发展情况研究以及未来我国航天器发展对热致变色涂层技术的需求,热致变色涂层技术的发展除了要不断提高自身的性能之外,还应借鉴其他智能型涂层的技术优势走复合化的发展道路,同时应深入开展包括近地轨道和高轨等不同轨道任务以及长寿命卫星应用的空间环境稳定性研究。

4 结语

未来的航天器热控技术将向着高空间环境适应性、智能化方向发展。热致变色涂层技术对航天器的性能和功能的提升有非常重要的作用。目前,世界上的各主要大国都在积极开展相关研究。因此,我国必须进一步加快热致变色涂层等智能涂层技术的研发力度,尽早投入工程应用。

参考文献

[1] 闵桂荣. 卫星热控制技术[M]. 北京: 宇航出版社, 1991: 1-3

[2] Gilmore D G. Spacecraft thermal control handbook [M]. California: The Aerospace Press, 2002: 21-36

[3] Swanson T D, Birur G C. NASA thermal control technology for robotic spacecraft[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23: 1055-1065

[4] 范含林, 范宇峰. 航天器热控分系统对材料的需求分析[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(2): 135-138

[5] Shimazaki K, Ohnishi A, Nagasaka Y. Development of spectral selective multilayer film for a variable emittance device and its radiation properties measurements[J]. International Jour-

nal of Thermaophysics, 2003, 24(3): 757-769

[6] Tachikawa S, Ohnishi A. Development of a variable emittance radiator based on a perovskite manganese oxide [R]. AIAA-2002-3017

[7] Shimakawa S, Yosshitate T, Kubo Y, et al. A variable emittance radiator based on a metal-insulator transition of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ thin films [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(25): 4864-4866

[8] Jiang X, et al. Development of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thermochromic coating for smart spacecraft thermal radiator application [C]. 10th ISMSE & 8th ICPMSE, Collioure, France, 2006

[9] Tachikawa S, Shimazaki K, Ohnishi A, et al. Smart radiation device based on a perovskite manganese oxide [C]. 9th ISMSE, 2003

[10] Shimazaki K, Ohnishi A, Magasaka Y. Computational design of solar reflection and far-infrared transmission films for a variable emittance device [J]. APPLIED OPTICS, 2003, 42: 1360-1366

[11] 刘东青, 郑文伟, 程海峰, 等. 热致变色 VO_2 薄膜的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(11): 105-114

[12] Saito H, Masumoto Y, Mizuno T, et al. Index: piggy-back satellite for aurora observation and technology demonstration [J]. Acta. Astronautica., 2001, 48(5-12): 723-735

[13] Kruzelecky R, Haddad E, Wong B, et al. Variable emittance thermochromic material and satellite system [P]. US7761053, 2010

[14] Benkahoul M, Haddad E, Kruzelecky R, et al. Multi-layer tuneable emittance coatings, with higher emittance for improved smart thermal control in space applications [C]. Proc. of 40th International Conference on Environmental Systems, AIAA, 2010

[15] Jiang X, Soltani M, Nikanpour D. Effects of atomic oxygen on the thermochromic characteristics of VO_2 coating 1 [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2006, 43(3): 497-500

[16] Voti R L, Larciprete M C, Leahu G, et al. Optimization of thermochromic VO_2 based structures with tunable thermal emissivity [J]. Journal of Applied Physics, 2012

[17] 曹生珠, 陈学康, 吴敢, 等. 航天器用可变发射率热控器件 [J]. 真空与低温, 2011(增刊2): 58-63

[18] 李强, 匡柳, 宣益民. 热致变色可变发射率材料的制备与辐射特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30(6): 1005-1008

(编辑 李洪泉)