

正钛酸锌无机热控涂层制备及其性能研究

张杭, 贺光辉, 张家强, 文陈, 张立功, 崔庆新, 白晶莹

(北京卫星制造厂, 北京 100190)

摘要: **目的** 开展以正钛酸锌 (Zn_2TiO_4) 为填料的无机热控涂层研究, 丰富和发展具有低太阳吸收比 (α_s)、高红外发射率 (ε_H) 的空间稳定热控涂层体系。**方法** 首先以草酸、四氯化钛和氯化锌等为原料, 通过共沉淀、高温固相烧结和酸性提纯结合的方法制备了 Zn_2TiO_4 粉体, 并使用 XRD 和 SEM 对粉体的晶体结构和微观形貌进行了表征。然后以 Zn_2TiO_4 为填料, 硅酸钾 (K_2SiO_3) 为粘接剂, 配制了热控涂料。采用划格法和热循环试验对涂料的结合力和热环境适应性分别进行了研究。**结果** 酸性提纯处理后, 实现了高纯度 Zn_2TiO_4 填料的制备, 粒径为 $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ 。 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{K}_2\text{SiO}_3$ 无机热控涂层的太阳吸收比为 0.13 ± 0.02 , 红外发射率为 0.90 ± 0.02 , 划格法的结合力等级为 1 级, 经 100 次 $-196\sim 200\ ^\circ\text{C}$ 热循环试验后, 涂层无脱落现象。**结论** 使用高纯度 Zn_2TiO_4 填料制得的无机热控涂层具有优异的热控性能, 可以满足航天器高效、长寿命的热控设计需求, 在航天器外表面具有良好的应用前景。

关键词: 正钛酸锌; 共沉淀; 固相烧结; 无机热控涂层; 太阳吸收比; 红外发射率

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0081-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.011

Preparation and Performance of Inorganic Thermal Control Coatings Based on Zinc Orthotitanate

ZHANG Hang, HE Guang-hui, ZHANG Jia-qiang, WEN Chen,
ZHANG Li-gong, CUI Qing-xin, BAI Jing-ying

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The work aims to enrich and develop space-stable thermal control coatings of low solar absorptance (α_s) and high infrared emittance (ε_H), and to study inorganic thermal control coatings filled with zinc orthotitanate (Zn_2TiO_4). With oxalic acid, titanium tetrachloride and zinc chloride as raw materials, Zn_2TiO_4 powder was synthesized in the combined method of coprecipitation, calcination and acid washing. Crystal structure and microstructure of the Zn_2TiO_4 powder were characterized by XRD and SEM, respectively. Then inorganic thermal control coatings were obtained with Zn_2TiO_4 as filler and potassium silicate (K_2SiO_3) as adhesive. Cross cut test and thermal cycle test were adopted to study adhesion and thermo-environment adaptability of the coatings. High purity Zn_2TiO_4 filler was prepared through acid washing, its particle size ranged from $0.5\ \mu\text{m}$ to $3\ \mu\text{m}$. The α_s and ε_H of the $\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{K}_2\text{SiO}_3$ inorganic thermal control coatings was 0.13 ± 0.02 and 0.90 ± 0.02 , respectively. Adhesion of the coatings as tested in the cross cut test was grade 1. The coatings was free from spalling after 100 thermal cycles at $-196\sim 200\ ^\circ\text{C}$.

收稿日期: 2018-04-25; 修订日期: 2018-06-17

Received: 2018-04-25; Revised: 2018-06-17

作者简介: 张杭 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向航天器表面热控涂层。

Biography: ZHANG Hang (1993—), Male, Master candidate, Research focus: thermal control coatings of spacecraft surface.

通讯作者: 张家强 (1985—), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为航天器表面热控涂层。

Corresponding author: ZHANG Jia-qiang (1985—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: thermal control coatings of spacecraft surface.

$\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{K}_2\text{SiO}_3$ inorganic thermal control coatings made from high purity Zn_2TiO_4 filler exhibits excellent thermal control performance, which is of good application prospects in external surface of spacecrafts as it can meet thermal control design requirements of spacecrafts which feature in high efficiency and long service life.

KEY WORDS: zinc orthotitanate; coprecipitation; calcination; inorganic thermal control coatings; solar absorptance; infrared emittance

热控设计是航天器重要的设计之一,通过合理的热控设计保证航天器的结构部件、仪器设备在空间环境中处于正常的工作温度内,满足使用要求。热控涂层是航天器热控技术中重要的手段,在空间真空环境下,通过选取不同太阳吸收比(α_s)和红外发射率(ε_H)的热控涂层,可调节航天器及仪器设备的表面温度^[1-4]。

涂料型热控涂层具有成本经济、可大面积施工、可在各种曲面及复杂形状表面施工等优点,成为各种长寿命航天器大型辐射散热器等表面的首选热控涂层^[5]。20 世纪 60 年代,美国 NASA 以 ZnO 为填料,硅树脂为粘接剂,开发了 S13G 系列的有机热控涂层;以 ZnO 为填料,硅酸钾为粘接剂,开发了 Z93 系列无机热控涂层,其具有低 α_s/ε_H 比值和较好的空间稳定性能。美国 IITRI 研究所的 G. A. Zerlaut 等人发现正钛酸锌 Zn_2TiO_4 粉体与 ZnO 填料相比,具有更低的太阳吸收比和空间稳定性,并与 NASA 合作研制了 YB-71 牌号的无机热控涂层^[6-9]。目前国内常用的无机热控涂层为 ZnO /硅酸钾体系,上海硅酸盐研究所在此基础上研制了 KS-Z 白色无机热控涂层,并实现航天应用^[10-11]。而国内在 Zn_2TiO_4 型无机热控涂层方面尚无相关研究报道。

本文针对 Zn_2TiO_4 无机热控涂层优异的光学性能,研究适用于航天器热控涂层的 Zn_2TiO_4 粉体制备方法,并开展了 Zn_2TiO_4 无机热控涂层的制备及性能测试。

1 试验

1.1 试验材料与方法

Zn_2TiO_4 填料制备的主要材料有草酸、四氯化钛、氯化锌、稀硫酸、去离子水等。

采用共沉淀法制备前驱体^[12-15]。按摩尔比 3:2:1 称取草酸、氯化锌、四氯化钛,使用适量去离子水分别溶解草酸、氯化锌,然后将四氯化钛及氯化锌溶液滴加至草酸溶液中,室温条件下搅拌 10 h。随后将混合物置于 60 °C 条件下搅拌 24 h,静置后过滤、烘干,然后球磨 10 h 制得前驱粉体。将前驱粉体在 500 °C 条件下预烧结 8 h,然后在 900 °C 条件下烧结 8 h,制得 Zn_2TiO_4 粉体。采用稀硫酸清洗 Zn_2TiO_4 粉体,在 900 °C 条件下烘烤 1 h,制得高纯 Zn_2TiO_4 填料。

1.2 测试方法

以制得的 Zn_2TiO_4 粉体为填料,硅酸钾为粘接剂,

配制无机热控涂层,并进行涂层性能测试。采用德国 NETZSCH 公司的 STA449C 型综合热分析仪对前驱体粉末进行 TGA、DSC 分析,采用 Bruker AXS D8 型 X 射线衍射仪对 Zn_2TiO_4 填料进行 XRD 分析,采用 SUPRA55VPX 扫描电子显微镜 (SEM) 对 Zn_2TiO_4 粉体进行形貌分析,采用分光光度计测试无机热控涂层的太阳吸收比 (GJB 2502.2),采用发射率测试仪测试涂层的半球发射率 (GJB 2502.3)。

2 结果与讨论

2.1 前驱粉体热分解温度

图 1 为前驱粉体的热重 TGA 曲线。由图 1 可以看出,前驱粉体在 170 °C 和 420 °C 左右有明显的失重峰,分别为前驱体中草酸锌和草酸钛的分解温度,而在 420 °C 之后前驱粉体的质量几乎不再变化,可以认定在 420 °C 左右,前驱粉体中的草酸锌和草酸钛已经完全分解,生成不含结晶水的 ZnO 及 TiO_2 。

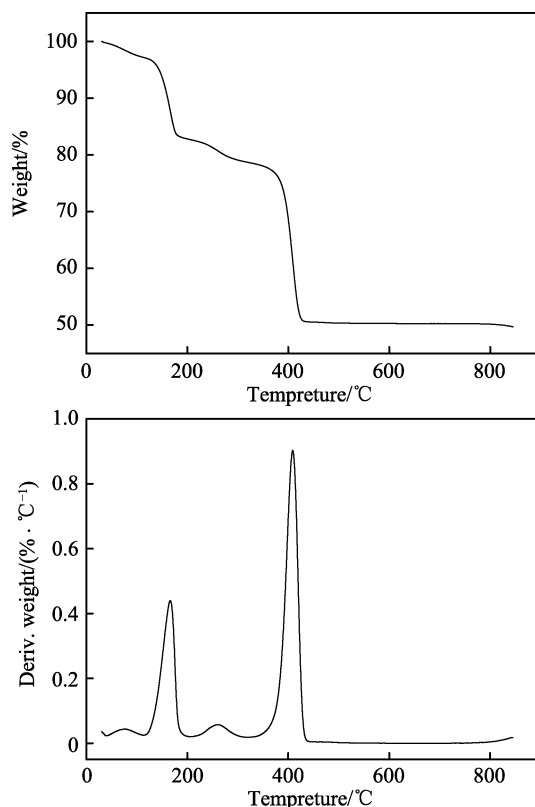


图 1 前驱体 TGA 分析曲线
Fig.1 TGA analytic curve of precursor

2.2 Zn_2TiO_4 粉体煅烧温度研究

图 2 为热分解后 Zn_2TiO_4 前驱体的差热分析曲线 (DSC), 可以看出, 在约 100 °C 时有一个明显的吸热峰, 可能是粉体中吸附的水挥发所致; 在 580 °C 左右有一个明显的放热峰, 表明在此温度下热分解氧化物产生了固相烧结反应。

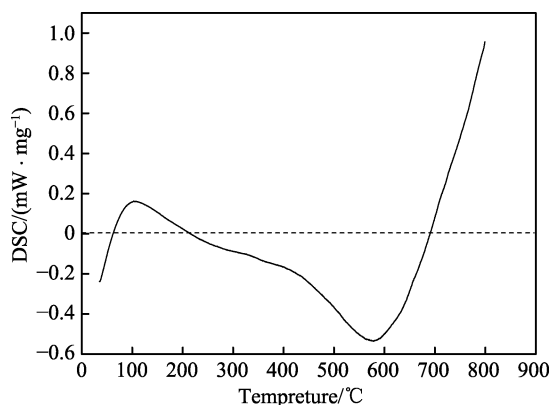


图 2 预烧后 Zn_2TiO_4 前驱体的差热分析 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of precalcinated Zn_2TiO_4 precursor

图 3 为经预烧结后分别在 600、700、800、900 °C 下烧结 8 h 的粉体的 XRD 分析结果, 可以看出, 在 600 °C 保温 8 h 后, 粉体成分主要为 ZnO 和 ZnTiO_3 , 并没有出现 TiO_2 及 Zn_2TiO_4 的衍射峰。可推断, 在此条件下, 前驱粉体中的 TiO_2 全部与 ZnO 反应生成了 ZnTiO_3 , 如式 (1) 所示。在 700 °C 保温 8 h 后, 产物中出现了 Zn_2TiO_4 、ZnO 和 ZnTiO_3 , 而 ZnO、 ZnTiO_3 的衍射峰强度比 600 °C 时明显降低, 表明在此条件下 ZnO 与 ZnTiO_3 发生固相反应生成 Zn_2TiO_4 , 如式 (2) 所示。在 800 °C 保温 8 h 后, 粉体中的 ZnTiO_3 已完全消失, 全部转化为 Zn_2TiO_4 , 但仍有少量的 ZnO, 而 900 °C 保温样品的 Zn_2TiO_4 衍射峰强相比 800 °C 保温的样品稍有提高, 说明此温度下的晶型生长更完整。

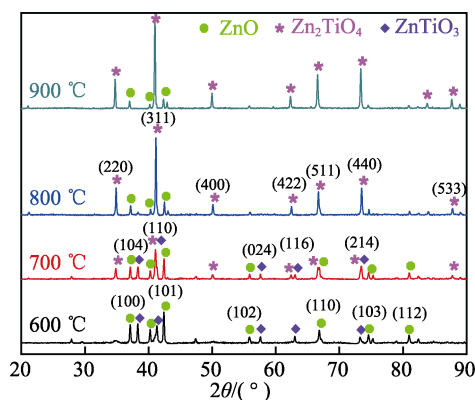


图 3 前驱粉体在不同温度下烧结后的 XRD 结果分析
Fig.3 XRD of precursor after calcination at different temperature

2.3 Zn_2TiO_4 粉体纯化

从图 4 可以看出, 900 °C 时产物中仍残留有微量 ZnO, 为得到更高纯度的 Zn_2TiO_4 填料, 采用稀硫酸对粉体进行酸洗, 以去除产物中残留的 ZnO。对酸洗后的粉体进行 XRD 测试, 如图 4 所示, 与酸洗前相比, 酸洗后粉体中的 ZnO 衍射峰已经完全消失, 得到较高纯度的 Zn_2TiO_4 填料。

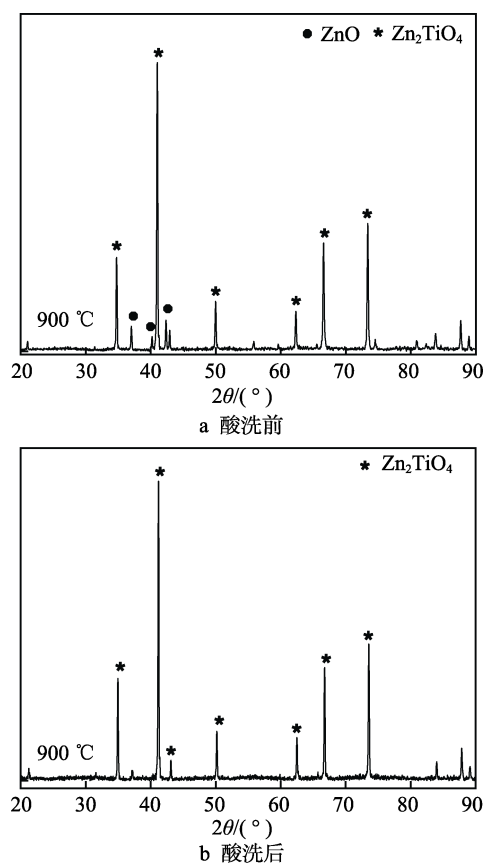


图 4 酸洗前后 Zn_2TiO_4 粉体的 XRD 分析结果
Fig.4 XRD results of Zn_2TiO_4 powder before (a) and after (b) acid washing

2.4 Zn_2TiO_4 粉体的微观形貌

图 5 为前驱粉体在不同温度下烧结后的 SEM 微观形貌, 从图 5a 可以看出, 前驱粉体在 500 °C 热分解后形成的 ZnO 及 TiO_2 粉体粒径较小, 约为 0.5~1 μm。由图 5b 可以看出, 经 900 °C 高温固相反应后, 粉体粒径明显增大, 至 1~3 μm, 说明伴随高温固相反应, 产生了粒径生长现象。酸洗后与酸洗前相比, 粉体粒径几乎无变化, 如图 5c 所示。

2.5 Zn_2TiO_4 无机热控涂层性能测试

采用 900 °C 烧结及酸洗后的 Zn_2TiO_4 粉体为填料, 硅酸钾为粘接剂, 制备无机热控涂层。经测试, Zn_2TiO_4 无机热控涂层的太阳吸收比 α_s 为 0.13 ± 0.02 , 红外发射率 ε_H 为 0.90 ± 0.02 。图 6 为 Zn_2TiO_4 无机热

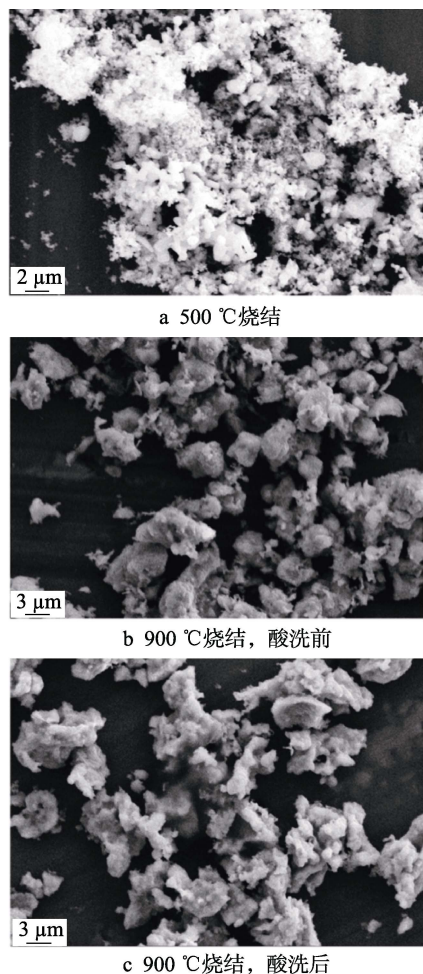


图5 粉体在不同温度烧结后的SEM微观形貌
Fig.5 SEM micromorphology of powder after calcination at different temperature

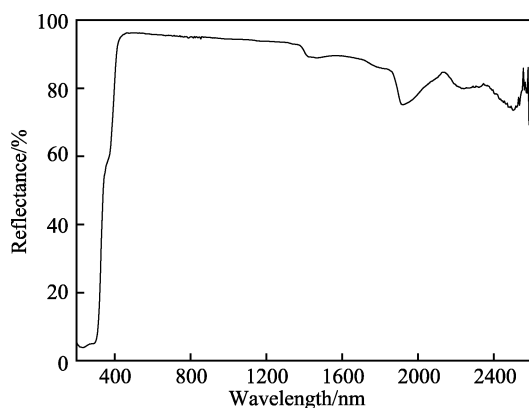


图6 Zn_2TiO_4 无机热控涂层太阳光谱反射率曲线
Fig.6 Spectral reflectance curve of Zn_2TiO_4 inorganic thermal control coating

控涂层太阳光谱反射率曲线,可以看出该涂层在400~2500 nm波段范围内具有较强的光谱反射性能。

采用划格法及常压热循环法对涂层进行结合力测试,其划格法结合力等级为1级;经100次~196~200 °C热循环试验后,涂层完好、无裂纹、无起皮、无脱落。实验结果如图7所示。



图7 涂层结合力测试
Fig.7 Bonding test of Zn_2TiO_4 inorganic thermal control coating: (a) cross cut test, (b) before thermal cycle, (c) after thermal cycle

3 结论

1) 采用草酸、四氯化钛、氯化锌等原料经共沉淀、高温烧结后酸洗处理,可制得较高纯度的 Zn_2TiO_4 填料。

2) 500 °C热分解粉体粒径为0.5~1 μm,经高温固相反应后,粉体粒径明显增大, Zn_2TiO_4 填料粒径为1~3 μm,经酸洗后,粉体粒径几乎无变化。

3) Zn_2TiO_4 无机热控涂层太阳吸收比 α_s 为 0.13 ± 0.02 , 红外发射率 ε_H 为 0.90 ± 0.02 。划格法测试结合

力等级为 1 级, 经热循环试验 (−196~200 °C 100 次) 后涂层无脱落现象, 制得的无机热控涂层性能优异, 在航天领域有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] HARADA Y, DESHPANDE M. Requalification of white thermal control coatings[J]. Requalification of white thermal control coatings, 1994, 10: 109.
- [2] 刘洋, 杨耀东, 杨丽, 等. 热循环对某热控涂层热辐射的影响[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(1): 45-48.
LIU Yang, YANG Yao-dong, YANG Li, et al. Thermal cycling effect on thermal radiation properties of one type of thermal control coatings[J]. Aerospace materials & technology, 2015, 45(1): 45-48.
- [3] 李春林, 辛世刚. 星载缝隙波导天线热控涂层的制备工艺[J]. 电子机械工程, 2016, 32(1): 40-43.
LI Chun-lin, XIN Shi-gang. Preparation process of thermal control coating on space-borne slot waveguide antenna[J]. Electro-mechanical engineering, 2016, 32(1): 40-43.
- [4] 王兵存, 周斌, 张立功, 等. 一种热稳定型有机热控涂层的耐高温特性研究[J]. 现代涂料与涂装, 2014, 17(5): 32-34.
WANG Bing-cun, ZHOU Bin, ZHANG Li-gong, et al. Study on heat resistance properties of a thermo-stabilized organic thermal control coating[J]. Modern paint and finishing, 2014, 17(5): 32-34.
- [5] 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.
FAN Han-lin, FAN Yu-feng. The demand of materials in the spacecraft thermal control subsystem[J]. Spacecraft environment engineering, 2010, 27(2): 135-138.
- [6] ZERLAUT G A, GILLIGAN J E, ASHFORD N A. Investigation of environmental effects on coatings for thermal control of large space vehicles[R]. Washington D. C: National Aeronautics and Space Administration, 1971.
- [7] GILLIGAN J E, HARADA Y. Development of space stable thermal control coatings for use on large space vehicles[R]. Washington D. C: National Aeronautics and Space Administration, 1976.
- [8] MELL R J, HARADA Y. Space stable thermal control coatings[R]. Washington D. C: National Aeronautics and Space Administration, 1977.
- [9] CERBUS C A, CARLIN P S. Evaluation of reformulated thermal control coatings in a simulated space environment. Part 1: YB-71[R]. Washington D. C: National Aeronautics and Space Administration, 1995.
- [10] 于云, 于洋, 曹韞真, 等. KS-Z 无机热控涂层的空间环境稳定性试验及其应用效果分析[C]// 第二届上海航天科技论坛暨上海市宇航学会 2007 学术年会. 上海: [s. n.], 2007: 263-267.
YU Yun, YU Yang, CAO Yun-zhen, et al. Analysis of stability of space environment and application of KS-Z inorganic thermal control coatings[C]// The second Shanghai aerospace science and Shanghai institute of astronautics 2007 academic year. Shanghai: [s. n.], 2007: 263-267.
- [11] 章俞之, 曹韞真, 吴岭南, 等. 几种热控涂层的真空-紫外辐照试验[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 126-131.
ZHANG Yu-zhi, CAO Yun-zhen, WU Ling-nan, et al. Ultraviolet irradiation tests of some thermal control coatings in vacuum[J]. Spacecraft environment engineering, 2011, 28(2): 126-131.
- [12] 刘忠池. ZnO-TiO₂ 基低温烧结微波介质陶瓷的改性及其机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
LIU Zhong-chi. Research of mechanism and modification of ZnO-TiO₂ base microwave dielectric ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science of Technology, 2009.
- [13] 张萍, 李哲, 赵子琪, 等. 制备纳米正钛酸锌粉及抗紫外性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 706-708.
ZHANG Ping, LI Zhe, ZHAO Zi-qi, et al. Preparation of nanocrystalline zinc orthotitanate powders and their UV shielding performance[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37: 706-708.
- [14] 冯汉坤, 蔡宗英, 李运刚. ZnTiO₃ 制备技术研究进展[J]. 湿法冶金, 2014, 33(1): 4-6.
FENG Han-kun, CAI Zong-ying, LI Yun-gang. Research progress on preparation technology of ZnTiO₃[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(1): 4-6.
- [15] 喻佑华, 杨俊瑞, 王相惠, 等. ZnO-xTiO₂ 系微波介电陶瓷的合成和介电性能[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(5): 42-44.
YU You-hua, YANG Jun-rui, WANG Xiang-hui, et al. Synthesis and dielectric properties of ZnO-xTiO₂ ceramic [J]. China ceramics, 2008, 44(5): 42-44.