

柔性热控材料性能的实验方法研究

卢榆孙¹, 冯煜东¹, 王陇民², 翟厚明¹, 王 艺¹

(1. 兰州物理研究所, 兰州 730000;

2. 甘肃省信息中心, 兰州 730000)

Study on Experimental Methods about Performance of Flexible Thermal Control Materials

Lu Yusun¹, Feng Yudong¹, Wang Longmin², Zhai Houming¹, Wang Yi¹

(1. Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000;

2. Gansu Center of Information, Lanzhou 730000)

Abstract: The performance, test methods and results of stability of the thermal control materials with Kapton substrate under the various environments have been mainly discussed. The comparison of performance and stability between the imported and the self-made thermal control materials was completed. The results of evaluation indicate that the optical, thermal and electrical performances of the self-made products are identical with the same kind of the imported materials. But its performances such as the anti-UV irradiation, electron beam irradiation, protection from the atomic oxygen action and against-wet and thermal are better than those of the imported products. The AFM analysis shows that the method and technology of preparing TO and high reflectance Al films are very important to the performances of the thermal control materials.

Key words: thermal control, materials, antistatic, film

摘 要: 简略回顾了导电膜和热控材料的制备工艺研究、批量生产技术与设备建立的情况。着重讨论了导电型 Kapton 基热控材料的性能及其在空间环境中性能稳定性实验方法、实验结果, 并与进口同类材料的稳定性作了比较。通过一系列性能稳定性评估研究, 充分说明国产热控材料不仅在总体性能上可以与进口同类材料相媲美, 而且在紫外辐照、电子辐照、湿热、原子氧等环境中稳定性优于同类进口材料。对这一结果所进行的 AFM 分析表明制备方法与工艺对热控材料的性能是至关重要的。

关键词: 热控 材料 薄膜 防静电

中图分类号: V 250.2 O 484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7086(2000)01-0008-07

卫星的热控技术与材料始终是保障卫星正常工作的重要环节, 而热控材料的性能好坏以及各种环境下的性能稳定性则是卫星热控设计及卫星长寿命、高可靠工作的支柱与根本内容之一。因此, 卫星的热控设计及与此相关的技术和材料历来受航天界的高度重视。本课题从 80 年代中后期开始了星用柔性热控材料国产化的研究进程, 至今已有 10 多年的历史了。这 10 多年来, 经历了柔性基底导电膜制备工艺研究, 热控材料制备工艺研究, 批量生产技术与相关设

备研究、建立, 柔性 Kapton 基热控材料性能在模拟空间环境下, 地面贮存环境条件下及装星工作条件下等等的稳定性评估研究, 星上搭载飞行试验和最终各种相应规范的制定各个阶段; 完成了从预先研究向工程实用的转化, 进而实现了大面积导电型 Kapton 基热控材料的定型批量生产。

1 导电膜与热控材料的制备工艺研究

柔性热控材料必须在太阳吸收率 α 与半球发射率 ϵ 达到热设计指标的同时还应具备极好的各种环境稳定性, 才能保障热控材料性能在长期工作中的衰退控制在允许范围内, 从而实现卫星工作的长寿命与高可靠目标。

柔性 Kapton 基热控材料可分成导电型和非导电型两种基本类型。非导电型热控材料为在 Kapton 基底非朝向宇宙空间那一面镀敷一层 Ag 或 Al 的高反射金属膜, 而导电型则还需在基底的另一边朝空间面上镀敷一层极薄的高透明半导体金属氧化物膜。

制备高透明导电膜和高反射金属膜, 可以用物理气相沉积方法(PVD), 也可用化学气相沉积方法(CVD)。但 CVD 法成膜温度较高, 对高聚物基底并不适合。而 PVD 法所涉及的蒸发镀膜、射频溅射镀、离子镀、磁控溅射镀、电弧镀等等方法中, 经过对各种方法的优缺点, 所用方法对成膜质量的影响以及对批量生产的适用性综合分析, 认为选定以磁控溅射成膜为基本模式是恰当的。因为磁控溅射可以在接近常温下成膜。成膜的质量因溅射粒子动能(约 10 eV)较大而得到提高, 还更适于大面积、较均匀、连续化镀膜。此外, 在惰性气体 Ar 环境中可制备纯金属反射膜, 而更换反应气体又可方便的制备金属氧化物膜, 因此, 这是一种更适合实现工业化批量生产的方法。

以此为基础, 研制成功了国产大面积连续镀膜设备。该设备可对宽 0.5 m 的柔性 Kapton、Teflon FEP 等基底材料进行连续镀膜, 具有光学、膜面电阻在线监测功能, 配置了先进的气体分压力控制装置, 还有卷绕速度、长度、张力等自动控制装置, 整个工况置于 PLC 可编程控制器的操控下, 有较高的自动化程度^[1]。在这样的设备中, 经过大面积连续镀膜相关工艺的进一步改进研究, 最终制备出性能优良的导电型与非导电型 Kapton 基热控材料^[2]。

2 导电型 Kapton 基热控材料性能稳定性试验方法

柔性热控材料的性能稳定性试验方法包括导电型与非导电型两类。但由于导电型其包含的内容更广泛, 涵盖了非导电型的, 故通常以导电型热控材料的试验规范为蓝本, 指导非导电型热控材料的稳定性评估研究工作。柔性热控材料性能稳定性试验内容经过多年的实践并在吸收美国 GE 公司与 Sheldahl 公司同类工作的基础上渐趋成熟, 其成果于 1992 年发表^[3]。为此, 这里主要讨论评估试验的方法并且对简单的试验如粘贴、牵引滚碾、摩擦、浸泡等试验方法作了省略, 着重讨论湿热、电子、质子、紫外辐照、原子氧作用等试验装置与方法。

2.1 湿热试验

试验采用湿热试验箱, 温度调控范围 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度大于 95 %, 试样放置 24 h。样品不应取悬挂状态, 这是为了模拟更接近真实的产品自然存放状态所需。

2.2 电子辐照试验方法

电子辐照的总剂量为 $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^2$, 电子束能量达 220 keV。提供电子束的方式通常用电子加速器实现, 其电子束辐照过程是一个加速试验过程。在这里所进行的试验中, 试样由 2 种产

品组成,一种是我们自行研制的导电型热控材料 TO/Kapton/Al,另一种是进口的 ITO/Kapton/Al 材料。2 种产品在同一时间、同一剂量与能量下完成辐照试验。

2.3 质子辐照试验

质子辐照的总剂量要求是 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$, 质子能量为 130 keV。提供质子流的装置是中科院近物所的小型重离子加速器,每次实验经历 45 min 辐照达到总剂量要求。试样分别为 TO/Kapton/Al 与进口的 ITO/Kapton/Al。

2.4 紫外辐照试验

紫外辐照设备由真空室、紫外光源和真空抽气机组构成。真空室真空度维持在 10^{-4} Pa。紫外光源采用紫外光丰富的高压球形汞—氙灯,经过石英玻璃窗口把紫外光照进辐照区。辐照区域为 $\phi 120$,光照区的紫外光强度不超过 2.5 太阳常数,辐照区均匀性达到 70 %。

2.5 原子氧试验

原子氧试验是在原子氧发生装置中进行的。首先真空室的压力要抽到 4×10^{-4} Pa,然后关闭阀门并充以氧气,使真空室压力保证在 3×10^{-1} Pa 左右,输入微波能使放电产生。当氧离子被电场加速到 10 eV 左右能量后,通过一限流孔飞出并打在一中性化极板上,得到电子变成原子态氧,再射向受试样品上,这样就完成了原子氧对材料的作用试验。该装置经实测,可以得到原子氧通量率为 $4 \times 10^{15} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 左右。

3 导电型 Kapton 基热控材料性能稳定试验结果

在导电型 Kapton 基热控材料性能稳定性试验中,为了对自行研制生产的材料性能有一个比较客观的分析判断依据,故在进行试验时,通常还选取进口的同类导电型 Kapton 基热控材料作为参照试验物,在相同的试验环境条件、相同的测试装置与人员操作条件下完成从环境试验到评估分析全过程的工作。这样进口热控材料与自行研制的材料性能以及性能的稳定性上有何差别、差别多大,以及进一步的分析工作就可以做得深入和完整了。

3.1 湿热试验结果

湿热试验后取出样品,发现进口产品的镀铝面明显的有铝膜斑块状剥落,而自行研制产品外观保持完好。在进行材料热发射率测量后,发现进口材料试样镀导电膜面因半球向发射率装置的探头(其质量约有 200 g)测量时的压接而产生了一圈压痕,而自制产品则在热发射率测量后并不存在此类压痕。这表明进口材料的高反射镀铝膜与 Kapton 基底结合不如自制的牢,而进口材料的导电膜虽没剥落但其自身结构较疏松且与基底此类结合力也不强,因此在高温高湿条件下,进口材料的保存性能不如自行研制的产品好。

3.2 电子辐照试验结果

电子辐照同时对进口与自制产品试样进行辐照试验。经试前与试后对热控材料的太阳吸收率 α_s 与膜面电阻 $R_{\square}$ 的测试,发现 α_s 的相对变化二者是一致的,但 $R_{\square}$ 的变化则差异极大,进口材料的导电膜几乎成了绝缘体了(表 1),而自制材料导电膜面电阻仅增加了 3 倍多,稳定性显然好得多。为了进一步分析二者差异的原因,对这二块试样进行了原子力显微镜(AFM)观察,如图 1 所示。进口材料经电子束辐照后,其导电膜面的结构由原先的 40 ~ 50 nm 大小颗粒粉碎成了更小的颗粒结构,这样使电子传导的通路产生了极大的阻碍,从而膜面电阻增加了近 8 个量级。相反,自行研制导电膜经受住了如此严酷的考验,膜面电阻 $R_{\square}$ 变化很小。从 AFM 观察可知,膜的微观颗粒结构在电子辐照前后几乎没有变化,如图 2 所示。

表 1 电子辐照试验结果

项 目 与 样 品		α_s	$\Delta\alpha_s / \alpha_s$	$R_{\square} / \text{k}\Omega$
ITO/Kapton/Al	辐照前	0.330	15%	625
	辐照后	0.379		1.2×10^{10}
TO/Kapton/Al	辐照前	0.342	15%	76.6
	辐照后	0.394		320

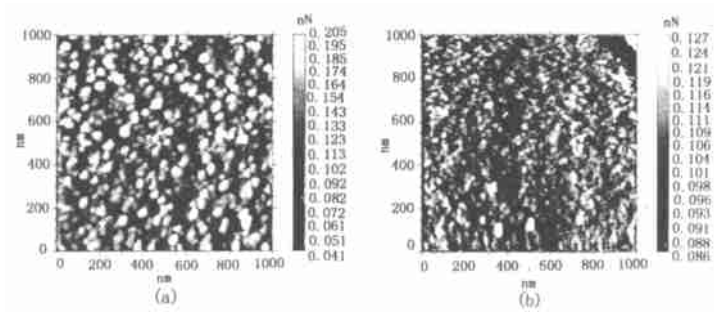


图 1 ITO 膜在电子辐照前后的 AFM 表面形貌
(a)辐照前 ITO 膜表面形貌; (b)辐照后 ITO 膜表面形貌

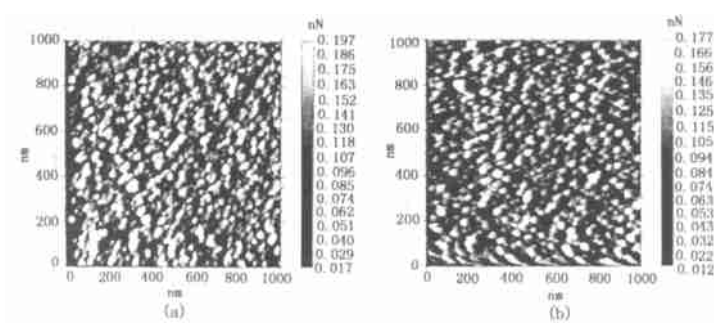


图 2 TO 膜在电子辐照前后的 AFM 表面形貌
(a)辐照前 TO 膜表面形貌; (b)辐照后 TO 膜表面形貌

3.3 质子辐照试验结果

质子辐照时,应保持每项试验的工作参数与辐照时间的一致性,以确保总辐照剂量相同。质子辐照前后分别测试样品的太阳吸收率 α_s 与膜面电阻 $R_{\square}$,结果列于表 2。

试验测试结果表明:我国自制产品与进口产品经质子辐照后,二者变化基本相同。自制试样的相对太阳吸收率变化 $\Delta\alpha_s / \alpha_s$,为 24%;进口的也为 24%,同时膜面电阻二者都是呈现减小趋势且减小的相对变化量二者也都基本接近。因此,应该可以视作二者对质子辐照环境的响应状态是基本一致的。

3.4 紫外辐照结果

在进行紫外辐照时,将进行进口 ITO/Kapton/Al 1 块试样与自制 TO/Kapton、TO/Kapton/Al 及 Kapton/Al 3 块试样共同放置于真空室中的样品架

上,处于光束辐照区内。

根据卫星工作寿命,样品共经受了约 8 200 h 的辐照,大致相当于轨道上 8 年左右的紫外累计辐照量。其间每隔一定时间间隔打开真空室取出试样进行 α_s 的测量。为了避免大气的“漂白”效应影响实验的结果,令取出试样、测试 α_s 并再装入真空室抽真空的全过程在 1 h 内完成。同时,由于这一过程是在有进口样品作参照物的条件下进行的,故即使有“漂白”效应,则仍不失实验结果的可比性和可信度。实验结果列入表 3。

表 2 质子辐照试验测试结果

样品号	辐照前 α_s	辐照后 α_s	$\Delta\alpha_s$	$\Delta\alpha_s / \alpha_s$	辐照前 $R_{\square}$	辐照后 $R_{\square}$
1 [#] (US Sheldahl Co.)	0.332	0.411	0.079	24 %	12.1k $\Omega/\square$	2.51k $\Omega/\square$
2 [#] (兰州物理所)	0.343	0.425	0.082	24 %	70.1k $\Omega/\square$	19.2k $\Omega/\square$

表 3 大面积柔性第二表面镜紫外辐照试验测试结果

试 样 与 结 果		第 1 次测量		第 2 次测量		第 3 次测量		第 4 次测量		第 5 次测量	
		紫外辐照前		辐照 1 650 h 后 **		辐照 3 500 h 后 **		辐照 5 000 h 后 **		辐照 8 200 h 后 **	
编号	样品名称	α_s	ϵ	α_s	ϵ	α_s	ϵ	α_s	ϵ	α_s	ϵ
1 [#]	TO/Kapton 基底	-	-	-	-	-	0.76	-	-	-	-
2 [#]	TO/Kapton/Al	0.350	0.68	0.361	0.65	0.361	0.68	0.362	0.67	0.373	0.73
3 [#] *	ITO/Kapton/Al	0.330	0.70	0.360	0.66	0.389	0.69	0.391	0.68	0.410	0.72
4 [#]	Kapton/Al	0.348	0.71	0.360	0.66	0.368	0.70	0.383	0.68	0.399	0.71

* 3[#]样品为进口产品。

** 此处“小时”指的是当量太阳小时。

从实验结果可看出,在同样的紫外光辐照下,热控材料都出现了太阳吸收率的明显衰退,但进口 ITO/Kapton/Al 的太阳吸收率相对变化达到了 24.7 %,而自制材料的变化为 6.7 %,为进口的 1/3 左右,表明我国材料稳定性明显优于进口材料。此外,还可发现导电膜面电阻 $R_{\square}$ 也有不同的变化。进口材料的 $R_{\square}$ 经紫外辐照后增大了近 4 个量级,而自制材料仅有几倍的增大,表明导电膜的稳定性也优于进口材料。另外,从加 TO 导电膜的 Kapton 基底经紫外辐照后的透过率与纯 Kapton 基底的光谱透过率以及 Kapton 基底经紫外辐照后的透过率三者的比较可见(见图 3 所示),自行研制的 TO 导电膜具有较强的紫外防护作用,由于 TO 膜的保护作用,故明显减小了 Kapton 基底的光吸收作用,这对提高热控材料 α_s 在紫外环境中的稳定性无疑有着重要的作用。

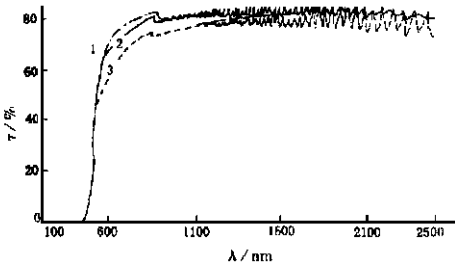


图 3 紫外辐照前后 Kapton 基和 TO 膜的光谱透过率曲线

- 1—紫外辐照前 Kapton 基光谱透过率曲线;
- 2—紫外辐照后 Kapton+TO 光谱透过率曲线;
- 3—紫外辐照后 Kapton 基光谱透过率曲线

3.5 原子氧作用试验结果

对 2 块自制的 TO/Kapton/Al 试样进行原子氧作用试验。试验时 1 块试样连续进行了 42 h 原子氧作用,然后取出测质损和 α_s ;另 1 块则在 50 h 试验中,分 12 h、13 h、13 h、12 h 4 次从样品室中取出测 α_s ,以观察原子氧累计作用对 α_s 所产生影响的变化规律。试验结果分别示于图 4、图 5 中。

图 4 指出质损试验变化规律表明在作用的初始 12 h 内变化最大,其后则达到了稳定,质损相对变化为 1.2 %~1.7 %。图 5 指出了 2 块试样经原子氧作用后,则太阳吸收率 α_s 都有不同程度的增

加,连续作用的 α_s 从 0.332 的初始值增加到 0.360,相对变化 8.4%。分阶段作用,累计达 50 h 的试样 α_s 从初始的 0.329 增大到 0.339,相对变化为 3%。而从这 4 个阶段测试的结果来看,变化最大的情况出现在前 12 h,经过 25 h 累计作用后则基本趋于稳定。表面方阻的测试表明,2 块试样经原子氧作用后,方阻均变小,相对变小二者均约 40%,十分接近。对其质损及太阳吸收率 α_s 测量值外推至 200 h,发现其性能只有很微小的变化。

此外,在此前进行的氧等离子体环境作用试验中,自制的导电型热控材料也充分表现出比进口材料有更高的稳定性:质损仅为进口的 $1/1.5 \sim 1/4$,膜方阻变化也为进口材料的 $1/10^4$ 。

4 分析与讨论

通过以上一系列 Kapton 基热控材料的各种性能研究及其性能对环境稳定性的评估实验表明:

1) 国产导电型热控材料太阳吸收率 α_s 为 0.329~0.350,完全与进口同类材料相当,达到了国际先进水平。

2) 在湿热、电子辐照、紫外辐照及原子氧环境中的严格实验表明:国产导电型热控材料的导电膜(TO 膜)环境稳定性明显优于进口材料。

3) 热控材料的高反射率膜面与基底的结合力及膜的自身牢固度,由试验证明也是国产产品更优。

4) 国产产品的 TO 膜具有明显的较强防紫外与原子氧作用保护性能,因此国产产品具有比进口同类材料更长的空间环境工作寿命和可靠性。

对进口与国产同类导电型 Kapton 基热控材料的微观结构 AFM 分析表明:国产产品经电子辐照后导电膜的纳米颗粒结构并不改变,而进口材料电子辐照使导电膜由 40~50 nm 大小颗粒破碎成 10~20 nm 大小的结构,这样导电膜的稳定性严重衰退。

除外,实验中也发现了一个有趣的现象,那就是氧等离子体的作用与原子氧的作用虽都会造成质损等,但在导电膜面的方阻变化上却存在截然相反的变化规律。即氧等离子体的作用使导电膜(无论进口还是自制材料)的方阻增大(只是增大的量不同),而原子氧的作用都是使导电膜面方阻变小。AFM 分析发现原子氧作用后,导电膜面的膜颗粒结构变大,颗粒结构的变大实际上减少了颗粒(或叫纳米晶)间的阻隔,使电荷通路得以通畅,从而降低了面电阻,见图 6 所示。但为什么在原子氧作用后会使得纳米颗粒长大,其内在机制还有待今后进一步探讨。

对进口与自制材料在环境稳定性上存在的差异分析,认为这大致是因为二者的制备方法与工艺不同造成的。自制产品采用磁控溅射方法,而进口材料从所收集到的资料看,采用蒸发镀膜方法制备。由于方法上根本不同以及随之而来的工艺上的差别,就造成了二者性能上的差异。因为上述不少评估试验都反映出膜的结合力、牢固度与抗环境作用能力上有明显区别。这

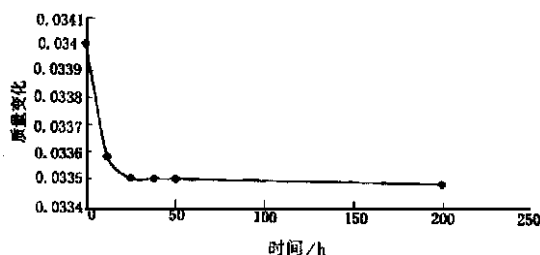


图4 TO/Kapton/Al 经 50 h 原子氧作用后样品质量的变化情况并外推至 200 h

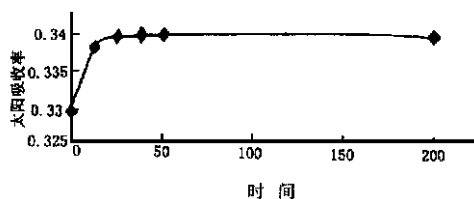


图5 TO/Kapton/Al 经 50 h 原子氧作用后太阳吸收率衰变情况并外推至 200 h

恰恰是磁控溅射方法成膜时粒子有较高动能,有利于膜的结合力、牢固度等的提高与改善。

总之,经过这些年来的国产 Kapton 热控材料的制备工艺以及一系列稳定性评估,并与进口同类材料的对比研究,已经有力地说明自制材料的研制是成功的,性能是优异的。不仅达到了同类进口材料的水平,而且在耐湿热、耐电子、耐紫外辐照、耐原子氧作用等多项环境稳定性指标中均优于进口材料,完全可以替代进口,实现国产化的目标。

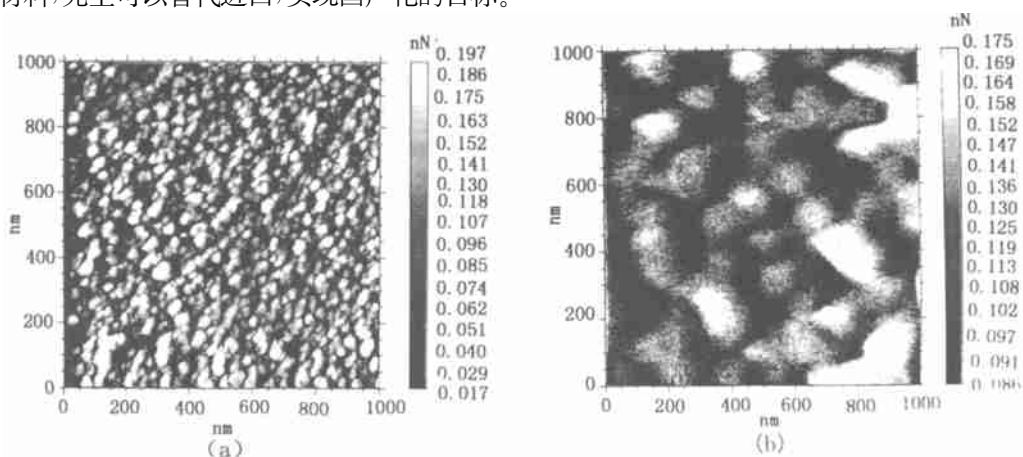


图6 TO膜原子氧辐照前后的AFM表面形貌
(a)TO膜未经辐照;(b)TO膜样品原子氧辐照后

致 谢:一个产品从研制到批量生产过程,包含研究和工程化的许多环节,这中间还包括不少环境评估试验的环节,因此愿借此机会向协助完成热控材料的光学测试的陶业坚等同志,向进行原子氧试验的王敬宜等同志、紫外辐照试验的李丹明等同志,向完成电子辐照、质子辐照的近物所张明超、赵力民等同志一并致以衷心谢意。

参 考 文 献

- [1] 卢榆孙,冯煜东,翟厚明. 新型星用导电型 Kapton 基热控材料[J]. 中国空间科学技术, 1998, Vol. 18, No. 4, 51
- [2] 卢榆孙,冯煜东,李华. 在大面积柔性基底上制备空间应用薄膜研究[J]. 中国空间科学技术, 1996, Vol. 16, No. 5, 32
- [3] 卢榆孙,李华,蔡纯. 星用抗静电导电膜光电性能的评估方法[J]. 中国空间科学技术, 1992, Vol. 12, No. 1, 2; 39

第一作者简介:卢榆孙,男,1940年生。1963年毕业于吉林大学物理系。现任兰州物理研究所研究员。主要从事卫星表面充电状态控制与薄膜在空间技术中的应用。在国际国内学术会议与刊物上发表论文70余篇,其中有8篇被美国NASA报告等收录。