



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C03C 8/22 (2024.08); H01B 3/12 (2024.08); G02B 1/10 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024111937, 02.05.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.05.2024

Дата регистрации:
24.12.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.05.2024

(45) Опубликовано: 24.12.2024 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ФГАОУ ВО
ТУСУР, Аркатова ОМКиИС

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU),
Лапин Алексей Николаевич (RU),
Юрьев Семен Александрович (RU),
Горончко Владимир Александрович (RU),
Федосов Дмитрий Сергеевич (RU),
Артищев Сергей Александрович (RU),
Труфанова Наталья Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Томский государственный
университет систем управления и
радиоэлектроники" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2005112 C1, 30.12.1993. RU
2024081 C1, 30.11.1994. RU 2020618 C1,
30.09.1994. SU 849310 A1, 23.07.1981. JP
2023160730 A, 02.11.2023. CN 106604531 A,
26.04.2017.

(54) Фотостойкое керамическое печатное терморегулирующее покрытие и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к терморегулирующим покрытиям космических аппаратов класса «оптический солнечный отражатель» и способу их получения. Способ получения фотостойкого керамического покрытия методом РСВ-печати включает измельчение керамики ВК-96 на основе Al_2O_3 с отражательной способностью a_s не менее 0,12 в планетарной микромельнице в два этапа: сначала в течение 6 минут со скоростью 850 об/мин, затем 4 минуты со скоростью 1000 об/мин. Далее осуществляют смешивание указанной измельченной керамики в количестве 50-70 мас.% и стекла С52-1 в количестве 1-10 мас.% в течение 5 минут со скоростью 850 об/мин. Добавляют органическое связующее – этилцеллюлозу в

терпинеоле (1:1) в количестве 20-40 мас.% и осуществляют перемешивание в течение 60 минут со скоростью 850 об/мин. Наносят полученную пасту РСВ-принтером. Осуществляют выдержку нанесенного покрытия при температуре 22 °С в течение 10 минут, сушку в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 15 минут, вжигание пасты в течение 60 минут с выдержкой при максимальной температуре 850 °С в течение 10 минут. Техническим результатом является создание диэлектрической пасты, позволяющей формировать диэлектрическое покрытие высокого качества за счет повышения однородности пасты при вжигании. 2 н.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C03C 8/22 (2024.08); H01B 3/12 (2024.08); G02B 1/10 (2024.08)(21)(22) Application: **2024111937, 02.05.2024**(24) Effective date for property rights:
02.05.2024Registration date:
24.12.2024

Priority:

(22) Date of filing: **02.05.2024**(45) Date of publication: **24.12.2024** Bull. № 36

Mail address:

**634050, g. Tomsk, pr. Lenina, 40, FGAOU VO
TUSUR, Arkatova OMKiIS**

(72) Inventor(s):

**Mikhailov Mikhail Mikhailovich (RU),
Lapin Aleksei Nikolaevich (RU),
Iurev Semen Aleksandrovich (RU),
Goronchko Vladimir Aleksandrovich (RU),
Fedosov Dmitrii Sergeevich (RU),
Artishchev Sergei Aleksandrovich (RU),
Trufanova Natalia Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Tomskii gosudarstvennyi
universitet sistem upravleniia i radioelektroniki»
(RU)**(54) **PHOTORESISTANT CERAMIC PRINTED THERMAL CONTROL COATING AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: performing operations.

SUBSTANCE: invention relates to thermal control coatings for spacecraft of optical solar reflector class and to method of their production. Method of producing photostable ceramic coating by PCB printing involves grinding VK-96 ceramics based on Al_2O_3 with reflectivity a_s of not less than 0.12 in a planetary micro mill in two steps: first for 6 minutes at rate of 850 rpm, then 4 minutes at speed of 1,000 rpm. Further, said crushed ceramics are mixed in amount of 50-70 wt.% and glass C52-1 in amount of 1-10 wt.% for 5 minutes

at rate of 850 rpm. Organic binder – ethyl cellulose in terpeneol (1:1) is added in amount of 20-40 wt.% and mixed for 60 minutes at rate of 850 rpm. Obtained paste is applied by PCB-printer. Deposited coating is held at temperature of 22 °C for 10 minutes, drying in a drying cabinet at temperature of 150 °C for 15 minutes, burning paste for 60 minutes with holding at a maximum temperature of 850 °C for 10 minutes.

EFFECT: creation of a dielectric paste, which enables to form a dielectric coating of high quality due to increased homogeneity of the paste during firing.

2 cl, 2 tbl

Изобретение относится к терморегулирующим покрытиям (ТРП) космических аппаратов (КА) класса «оптический солнечный отражатель» (ОСО) и способу их получения.

Данные покрытия используются в системах пассивного терморегулирования КА. С
 5 учетом печатного (РСВ- или 3D-) метода нанесения покрытия, изобретение может быть рекомендовано для применения не только в качестве ТРП для КА (в частности для микро-, нано-и фемтоспутников), но и в качестве защитного или диэлектрического слоев при изготовлении печатных плат в различных областях техники, где требуется
 10 повышенная стойкость к действию всего спектра солнечного излучения или его ультрафиолетовой области.

Известен способ получения фотостойких пигментов для ТРП [Патент RU 2620054, опубликован 22.05.2017 г. Бюл. № 15] на основе порошков ZnO , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, Zn_2TiO_4 , $BaTiO_3$. Увеличение фотостойкости достигают путем смешивания
 15 одного из указанных порошков с оксидантами (пероксид натрия, пероксоборат натрия, пероксоборат калия) с добавлением дистиллированной воды, диспергирования в шаровых мельницах или магнитных мешалках необходимое количество времени до получения однородной пастообразной массы, выпаривания не более 6 ч при температуре не более $250^{\circ}C$, перетираания и прогревания не более 4 ч при температуре менее $1000^{\circ}C$.
 20 Недостатком данного изобретения является то, что для создания ТРП на основе этих фотостойких пигментов необходимо добавление связующего, фотостойкость которого, как правило, значительно ниже, чем у самих пигментов.

Известно комбинированное терморегулирующее покрытие и способ его формирования [Патент RU 2851278, опубликован 20.04.2016 г. Бюл. № 11]. Данное ТРП
 25 содержит нанесенный на подложку подслой из металлического материала, слой керамического материала класса ОСО (например, оксида алюминия), несплошной слой материала класса «истинные отражатели», нанесенный дискретными каплями на поверхность слоя керамического материала. Способ формирования комбинированного ТРП включает нанесение подслоя из металлического материала на подложку методом
 30 газотермического напыления, слоя керамического материала класса ОСО и несплошного слоя материала класса «истинные отражатели». Недостатками данного метода являются: необходимость напыления металлического подслоя для обеспечения хорошей адгезии к подложке и сложный способ нанесения керамического слоя – газотермическое (плазменное) напыление, требующее применения дорогостоящего оборудования и длительной отработки.

Известно терморегулирующее покрытие класса «солнечные отражатели» [Патент RU 2421490, опубликован 20.06.2011 г. Бюл. № 17] на основе пигмента $BaSO_4$ и литиевого жидкого стекла в качестве связующего с хорошей заявленной фотостойкостью.
 40 Достоинствами данного изобретения являются: простой, дешевый метод нанесения (краскопульт) и низкое значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s) – порядка 0,12-0,13. Недостатками данного способа получения ТРП является низкая фотостойкость применяемого пигмента $BaSO_4$ и малая жизнеспособность композиции от 10 дней до 3-5 недель.

Наиболее близкими к предлагаемому решению являются диэлектрические пасты для
 45 трафаретной печати и других применений в электронной технике, содержащие различные наполнители, стеклянный порошок и органические связующие. В качестве примера можно привести диэлектрическую пасту с мелкодисперсным алмазным порошком в качестве наполнителя, стеклом С51-1 и органическим связующим – раствором

этилцеллюлозы в быстро испаряющихся растворителях: терпинеоле, бутилкарбитацетате, бутилфталате, ланолине [Патент RU 2052850, опубликован 20.01.1996 г.]. Аналогичный состав имеет электроизоляционная паста [Патент SU 1349569, опубликован 10.04.1995 г.]: стеклонаполнитель на основе свинцового сурика, цинковых белил, борной кислоты, оксида титана, оксида меди, оксида ниобия и органическое связующее – этилцеллюлоза в терпинеоле и сосновом масле.

В качестве прототипа принято изобретение диэлектрической пасты [Патент RU 2155400, опубликован 27.08.2000 г.], в составе которой содержится 20-40 весовых частей органического связующего, не менее 35 весовых частей порошка легкоплавкого стекла и не более 35 весовых частей тугоплавкого наполнителя, порошков легкоплавкого стекла и тугоплавкого наполнителя с удельной поверхностью 6000-10000 см²/г и 6000-12000 см²/г соответственно. При этом максимальное количество порошка легкоплавкого стекла составляет 45 весовых частей, а минимальное количество порошка тугоплавкого наполнителя составляет 25 весовых частей. В качестве тугоплавкого наполнителя использованы окись магния, алунд, глинозем, а в качестве органического связующего использован 2,5-5 % раствор этилцеллюлозы или 2,5-5 % раствор этилцеллюлозы с добавкой 15-30 % дибутилфталата.

Технический результат – создание диэлектрической пасты, позволяющей формировать диэлектрическое покрытие высокого качества за счет повышения однородности пасты при вжигании. Для изготовления диэлектрического покрытия данную пасту наносят через трафарет толщиной 18-24 мкм и обрабатывают при температуре 570 °С в течение 30 минут.

С настоящим изобретением в части вещества совпадает следующая совокупность признаков прототипа: паста для нанесения разрабатываемого покрытия содержит аналогичные составляющие – тугоплавкий наполнитель на основе оксида алюминия (керамики, алунда, глинозема), легкоплавкое стекло и органическое связующее, содержащее этилцеллюлозу и терпинеол. В части способа получения пасты и покрытия из неё: смешивание исходных компонентов и высокотемпературная обработка (вжигание).

Недостатком прототипа, как и рассмотренных двух диэлектрических паст является использование наполнителей с неизвестными оптическими свойствами (большие значения коэффициента a_s , несоответствие получаемого покрытия классу ОСО, большое количество стекла и органического связующего в составе, что снижает фотостойкость. Кроме того, известные диэлектрические пасты разработаны для трафаретного способа нанесения и их вязкость и размеры частиц составных компонентов не подходят для принтерной РСВ- или 3D печати.

Техническим результатом изобретения является создание керамического терморегулирующего покрытия для космических аппаратов класса ОСО с высокой фотостойкостью, наносимого печатным способом.

Это достигается использованием наполнителя – измельченного порошка теплопроводящей керамики ВК-96 на основе Al_2O_3 в количестве 50-70 масс. %, связующего – стекла С52-1 в количестве 1-10 масс. % и этилцеллюлозы в терпинеоле в пропорции 1 к 1 в количестве 20-40 масс. %.

Способ получения фотостойкого керамического покрытия класса ОСО включает следующие операции: измельчение керамики ВК-96 в планетарной микромельнице в два этапа (сначала в течение 6 минут со скоростью 850 об/мин, затем 4 минуты со скоростью 1000 об/мин; смешивание измельченной керамики на основе Al_2O_3 и стекла

С52-1 в течение 5 минут со скоростью 850 об/мин; добавление органического связующего (этилцеллюлозы в терпинеоле) и перемешивание в течение 60 минут со скоростью 850 об/мин; нанесение полученной пасты при помощи РСВ-принтера; выдержку нанесенного покрытия при температуре 22 °С в течение 10 минут; сушку в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 15 минут; вжигание пасты в течение 60 минут с выдержкой при максимальной температуре 850 °С в течение 10 минут.

При сопоставительном анализе с прототипом установлено, что заявляемое фотостойкое керамическое покрытие отличается тем, что в качестве наполнителя использована измельченная керамика ВК-96 с высокой отражательной способностью ($a_s < 0,12$) и определенным средним (4-5 мкм) и максимальным размером частиц (до 30 мкм), который достигается применяемым способом измельчения. Для обеспечения адгезии заявляемого покрытия к подложке в отличие от прототипа используется стекло С52-1 в минимальной концентрации от 1 до 10 масс. %. Этилцеллюлоза в терпинеоле используется для достижения необходимой вязкости и растекаемости, которые подходят для печатного способа нанесения пасты, а также для улучшения равномерности поверхности получаемого покрытия. В части способа получения пасты и покрытия отличие изобретения от прототипа заключается в следующем: в применении двухступенчатого метода измельчения наполнителя в шаровой мельнице для получения необходимого размера частиц; в смешивании компонентов пасты в 2 этапа в шаровой мельнице (наполнитель и стекло, затем полученная смесь и этилцеллюлоза в терпинеоле); в использовании принтерного метода РСВ-печати для нанесения покрытия с последующей выдержкой и сушкой; в отличающемся режиме высокотемпературной обработки (вжигания), который обеспечивает полное удаление органических растворителя и связующего для повышения фотостойкости.

Пример реализации.

Керамическое фотостойкое покрытие изготавливали на основе керамической подложки ВК-96 (АО «Поликор», Россия) с содержанием порошка Al_2O_3 96 %.

Измельчение подложки осуществляли в планетарной микромельнице Fritsch PULVERISETTE 7 Premium Line в два этапа: сначала в течение 6 минут со скоростью 850 об/мин, затем 4 минуты со скоростью 1000 об/мин. Распределение частиц по размерам контролировали лазерным анализатором частиц Shimadzu SALD-2300 с пробоотборником SALD-MS23. Получен средний размер частиц 4,82 мкм с распределением от 0,1 до 25 мкм.

Смешивание компонентов пасты выполняли в мельнице Fritsch PULVERISETTE 7 Premium Line. В первую очередь перемешивали измельченную керамику Al_2O_3 и стекло С52-1 5 минут со скоростью 850 об/мин. Затем добавляли органическое связующее и перемешивали еще 60 минут с такой же скоростью. Процентное соотношение компонентов в пасте составляло – керамический порошок Al_2O_3 : стекло С52-1:

этилцеллюлоза в терпинеоле = 68:2:30.

Для выполнения исследований образцы печатали принтером Voltera V-One на подложках из керамики ВК-96 диаметром 23 мм. Диаметр сопла принтера составлял 100 мкм (в 4 раза больше максимального диаметра частиц). После печати образцы выдерживали при температуре 22 °С в течение 10 минут для сглаживания рельефа, затем осуществляли сушку в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 15 минут. Далее в муфельной печи выполняли вжигание пасты в течение 60 минут, время выдержки при максимальной температуре 850 °С составляло 10 минут.

Структуру и фазовый состав полученных образцов исследовали рентгеновским

дифрактометром Shimadzu XRD-6100. ИК-спектры образцов регистрировали ИК-Фурье спектрометром Shimadzu IRTracer-100 с приставкой диффузного отражения DSR-8000. По зарегистрированным рентгенограммам и ИК-спектрам установлено, что этилцеллюлоза и терпинеол полностью удаляются с поверхности керамического

покрытия после высокотемпературного вжигания при 850 °С. Спектры диффузного отражения (ρ_λ) полученных образцов регистрировали спектрофотометром Shimadzu UV-3600 Plus. Облучение образцов осуществляли светом ксеноновой дуговой лампы мощностью 3 кВт, имитирующим спектр излучения Солнца, на установке «Спектр» [L.G. Kositsyn, M.M. Mikhailov, N.Y. Kuznetsov, M.I. Dvoretiskii.

Apparatus for study of Diffuse – Reflection and Luminescence Spectra of Solids in Vacuum // Instruments and experimental techniques. – 1985. – Vol. 28. – P. 929-932] с интенсивностью 3 эсо (эсо – эквивалент солнечного облучения, 1 эсо = 0.139 Дж/см²с) в вакууме 5·10⁻⁶ торр. После каждого периода облучения, составляющего 2 ч, регистрировали спектры ρ_λ на месте облучения (in situ) интегрированным в установку «Спектр»

спектрометрическим комплексом на базе монохроматора МДР-41. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) рассчитывали по спектрам ρ_λ по методике Джонсона [F.S. Johnson. The solar constant // Journal of Meteorological. – 1954. – V. 11. – №6 – P. 431-439] в соответствии с международными стандартами ASTM E490-00a (2019) и ASTM E903-12.

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s является рабочей характеристикой ТРП и показывает, какую долю энергии солнечного спектра поглощает исследуемое покрытие. Изменение коэффициента поглощения после воздействия факторов космического пространства (Δa_s) является мерой радиационной (например, при воздействии электронов и протонов) или фотостойкости (при воздействии квантов солнечного спектра (КСС), как в рассматриваемом случае). Для разработчика ТРП класса ОСО основными задачами являются достижение минимально возможного значения a_s и максимальной стойкости оптических свойств (минимального значения Δa_s) при внешних воздействиях.

Результаты измерений и расчета коэффициента a_s и его изменений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость значений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения и его изменения после облучения КСС фотостойкого керамического покрытия от времени облучения.

Время облучения, ч	0	2	4	6	8	10
a_s	0,143	0,188	0,200	0,206	0,209	0,212
Δa_s	-	0,045	0,057	0,063	0,066	0,069

Из таблицы 1 следует, что значение коэффициента a_s предлагаемого фотостойкого керамического покрытия равно 0,143, что соответствует ТРП класса ОСО. После облучения КСС в течение 10 ч коэффициент поглощения покрытия увеличивается до 0,212. При этом значение Δa_s достаточно небольшое – 0,069.

Для сравнения фотостойкости заявляемого покрытия в аналогичных условиях на установке «Спектр» исследовали образцы пигментов ZnO, TiO₂, BaSO₄, широко используемых в настоящее время при создании ТРП, а также таких порошков, как SiO₂ и CaSiO₃, перспективных для этого применения. Результаты облучения КСС

представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимости значений Δa_s от времени облучения КСС различных пигментов (облученных в одинаковых условиях) по сравнению с предлагаемым фотостойким керамическим покрытием.

Время облучения, час	2	4	6	8	10
ZnO	0,050	0,058	0,062	0,066	0,070
TiO ₂	0,121	0,160	0,178	0,185	0,190
SiO ₂	0,125	0,191	0,239	0,245	0,253
BaSO ₄	0,091	0,131	0,156	0,170	0,178
CaSiO ₃	0,131	0,179	0,205	0,229	0,243
Фотостойкое керамическое покрытие	0,045	0,057	0,063	0,066	0,069

Данные таблицы 2 показывают, что фотостойкость заявляемого керамического покрытия на основе оксида алюминия очень высокая и превышает фотостойкость пигмента ZnO – наиболее стойкого из применяемых для создания ТРП пигмента. Следует отметить, что исследуемое покрытие уже содержит связующее и обладает хорошей адгезией к подложке. Для создания покрытия на основе пигмента ZnO необходимо ещё добавить связующее, фотостойкость которого, как правило, значительно ниже, чем у пигмента.

(57) Формула изобретения

1. Фотостойкое керамическое печатное покрытие класса «оптический солнечный отражатель», отличающееся тем, что в качестве пигмента использована теплопроводящая керамика ВК-96 на основе Al₂O₃ с отражательной способностью a_s не менее 0,12, а в качестве связующего - стекло С52-1 и этилцеллюлоза в терпинеоле при следующем содержании компонентов, мас. %:

Керамический порошок ВК-96	50-70
Стекло С52-1	1-10
Этилцеллюлоза в терпинеоле (1:1)	20-40

2. Способ получения фотостойкого керамического покрытия методом РСВ-печати, включающий: измельчение керамики ВК-96 на основе Al₂O₃ с отражательной способностью a_s не менее 0,12 в планетарной микромельнице в два этапа: сначала в течение 6 минут со скоростью 850 об/мин, затем 4 минуты со скоростью 1000 об/мин; смешивание указанной измельченной керамики в количестве 50-70 мас. % и стекла С52-1 в количестве 1-10 мас. % в течение 5 минут со скоростью 850 об/мин; добавление органического связующего - этилцеллюлозы в терпинеоле (1:1) в количестве 20-40 мас. % и перемешивание в течение 60 минут со скоростью 850 об/мин; нанесение полученной пасты РСВ-принтером; выдержку нанесенного покрытия при температуре 22 °С в течение 10 минут; сушку в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 15 минут; вжигание пасты в течение 60 минут с выдержкой при максимальной температуре 850 °С в течение 10 минут.