



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008118831/05, 12.05.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.05.2008

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2009

(45) Опубликовано: 20.11.2010 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0919647 B1, 25.04.2007. JP 61064765 A,
03.04.1986. CN 1544539 A, 10.11.2004. RU
2006470 C1, 30.01.1994. US 2006/0019107 A1,
26.01.2006. SU 1557234 A1, 15.04.1990.
Большая Советская Энциклопедия /Под. ред.
ПРОХОРОВА А.М. - М.: Издательство
Советская Энциклопедия, 1972, т.10, с.357-358.

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр-кт Ленина, 40, Томский
государственный университет систем
управления и радиозлектроники, М.М.
Михайлову

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Томский государственный
университет систем управления и
радиозлектроники (RU)

(54) ПОГЛОЩАЮЩИЙ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
МАНГАНИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И
ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к материалам, изменяющим степень черноты в зависимости от температуры, и может быть использовано в космической технике, химической, пищевой, легкой промышленности. Поглощающий термостабилизирующий материал на основе манганитов редкоземельных элементов получают в мелкодисперсном порошкообразном состоянии. Используют манганиты, обладающие фазовым переходом зависимости излучательной способности от температуры, с общей формулой $A_{(1-x)}B_xMnO_3$,

где А - редкоземельный элемент, В - замещающий элемент, х в диапазоне $0,1 \div 0,3$. Выбирают соединения соответствующих элементов, подбирают их концентрации для создания требуемого состава, перемешивают, прогревают до образования твердого раствора, который размалывают. К полученному материалу добавляют связующее вещество с растворителем в необходимой пропорции. Полученную смесь перемешивают до создания однородной массы и наносят на покрываемую поверхность тонким слоем. 3 н.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C01G 45/12 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008118831/05, 12.05.2008**

(24) Effective date for property rights:
12.05.2008

(43) Application published: **20.11.2009**

(45) Date of publication: **20.11.2010 Bull. 32**

Mail address:

**634050, g.Tomsk, pr-kt Lenina, 40, Tomskij
gosudarstvennyj universitet sistem upravlenija i
radioelektroniki, M.M. Mikhajlovu**

(72) Inventor(s):

Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija Tomskij
gosudarstvennyj universitet sistem upravlenija i
radioelektroniki (RU)**

(54) ABSORBENT THERMOSTABILISING MATERIAL BASED ON MANGANITES OF RARE-EARTH ELEMENTS, PREPARATION METHOD AND THERMOSTABILISING COATING BASED ON SAID MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: absorbent thermostabilising material based on manganites of rare-earth elements is obtained in fine powder state. Manganites having phase transition dependency of radiation capacity on temperature and general formula $A_{(1-x)}B_xMnO_3$ are used, where A is a rare-earth element, B is a substituting element, x ranges from 0.1 to 0.3. Compounds of corresponding elements are

selected. Their concentration is selected to create the required composition. The compounds are mixed and heated until formation of a solid solution which is ground. Binder and solvent are added to the obtained material in the require proportion. The obtained mixture is stirred until obtaining a homogeneous mass and the applied onto the surface to be coated in a thin layer.

EFFECT: obtaining the desired product with high output.

3 cl, 1 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области пассивных методов термостабилизации объектов, а именно к материалам, изменяющим степень черноты в зависимости от температуры. Изобретение может быть использовано в космической технике, а также в химической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности, строительной индустрии в качестве терморегулирующих покрытий для термостабилизации защищаемых устройств или технологических объектов и поглощения солнечной энергии.

Широко известны материалы с фазовыми переходами электрической проводимости и диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры, которые используются в качестве элементов памяти запоминающих устройств и сигнетоэлектриков. Эти материалы представляют собой керамику на основе манганитов, никелитов и кобальтов редкоземельных элементов, титанатов бария и стронция с общей формулой $A_{(1-x)}B_xC_{(1-y)}D_yO_z$, в которых основообразующие катионы А и С частично замещены элементами В и D [Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением, УФН, 1996, Т.166, №8, с.834-858; McQueeney R.J., Sarrao J.L., Osborn R. Phonon densities of states of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$: Evidence for strong electron-lattice coupling. Physical Review B. 1999, V60, №1, pp.80-84; Сабури О. Полупроводники на основе титаната бария. М., «Энергоиздат», 1982, 301 с.]. В качестве элементов А, В, С и D обычно используют элементы с валентностью, равной или меньшей валентности замещаемого катиона (например, ионы La замещают ионами Sr или Ca, ионы Ba замещают ионами Sr или Ca, ионы Ti замещают ионами Zr, Sn и др). В работе [Kazunori SHIMAZAKI, Sumikata TACHIKAWA. Arika OHISHI Design and Preliminary Test Results of Variable Emittance Device. Proceedings of 7th International Symposium on "Materials in Space Environment", Toulouse, France, 16-20 June 1997 (SP 399, August, 1997)] впервые было предложено использовать подобную керамику для получения фазовых переходов в зависимости излучательной способности от температуры. В частности показано, что материал состава $LaSrMnO_3$, полученный в виде плотноупакованных спрессованных и спеченных образцов, представляющих собой керамическую плитку, обладает фазовыми переходами излучательной способности вблизи температуры 293К. Здесь же предложено использовать эту керамическую плитку в качестве термостабилизирующего покрытия узлов космических аппаратов, требующих поддержания высокой температуры.

В поисках других материалов с фазовыми переходами излучательной способности от температуры исследователи традиционно продолжали работать с материалами, имеющими фазовые переходы в зависимости электрических свойств от температуры. А это обязательно твердые керамические материалы.

Так, в частности, известен материал в виде керамических таблеток с обратимо изменяющейся излучательной способностью в зависимости от температуры, обладающий диэлектрическими характеристиками в высокотемпературной области, где излучательная способность большая, и металлическими характеристиками в низкотемпературной области, где излучательная способность низкая [Temperature induced emissivity reversibly variable material, номер публикации CN 154490, дата публикации 10.11.2004, авт. Ma Yiping(CN)]. Материал предложено применять в устройствах для кондиционирования воздуха.

Известно также покрытие с обратимо изменяющейся излучательной способностью в зависимости от температуры, представляющее собой композитную пленку [Thermal Control Device and Thermal Control Method, номер публикации JP 2002120799, дата публикации 23.04.2002, авторы: Mase Ichiro, Makamura Yasuyuki, Shimawa Yuichi et. al].

Пленка состоит из комбинации материала с фазовым переходом, который обладает диэлектрическими характеристиками в высокотемпературной области, где излучательная способность большая, и металлическими характеристиками в низкотемпературной области, где излучательная способность низкая, и материала основы с высокой излучательной способностью в области высоких температур. Покрытие предназначено к применению в устройствах контроля и управления температурой.

Известен материал с обратимо изменяющейся излучательной способностью в зависимости от температуры, применяемый в устройствах для уменьшения парникового эффекта и снижения загрязнения окружающей среды ["Air conditioning Type" Construction Coating and Manufacturin process of the Same. Автор Ma Yiping(CN), WO 02098997, дата публикации 12.12.2002]. Материал включает смесь хлорида кобальта и водорастворимых смол с добавками окиси ванадия и окиси вольфрама, а также наполнитель и воду, то есть материал представляет собой водный раствор. Здесь один из компонентов, а именно хлорид кобальта с добавками органических соединений (гексаметилен тетрамина и фтолатов триарилметана), имеет высокую поглощательную способность солнечного излучения, а другой компонент, состоящий из окислов ванадия и вольфрама, имеет зависящую от температуры излучательную способность. Данный материал используется в виде добавки в известные готовые краски путем нанесения на внешние поверхности для поддержания температуры зданий: зимой поглощает солнечное излучение и повышает температуру, летом отражает солнечную энергию и понижает температуру в диапазоне 12 градусов от комнатной температуры. Недостатками данного материала является следующее:

- этот материал не является самостоятельным покрытием, а выполняет функцию термостабилизации только при смешивании с краской;
- он является многокомпонентным, включает как минимум шесть компонентов (три типа оксидов + два органических соединения + водорастворимые смолы);
- термостабилизирующими свойствами обладает не весь материал покрытия, а только его часть (соединение на основе двух типов оксидов), что снижает эффективность стабилизации.

За прототип, как наиболее близкий по составу, выберем описанный ранее материал на основе манганита редкоземельных элементов {Kazunori SIHMAZAKI, Sumikata TACHIKAVA. Arika OHISHI Design and Preliminary Test Resultsof Variable Emittange Device. Proceedings of 7th International Symposium on "Materials in Space Environment", Toulouse, France, 16-20 June 1997 (SP 399, August, 1997)}, который представляет собой керамическую плитку состава $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Способ его получения, как и всех остальных керамических материалов, заключается в смешивании исходных компонентов в выбранной пропорции, прогревании смеси до образования твердого раствора, в котором редкоземельные элементы лантан или самарий частично замещены стронцием или кальцием. После прогрева смесь размалывают, тщательно перемешивают и затем прессуют. После прессования материал подвергают спеканию до получения пластинок керамики. Термостабилизирующее покрытие получают из этих пластинок, облицовывая ими рабочую поверхность, температуру которой необходимо поддерживать в заданном температурном диапазоне.

Общий недостаток всех вышеописанных твердых материалов заключается в сложности изготовления из них термостабилизирующего покрытия. В случае керамической плитки им облицовывают поверхность, при этом возможно получение

покрытий только на поверхностях простой формы. В случае покрытий в виде многослойных пленок остаются те же ограничения по форме поверхности, и появляются дополнительные проблемы с адгезией пленок, а также сами методы нанесения тонких пленок требуют дополнительного и достаточно сложного оборудования.

Таким образом, задачей изобретения является разработка материала с хорошими термостабилизирующими свойствами и удобного в применении.

Техническим результатом является получение материала, позволяющего очень просто наносить покрытия на поверхности любой формы и профиля.

Для решения указанной задачи используют те же соединения, что и в прототипе, а именно манганиты редкоземельных элементов общей формулы $A_{(1-x)}B_xMnO_3$, где А - редкоземельные элемент, В - замещающий элемент, х в диапазоне 0.1÷0.3.

В отличие от прототипа термостабилизирующий материал получают и используют в мелкодисперсном порошкообразном состоянии.

Указанный материал получают следующим способом. Как и в прототипе, выбирают компоненты и их весовую концентрацию для получения требуемого состава материала. Затем компоненты перемешивают и прогревают до образования твердого раствора с последующим размалыванием. В отличие от прототипа нагрев ведут в одну стадию, и процесс завершают размолотом. Материал готов к применению, при этом он может храниться в таком виде некоторое время.

Для получения требуемого покрытия к полученному порошкообразному материалу добавляют связующее вещество с растворителем в необходимой пропорции. В качестве связующего и растворителя используют таковые для обычных красок. Полученную смесь тщательно перемешивают в шаровой мельнице или в другом устройстве типа магнитных мешалок до получения однородной массы.

Приготовленный раствор наносят на поверхность тонким слоем как краску.

Таким образом, порошкообразный термостабилизирующий материал используется как пигмент для получения красок, причем полученная краска обладает свойством менять свою излучательную способность в зависимости от температуры. Краску легко нанести на поверхность любой сложной формы, вплоть до внутренних полостей.

В основу изобретения легло предположение о том, что отдельные мельчайшие частицы материала соответствующего состава обладают теми же оптическими свойствами, что и массивный керамический материал. Это предположение было проверено в ряде экспериментов. В частности, был рассмотрен материал того же состава, что и описанный в прототипе, а именно $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ с концентрацией стронция 17,5 мас.%. Материал получали смешиванием порошков LaO_2 , $SrCO_3$ и MnO_2 в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу с концентрацией лантана 82,5 мас.%, и концентрацией стронция 17,5 мас.%. Указанные порошки соединяли с дистиллированной водой, затем тщательно перемешивали в магнитной мешалке, выпаривали воду, снова перемешивали и подвергали прогреванию до образования твердого раствора. Для данного материала температурный режим образования твердого раствора состоит в прогревании от комнатной до температуры 800-1300°C, выдержке при этой температуре в течение 2-8 час и свободном охлаждении до комнатной температуры в атмосфере. Как показали исследования, а также анализ результатов других исследователей для большинства составов, обладающих фазовым переходом, температурный диапазон образования твердого раствора лежит в диапазоне 800-1300 градусов Цельсия. Образование твердого раствора контролировали рентгенофазовым анализом, который показал,

что соединение $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ образуется при любой температуре из указанного диапазона, концентрация образующегося соединения зависит от режима прогрева. После спекания полученное соединение перетирали до получения мелкодисперсного порошка.

В таблице приведены характеристики заявляемого термостабилизирующего порошкообразного материала состава $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с концентрацией стронция 17,5 мас.% и прототипа такого же состава в виде керамики для температурного диапазона от - 3, до +123°C. В таблице приняты следующие обозначения:

$\Delta\epsilon$ - диапазон изменения излучательной способности в заданном интервале температуры;

$\epsilon_{\max}$ - абсолютное максимальное значение излучательной способности в заданном интервале температуры;

$\epsilon_{\min}$ - абсолютное минимальное значение излучательной способности в заданном интервале температуры;

T_{ϕ} - положение фазового перехода на шкале температуры;

$d\epsilon/dT$ - крутизна характеристики изменения излучательной способности в заданном интервале температуры;

T_{ϕ} - температура фазового перехода.

Характеристики $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в порошкообразном и керамическом состояниях						Таблица
Параметр	$\epsilon_{\min}$	$\epsilon_{\max}$	$\Delta\epsilon$	$d\epsilon/dT$	T_{ϕ} , К	
Порошок	0,44	0,74	0,3	2.0E-2	293	
Прототип	0,45	0,63	0,18	3.4E-3	293	

Из табл.1 следует, что в указанном диапазоне температуры образец, полученный в виде порошка, по своим характеристикам не уступает прототипу, полученному в виде керамической плитки, а по таким характеристиками как $\epsilon_{\max}$, $\Delta\epsilon$ $d\epsilon/dT$ даже превышает его.

Аналогичные данные получены и для других манганитов редкоземельных металлов, т.е. в порошкообразном состоянии они показывают такие же оптические свойства, что и в твердом керамическом состоянии.

Для получения термостабилизирующего покрытия полученный порошок смешивают со связующим и растворителем, и полученный раствор наносят тонким слоем на поверхность, температуру которой нужно стабилизировать.

На прилагаемом чертеже приведена зависимость излучательной способности от температуры уже не для порошка, а для покрытия, состоящего на 70% из синтезированного черного пигмента $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ и на 30% из связующего лака КО-859 (ГОСТ 22564-77). Видно, что покрытие имеет фазовый переход в окрестности температуры 60 градусов Цельсия, с достаточно большой крутизной фронта изменения излучательной способности.

Покрyтия на основе пигмента $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ и связующего лака КО-859 проверяли на работоспособность в условиях действия ускоренных электронов, имитирующих заряженные частицы космического пространства и электромагнитного излучения (ЭМИ), имитирующего солнечный спектр, действующий как в космосе, так и в наземных условиях. Для этого производили раздельное облучение электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и излучением лампы ДКСР-3000М, со спектром, близким к спектру излучения Солнца, и с интенсивностью, в 5 раз превышающей солнечную, дозой 240 эквивалентных солнечных часов. Облучение осуществляли в

вакууме $2 \cdot 10^{-7}$ тор при комнатной температуре. Измеряли температурную зависимость излучательной способности и спектры диффузного отражения в диапазоне 0,3-2,1 мкм in и после облучения покрытия. По спектрам диффузного отражения рассчитывали интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s).
 Результаты экспериментальных исследований показали, что после облучения черного покрытия как электронами, так и ЭМИ излучательная способность покрытия изменилась не более чем на 2%, интегральный коэффициент поглощения a_s - не более чем на 5%. Сравнение этих результатов с результатами, полученными для других штатных широко применяемых в космической технике обычных черных терморегулирующих покрытий [Михайлов М.М. Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск, из-во Томского университета, 2007, 386 с.; Михайлов М.М. Спектры отражения терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск, из-во Томского университета, 2007, 312 с.], показало высокую устойчивость свойств и рабочих характеристик разработанного термостабилизирующего покрытия к действию излучений космического пространства. Кроме того, хорошая устойчивость к действию ЭМИ, имитирующего солнечный спектр, свидетельствует и о высокой работоспособности таких покрытий в земных условиях (например, при использовании для термостабилизации зданий путем их нанесения на стены, где эти покрытия подвергаются действию ЭМИ Солнца).

Очевидно, что такие покрытия достаточно просто наносить на поверхности любой сложной формы с помощью кисти или распылителя. Порошкообразный термостабилизирующий материал и покрытие, приготовленное на его основе, могут храниться в таком состоянии некоторое время.

Формула изобретения

1. Поглощающий термостабилизирующий материал на основе манганитов редкоземельных элементов, обладающих фазовым переходом в зависимости излучательной способности от температуры, формулы $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, где x в диапазоне $0,1 \div 0,3$, полученный в мелкодисперсном порошкообразном состоянии.

2. Способ получения поглощающего термостабилизирующего материала по п.1, включающий выбор соединений соответствующих элементов, подбор их концентрации для создания требуемого состава, перемешивание, прогревание до образования твердого раствора в одну стадию с последующим размалыванием до мелкодисперсного порошка.

3. Способ получения поглощающего термостабилизирующего покрытия, включающий добавление к порошкообразному поглощающему термостабилизирующему материалу по п.1 связующего вещества с растворителем, перемешивание полученной смеси до однородной массы и ее нанесение на покрываемую поверхность тонким слоем как краску.

