

原子氧对金属 Ag 及其表面 TiO₂-有机硅 热控涂层的侵蚀*

张蕾^{1,2)} 严川伟¹⁾ 屈庆¹⁾ 童靖宇³⁾ 曹楚南¹⁾

1) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

2) 辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036

3) 北京卫星环境工程研究所, 北京 100029

摘要 在微波电离型原子氧(AO)源地面模拟设备中对空间材料 Ag 及 TiO₂-有机硅热控涂层进行原子氧剥蚀效应试验。用 LAMBDA-9 分光光度计、光电子能谱(XPS)、红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)对模拟原子氧(AO)环境中的 Ag 及其涂覆有机硅热控涂层的表面所发生的侵蚀与防护作用进行了表征。结果表明, AO 对 Ag 表现了较严重的侵蚀作用, 而所施用的 TiO₂-有机硅热控涂层的表面形貌则变化甚少, 该涂层对 AO 辐照有较强的防护效果, 较好的空间稳定性(AO 辐照前后 $\Delta\alpha \approx 0$) 和热控性能。

关键词 Ag, 原子氧, 侵蚀, TiO₂-有机硅热控涂层

中图分类号 TG174, TG146.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)09-0984-05

OXYGEN-ATOM EROSION TO Ag AND TiO₂-SILOXANE THERMAL CONTROL COATINGS ON Ag SURFACE

ZHANG Lei^{1,2)}, YAN Chuanwei¹⁾, QU Qing¹⁾, TONG Jingyu³⁾, CAO Chunan¹⁾

1) State Key Lab. for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) School of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036

3) Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100029

Correspondent: ZHANG Lei, associate professor, Tel: (024)23921875, E-mail: Leizhang60@hotmail.com

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G19990650)

Manuscript received 2002-11-23, in revised form 2003-03-13

ABSTRACT Silver, as a material applied solar cell interconnects, is susceptible to atomic oxygen (AO) erosion. Exposure experiment by ground-based simulation facility indicates that Ag undergoes weight loss and surface degradation. A siloxane thermal control coating on silver with low sunlight-absorption, was developed for anti-AO erosion. The surfaces of the coatings with and without exposure to AO were analyzed with SEM, FTIR, XPS and LAMBDA-9 spectrophotometer. The results indicate that the proposed siloxane thermal control coating has excellent properties for anti-AO effects and good stability for space environment.

KEY WORDS Ag, atomic oxygen, erosion, TiO₂-siloxane thermal control coating

原子氧(AO)是指低地球轨道(LEO)的残余气体中以原子态氧存在的气体环境。原子氧束与表面材料发生作用,使飞行器表面材料造成质量损失,强度降低,并改变表面的光学和热学性能,减少飞行材料的使用寿命^[1-3]。

空间站及其它大型航天器的电力系统,通常采用太阳

电池阵,太阳能电池板组件之间的电连接大多采用 Ag 互连片,在 LEO 环境中的 Ag 与 AO 相互作用生成氧化物,氧化的 Ag 层会脱落,露出的新表面则又被 AO 剥蚀,这样周而复始,Ag 互连片的结构完整性就会受到破坏,将失去导电作用,这将对太阳能电池阵产生直接影响,轻则使输出功率下降,重则会造成方阵完整性的破坏,后果不堪设想。由此可见,对于 LEO 长寿命航天器太阳能电池阵,无保护 Ag 的互连片是不适用的,必须对其进行保护^[4,5]。

对于高效能的防护涂层,在考虑原子氧效应影响的同时,热循环-温控效应也是不容忽视的问题。一个典型的航

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 G19990650

收到初稿日期: 2002-11-23, 收到修改稿日期: 2003-03-13

作者简介: 张蕾, 1963 年生, 女, 副教授, 博士生

天器要经历 -200--100 °C 温变变化的轨道飞行环境,飞行器结构及设备往往无法承受如此恶劣的温度环境变化。因此防护涂层要精心设计,使之具有温控性能,否则必将导致飞行失败。

有机硅涂层的优点是耐热性好,耐氧化、耐紫外辐照,在高真空下放气率低^[6],缺点是机械强度差。本文根据温控原理对其改性,在纯有机硅树脂中加入一定量的颜料和填料,研制出既耐原子氧又具有良好温控性能的涂层,改善了它的机械性能,弥补了有机硅树脂的不足。

1 实验方法

先将有机硅树脂投入反应缸中,加入助剂充分搅拌,然后把颜料(TiO₂)、硅酸盐矿物型填料(云母、滑石粉)等按一定的配料比例分散到有机硅树脂中,高速分散 20 min,使颜料充分湿润、分散,最后经球磨机研磨使颗粒尺寸至 35 μm 以下,添加适量消泡剂使之充分混合,制得涂料。

将 Ag 片(99.99%)加工成 35 mm×15 mm×1 mm 的试样,其中一片作为空白试样,其表面经 100 号—1000 号砂纸逐级打磨至光亮,并用 W-0.5 型金刚石研磨膏抛光,其余试样用 200 号砂纸打磨。将所处理的各个试样,经蒸馏水洗涤,然后,用丙酮超声清洗,放入干燥器中备用。在非空白试样表面涂刷 TiO₂-有机硅涂层于 80 °C 烘干。涂层厚度约为 80 μm。

将上述空白 Ag 试样和涂有保护层的 Ag 试样称重后,置于 AO 侵蚀模拟实验装置中进行辐照实验。AO 辐照实验装置参见文献[7],原子氧的通量为 3.39×10¹⁵/(cm²·s),真空度(工作状态)为 8×10⁻³ Pa,辐照时间 832 min,原子氧能量 5—10 eV。辐照 832 min 后(相当近 1 年的累积通量),取样并立即用 Sartorius BP211D 型分析天平(感量 0.01 mg)称重试样的质量,用 XL 30 型扫描电镜(PHILIPS 公司)观察其表面形貌,用 LAMBDA-9 分光光度计(PE 公司)测定涂层的光学性能。用 VG ESCALAB MK II 电子能谱仪(英国 VG 公司)进行 XPS 测试分析。

空间环境比较复杂,要求所用的粘结剂在宇宙空间条件下要有很高的稳定性。有机硅材料透光性好,尤其在空间环境下,有机硅材料耐紫外辐照,抗原子氧侵蚀能力强,热稳定性好^[8,9]。因此,选用有机硅作为粘结剂。选用 TiO₂ 白色无机氧化物作为颜料,该氧化物性能稳定,且原子氧在其表面扩散系数低,能起到很好的阻碍作用。同时选用片状硅酸盐型云母、滑石粉作填料,这些颜料和填料的加入对有机硅涂层起到补强的作用。

2 实验结果与讨论

2.1 Ag 表面涂层抗热振性能

空间飞行器(如卫星、飞船)向阳面温度高、背阳面

温度低,温差数百度,要求涂层能承受如此恶劣的温度环境变化和具有良好的热循环性能。

对该涂层进行冷热交变实验,将涂层试片在液氮停留 1 min,放入 120 °C 烘箱停留 4 min,反复 20 次,涂层无剥落和开裂,表面状态良好。该涂层经热振实验后,涂层的太阳吸收系数(α_s)基本不变。而纯有机硅树脂经上述热循环实验 2—3 次后,就出现裂开或脱皮现象。纯有机硅树脂耐热性为 200—300 °C,加入颜料和填料后耐热性为 350—450 °C。

2.2 Ag 表面涂层热控性能

热控原理是通过调节物体表面的太阳吸收率(α_s)和红外辐射率(ε)来控制物体的热平衡^[8,9]。热控涂层的 α_s/ε 值越小则航天器的降温程度越大。相反,α_s/ε 值越高则航天器的升温程度越大。有机硅热控涂层的 ε 通常在 0.8 以上,具有高辐射性能,所以,当涂层获得低 α_s 值时,也就具备了低 α_s/ε 值性能。对低 α_s 来说,选择颜料的前提是白色,光在白色颜料中的反射率可高达 99% 以上。可通过调节 TiO₂-有机硅涂层颜料与粘结剂的比例来控制 α_s 值,从而达到控温目的。而纯有机硅树脂是无色和透明的,对太阳光线吸收、透射能力强,则反射性能力弱,α_s 大。

经实验检测该涂层的 α_s 较低,具有良好的热控性能。TiO₂ 与粘接剂的比例及涂层的厚度对 α_s 均有影响,参见图 1 和表 1。

2.3 试样耐原子氧辐照性能

金属 Ag 试样在原子氧作用后质量的减少是 Ag 与原子氧反应形成疏松的氧化物,经 AO 冲击后脱落造成的(见表 2)。经过 AO 辐照后,Ag 试样表面由辐照前光亮

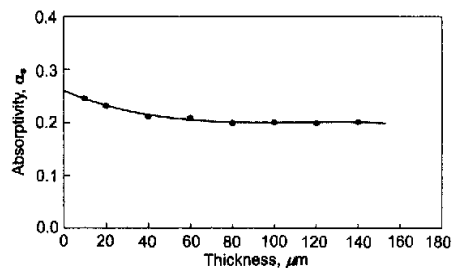


图 1 涂层厚度对 α_s 的影响

Fig.1 Effect of thickness of TiO₂-siloxane coating on the absorptivity α_s

表 1 TiO₂ 与粘料比例对热控涂层性能的影响

Table 1 Effect of mass ratio of TiO₂ and binding agent on

Mass ratio	$\frac{1}{0.25}$	$\frac{1}{0.5}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1.5}$	$\frac{1}{2}$
α _s	0.1867	0.1886	0.1897	0.1902	0.1910

表 2 原子氧辐照前后试样光学性能和质量的变化
Table 2 Change of α_s and mass loss of coating after exposure to AO

Sample	Before exposure		After exposure		$\Delta\alpha_s$	$\Delta m, g$
	α_s	m, g	α_s	m, g		
Ag plate		2.16225		2.16213		0.00012
Ag plate coated by TiO ₂ -siloxane	0.1867	3.82423	0.1867	3.82320	0.000	0.00103
Ag plate coated by siloxane	0.7118	2.46257	0.7104	2.46114	0.0014	0.00143

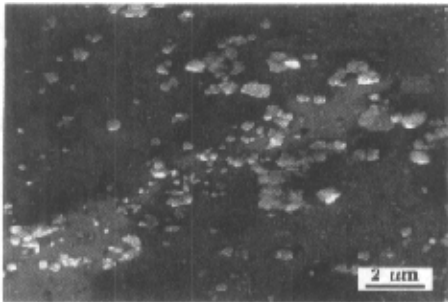


图 2 AO 辐照后 Ag 的表面形貌

Fig.2 SEM photograph of silver after exposure to AO, showing more oxide particles on the surface of sample

如镜变为失去光泽, 表面颜色加深至灰黑色, 整个样品表面变得粗糙, 呈鳞片状, 凸凹不平, 用棉花擦拭腐蚀产物, 可将氧化物拭去, 说明此氧化物易脱落, 不能形成致密的保护膜以阻止 AO 的进一步侵蚀. Ag 经 AO 侵蚀后表面 SEM 像如图 2 所示. AO 作用后, Ag 表面的形貌变化与美国宇航局空间飞行实验 (STS-5, STS-8, STS-7) 结果相一致.

从宏观上看, Ag 表面涂层经原子氧辐照后, 表面形貌没有变化. 从图 3 的 SEM 像可看出, 样品微观形态也没有改变. 图中未发现微细裂纹, TiO₂ 颜料颗粒均匀地分布在粘合剂中, TiO₂ 颗粒尺寸为 198 nm, 近纳米级尺寸, 具有很好的耐原子氧辐照性能和空间行为.

Ag 表面涂层经高能原子氧辐照后, 测得涂层的质量变化和 α_s 变化值如表 2 和图 4, 试样在原子氧作用后质量略有减少, 这可能与原子氧和涂层反应形成可挥发性氧化物有关^[10], α_s 基本上没有改变 ($\Delta\alpha_s \approx 0$). 由此可见, 涂层的光学性能稳定, 是非常理想的具有防护作用的热控涂层.

2.4 试样表面组分分析

用 XPS 对试样表面进行化学组分及各元素含量分析, 结果列于表 3.

从 XPS 数据得知, 银试样经 AO 辐照后, 其表面

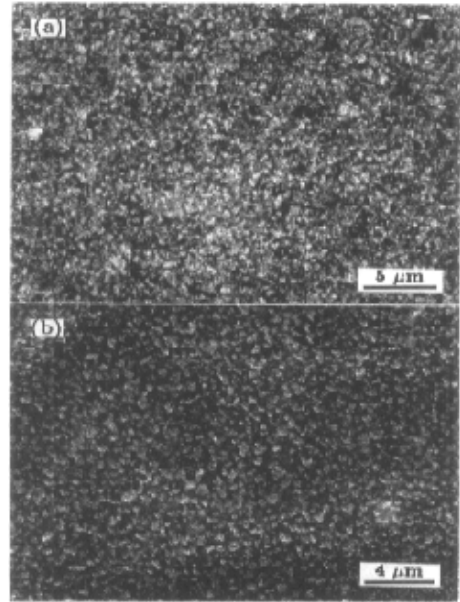


图 3 AO 辐照前后 TiO₂-有机硅涂层的表面形貌

Fig.3 SEM photographs of TiO₂-siloxane coatings before (a) and after (b) exposure to AO, showing morphology no obviously changing

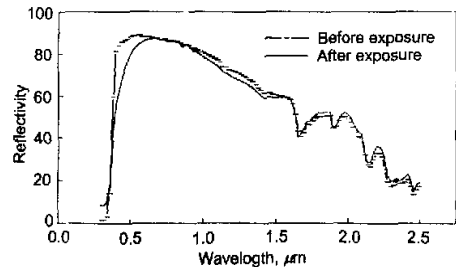


图 4 TiO₂ 有机硅涂层的光谱反射率

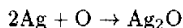
Fig.4 Reflectivity of TiO₂-siloxane coatings before and after exposure to AO

氧含量与空白试样相比增加了近 27.7%, 这可归结于试样与 AO 发生了反应. 其表面被 AO 氧化生成氧化物.

表 3 AO 辐照前后试样表面的 XPS 测试结果
Table 3 Composition of specimen surface measured by XPS

Sample	Unexposed sample					Exposed sample				
	C	O	Si	Ag	Ti	C	O	Si	Ag	Ti
Ag				99.99			27.7		72.3	
TiO ₂ -siloxane	58.76	19.30	15.18		6.76	38.26	40.00	12.63		9.11

图 5 是 Ag 试样暴露在 AO 环境下的 XPS 图, Ag 与 AO 相互作用后 Ag3d_{5/2} 峰的结合能 368.4 eV(图 5a) 与金属 Ag 的结合能 (367.9 eV) 相比向高能方向移动. 同时检测出 O1s 结合能为 531.9 eV. 这与 Ag₂O 的相应的峰位相符, 因此 Ag 受 AO 辐照后其表面形成了 Ag₂O, 反应式为



TiO₂ 有机硅涂层受 AO 辐照后, 样品表面 C 的含量减少, O 的含量增加. 这可能由于高能 AO 氧化和冲击作用破坏了有机物的分子结构, 导致涂层表面的 C 以气体 (CO, CO₂) 形式挥发 [11].

图 6 是 TiO₂ 涂层暴露在 AO 环境前后的 XPS 图. 在硅氧烷中, Si2p 结合能为 102.2 eV; 与 AO 作用后, Si2p 的结合能谱峰变宽 (图 6a), 峰位在 102.3 - 103.3 eV 范围之间, 表面部分 Si2p 的结合能向高能方向位移了约近

1.0 eV, 这种效应归因 Si—O 键比有机硅氧烷中的 —O— Si—O— 键有较大的极化度所致, 根据氧化后 Si2p 峰和 O1s 峰 (图 6b) 所产生的峰位移, 对照 XPS 数据库和标准谱, 确定有机硅热控涂层受 AO 辐照后, 涂层表面有 SiO₂ 形成 [7].

TiO₂ 涂层在受到 AO 辐照前后的 FTIR 见图 7. AO 辐照前后的涂层, 1135—4000 cm⁻¹ 波段范围内, 特征峰没有明显的变化; 在低波段内, 在 1100—1000 cm⁻¹, 803 cm⁻¹ 及 450 cm⁻¹ 峰位处出现 SiO₂ 的特征峰. 由此可见, 部分有机硅涂层被氧化形成硅的氧化物, 与 XPS 测试结果相吻合.

涂层表面氧化钛、氧化硅都是稳定的氧化物, 它们不再与 AO 反应, 起 ‘屏蔽’ 作用阻止 AO 进攻, 具有较好的防护作用.

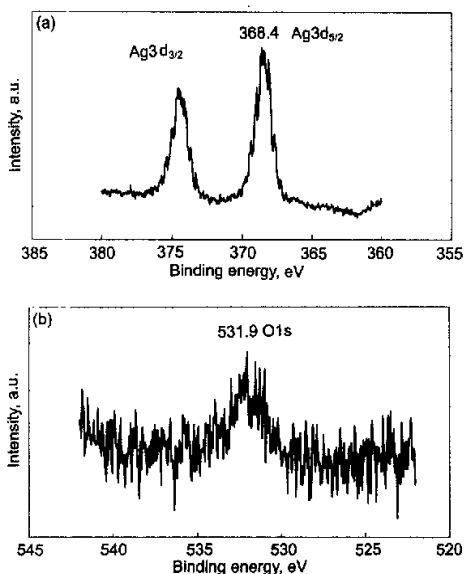


图 5 AO 辐照后 Ag 试样表面的 XPS 图

Fig.5 XPS of silver sample surface after exposure to AO (a) Ag3d_{5/2} (b) O1s

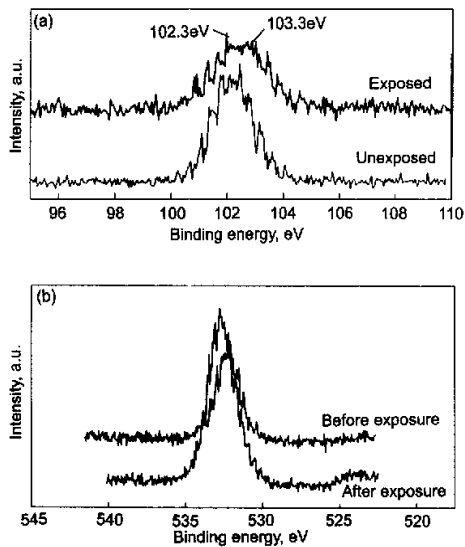


图 6 TiO₂-有机硅涂层暴露 AO 环境前、后的 XPS 图

Fig.6 XPS for TiO₂-siloxane coatings before and after AO exposure (a) Si2p (b) O1s

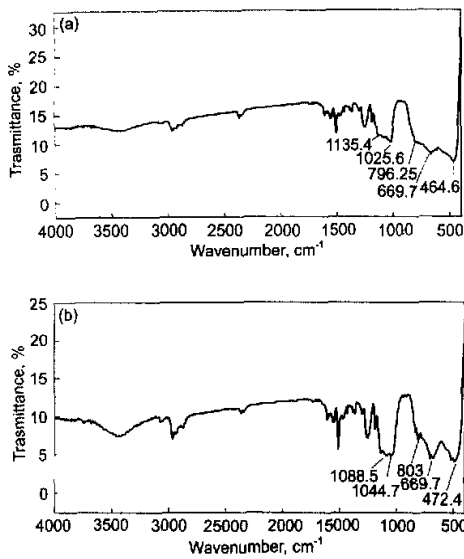


图7 AO辐照TiO₂有机硅涂层前后的FTIR谱

Fig.7 FTIR for TiO₂ siloxane coatings before (a) and after (b) AO exposure

3 结论

- (1) Ag 极易被 AO 氧化, 必须对其实施防护.
- (2) TiO₂-有机硅热控涂层有较好的抗原子氧辐射性能、机械性能、耐高温性能和热循环性能.
- (3) TiO₂-有机硅热控涂层空间行为稳定 ($\Delta\alpha_s \approx 0$), 具有较好的热控性能 ($\alpha_s = 0.1867$).
- (4) TiO₂ 比例越大, α_s 越小. 为了制得低 α_s 的热控涂层, 在能保证涂料施工工艺及其他性能的情况下, 应

尽量增大 TiO₂ 在涂料中的含量.

(5) 涂层的厚度对涂层稳定性有影响, 涂层不可涂得太薄, 否则入射光照到基材上, 使 α_s 增加.

参考文献

- [1] Minton T K, Zhang J, Garton D J. *High Perform Polym*, 2000; 12: 27
- [2] Grossman E, Lifshitz Y, Wolan J T. *Spacecraft Rockets*, 1999; 36: 75
- [3] Hoflund G B, Weaver J F. *Measur Sci Technol*, 1994; 53: 201
- [4] Shen Z G, Wang Z T, Zhao X H. *J Beijing Univ Aeronaut Astronaut*, 2000; 26: 676
(沈志刚, 王忠涛, 赵小虎. 北京航空航天大学学报, 2000; 26: 676)
- [5] Zhang L, Yan C W, Qu Q, Cao C N. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2002; 12: 869
- [6] Zhang L, Yan C W, Qu Q. *Corros Sci Protect Technol*, 2002; 14: 78
(张 蕾, 严川伟, 屈 庆. 腐蚀科学与防护技术, 2002; 14: 78)
- [7] Sun G, Tong J Y, Li J H. *Chin Space Sci Technol*, 1999; (6): 53
(孙 刚, 童靖宇, 李金洪. 中国空间科学技术, 1999; (6): 53)
- [8] Zhang L, Yan C W, Qu Q. *Chin J Mater Res*, 2002; 16: 273
(张 蕾, 严川伟, 屈 庆. 材料研究学报, 2002; 16: 273)
- [9] Zeng Y B, Zhang L Z, Yu Q. *Aerosp Mater Technol*, 1997; (3): 18
(曾 兵, 张廉正, 于 颀. 宇航材料工艺, 1997; (3): 18)
- [10] Harada Y, Mell R J. *Inorganic Thermal Control Coatings*. AIAA-83-0074, 1983
- [11] John W, Philip R, Young, Carol G. *The Effect of Low Earth Orbit Exposure on Some Experimental Fluorine and Silicon-Containing Polymers*. N95-14074: 157, 1995