

S781 白漆在空间辐照环境下物性变化分析

刘宇明, 冯伟泉, 丁义刚, 郑慧奇, 赵雪
(北京卫星环境工程研究所, 北京 100094)

摘要: 文章研究 S781 白漆分别在紫外、质子和紫外+质子+电子综合辐照环境下太阳吸收率(α_s)的退化情况, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)对样品表面的成分和形貌进行了分析。结果表明: S781 白漆的 α_s 受紫外辐照影响较小, 但是在质子和综合辐照条件下退化明显。紫外辐照会对 S781 的硅树脂粘合剂产生裂解作用, 质子辐照下样品表面会有污染形成, 电子辐照会对深层的硅树脂性质产生影响。

关键词: S781 白漆; 太阳吸收率; 紫外辐照; 质子辐照; 综合辐照

中图分类号: V416.5; V254.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-1379(2007)04-0235-04

1 引言

热控系统是航天器重要的保障系统之一, 它控制航天器内部及外部环境热交换的过程, 使航天器各个部件的热平衡温度处于要求的范围之内。在航天器热控设计中, 热控涂层因其可靠性高、应用方便等优点得到了广泛的应用。热控涂层是专门用于调整固体表面热辐射性能从而达到热控制目的的表面材料, 是航天器热控系统的重要组成部分, 其原理是通过调节物体表面的太阳吸收率(α_s)和热发射率(ϵ_h)来控制物体的热量平衡。

热控涂层在空间飞行过程中, 由于受到紫外辐照、带电粒子辐照、原子氧腐蚀等空间环境的作用, 其热辐射性能会发生变化, 造成热控设计偏离原来设定的指标, 严重时会造成航天器损坏。因此, 需要研究航天器常用热控涂层在空间环境作用下性能变化的情况, 并在航天器热控设计中考虑性能变化因素的影响。

S781 白漆是我国自行研制的一种性能优异的热控涂层, 它以硅树脂为粘合剂, 氧化锌为颜料, 曾用于我国某些型号的飞行任务中。研究 S781 白漆在空间辐照环境下的热控性能和微观物理化学性质的变化情况, 对长寿命卫星热控设计和热控涂层性能改进等具有重要意义。

本文介绍利用地面模拟试验研究 S781 白漆分别在紫外辐照、质子辐照和紫外/质子/电子综合辐照下太阳吸收率(α_s)的变化情况。辐照前后的样品分别利用 X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)对其表面成分和微观形貌进行了观测, 为改进材料抗辐照性能提供参考。

2 试验方法

热控涂层 S781 白漆的空间环境辐照试验是在北京卫星环境工程研究所的 $\Phi 800$ 真空综合辐照设备中完成的。该套设备具有电子、质子、紫外辐照环境模拟和太阳吸收率原位测量能力。不同辐照环境下的模拟试验按照以下要求:

(1) 紫外单一辐照采用汞氙灯为辐照源, 5 个太阳常数辐照 5 000 等效太阳时(ESH);

(2) 质子单一辐照时质子能量为 40 keV, 束流密度为 1.525×10^9 p/(cm^2/s), 累计注量为 2×10^{15} p/ cm^2 ;

(3) 综合辐照是模拟地球同步轨道 15 年辐照环境^[1], 电子和质子的能量都是 40 keV, 采用紫外连续辐照 5000 ESH, 电子、质子交替辐照的方法, 累计注量分别为 2.5×10^{16} e/ cm^2 和 2.5×10^{15} p/ cm^2 。

辐照前后 S781 白漆表面成分分析由 X 射线光电子能谱仪 AXIS Ultra 测定, 表面形貌由扫描电子显微镜 JEM-6301F 观察。

收稿日期: 2007-03-30; 修回日期: 2007-07-30

作者简介: 刘宇明(1976-), 男, 工程师, 博士学位, 主要从事空间辐射环境效应研究。联系电话: (010) 68746633。

3 试验结果及分析

3.1 空间辐照环境对 S781 白漆太阳吸收率的影响

表 1 是热控涂层 S781 白漆在经过不同的辐照后, α_s 的变化情况。S781 白漆是属于低 α_s 、高半球发射率的有机热控涂层。经过紫外、质子和综合辐照后, α_s 都发生了一些变化。其中紫外辐照后变化最小, 变化量只有 0.021, 具有材料比较好的抗紫外性能。但是质子和综合辐照对 α_s 性能产生很大的影响, 辐照后 α_s 分别变化为 0.257 和 0.241,

相对变化量达到了 122% 和 125%, α_s 退化严重。

表 1 S781 白漆辐照前后太阳吸收率变化情况
Table 1 The solar absorptance of S781 before and after irradiations

	辐照前 样品 α_s	辐照后 样品 α_s	变化量 $\Delta\alpha_s$	相对变化量
紫外辐照	0.206	0.227	0.021	10%
质子辐照	0.210	0.467	0.257	122%
综合辐照	0.193	0.434	0.241	125%

S781 白漆的 α_s 在辐照过程中的变化情况如图 1 所示。

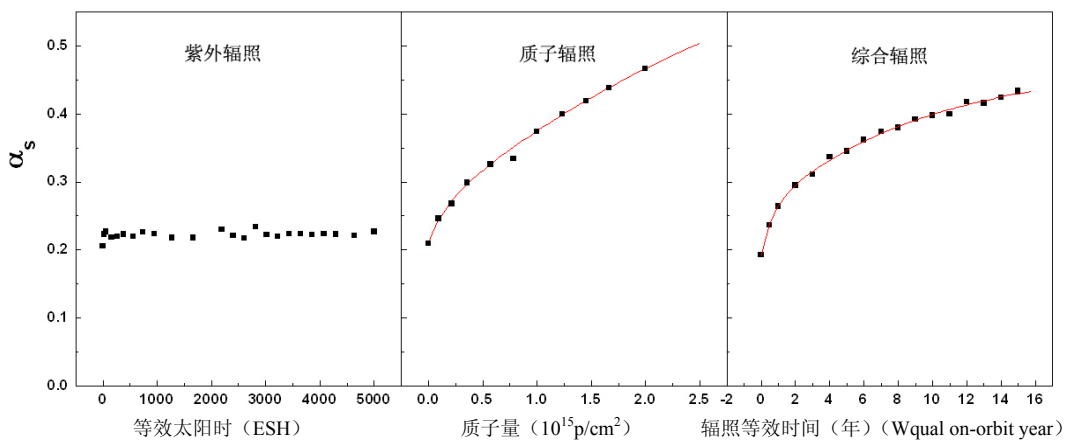


图 1 S781 白漆的 α_s 在辐照过程中的变化情况

Fig.1 The solar absorptance changes of S781 during the irradiations

S781 白漆在刚开始接受紫外辐照时 α_s 变化较大, 辐照 22 个等效太阳时后 α_s 就上升到 0.223, 但之后基本上就稳定在 0.22 ~ 0.23 之间, 没有再继续退化的趋势。从综合辐照引起的变化看, 刚开始辐照时, 样品的 α_s 变化速度较快; 在辐照末期, α_s 基本上趋于稳定。质子辐照引起样品 α_s 的退化情况与综合辐照的情况略有不同: 在质子辐照的初期, α_s 变化速度较慢; 在辐照末期, α_s 虽有稳定趋势, 但是退化的趋势仍然很大。

3.2 XPS 分析

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品表面的成分进行分析, 表明 S781 白漆在经过不同辐照过程后表面元素含量都有所变化。表 2 为 XPS 检测的结果。辐照前样品表面主要含有 O、Zn、C、Si 等 4 种元素。经过紫外辐照后, 样品表面元素含量变化不大, O 和 Zn 含量略有上升, 而 C 和 Si 的含量略有下降。质子和综合辐照后, 样品表

面元素的含量变化较大, Zn 的含量几乎消失, O 和 Si 的含量大幅降低, 分别降低到原来的 50% 和 30% 左右。在经过各个辐照过程后, 样品表面都出现了少量的 Sn 和 N。

表 2 S781 白漆辐照前后的表面元素含量
Table 2 The content of S781 before and after irradiations

元素所占百分比 含量 (%)	O	Zn	C	Si	Sn	N
未辐照样品	41.19	6.32	36.23	16.26	0	0
紫外辐照	47.80	10.0	27.49	14.04	0.04	0.63
质子辐照样品	21.94	0.37	71.57	5.40	0.28	0.45
综合辐照	24.06	1.13	68.7	5.05	0.13	0.93

为了获得更多表面成分的信息, 对主要元素 O、C、Si、Zn 的峰谱进行扫描, 得到各个元素的精细能谱, 如图 2 所示。根据元素的精细能谱, 可以分析出元素可能存在的化合物形式。表 3 列出了 O、C、Si、Zn 峰谱分析后的数据结果。

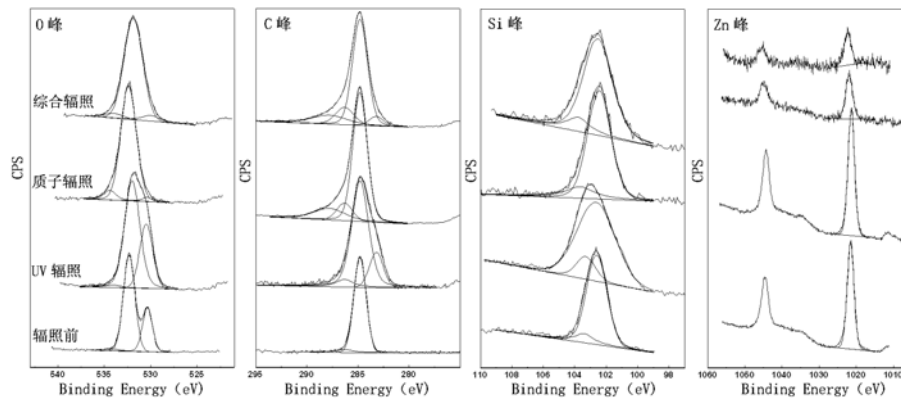


图2 O、C、Si、Zn 元素的峰谱图

Fig. 2 XPS peaks of O, C, Si and Zn in the sample surface before and after irradiations

表3 辐照前后样品表面各元素成分分析

Table 3 Analysis for each element in the sample surface before and after irradiations

元素		O			C				Si		Zn
峰位 /eV		534.1	532.3	530.4	287.8	286.3	284.8	283.2	103.4	102.6	1021.3-1022.3
未辐照	占该元素的含量	2.5%	69%	28.5%	0	7%	93%	0	12%	88%	100%
	占总元素的含量	1.03%	28.42%	11.74%	0	2.54%	33.69%	0	1.95	14.31%	6.32%
紫外辐照	占该元素的含量	2.2%	66.6%	31.2%	0	7%	75%	18%	14%	86%	100%
	占总元素的含量	1.05%	31.83%	14.91%	0	1.90%	20.60%	4.90%	1.97%	12.07%	10.0%
质子辐照	占该元素的含量	7%	90%	3%	16%	10%	74%	0	15%	85%	100%
	占总元素的含量	1.54%	19.75%	0.65%	11.45%	7.16%	52.96%	0	0.81%	4.59%	0.37%
综合辐照	占该元素的含量	4%	90%	6%	15%	13%	67%	5%	18%	82%	100%
	占总元素的含量	0.96%	21.65%	1.45%	10.31%	8.93%	46.03%	3.43%	0.91%	4.14%	1.13%

4种样品中, O在532.3 eV和530.4 eV处有两个主要峰位,在534.1 eV处的峰较弱。532.3 eV和534.1 eV峰可能对应的化合物键有C-H-O有机物中的C-O键,氧化硅、硅树脂中的Si-O键;而530.4 eV峰应该对应氧化锌中的Zn-O键。C的峰位分别在287.8 eV、286.3 eV、284.8 eV和283.2 eV处,其中前3个峰位分别表明可能存在-CHO、-CHO、-CH有机官能团,而283.2 eV表示可能有C单质或碳化物的存在。Si的峰位在103.4 eV和102.6 eV处,可能代表氧化硅和硅树脂中的Si-O键。4种样品Zn的峰位略有差异,分布在1021.3 eV~1022.3 eV范围内,但都应是ZnO的Zn-O键产生的。

样品在辐照前,表面成分主要含有ZnO(O的530.4 eV峰位和Zn的峰位)和硅树脂,硅树脂中C峰主要体现在284.8 eV处,C的286.3 eV峰可能是硅树脂中含有-COH键造成的,也可能是由于空气中有机物附着造成的。

样品经过紫外辐照后,从O、Si、Zn的峰上得

不到成分变化的信息;而C峰中有明显的283.2 eV峰产生,并且284.8 eV峰强度降低,说明硅树脂中的有机官能团断裂,产生含碳无机物。根据C峰的变化可以推断,虽然Si的峰基本没有变化,但硅树脂也部分分解,可能产生了氧化硅等物质。由于新物质的峰和硅树脂的峰位基本重合,所以从Si的峰谱中不能直接得出这些变化信息。

质子辐照后的样品,表面成分发生很大变化。首先,从Zn峰和O的530.4 eV峰,可以明显看出ZnO含量基本消失。其次,根据未辐照样品Si和O(532.2 eV)含量的比例,可知质子辐照后O的532.3 eV峰只有一部分来源于Si-O键,而且C在287.8 eV和286.3 eV处产生较大强度的峰,这些说明有大量的C-H-O类有机物生成。

样品在经过综合辐照后,表面成分的变化是紫外辐照和质子辐照后变化情况的综合结果。首先可以判断有硅树脂键断裂产生单质C,这与紫外辐照后的情况一致。其次ZnO的含量大幅度降低,并且产生了大量的C-H-O类有机物,这与质子辐照后的情况相似。

3.3 SEM 分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对样品表面的形貌进行了分析。图 3 和图 4 表示 S781 白漆在辐照前后的表面形貌。4 种样品的表面都是由颗粒状物质组成, 颗粒的直径在几百 nm。紫外辐照后的样品, 表面形貌与未辐照的样品相似, 看不出差别。从质子辐照后的低倍放大图 (图 4c) 可以看出有大面积的熔融物沉积在样品表面上。综合辐照后的样品表面虽然没有出现熔融物, 但是表面出现裂痕, 裂痕的宽度均一, 约为 $2\ \mu\text{m}$ 。

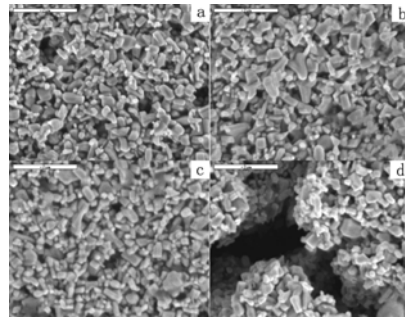


图 3 S781 白漆辐照前后的表面 SEM 图, $\times 20\ 000$

(a) 未辐照样品; (b) 紫外辐照样品; (c) 质子辐照样品; (d) 综合辐照样品

Fig. 3 The SEM images of S781 before and after

radiations, $\times 20\ 000$

(a) as-prepared sample; (b) ultraviolet radiation;

(c) proton radiation; (d) combined environment radiation

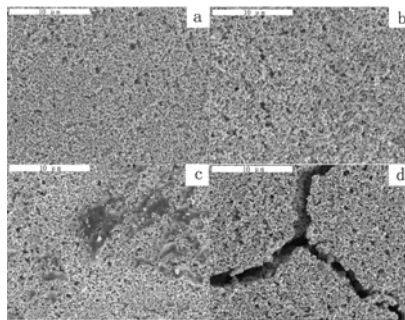


图 4 S781 白漆辐照前后的表面 SEM 图, $\times 5\ 000$

(a) 未辐照样品; (b) 紫外辐照样品; (c) 质子辐照样品; (d) 综合辐照样品

Fig. 4 The SEM images of S781 before and after

radiations, $\times 5\ 000$

(a) as-prepared sample; (b) ultraviolet radiation;

(c) proton radiation; (d) combined environment radiation

3.4 讨论

(1) S781 白漆在紫外辐照后, Si 含量稍有下降, 而 Zn 含量上升, 说明表层的硅树脂有被分解挥发, 从而导致硅树脂的含量降低, ZnO 的含量上升。紫外光子断裂了硅树脂中 C 有机物官能团键, 并将其碳化, 产生了含 C 无机物。由于 Zn 和 Si 的 XPS 峰中没有明显的与碳化物相关的峰位, 所以产生的含 C 无机物可能是单质 C。

(2) 质子辐照和综合辐照后的 S781 白漆, 表面出现大量 C-H-O 类有机物污染。污染物的覆盖造成样品表面 ZnO 和硅树脂的含量下降。污染物的来源可能有两个: 一是表面的硅树脂分解挥发, 挥发物在质子的辐照下又被吸附固化, 形成污染物, 这种污染应在原位产生。另一个可能是真空中其他污染物气体在样品表面被固化而形成污染物, 这种污染的产生位置有随机性。质子辐照后样品表面在某些地方出现的熔融污染物很可能是由于其他污染物气体造成的。综合辐照后的样品表面形貌均一, 所以污染源很可能是来源于紫外光子分解硅树脂产生的碳官能团挥发物。

(3) 在综合辐照中, 样品表面出现了裂痕, 裂痕的深度在微米以上, 这可能是由于其中的电子辐照

造成的。电子辐照的穿透深度相对较大，可以影响到较深层硅树脂，断裂硅树脂的有机官能团。硅树脂中有机官能团减少，使得硅树脂的柔韧性降低，硬度变大^[2]，导致表面的粘合剂应力增大，产生裂痕。

4 结束语

S781 白漆在紫外辐照开始阶段， α_s 上升很快，并在很短的时间内达到稳定。在质子和综合辐照过程中，S781 白漆的 α_s 一直上升，在辐照初始阶段上升较快，在辐照末期逐渐趋于稳定。

紫外光子能断裂硅树脂的分子结构，产生 C 无机物质。虽然没有明显的证据表明质子辐照也会断裂硅树脂分子，但是质子对挥发物被吸附固化在样品表面形成污染物有着重要作用。电子辐照会影响更深层的硅树脂，使得粘合剂柔韧性降低，表面应力增大。

参考文献 (References)

- [1] 冯伟泉, 丁义刚, 闫德葵, 等. 空间电子、质子和紫外综合综合照模拟试验研究[J]. 航天器环境工程, 2005, 22 (2): 69-72 [Feng Weiquan, Ding Yigang, Yan Dekui, et al. Study on space electron, proton and ultraviolet combined irradiation simulation test[J]. Spacecraft Environment Engineering. 2005, 22 (2): 69-72]
- [2] 罗穗莲, 潘慧铭, 王跃林. 有机硅胶粘剂的研究进展 [J] . 粘接, 2003(24): 21-24 [Luo Suilian, Pan Huiming, Wang Yuelin. Progress of silicone adhesives research [J]. Adhesion in China. 2003(24): 21-24]