

TiO₂-K₂SiO₃ 无机涂层对空间材料 Ag 的防护行为研究

张 蕾^{*, a, b} 严川伟^a 屈 庆^a 童靖宇^c 曹楚南^{a*}

(^a 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)

(^b 辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

(^c 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-K₂SiO₃ 无机涂层进行原子氧剥蚀效应试验. 用扫描电镜(SEM)、光电子能谱(XPS)、红外光谱(FT-IR)、X射线衍射光谱(XRD)和 LAMBDA-9 分光光度计,对在模拟原子氧(AO)环境中 Ag 及其表面涂覆的无机涂层,所发生的侵蚀与防护作用进行了表征研究. AO 对 Ag 表现了较严重的侵蚀作用,原来光亮如镜的表面形貌变得粗糙,且失去光泽. 而所施用的 TiO₂-K₂SiO₃ 无机涂层,经 AO 辐照后,表面形貌则变化甚少. 实验表明,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 $\rho_s = 0.024$),能阻止 AO 对基材的侵蚀.

关键词 原子氧,侵蚀, TiO₂-K₂SiO₃ 防护涂层

Study on the Protection of TiO₂-K₂SiO₃ Inorganic Coatings for Ag Used in Space

ZHANG, Lei^{*, a, b} YAN, Chuan-Wei^a QU, Qing^a TONG, Jing-Yu^c CAO, Chu-Nan^a

(^a State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

(^b Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

(^c Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100029)

Abstract TiO₂-K₂SiO₃ inorganic coatings were prepared and the factors that influenced their properties were described accordingly. The experiments to assess the properties of TiO₂-K₂SiO₃ coatings on silver (Ag has many applications in aerospace technology as solar cell interconnects) for anti-AO effects were carried out and the coatings with and without exposure to AO impingement from ground simulation were also studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), LAMBDA-9 spectrophotometer, and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the chemical and physical changes of the surfaces of unprotected and protected Ag samples. The results indicate that Ag is susceptible to AO erosion, presents mass loss and surface degradation. TiO₂-K₂SiO₃ inorganic coatings have excellent properties for anti-AO effects and good stability for space environment.

Key words atomic oxygen, erosion, TiO₂-K₂SiO₃ protective coatings

近年来,在设计长寿命无人航天器和航天飞机的试验中,发现低地球轨道环境条件下,原子氧剥蚀是飞行器材料降解的最主要因素.

在低轨道中原子氧的密度为 10^9 atom/cm³,空间飞行器

的轨道速度为 8 km/s,相对于飞行器原子氧的动能约为 5 eV,通量为 10^{15} atom/cm²·s, 30 年的积分通量约为 1.5×10^{22} atom/cm². 大部分原子氧处于 3P 基态,少数则处于 1D 激发态. 激发态的原子氧有向材料表面输送固定的附加能量的能

* E-mail: leizhang60@hotmail.com

Received January 23, 2003; revised April 15, 2003; accepted May 23, 2003.

国家重点基础研究专项经费(No. G19990650)资助项目.

力,原子氧通过剥蚀和辉光放电与材料相互作用^[1~4].

原子氧效应对长寿命空间飞行器的设计是必须考虑的重要因素,使用材料必须采取有效的防护措施.无机涂层材料与原子氧有较好的相容性,问题在于无机涂层在热循环应力作用下,可能开裂、分层和脱落.鉴于此要求无机涂层不产生微裂纹,这是有效防护的前提条件.

我们选用具有良好自固性、耐老化性和耐水性的无机高分子成膜物质钾水玻璃(硅酸钾水溶液)为粘结剂,以氧化钛为颜料,加入适当的填料(云母粉、滑石粉等)制备涂料.

本文针对以往无机涂料流平性差,涂膜质脆,对于基材体积变化的适应性差等缺陷,经对其改性(无机和有机成膜物复合,以及选择适当的填料等途径提高涂膜的凝结力,降低收缩率,防止涂膜龟裂.),研制出了低太阳吸收比(α_s)、可阻止原子氧侵蚀的白色无机涂层,起到了对空间材料银的保护作用.目前太阳能电池组件之间的电连接大多采用银互连片,银也常作为光学系统的反射镜^[5,6].

1 实验

1.1 $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$ 无机涂层的制备

配制涂料时,先对水玻璃进行酸改性,得到酸改性的水玻璃待用.在反应器中加入颜料、填料和酸改性的水玻璃搅拌均匀.接着加入分散剂、增稠剂、消泡剂、成膜助剂等.在砂磨机中将混合料研磨至细度约为 $40\ \mu\text{m}$ 时,将混合料浆和硅丙乳液混合均匀,制得涂料成品.分析测试表明,涂层附着力好(1级),耐冲击性强($50\ \text{kg}\cdot\text{cm}$),且柔软性好.

对该涂层进行冷热交变试验,在 $-196\sim+120$ 之间反复 30 次,涂层无剥落和开裂,表面状态良好.

1.2 试样制备及测试

将银片(99.99%)加工成 $35\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$ 的试样,

其中一片作为空白试样,其表面经 #100 ~ #1000 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 砂纸打磨.将所处理的各个试样,经蒸馏水洗涤,然后丙酮超声清洗,放入干燥器中备用.在非空白试样表面涂刷约为 $80\ \mu\text{m}$ 厚度的涂料.

将上述空白银试样和涂有环氧树脂、聚胺脂、醇酸树脂和 $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$ 涂层的银试样称重后,置于原子氧(AO)侵蚀模拟实验装置中进行辐照实验,辐照一定时间后,取样并立即用 Sartorius BP211D 型分析天平(感量 $0.01\ \text{mg}$)称重,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(Perkin-Elmer 公司)测定涂层的光学性能.用 VG ESCALAB MK 电子能谱仪(英国 VG 公司)进行 XPS 测试分析.用 D/max-rB(日本理学公司)X 射线衍射仪进行 XRD 测试分析.

1.3 原子氧侵蚀实验装置及条件

原子氧暴露试验在北京卫星环境工程研究所的原子氧地面模拟实验装置中进行(见图 1).其采用微波回旋共振(ECR)技术产生高密度氧等离子体,通过中性化系统把氧等离子体转化为氧原子束^[7].该地面模拟试验装置的各项技术指标均与低轨道的真实环境一致.

原子氧实验装置的工作条件:真空度(工作状态) $8\times 10^{-3}\ \text{Pa}$;氧气的放电电压为 $10^{-1}\ \text{Pa}$;微波电流 $10\ \text{mA}$;原子氧的通量为 $3.39\times 10^{15}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$,累计通量 $>10^{20}\ \text{atom}/\text{cm}^2$;能量 $5\sim 10\ \text{eV}$.

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

经过 AO 辐照后,Ag 试样表面发生了明显的变化.Ag 由辐照前光亮如镜变为失去光泽,并且表面颜色加深至灰黑

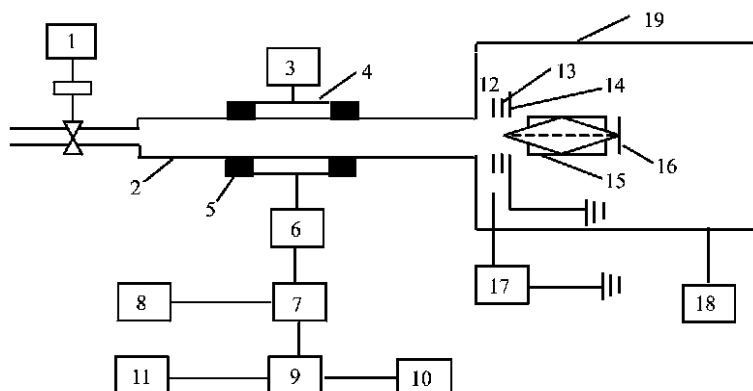


图 1 AO 地面模拟装置简图

1—质量流量计;2—石英管;3—短路活塞;4—放电腔;5—永久磁铁;6—四螺调配器;7—定向耦合器;8—功率计;9—环流器;10—水负载;11—微波源;12—源极;13—加速极;14—减速极;15—中性化筒;16—样品支架;17—高压电源;18—真空泵机组;19—真空容器

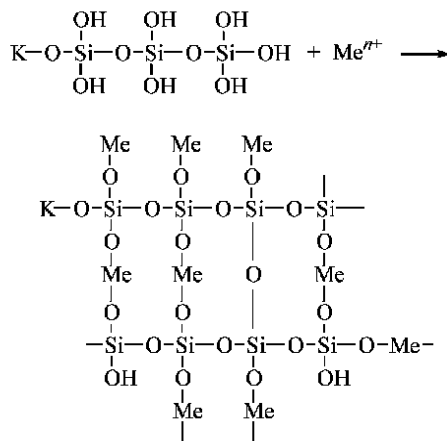
Figure 1 Schematic diagram of ground atomic oxygen simulation facility

1—mass flow controller; 2—quartz tube; 3—short circuit piston; 4—discharge chamber; 5—permanent magnet; 6—stub tuner; 7—directional coupler; 8—power meter; 9—circulator; 10—water load; 11—microwave source; 12—source pole; 13—accelerate pole; 14—decelerate pole; 15—neutralizer; 16—sample stage; 17—high voltage source; 18—vacuum pump unit; 19—vacuum tank

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阻止 AO 的进一步侵蚀.试验前后 SEM 结果如图 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^[8])结果相一致.

用 SEM 对涂膜进行观察,原子氧辐照前(如图 3a).从图中可以看出,在复合涂料中钾水玻璃形成的无机物和硅丙乳液有机成膜物,以及颜料、填料形成了均相体系,它们包裹着颜料、填料颗粒,有机相和无机相相互贯穿,相互依托.乳液成膜物质呈片状散布于涂膜中,其片状结构有利于涂膜防止水分子的渗透,并可提高涂膜在水平方向的延伸能力和抗冲击能力,减少应力的产生,从而提高了柔韧性,防止涂膜的龟裂.根据 SEM 观察,无机成膜物-有机成膜物-颜-填料结构紧密,无空隙存在.而且颜-填料表面的二价以及多价金属离子(Me^{n+}),可以与硅酸盐中的 $-\text{OH}$ 相互作用,有助于硅酸盐的交联^[9].金属离子与硅丙乳液中的羧酸根等也成键.所以,这种相互贯穿、结构紧密、高稳定性的网状的涂膜,对氧化起到屏蔽作用(Scheme 1).

涂层经原子氧辐照后,从外观上看,表面形貌没有变化,颜色略微泛黄.从图 3a, 3b 前后对比来看,经原子氧侵蚀后,涂层表面未发现微细裂纹,样品的微观结构基本没有改变



Scheme 1

(图 3b 所示),只是片层状的碎片减少,可能是部分有机物与原子氧反应形成挥发组分造成的.涂层颜料、填料颗粒细小,间隙紧密,均匀地分布在粘合剂中,它们对原子氧的侵蚀都起到一定的阻碍作用.由此可见,该涂层具有很好的耐原子氧辐照性能和空间行为.

2.2 质量损失

试样经历近 40 h 的辐照后,测出试样的重量变化列于表

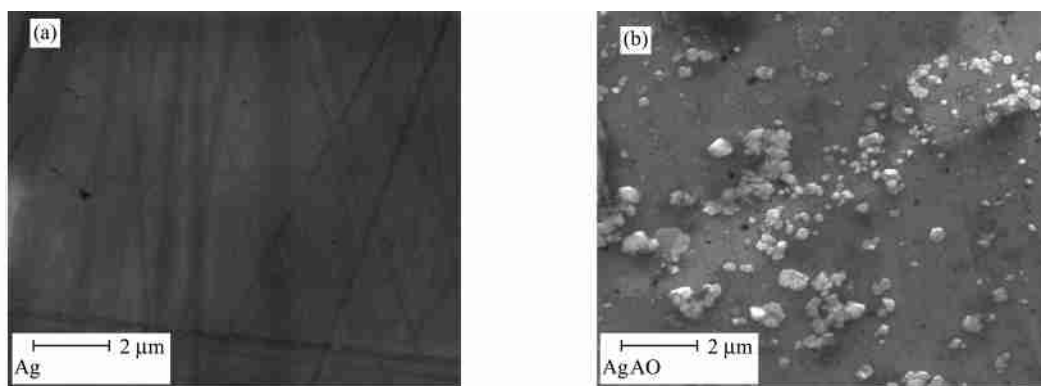


图 2 AO 辐照前后 Ag 的表面形貌

Figure 2 SEM photographs of silver before (a) and after (b) exposure to atomic oxygen

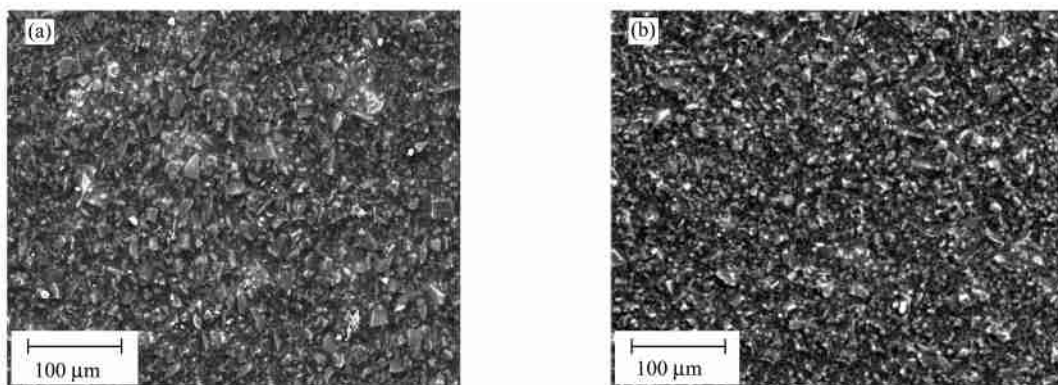


图 3 原子氧辐照前后涂层的表面形貌

Figure 3 SEM photographs of the coatings before (a) and after (b) exposure to atomic oxygen

1. 金属 Ag 试样在 AO 作用后质量略有减少,可能是由于其表面经 AO 辐照形成氧化物,氧化物松散受 AO 束流冲击脱落造成的。

表 1 原子氧辐照前后试样质量损失

Table 1 Mass loss of coatings before and after exposure to atomic oxygen

Sample	Before exposure	After exposure	W/ (g·cm ⁻²)
	W/g	W/g	
Ag foil	1.96922	1.96865	0.00008
TiO ₂ -K ₂ SiO ₃	3.80860	3.80576	0.00021
Epoxy/Ag	2.21843	2.21663	0.00180
Alkyd/Ag	2.51072	2.50864	0.00208
Urethane/Ag	2.54553	2.54365	0.00188

原子氧作用下, TiO₂-K₂SiO₃ 无机涂层质损量相对较小,无机涂层所产生质量损失的原因,可能是有机聚合物被氧化,形成某组成分以小分子形式逸出的缘故^[3]. 这与 SEM 表面形貌分析结果相符合。

2.3 原子氧侵蚀动力学

图 4 为 TiO₂-K₂SiO₃ 涂层暴露在 AO 环境下的侵蚀动力学曲线. 可以看出, Ag 试样随着 AO 累计通量的增加而质损增大,表现为显著失重. 而涂层在原子氧辐照初期质量有些变化,以后基本保持稳定。

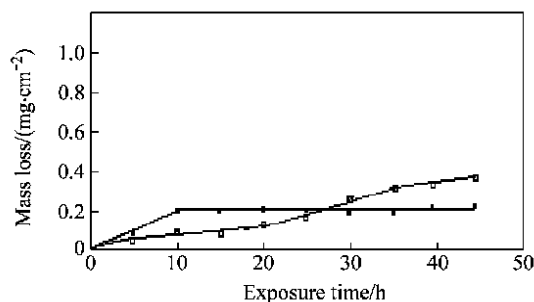


图 4 Ag 及 TiO₂-K₂SiO₃ 涂层暴露在 AO 的质量变化曲线

Figure 4 Mass loss of unprotected and protected Ag on exposure to atomic oxygen

—TiO₂-K₂SiO₃ coating; —Ag

Ag 与 AO 的反应系数较高,为 1.0×10^{-24} cm³/atom,随着暴露时间的增加, AO 对其侵蚀效应增强,因此产生的质损就大. 而 TiO₂-K₂SiO₃ 涂层的动力学曲线初期质损,其主要原因,是无机涂层暴露初期出现真空排气,或涂层在 AO 作用下有机键断裂,有某种成分以小分子形式逸出的缘故;随着暴露时间的延长,动力学曲线保持稳定,从原子氧侵蚀动力学曲线看出, TiO₂-K₂SiO₃ 涂层对 Ag 起到良好的保护作用。

2.4 样品光学性能变化

涂层经高能原子氧辐照后,它的 ρ_s 值略有改变 (ρ_s 0.024), 如图 5 所示,该涂层光学性能相对稳定。

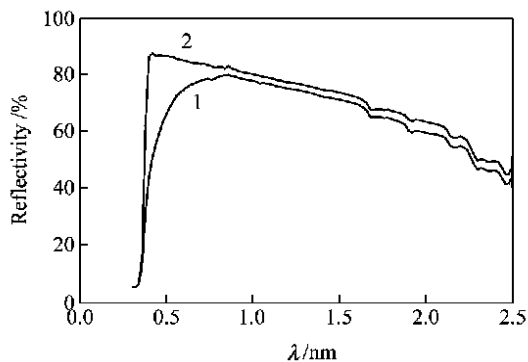


图 5 涂层的光谱反射率

Figure 5 Reflectivity of coating before and after exposure to atomic oxygen

1—Exposed TiO₂-K₂SiO₃ coating; 2—unexposed TiO₂-K₂SiO₃ coating

2.5 表面分析

用 XPS 对 Ag 试样表面进行化学组分及各元素百分含量分析,所得 XPS 测试分析结果列于表 2。

表 2 XPS 实验结果

Table 2 Atomic percent composition of specimens surface from XPS

Sample	Unexposed sample		Exposed sample	
	composition At/ %		composition At/ %	
	O	Ag	O	Ag
Ag foil		99.99	27.7	72.3

从 XPS 数据得知,银试样经原子氧辐照后,其表面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,其表面被氧化生成氧化物. 图 6 是 Ag 试样暴露在 AO 环境下的 XPS 谱图, Ag 与 AO 相互作用后 Ag 3d_{5/2} 峰的结合能 368.4 eV 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 (2Ag + O → Ag₂O)。

为了进一步研究腐蚀产物,对原子氧侵蚀后的银试样进行 X 射线衍射分析,结果见图 7. 检测到的仅是基体 Ag 的衍射峰,并没有 Ag₂O 的衍射峰,说明氧化产物极薄. 可以认为,银与原子氧相互作用生成氧化物,此氧化物会脱落,露出银的新表面则又被原子氧剥蚀,这样周而复始,银结构的完整性受到破坏,导致光学性能下降,其功能的丧失. 对太阳能电池阵所产生的影响,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。

用醇酸清漆、环氧树脂、聚氨酯制备防护涂层,并对其受原子氧作用后,可能发生的变化进行考察. 用 Fourier 变换红外光谱 (FTIR),对各试验样品进行测试,从 FTIR 谱图 8a~8c 看出:AO 辐照后,环氧树脂、聚氨酯、醇酸树脂三种涂层的碳氢键、碳氧键、碳氮键全部被破坏,整体碳链骨架消失。

TiO₂-K₂SiO₃ 涂层的 XRD 分析结果见图 9,原子氧侵蚀前

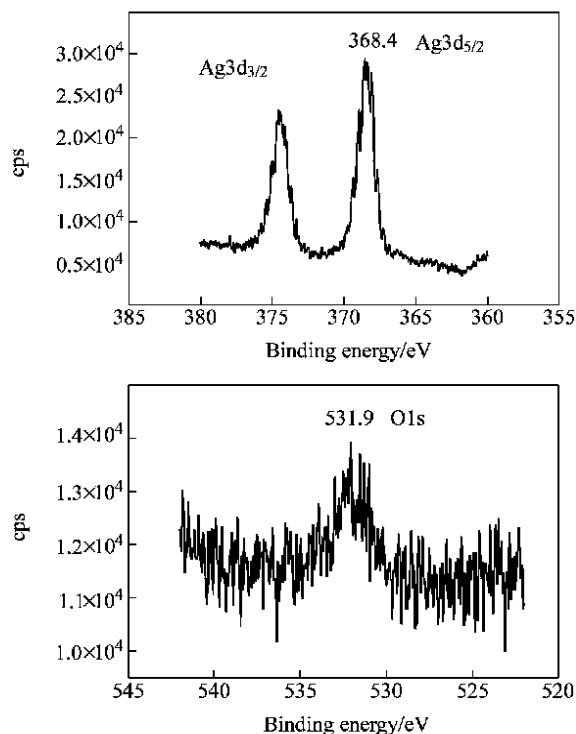


图 6 原子氧辐照后 Ag 试样表面的 XPS 谱图

Figure 6 XPS spectra of silver samples surface after exposure to atomic oxygen

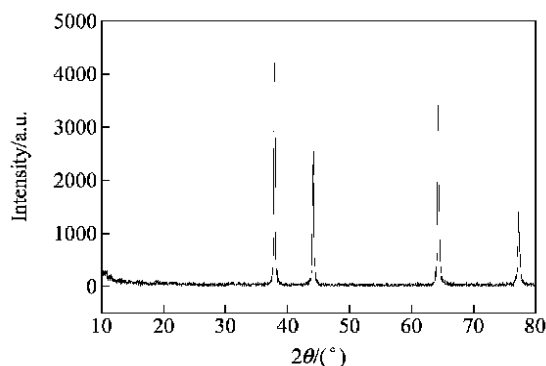


图 7 AO 辐照后 Ag 试样的 XRD 谱图

Figure 7 XRD patterns of silver sample surface after exposure to atomic oxygen

后各物质的衍射峰仅在 $0^\circ \sim 10^\circ$ 范围内有不同. AO 辐照前, 涂层在 $0^\circ \sim 10^\circ$ 范围内没出现衍射峰. AO 辐照后, 在 9.53° 位置出现滑石粉、云母的衍射峰; 在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内衍射峰位并没有变化, 但各物质的衍射峰强度却发生明显的改变, 侵蚀后各物质的衍射峰明显增强. 产生这种差异的结果缘于分布在涂层表面上的硅丙乳液是非晶态, 它们的存在掩蔽和衰减了晶态物质的衍射信号, 使得背景噪音加强. 当涂层受原子氧侵蚀后, 部分有机成分参加反应, 以小分子形式挥发掉, 所以 XRD 检测到的物质的衍射峰明显增强. 从 XRD 分析结果看, AO 侵蚀前后涂层表面没有新物相产生, 且物质

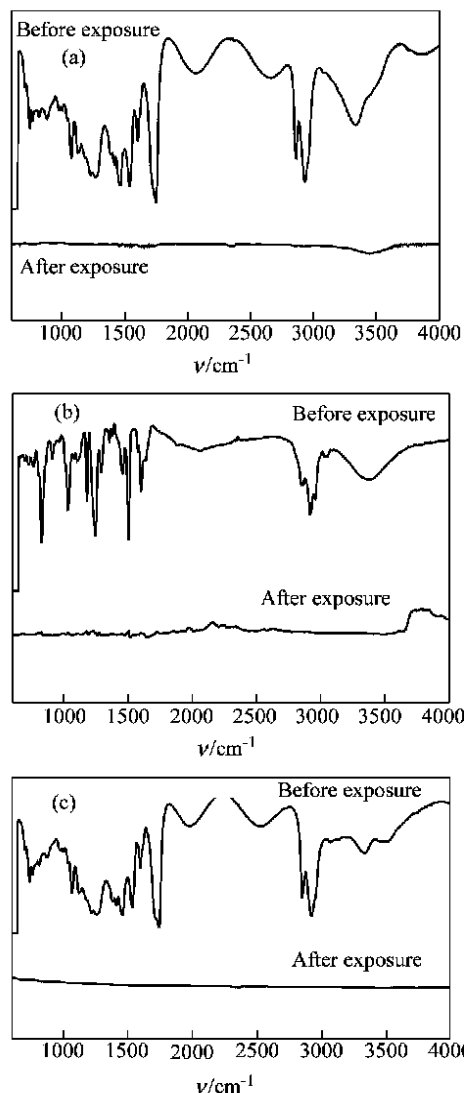


图 8 醇酸(a)、环氧树脂(b)、聚胺脂(c)涂层经 AO 辐照前后的 FT-IR 谱

Figure 8 FT-IR spectrum of urethane (a), epoxy (b), alkyd (c) coatings before and after exposure to atomic oxygen

结构没有改变.

对涂层进行 FTIR 分析, 结果见图 10. 可以看出, 原子氧辐照后的样品特征峰在波长 $450 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内略有变化; 在 $700 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 所有的特征峰都未发生改变. 可见该涂层在原子氧环境下是非常稳定的.

从 FT-IR 和 XRD 分析结果看, $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$ 无机涂层经原子氧侵蚀后, 物质组成、结构都没有改变, 该涂层空间行为稳定.

3 结论

1. 银对原子氧极为敏感, 易被其氧化, 且剥蚀比较严重, 必须对其实施防护.

2. $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$ 涂层有非常优异的抗原子氧辐射性和空

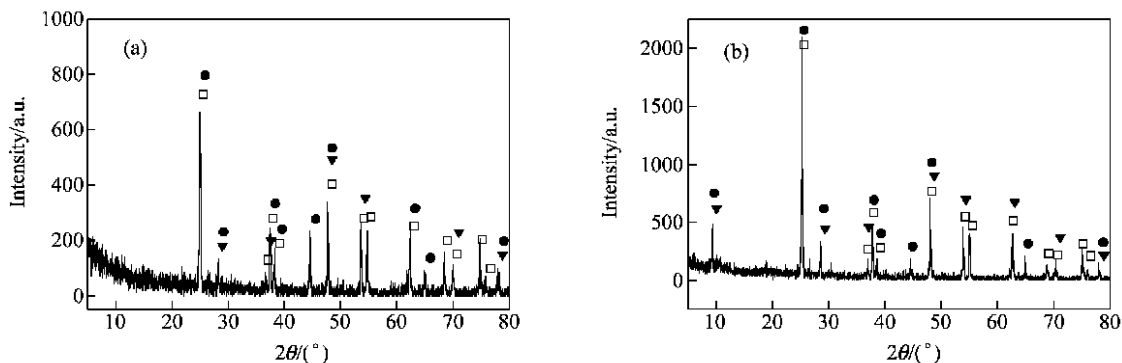


图9 AO辐照前后涂层的XRD谱图

Figure 9 XRD patterns of silver sample surface before (a) and after (b) exposure to atomic oxygen

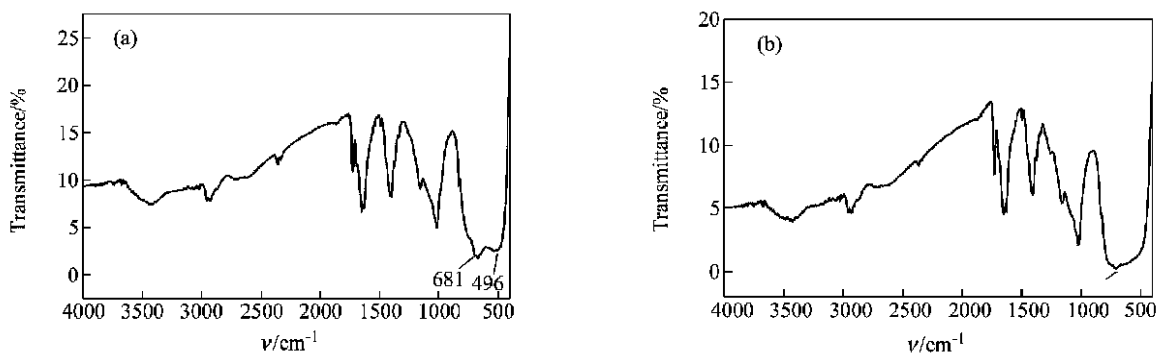
— TiO_2 ; ∇ — $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; \circ — $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 

图10 AO辐照前后涂层的FT-IR谱图

Figure 10 FT-IR spectrum of coatings before (a) and after (b) exposure to atomic oxygen

(a) $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$; (b) $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3(\text{AO})$

间稳定性. 因为涂层的粘结剂为 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网状结构, 具有较好的耐氧化性, 且涂层表面有 TiO_2 、云母、滑石粉稳定的氧化物和硅酸盐矿物, 氧在它们中的扩散系数很低, 因此涂层能起到防护原子氧作用.

3. 对水玻璃进行酸改性, 可提高其模数, 增大 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 链的网状结构, 同时加入有机成分, 可解决无机涂层在干燥时易开裂的问题, 弥补无机涂层多孔的缺陷, 使涂层兼具无机和有机涂料之长.

References

- Coulter, D. R.; Liang, R. H. *O-Atoms Degradation Mechanisms of Materials*, NASA 87-26178, **1987**, pp. 39-46.
- Leger, L. J.; Mason, B. S. *Review of LEO Flight Experiment*, NASA 87-26174, **1987**, pp. 1-10.
- Silverman, E. M. *Spacecraft Environmental Effects on Spacecraft*: LEO Materials Selection Guide, NASA 96-10860, **1996**, 1-1, pp. 14-19.
- Cazaubon, B.; Paillous, A.; Siffre, J. J. *Spacecr. Rockets* **1998**, 35(6), 797.
- Packirisamy, S.; Schwam, D.; Litt, M. H. *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 308.
- Zhang, L.; Yan, C.-W.; Qu, Q.; Chao, C.-N. *Chim. J. Mater. Res.* **2002**, 16(3), 273 (in Chinese).
(张蕾, 严川伟, 屈庆, 曹楚南, 材料研究学报, **2002**, 16(3), 273.)
- Sun, G.; Tong, J.-Y.; Li, J.-H. *Chin. Space Sci. Technol.* **1999**, 6, 53 (in Chinese).
(孙刚, 童靖宇, 李金洪, 中国空间科学技术, **1999**, 6, 53.)
- Zhang, L.; Yan, C.-W.; Qu, Q.; Chao, C.-N. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2002**, 12(5), 869.
- Zhang, Y.-X. *Chem. Build. Mater.* **1990**, 3, 13 (in Chinese).
(张贻鑫, 化学建材, **1990**, 3, 13.)