

ZnO 白漆空间性能退化的地面恢复与保护研究

Ground Recovery and Conservation of Property Degradation of ZnO-pigmented White Paints in Space

王旭东¹, 顾鹏飞¹, 李春东², 何世禹², 杨德庄²

(1 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 哈尔滨 150001)

WANG Xu-dong¹, GU Peng-fei¹, LI Chun-dong², HE Shi-yu², YANG De-zhuang²

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology

Beijing, Beijing 100083, China; 2 Space Materials and Environment Engineering

Laboratory, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 地面环境与空间环境间的巨大差异对氧化锌白漆的性能退化研究影响很大。为了在地面模拟实验中保护氧化锌白漆的光学性能退化,在模拟的空间环境下对 S781 白漆进行了 150keV 质子辐照实验。辐照后分别在原位、空气、真空、氩气和液氮环境下研究了 S781 白漆光谱反射系数的变化和太阳吸收比的变化。结果表明:空气暴露后,氧在氧化锌表面的化学吸附使光学性能退化显著恢复。真空、氩气和液氮能够抑制气体的化学吸附,因此对光学性能退化具有保护作用。此外,液氮的冻析效应也有助于抑制光学性能退化的恢复。

关键词: 空间环境; 性能退化; 氧化锌白漆; 地面环境

中图分类号: V524.3; TB303 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)01-0007-04

Abstract: The large differences between the ground environment and space environment have important repercussions for the study of property degradation of ZnO-pigmented white paints. In order to conserve the optical degradation of ZnO-pigmented white paints in the ground experiments, S781 white paints were irradiated with 150 keV protons in a simulated space environment, and the irradiation-induced spectral reflectance change and solar absorptance change were studied *in situ*, in air, in vacuum, in Ar, and in liquid nitrogen, respectively. The results show that the chemisorption of oxygen on ZnO causes the optical degradation to recover markedly when the irradiated samples are exposed to air. The vacuum, Ar, and liquid nitrogen environments can suppress the chemisorption of ambient gases, and therefore conserve the optical degradation. Furthermore, the freeze-out effect of liquid nitrogen is also useful for suppressing the recovery of optical degradation.

Key words: space environment; property degradation; ZnO-pigmented white paint; ground environment

材料在外空间的行为往往与其地面行为不同,氧化锌白漆就是一个典型的例子。氧化锌白漆是一种以氧化锌为颜料的涂料型热控涂层,广泛应用于各类航天器蒙皮、构件和仪器设备的热控制^[1]。在轨运行期间,在太阳电磁射线、空间带电粒子的辐照作用下,氧化锌白漆的光学性能发生退化,表现为光谱反射系数(ρ_λ)下降和太阳吸收比(α_s)升高^[2-7]。空间环境下产生的光学性能退化受地面大气环境影响很大。在空间搭载实验和地面模拟实验中,发现空间辐照诱发的氧化锌白漆的光学性能退化会在地面大气环境下恢复,使光谱反射系数升高、太阳吸收比下降,甚至

导致白漆表面的辐照着色消褪^[7,8]。因此,氧化锌白漆的光学性能退化及其机理研究应尽可能在真空原位环境下进行。

目前,氧化锌白漆光学性能退化的原位性能测试问题已经解决,国际上一些先进的空间环境地面模拟器已经具备了光学性能的真空原位测试能力。然而,在氧化锌白漆空间光学性能退化的机理研究上,目前国内尚无法将电子顺磁共振^[5]、光致荧光光谱^[4,5]等有效的研究手段与空间环境地面模拟器耦合实现原位分析。在地面模拟实验中,真空辐照后的试样不得不暴露于空气中进行退化机理研究,其结果是片面

的^[4,5]。为此,本工作使用空间环境综合模拟器在模拟的空间环境下对 S781 白漆进行了质子辐照实验,研究了原位光学性能退化及其在地面大气环境下的恢复规律,并对比研究了真空、氩气和液氮三种环境对光学性能退化的保护作用,分析了光学性能退化在空气中恢复的机理以及真空、氩气和液氮的保护机理,进而为 ZnO 白漆和其他航天器材料的空间性能退化机理研究寻求一种有效的保护手段。

1 实验方法

实验选用我国航天器热控制广泛使用的 S781 白漆进行。S781 白漆以氧化锌为颜料、有机硅树脂为黏结剂,漆膜厚度 150~170 μm ,试样基体为 LY-12 铝合金板材。质子辐照实验采用哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室的空间环境综合模拟器进行,质子能量为 150keV,质子通量为 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,质子注量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,辐照过程中真空室的真空度为 10^{-4} Pa 。辐照前,分别在空气中和真空室(10^{-4} Pa ,原位)测试试样的光谱反射系数。辐照后,首先在真空室原位测试试样的光谱反射系数;待辐照试样从真空室取出后,分别在空气、真空(10^{-3} Pa)、氩气和液氮环境下保存辐照试样,定期在空气中测试这些试样的光谱反射系数,计算太阳吸收比,以研究光学性能退化在这些环境下的恢复规律。其中,使用空间环境综合模拟器的原位测试系统进行光谱反射系数的原位测试,光谱扫描范围 200~2500nm;使用 Lambda 950 分光光度计进行空气中的光谱反射系数测试,光谱扫描范围 200~2500nm。

2 结果与讨论

2.1 原位光学性能退化

150keV, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 质子辐照后, S781 白漆的原位光学性能显著退化,试样由辐照前的白色变为焦黄色。图 1 给出了质子辐照前后 S781 白漆的原位光谱反射系数。质子辐照前, S781 白漆的反射光谱呈现了典型的氧化锌漫反射特性。在近紫外区相当于氧化锌带隙宽度(室温带隙宽度 3.37eV)处,光谱反射系数只有 6%左右;在 360~500nm 的范围内,光谱反射系数随着波长的增大急剧升高,最大值达到 92%;而后光谱反射系数总体上随着波长的增大而下降。质子辐照后,在可见光区和近红外区 S781 白漆的原位光谱反射系数都发生了不同程度的下降,光学性能退化。

质子辐照后光谱反射系数的变化($\Delta\rho_\lambda$)和太阳吸

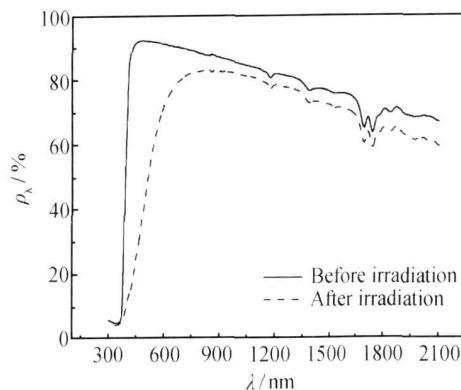


图 1 质子辐照前后的原位光谱反射系数

Fig. 1 In situ spectral reflectance before and after the proton irradiations

收比的变化($\Delta\alpha_s$)可以更清楚地描述辐照诱发的光学性能退化。定义 $\Delta\rho_\lambda$ 为

$$\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda i} - \rho_{\lambda 0} \quad (1)$$

式中: $\rho_{\lambda i}$ 为辐照后的光谱反射系数; $\rho_{\lambda 0}$ 为辐照前的光谱反射系数。图 2 给出了质子辐照后 S781 白漆原位光谱反射系数的变化。可见,质子辐照后, $\Delta\rho_\lambda < 0$, 原位光谱反射系数普遍下降。在可见光区,光谱反射系数明显下降,在 420nm 附近形成了一个显著的吸收峰,420nm 处的 $\Delta\rho_\lambda$ ($\Delta\rho_{420\text{nm}}$) 达到了 -73.0%。在近红外区,光谱反射系数略有下降, $\Delta\rho_\lambda$ 的最大值只有 -7.0%。太阳吸收比(α_s)是物体表面吸收的太阳辐照度与入射的太阳辐照度的比值,由于 S781 白漆是一种不透明材料,因此 $\Delta\alpha_s$ 为

$$\Delta\alpha_s = \alpha_{s,i} - \alpha_{s,0} = \frac{\int_{0.3}^{2.1} \rho_{\lambda 0} E_{\lambda s} d\lambda}{\int_{0.3}^{2.1} E_{\lambda s} d\lambda} - \frac{\int_{0.3}^{2.1} \rho_{\lambda i} E_{\lambda s} d\lambda}{\int_{0.3}^{2.1} E_{\lambda s} d\lambda} \quad (2)$$

式中: $\alpha_{s,i}$ 为辐照后的太阳吸收比; $\alpha_{s,0}$ 为辐照前的太阳吸收比; $E_{\lambda s}$ 为太阳光谱辐照度, $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$; λ 为入射光的波长, μm 。经计算,150keV, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 质子辐照后, S781 白漆的 $\Delta\alpha_s$ 为 0.192,光学性能退化。

辐照结束后,将辐照试样暴露于空气中,光学性能退化发生恢复。图 3 描述了光学性能退化在空气中恢复的动力学规律,同时给出了原位光学性能退化数据以作对比。由图 3(a)可见,在接触空气仅仅 10min 后, S781 白漆的光谱反射系数相比原位数据显著恢复。在可见光区,光谱反射系数虽然只有部分恢复,但程度很大, $\Delta\rho_{420\text{nm}}$ 由原位时的 -73.0% 上升到了 -39.4%。在近红外区,光谱反射系数几乎完全恢复到了辐照前的水平。而后,随着空气暴露时间的延长,光

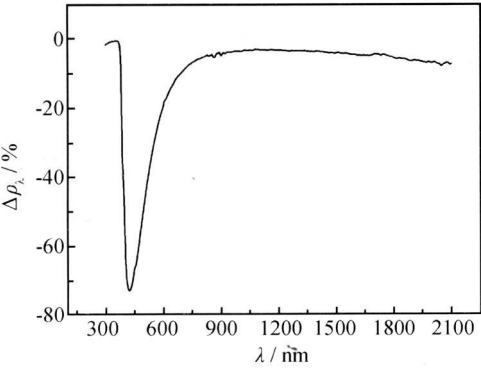


图 2 质子辐照后原位光谱反射系数的变化
Fig. 2 *In situ* spectral reflectance change after the proton irradiation

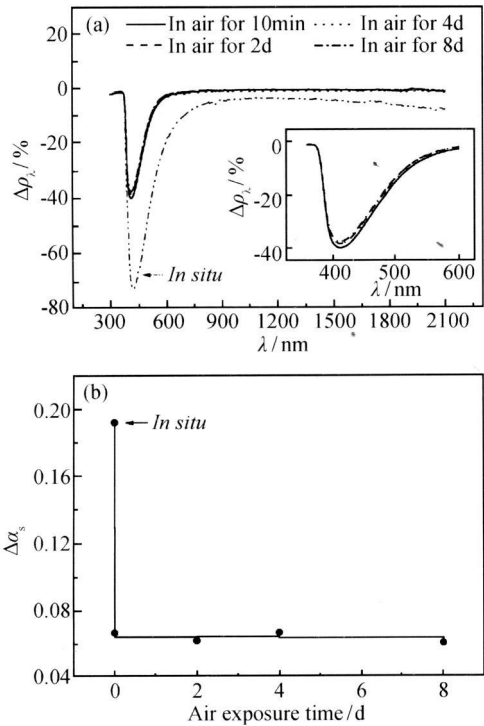


图 3 光学性能退化在空气中的恢复
(a)光谱反射系数;(b)太阳吸收比

Fig. 3 Recovery of the optical degradation in air
(a)spectral reflectance;(b)solar absorptance

谱反射系数只是发生微小的恢复,图 3(a)插图描述了 420nm 附近光谱反射系数的恢复情况。由图 3(b)可见,太阳吸收比在空气中恢复的动力学规律与光谱反射系数的相似,恢复主要发生在空气暴露初期的几分钟内,接触空气 10min 后, $\Delta\alpha_s$ 就由原位时的 0.192 下降到了 0.067,而在随后的空气暴露中 $\Delta\alpha_s$ 的变化较小。

2.3 光学性能退化的保护

辐照结束从真空室取出试样 5min 后,同时分别在空气、真空、氩气和液氮环境下保存辐照试样。即施

加真空、氩气和液氮保护前,辐照试样已经在空气中暴露了 5min。3 天后,空气、真空、氩气和液氮四种环境下光学性能退化的恢复程度不同,如图 4 所示。图 4(a)中,可见光区光谱反射系数的恢复程度不同,图 4(a)插图描述了 420nm 附近光谱反射系数的恢复情况,空气、真空、氩气和液氮四种环境下的 $\Delta\rho_{420nm}$ 分别为 -39.7%, -41.3%, -46.5% 和 -46.8%。图 4(a)中空气、真空、氩气和液氮四种环境下近红外区光谱反射系数几乎都恢复到了辐照前的水平。同样,空气、真空、氩气和液氮四种环境下太阳吸收比的恢复程度不同, $\Delta\alpha_s$ 分别为 0.071, 0.072, 0.078 和 0.083,如图 4(b)所示。综合图 4(a),(b)可见,相对于空气,真空、氩气和液氮都能够不同程度地保护 S781 白漆的光学性能退化,保护效果依次为液氮、氩气和真空。图 4 数据同样说明了空气中光学性能退化的恢复主要发生在空气暴露初期的几分钟内。例如,尽管液氮的保护效果显著,但液氮保护下的 $\Delta\rho_{420nm}$ 为 -46.8%, $\Delta\alpha_s$ 为 0.083,而原位的 $\Delta\rho_{420nm}$ 为 -73.0%, $\Delta\alpha_s$ 为 0.192,二者差异很大,说明液氮保护前与空气接触的 5min 内光学性能退化就已经发生了较大的恢复。

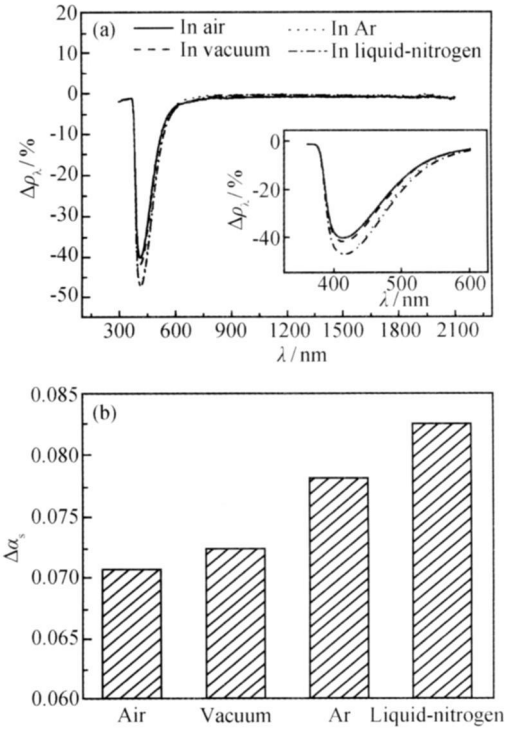


图 4 不同环境条件下辐照试样光学性能退化的恢复
(a)光谱反射系数;(b)太阳吸收比

Fig. 4 Recovery of the optical degradation after exposing the irradiated sample at different environmental conditions
(a)spectral reflectance;(b)solar absorptance

2.4 讨论

质子辐照后, S781 白漆的原位光学性能退化主要发生在可见光区, 在 420nm 附近形成了一个显著的吸收峰, 出现了典型的“蓝带吸收”现象。焦黄色的光与蓝光(波长在 420nm 附近)互为补光^[9], 因此辐照试样呈现焦黄色。有研究表明, 在经过电子辐照^[10, 11]和热化学还原处理^[12, 13]后, ZnO 同样发生了“蓝带吸收”, 并发现这种近带边光吸收是由 0 价氧空位(V_o^0)导致的^[10-13]。由此可见, 150keV, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 质子辐照下, 氧化锌颜料中辐照产生的 V_o^0 是导致 S781 白漆可见光区光学性能退化的主要原因。质子辐照后, 近红外区的光学性能退化较小, ΔQ 最大只有 -7.0%, 这是由质子的荷电属性决定的。氧化锌白漆在近红外区的光学性能退化与辐照产生的导带电子有关^[5-7], 由于质子荷正电, 综合了辐照产生的导带电子, 因此质子辐照下近红外区的光学性能退化较小。

V_o^0 中的电子处于亚稳态, 具有较高的势能; 而空气中的氧是一种电子受主型分子, 电子亲合势高达 1eV 左右^[14]; 因此, 当辐照试样与空气接触后, V_o^0 将作为吸附中心与空气中的氧发生化学吸附。由于氧的化学吸附, 氧化锌表面区域的能带向上弯曲, 改变了 V_o^0 和导带能级与费米能级的相对位置。由此, 一方面降低了 V_o^0 能级中电子的占有率, 使部分 V_o^0 转化为 +1 价氧空位(V_o^{+1})或 +2 价氧空位(V_o^{+2}), 导致空气暴露后可见光区光学性能退化发生恢复; 另一方面, 也大幅度降低了导带中原本就有限的自由电子数量, 导致空气暴露后近红外区光学性能退化几乎完全恢复。

真空、氩气和液氮对 S781 白漆的光学性能退化具有保护作用, 它们共同的保护机理在于这些保护环境都能够有效地抑制气体在氧化锌表面的吸附。真空(10^3 Pa)中空气大幅度减少, 降低了空气尤其是氧气在氧化锌表面的吸附, 但由于仍存在残余空气, 故保护效果较差。氩的原子外层轨道充满电子, 电子亲合势接近于 0, 氩气很难在氧化锌的表面吸附。液氮温度下辐照试样周围的空气被液化, 同样抑制了氧化锌表面的气体吸附。此外, 液氮对光学性能退化的保护机理还在于低温对 V_o^0 中电子的冻析效应。 V_o^0 是一种施主型缺陷, 含有 2 个电子, 室温下容易引起 V_o^0 电离。而液氮温度下更多的电子被冻析在 V_o^0 能级上, 有利于抑制 V_o^0 电离。由于液氮具有对气体吸附和 V_o^0 电离的双重抑制作用, 因此相比于真空和氩气, 液氮对光学性能退化的保护效果更好。

3 结论

(1) 质子辐照后, S781 白漆原位光学性能退化, 退化主要发生在可见光区。

(2) 空气暴露后, 光学性能退化在接触空气初期的几分钟内显著恢复。恢复的机理在于空气中的氧在氧化锌表面的化学吸附改变了 V_o^0 和导带能级与费米能级的相对位置, 降低了 V_o^0 和导带能级中电子的占有率。

(3) 真空、氩气和液氮对 S781 白漆的光学性能退化具有保护作用, 保护效果依次为液氮、氩气和真空。保护的机理在于这三种保护环境都能够有效地抑制气体的化学吸附。此外, 液氮的低温冻析效应抑制了 V_o^0 施主的电离, 也对光学性能退化起到了保护作用。

参考文献

- [1] 闵桂荣, 郭舜. 航天器热控制[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1998. 68-95.
- [2] MIKHAILOV M M, DVORETSKII M I. Thermal radiation characteristics of reflecting coatings based on zinc oxide for space systems under the conditions of the effect of earth's radiation belts[J]. Journal of Advanced Materials, 1995, 2(1): 41-49.
- [3] FOGDALL L B, LEET S J, WILKINSON M C, et al. Effects of electrons, protons and ultraviolet radiation on spacecraft thermal control materials[A]. AIAA Paper[R]. Seattle, WA: American Institute of Aeronautics & Astronautics, 1999. 1-9.
- [4] TONON C, DU VIGNACQ C, TEYSSERE G, et al. Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001, 34(1): 124-130.
- [5] WANG X D, HE S Y, YANG D Z. Low-energy electron exposure effects on the optical properties of ZnO/K₂SiO₃ thermal control coating[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(7): 1766-1771.
- [6] 王旭东, 何世禹, 杨德庄. 电子辐照对 ZnO/K₂SiO₃ 型热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2001, 13(4): 431-435.
- [7] 王旭东, 何世禹, 杨德庄. 电子通量对 ZnO/K₂SiO₃ 热控涂层光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2002, 14(3): 476-480.
- [8] 王伟. 模拟地球同步轨道粒子辐照环境对若干航天器热控涂层太阳吸收率的影响[J]. 航天器环境工程, 2003, 20(2): 49-55.
- [9] 拿骚 K. 颜色的物理与化学[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 1-14.
- [10] EVANS S M, GILES N C, HALLIBURTON L E, et al. Further characterization of oxygen vacancies and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(4): 43710-43717.
- [11] KAPPERS L A, GILLIAM O R, EVANS S M, et al. EPR and optical study of oxygen and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO[J]. Nuclear Instruments Methods in Physics Research B,

处理与无量纲化(归一化)处理。

5 适用性评价模型与评价方法测试

为验证材料适用性评价模型与评价方法的正确性、合理性,首先确定了验证测试方案,明确了以下方面:(1)测试的应用对象为已经完成生产定型即材料已经确定的装备部件,凭借已有的研究成果可以判断该部件材料方案的合理性,便于比对评价结果的正确性;(2)邀请相关装备部件研究的业内材料专家参与评价,充分利用业内专家的实际经验;(3)选择相应的待评价材料,设每一个应用对象为一组,每组根据专家经验选择出适用、比较适用和基本不适用的材料各若干种参与评价;(4)确定测试步骤并实施;(5)与业内专家共同分析评价结果,并与经验结果进行对比,提出对评价模型与评价方法的测试结论。

根据验证测试方案,选择了针对某种装备的 3 个典型部件的选材开展验证性测试。首先由业内专家分别针对 3 个典型部件确定备选材料(部件 1 为 7 个材料、部件 2 为 5 个材料、部件 3 为 3 个材料),按照材料适用性评价模型分别进行评价。经过 3 组典型部件选材方案的评价测试,得到的评价结果经与业内专家讨论,与真实情况吻合,初步证明了本项研究的结果,即材料适用性评价方法具有可行性、可操作性和评价结果直观明确的特点。

材料适用性评价是一项系统工程,由于这方面的研究开展时间短,用于验证测试的数据样本不够丰富,积累的数据少,还处于起步与探索阶段,因此迫切需要深入实践,广泛积累数据和经验,优化模型,确立和完善标准,提高评价的科学性与准确度。

6 结论

(1)材料适用性评价方法综合考虑了材料性能适

用性、技术成熟性、能力保障性和经济可承受性各主要因素的影响,通过权重比较合理地体现了各主要因素的贡献,是对材料比较全面的综合性评价,符合选材的客观要求。

(2)采用材料适用性评价方法可以得到量化直观的评价结果,实现了对性能相近或各有优势的选材方案的合理性评价与甄别,减少了凭经验人为选择最佳方案时的主观性。

参考文献

- [1] 郭启雯,才鸿年,王富耻,等.材料适用性评价指标体系构建研究[J].材料工程,2009,(9):9-12.
- [2] 曹杰,赵立权.绿色材料评价体系与方法的研究[J].华东船舶工业学院学报:自然科学版,2003,17(6):63-66.
- [3] 张良,刘光复,刘志峰.面向绿色设计的客户驱动型二级材料选择方法[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2006,29(2):209-212.
- [4] 刘书华.材料选择的模糊综合评判[J].机械工艺师,2000,(4):9-10.
- [5] 陈超.机械零件材料选择的模糊评价体系[J].机械设计,2001,(11):47-49.
- [6] 张天云,杨瑞成,陈奎.基于层次分析法确定工程材料评价指标的权重[J].兰州理工大学学报,2007,33(2):17-19.
- [7] 张天云,杨瑞成,任国军,等.基于相关系数的工程材料评价指标定量分析[J].机械工程材料,2009,33(4):97-100.
- [8] 王靖,张金锁.综合评价中确定权重向量的几种方法比较[J].河北工业大学学报,2001,30(2):52-57.
- [9] 高尚.三种计算层次分析法中权值的方法[J].科学技术与工程,2007,7(20):5204-5207.
- [10] 王舒迟.材料适用性评价方法研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.

收稿日期:2010-06-03;修订日期:2010-10-29

作者简介:郭启雯(1956—),女,副研究员,材料加工专业,联系地址:北京市海淀区中关村南大街5号北京理工大学材料学院(100081),E-mail:bitmsc@bit.edu.cn

(上接第10页)

2008, 266(12-13): 2953-2957.

- [12] HALLIBURTON L E, GILES N C, GARCES N Y, et al. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(17): 172108-172111.
- [13] SELIM F A, WEBER M H, SOLODOVNIKOV D, et al. Nature of native defects in ZnO[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(8): 85502-85504.
- [14] LUNSFORD J H, JAYNE J P. Electron paramagnetic resonance of oxygen on ZnO and ultraviolet-irradiated MgO[J]. The Jour-

nal of Chemical Physics, 1966, 44(4): 1487-1492.

基金项目:国家自然科学基金项目(50502006);北京市科技新星计划资助项目(2008A029);北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室和北京市教委共建项目(SYS100080419)

收稿日期:2010-01-05;修订日期:2010-11-18

作者简介:王旭东(1974—),男,工学博士,副教授,主要从事空间材料的辐照损伤和腐蚀与防护研究,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学腐蚀与防护中心(100083),E-mail:xdwang@ustb.edu.cn