

# SR107 - ZK在空间辐照下的物性变化

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)

**文摘** 研究了 SR107 - ZK在紫外辐照、质子辐照和综合辐照环境下太阳吸收率 $\alpha_s$ 的退化情况,利用 XPS和 SEM对样品表面的成分和形貌进行了分析。结果表明:SR107 - ZK的 $\alpha_s$ 受紫外辐照影响较小,但是在质子和综合辐照条件下, $\alpha_s$ 退化明显。紫外辐照会对 SR107 - ZK的硅橡胶黏合剂产生裂解作用,这种作用在带电粒子的协同辐照下更加明显。

**关键词** SR107 - ZK,太阳吸收率,紫外辐照,质子辐照,综合辐照

## Space Radiation Effects on SR107 - ZK

Liu Yunming Feng Weiquan Ding Yigang Zheng Huiqi Zhao Xue

(Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094)

**Abstract** The solar absorptance ( $\alpha_s$ ) degradations of the SR107 - ZK after respective radiations of ultraviolet (UV), proton and a combined one of these two are presented. The X-ray photoelectron spectra (XPS) and the scanning electronic microscope (SEM) are used to analyse the elements and the morphologies of the samples. It is shown that the ultraviolet radiation has the least effect on the solar absorptance, which, however, is greatly degraded after proton radiation and combined radiation. The ultraviolet photons can dissolve the methyl silicone rubber, particularly with the charged particle radiations simultaneously.

**Key words** SR107 - ZK, Solar absorptance, Ultraviolet radiation, Proton radiation, Combined environment radiation

### 1 引言

在空间飞行过程中,热控涂层由于受到紫外辐照、带电粒子辐照、原子氧腐蚀等的作用,其热辐射性能会发生变化,造成热控设计偏离原设定的指标,严重的会造成航天器损坏。因此,需要研究航天器常用热控涂层在空间环境作用下的性能变化情况,并考虑性能变化因素的影响。SR107 - ZK是我国自行研制的一种热控涂层,其太阳吸收率 $\alpha_s$ 为 0.15 ~ 0.19。研究其在空间辐照环境下的热控性能及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。本文介绍了利用地面辐照模拟试验,研究 SR107 - ZK在紫外辐照,质子辐照和综合辐照下,太阳吸收率 $\alpha_s$ 变化情况的工作,并对其表面形貌和成分进行了分析。

### 2 试验

SR107 - ZK的辐照试验在北京卫星环境工程研究所的 800真空综合辐照系统中完成。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)。质子单一辐照时质子能量为 40 keV,累计注量为  $2 \times 10^{19} \text{ p/m}^2$ 。综合辐照是模拟地球同步轨道 15年辐照环境<sup>[1]</sup>,电子和质子的能量都是 40 keV,采用紫外一直辐照共计 5 000 ESH,电子质子交替辐照的方法,累计注量分别为  $2.5 \times 10^{20} \text{ e/m}^2$ 和  $2.5 \times 10^{19} \text{ p/m}^2$ 。

辐照前后 SR107 - ZK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 JEM - 6301F扫描电子显微镜观察。

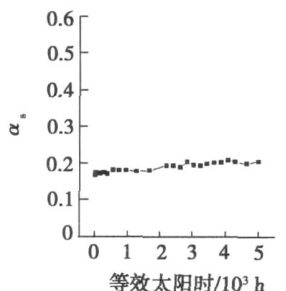
### 3 结果及分析

收稿日期:2006 - 12 - 26;修回日期:2007 - 01 - 23

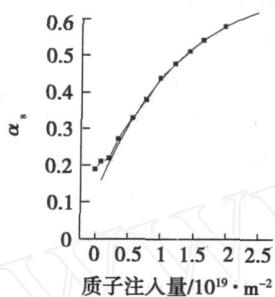
作者简介:刘宇明,1976年出生,工程师,主要从事空间辐照效应的研究

### 3.1 空间辐照对 SR107 - ZK $\alpha_s$ 的影响

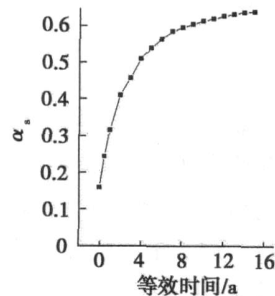
SR107 - ZK的  $\alpha_s$  在辐照过程中的变化情况如图 1所示。SR107 - ZK属于低太阳吸收率、高半球发射率的有机热控涂层,其  $\alpha_s < 0.20$ 。辐照前,三个样品的  $\alpha_s$  分别为 0.168、0.189、0.160,经过紫外辐照后,  $\alpha_s$  变化最小,变化量只增加了 3.7%,具有比较好的抗紫外性能。而质子和综合辐照对  $\alpha_s$  性能影响很大,辐照后  $\alpha_s$  分别变化为 0.580和 0.639,相对变化量达到了 207%和 288%,  $\alpha_s$  退化严重。



(a) 紫外辐照



(b) 质子辐照



(c) 综合辐照

图 1 SR107 - ZK的  $\alpha_s$  在辐照过程中的变化

Fig 1 Solar absorptance changes of SR107 - ZK during radiation

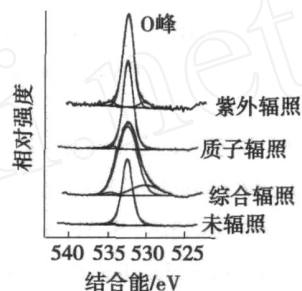
在三种辐照环境中,紫外辐照引起的变化在整个辐照过程中一直很小。从质子辐照和综合辐照引起的变化看,刚开始辐照时,  $\alpha_s$  变化速度较快,当辐照快结束时,  $\alpha_s$  变化速度较慢。由于质子辐照的注入量小于综合辐照中质子的注入量,利用指数方程外推方法,计算得质子辐照注入量也为  $2.5 \times 10^{19} \text{ p/m}^2$  时,SR107 - ZK  $\alpha_s$  为 0.620,变化量为 43.1%。综合

辐照后,变化量为 46.1%,根据紫外辐照和质子辐照产生的变化量之和为 46.8%,考虑单一电子辐照也会对  $\alpha_s$  产生影响,可以判定,单一辐照产生的变化量之和大于综合辐照产生的变化量,这一结论与相关试验报道的结论一致<sup>[2~3]</sup>。

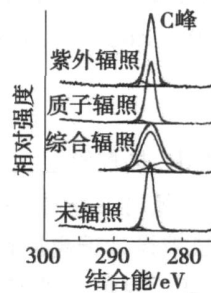
### 3.2 XPS分析

用 XPS对样品进行了分析,结果表明 SR107 - ZK在辐照前后,表面主要成分都为 O、C和 Si,其质量分数分别为 27%、55%和 18%,并含有微量的 Sn,其质量分数小于 0.2%。辐照前后样品表面元素含量比例变化不大。O、C和 Si来源于甲基硅橡胶黏合剂和在空中吸附的有机分子。Sn来源于催化剂。颜料颗粒 ZnO的 Zn元素在材料表面基本没有,这说明,ZnO被黏合剂完全包覆,而 XPS只能监测表面纳米量级层厚的物质元素组成,所以未检测出 Zn。

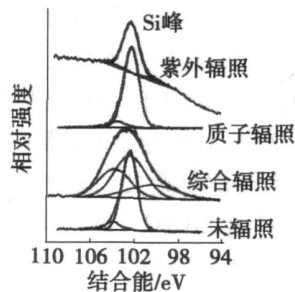
图 2是 XPS分析的 O、C、Si的精细能谱。



(a) O元素



(b) C元素



(c) Si元素

图 2 O、C、Si元素的峰谱图

Fig 2 XPS of O、C and Si in surface of samples  
通过对精细能谱的分峰处理,可以分析出元素

可能存在的化合物形式。由于 Sn 的含量很低,在以下的分析中,没有列入。表 1 列出了 O、C、Si 各个分峰峰谱所代表的成分含量分析结果。

未辐照样品中, Si 的主峰位于 102.4 eV, 表示硅橡胶  $[-Si(CH_3)_2-O-]_n$  成分, Si 的 103.8 eV 峰较弱, 可能是硅橡胶或者是氧化硅。根据硅的含量, 可知 O 和 C 分别约有 7% 和 10% 的含量是来源于 C—H—O 有机物的, C—H—O 有机物很可能是由于在空气中吸附有机气体造成的。

经过紫外辐照后, C 峰中出现的 SiC 物质, 并且与 Si 的新出现的 100.4 eV 元素含量基本相同, 可以认定 Si 的 100.4 eV 应该对应 SiC。O 的 530.2 eV 峰表明有氧化硅产生, 并根据氧化硅的含量, 可以推断 Si 的 103.8 eV 峰应该主要是氧化硅成分, 如果辐照

前 Si 的 103.8 eV 中含有硅橡胶成分, 则辐照后这部分硅橡胶被分解了。

根据表 1 的结果, 质子辐照后的样品, 表面元素的组成基本没有变化。但是由于 Si 的 103.8 eV 和 O 的 534.6 eV 峰分别有两种可能存在的物质, 所以暂时还不能完全断定是否有硅橡胶裂解产生氧化硅。

综合辐照后的样品, 各个元素的峰有很大的变化。首先根据 Si 的 102.4 eV 峰可知硅橡胶的含量下降了约 50%。由 Si 的 100.4 eV 峰和 C 的 282.7 eV 峰可知有 SiC 生成。由于 Si 的 103.8 eV 峰原先很低, 所以该峰峰位增高应该是由硅橡胶裂解产生的氧化硅造成的, 这与 O 的 530.2 eV 峰显示出有氧化硅产生相吻合。

表 1 受辐照前后样品表面各元素成分分析

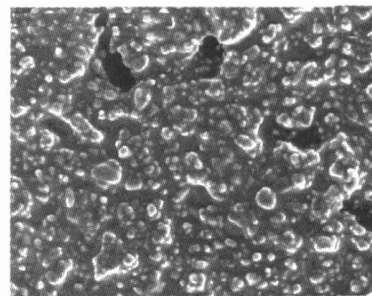
Tab 1 Analysis for each element in surface of sample before and after radiations

元素	峰位 /eV	可能对应的化合物 <sup>1)</sup>	辐照前质量分数 /%	紫外辐照后质量分数 /%	质子辐照后质量分数 /%	综合辐照后质量分数 /%
O	534.6	氧化硅 C—H—O	0.6	1.0	0.7	0.6
	532.4	硅橡胶, C—H—O	27.0	24.2	25.1	27.2
	530.2	氧化硅	0	1.6	0	5.4
C	286.3	C—OH 有机物	1.7	6.9	2.0	9.7
	284.8	硅橡胶, C—H—O	50.8	49.4	53.0	33.2
	282.7	SiC	0	1.0	0	6.6
Si	103.8	硅橡胶, 氧化硅	2.2	1.1	1.8	5.4
	102.4	硅橡胶	17.6	13.7	17.2	7.2
	100.4	SiC, 氧化硅	0	1.0	0	4.5

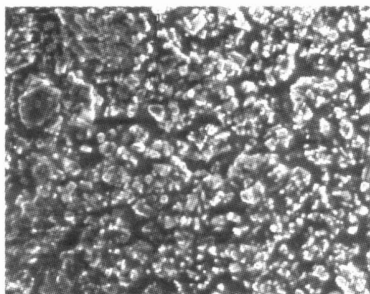
注: 1) C—H—O 表示 C—H—O 类有机物。

### 3.3 SEM 分析

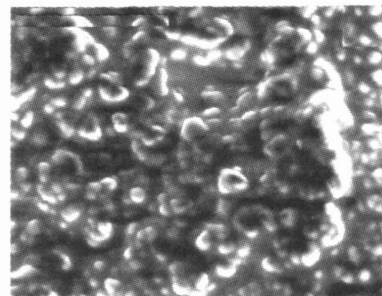
SR107 - ZK 受辐照前后的表面形貌如图 3 所示。未辐照样品表面有很多小颗粒从黏合剂中凸出来, 仍可以看到黏合剂的平面。紫外辐照后的样品表面形貌变化较小, 但是出现了一些小孔洞。质子辐照和综合辐照后的样品表面形貌变化较大。质子辐照后的样品, 虽有凸出的颗粒, 但是颗粒的棱角没有原先样品的分明, 颗粒的边缘比较平滑。综合辐照后的样品表面全部是凸出的颗粒, 看不到黏合剂的平面, 颗粒的棱角不分明, 边缘比较平滑。



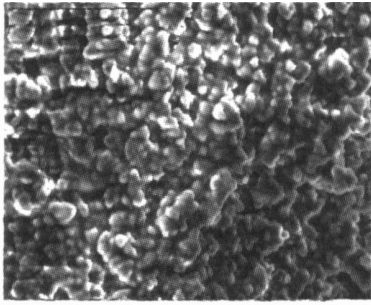
(b) 紫外辐照



(a) 未辐照



(c) 质子辐照



(d) 综合辐照

图 3 SR107 - ZK辐照前后的表面 SEM图

Fig 3 SEM of SR107 - ZK before and after radiations

### 3.4 讨论

由于在未辐照样品中未检测出 ZnO,说明硅橡胶对 ZnO颗粒浸润性非常好,ZnO完全被黏合剂包覆。

经过紫外辐照后,凸出的颜料颗粒形状没有变化,但是数量较少,同时出现了一些孔洞。出现这种孔洞的原因还不清楚,可能是由于黏合剂的缩聚造成的。虽然试验中两个受紫外辐照的样品都出现了孔洞现象,但是出现这种现象是否具有必然性需要进一步验证。可以判定这些孔洞会对该样品的产生影响。同时紫外光子可以断裂硅橡胶的长链,产生 SiC和氧化硅以及有机物,但是裂解作用不是很强。

根据紫外和综合辐照后,裂解生成的氧化硅都会在 O的 530.2 eV产生峰位,而质子辐照后的没有,所以可以推断质子辐照后的样品,应该没有硅橡胶裂解产生氧化硅,表面成分基本没有变化。但是质子辐照后的样品表面形貌改变很大。颜料颗粒被更多的黏合剂包裹。黏合剂厚度的增加,可能是导致 $\eta$ 升高的一个原因。

综合辐照后样品的 $\eta$ 退化最严重,同时表面成分和形貌变化也最大。质子辐照对样品表面成分影响基本没有,紫外的影响也不大,但是紫外辐照在质子、电子的协同下会大量裂解硅橡胶,并生成氧化硅和 SiC。样品表面形貌完全由颗粒物组成,也说明黏合剂被破坏。

在经过紫外辐照或综合辐照后,有明显的 SiC峰

产生,这可能是由于紫外光子断裂聚合物化学键造成的。黏合剂中硅的化学键以 Si—O和 Si—CH<sub>3</sub>为主。一般 Si—O键的键能为 451.9 kJ/mol(25 $\mu$ m),相应光子波长 265 nm。Si—CH<sub>3</sub>键的键能为 262.6 kJ/mol(25 $\mu$ m),相应光子波长 455 nm。所以在紫外辐照作用下,这两种化学键都有被光子断裂的可能,分别生成了 SiC和 SiO类物质。而质子辐照,并没有对表层黏合剂的化学键产生破坏,这可能是由于质子在黏合剂中穿透性好造成的。当综合辐照时,粒子辐照可能也没有造成黏合剂的化学键断裂,但是提高了紫外光子裂解的效率,所以产生的 SiC和 SiO类物质的量要大于单一紫外辐照过程中产生的量。

通过对比,SR107 - ZK在经过紫外、质子、综合辐照后,都有不同程度的退化,其中紫外辐照的退化最小,综合辐照的退化最大。样品辐照后的表面成分和表面形貌也有变化,而且退化的越严重,表面成分和表面形貌的总体变化也越大。

### 4 结论

SR107 - ZK分别经过紫外、质子、综合辐照后,太阳吸收率 $\eta$ 在综合辐照后退化最严重,质子辐照对 $\eta$ 退化也很严重,但是 SR107 - ZK抗紫外辐照的性能良好。

XPS和 SEM对未辐照样品和经过不同辐照后的样品分析结果表明,紫外光会对硅橡胶黏合剂产生裂解作用,这种作用在带电粒子的协同作用下更明显。

### 参考文献

- 1 冯伟泉,丁义刚,闫德葵等.地球同步轨道长寿命卫星热控涂层太阳吸收率性能退化研究.中国空间科学技术,2005;(2):34~40
- 2 Brown R R, Fogdall L B, Cannaday S S Electron-ultraviolet radiation effects on thermal control coatings AIAA. 68 - 0779
- 3 Fogdall L B, Leet S J, Wilkinson M C et al Effects of electrons, protons, and ultraviolet radiation on spacecraft thermal control materials AIAA. 99 - 3678

(编辑 吴坚)