

Влияние соотношения концентраций пигмента $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ и лака КО-859 на спектры диффузного отражения и радиационную стойкость покрытий, изготовленных на их основе

М. М. Михайлов, Т. А. Утебеков

Установлено увеличение коэффициента отражения в области от 0,36 до 2,1 мкм и радиационной стойкости в ближней инфракрасной (ИК) области (0,76 – 2,1 мкм) покрытий на основе пигмента $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ и связующего лака КО-859 при увеличении концентрации пигмента от 20 до 80 масс. %. В видимой области спектра радиационная стойкость изменяется по кривой с максимумом, определяемым соотношением полос поглощения дефектов, образованных в пигменте и в лаке.

Ключевые слова: покрытия, пигменты, связующее, концентрация, спектры диффузного отражения, облучение, наведенное поглощение, дефекты, полосы.

An increase of reflectance in the range from 0.36 to 2.1 microns and radiation resistance in near infrared region (0.76 – 2.1 microns) of coatings based on $\text{BaTiO}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ pigment and binding lacquer КО-859 with increasing pigment concentration of 20 up to 80 wt.% was found. In the visible region of spectrum radiation resistance varies along the curve with a maximum, determined by the relation absorption bands of defects, formed in pigment and lacquer.

Key words: coatings, pigments, binding, concentration, diffuse reflection spectra, irradiation, induced absorption, defects, bands.

Введение

Отражающие покрытия на основе пигментов титаната бария представляют значительный интерес, поскольку обладают фазовым переходом (ФП) при $T = 125^\circ\text{C}$. Смещение ФП в область более низких температур, осуществляемое частичным замещением катионов бария или титана, позволяет получать пигменты, обладающие свойствами термостабилизации. Одним из возможных элементов, замещающих катионы титана, является цирконий, введение которого в кристаллическую решетку титаната бария позволяет получать ФП в области комнатной температуры [1, 2].

Наиболее примечательной областью применения таких покрытий являются космические аппараты (КА), тепловой режим которых поддерживается за счет отражения энергии солнечного электромагнит-

ного излучения и излучения энергии, выделяемой бортовой аппаратурой. С учетом более высокой фото- и радиационной стойкости пигментов по сравнению со связующими [3], терморегулирующие покрытия для КА имеют в своем составе большое количество пигмента (до 70 – 80 %).

Другой областью применения таких покрытий является термостабилизация различных объектов и технологических процессов, где они используются в качестве красок и эмалей. В этом случае концентрация пигмента в покрытиях не большая и составляет 10 – 20 масс. %. Поскольку спектры диффузного отражения определяют долю отраженной солнечной энергии, то научную и практическую ценность имеют исследования влияния концентрации пигментов в покрытиях, представляющих собой прогретые смеси порошков титаната бария с порошками, используемыми для его мо-

диффизирования различными замещающими элементами.

Цель настоящей работы — исследования зависимости спектров диффузного отражения и радиационной стойкости покрытий от концентрации пигмента $\text{BaTiO}_3\cdot\text{ZrO}_2$.

Методика эксперимента

Пигментом покрытий была смесь порошков BaTiO_3 (65 масс. %) и ZrO_2 (35 масс. %) квалификации ХЧ. В исследованиях использовали порошок BaTiO_3 китайского производства, полученный оксалатным способом с удельной поверхностью 3,63 м²/г и порошок ZrO_2 квалификации ОСЧ 9-2 с удельной поверхностью 4,4 м²/г. Лак КО-859 — смесь растворов кремнийорганического лака КО-921 и бутилметакрилатной смолы БМК-5. Лак КО-921 представляет собой раствор полиметилфенилсилоксановой смолы в толуоле $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_m]_n$, где $m = 1,37$. Бутилметакрилатная смола БМК-5 является сополимером бутилметакрилата $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2/\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ с метакриловой кислотой $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2/\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Смесь порошков BaTiO_3 и ZrO_2 разводили в дистиллированной воде, перемешивали в магнитной мешалке, прогревали в сушильном шкафу при 150°C 5 ч, и в печи при 800°C в течение 2 ч. После прогрева смесь вторично перетирала в течение 5 мин. Микрофотографии порошков получали на растровом электронном микроскопе ТМ-1000, по ним строили гистограммы и функции распределения частиц по размерам.

Для приготовления покрытий в пигмент добавляли лак КО-859, перемешивали до получения однородной массы, наносили на алюминиевую подложку из сплава АМГ-6 и высушивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Концентрация пигмента в покрытиях составляла 10, 30, 40, 50, 60 и 80 масс. %.

Рентгеноструктурный анализ показал, что титанат бария имеет тетрагональную решетку, диоксид циркония — моноклинную. Прогрев смеси этих порошков при 800°C в течение 2 ч приводит к появлению фазы ZrTiO_4 в количестве 7,1 %, других фаз не образуется. Отметим, что использование в смесях нанопорошка ZrO_2 вместо микропорошка ZrO_2 приводит к увеличению фазы ZrTiO_4 до 28,6 %.

Покрытия облучали в установке имитаторе условий космического пространства “Спектр” [4] электронами с энергией 30 кэВ при плотности потока $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и флюенсе $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в вакууме $(1 - 2) \cdot 10^{-6}$ торр при температуре 300 К. Измерение спектров диффузного отражения осуществляли в диапазоне 300 – 2100 нм в вакууме при комнатной

температуре на месте облучения образцов (in situ). Погрешность измерений составляла 0,2 в области до 1000 нм и 2 абс. % в области 1000 – 2100 нм. Рассчитывали разностные спектры диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) вычитанием спектров облученных покрытий ($\rho_{\lambda\text{ф}}$) из соответствующих спектров до облучения ($\rho_{\lambda 0}$): $\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda\text{ф}}$.

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) рассчитывали как среднеарифметическое из 24 значений коэффициента отражения покрытий в точках, взятых на равноэнергетических участках спектра излучения солнца. Изменение интегрального коэффициента поглощения после облучения покрытий электронами (Δa_s) определяли вычитанием значений после облучения ($a_{\text{сф}}$) из значений до облучения ($a_{\text{с0}}$).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты разложения функции распределения частиц смеси порошков по размерам показали, что она состоит из частиц, распределенных по нормальному закону с максимумами при 1,02; 1,65; 2,85; 5,01; 6,55 и 7,42 мкм и площадью 28,2; 33,1; 39,9; 23,3; 3,1 и 1,2 част.·мкм. Средний размер частиц смеси порошков составлял 1,9 мкм.

Коэффициент отражения (ρ) смесей в области от края основного поглощения и до 2100 нм увеличивается с ростом концентрации пигмента в покрытиях (рис. 1). При концентрации пигмента 10 масс. % коэффициент отражения наименьший: в видимой области он составляет около 70 % на длине волны 460 нм, в ближней ИК-области — 45 % на длине волны 1800 нм. С увеличением концентрации пигмента до 30 масс. % коэффициент отражения на этих длинах

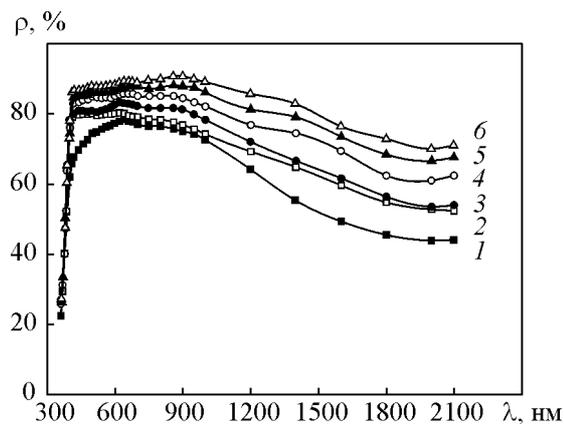


Рис. 1. Зависимость спектров диффузного отражения покрытий на основе пигмента $\text{BaTiO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ и лака КО-859 от концентрации пигмента, масс. %: 1 – 10, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60, 6 – 80.

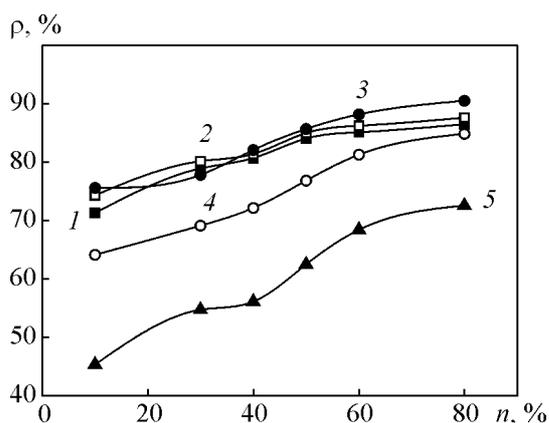


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения на длинах волн: 1 – 460, 2 – 500, 3 – 860, 4 – 1200, 5 – 1800 нм покрытий на основе пигмента $\text{BaTiO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ и лака КО-859 от концентрации пигмента.

волн увеличивается до 80 % и 55 %, а при максимальной концентрации он достигает 87 % и 73 %, соответственно. Отличие коэффициента отражения при изменении концентрации пигмента в покрытиях от 10 до 80 % составляет 1,2 раза на длине волны 460 нм и 1,6 раза на длине волны 1800 нм.

Для различных участков спектра зависимость коэффициента отражения от концентрации пигмента близка к степенной (рис. 2). Угол наклона, характеризующий скорость изменения коэффициента отражения, увеличивается с ростом длины волны, то есть с увеличением длины волны коэффициент отражения изменяется в большей степени в зависимости от концентрации пигмента.

Поскольку при таких значениях энергии и флюенса электронов размеры частиц пигмента и геометрические параметры покрытия не изменяются, то спектр рассеяния остается неизменным. Коэффициент пропускания как до, так и после облучения покрытий во всем спектральном диапазоне равен нулю, так как их толщина, составляющая 150 – 170 мкм, значительно превышает пробег электронов, изменяющийся в зависимости от концентрации пигмента в покрытиях от 3 до 30 мкм. Поэтому спектры диффузного отражения после облучения изменяются только за счет изменения спектров поглощения, а разностные спектры можно приравнять к спектрам наведенного облучением покрытий.

В спектрах наведенного поглощения регистрируется явно выраженная полоса на границе ультрафиолетовой и видимой областей с максимумом при 410 нм и расплывчатая полоса поглощения в ближней ИК-области с максимумом примерно на 900 нм.

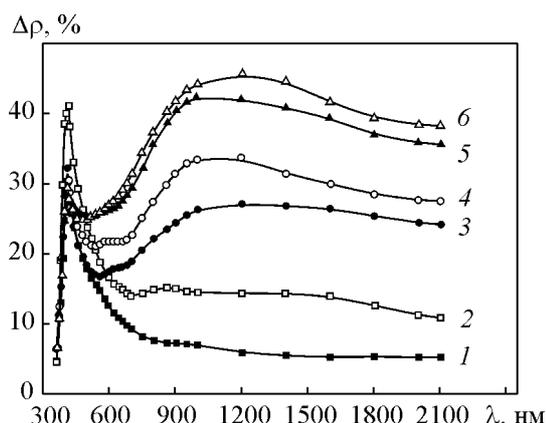


Рис. 3. Зависимость спектров наведенного поглощения облученных электронами покрытий на основе пигмента $\text{BaTiO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ и лака КО-859 от концентрации пигмента в покрытиях, масс. %: 1 – 10, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60, 6 – 80.

Известно, что образованные облучением радикалы в полимерных материалах, в том числе и в используемом для приготовления покрытий лаке КО-859 поглощают в ультрафиолетовой области. Длинноволновое крыло таких полос поглощения в зависимости от концентрации радикалов может простирается в видимую область. Но в ближней ИК-области поглощение отсутствует.

Спектры наведенного поглощения порошков титаната бария качественно близки к спектрам наведенного поглощения порошков диоксида титана [4]. Они определяются поглощением дефектов их катионных подрешеток в УФ- и видимой областях спектра (междоузельные ионы и вакансии титана) и поглощением дефектов анионной подрешетки (F- и F⁺-центры) в ближней ИК-области. Эти спектры можно разделить на коротковолновую полосу с максимумом на границе УФ- и видимой областей и полосы в ближней ИК-области. Они качественно близки к спектрам поглощения покрытий на основе смеси порошков титаната бария и диоксида циркония, представленных на рис. 3.

Спектры поглощения диоксида циркония моноклинной решетки определяются полосами междоузельных ионов циркония Zr_i^{3+} при 4,4 эВ (282 нм), F-центров при 3,14 эВ (395 нм) и F⁺-центров при 1,95 эВ (636 нм) [5, 6]. В более длинноволновой области полосы поглощения диоксида циркония отсутствуют.

Поэтому сложная полоса в УФ- и видимой областях с максимумом при 410 нм определяется полосами поглощения составляющих пигмента (порошков BaTiO_3 и ZrO_2) и связующего лака

КО-859, а полосы в ближней ИК-области — поглощением только в пигменте.

Значения интенсивности полос наведенного поглощения на границе УФ- и видимой областей можно записать в виде:

$$\Delta\rho = \Delta\rho_1 + \Delta\rho_2, \quad (1)$$

где $\Delta\rho_1$ — значение $\Delta\rho$ полосы поглощения лака КО-859, $\Delta\rho_2$ — значение $\Delta\rho$ полосы поглощения пигмента.

Если записать экспоненциальную зависимость значений $\Delta\rho$ этих полос от концентрации пигмента (C), то уравнение (1) будет иметь вид

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{10} \cdot \exp(-k_1 C) + \Delta\rho_{20} [1 - \exp(-k_2 C)], \quad (2)$$

где $\Delta\rho_{10}$ — значение $\Delta\rho$ полосы поглощения покрытия при концентрации пигмента равной нулю, то есть значение $\Delta\rho$ лака; $\Delta\rho_{20}$ — значение $\Delta\rho$ полосы поглощения покрытия при концентрации пигмента равной 100%, то есть значение $\Delta\rho$ пигмента; k_1 и k_2 — коэффициенты, определяемые экспериментально.

При $C = 0$ первая составляющая уравнения (1) будет равна $\Delta\rho_{10}$, вторая составляющая будет равна нулю, то есть наведенное поглощение в покрытии будет равно наведенному поглощению в лаке. При увеличении концентрации пигмента до 100% и соответствующем уменьшении концентрации лака до нуля первая составляющая будет стремиться к нулю, вторая составляющая будет увеличиваться до своего предельного значения, равного $\Delta\rho_{20}$, то есть при $C = 100\%$ наведенное поглощение в покрытии будет равно наведенному поглощению в пигменте.

При каком-то промежуточном значении концентрации сумма этих экспонент будет равна максимальному значению. Поэтому зависимость $\Delta\rho$ полосы наведенного поглощения от концентрации пигмента будет изменяться по кривой с максимумом.

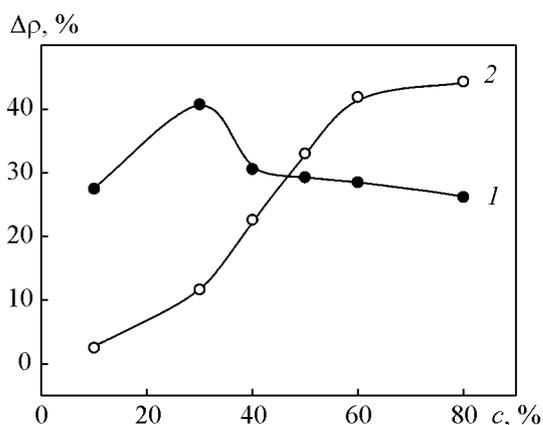


Рис. 4. Зависимость значений $\Delta\rho$ полос при 410 (1) и 900 нм (2) от концентрации пигмента в покрытиях.

Экспериментально полученная зависимость $\Delta\rho$ полосы наведенного поглощения от концентрации пигмента имеет вид кривой с максимумом, соответствующим 30 масс. % (рис. 4). С увеличением и уменьшением концентрации пигмента наведенное поглощение уменьшается.

Поскольку радиационная стойкость и фотостойкость эмалей и красок коррелируют, то полученные результаты качественно можно распространить и на фотостойкость эмалей и красок бытового назначения, в которых концентрация пигмента составляет 10 – 20 %. При такой концентрации наведенное поглощение в УФ- и видимой областях (полоса при 410 нм) будет близко к наименьшему значению. В то же время минимальным будет наведенное поглощение и в ближней ИК-области (рис. 4). Поэтому такая концентрация пигмента является оптимальной с точки зрения стабильности покрытий к действию электромагнитного излучения солнца.

Для покрытий, используемых в системах терморегулирования КА, концентрация пигмента, как правило, составляет 70 – 75 %. Такая величина выбирается из соображения получения высокой фото- и радиационной стойкости на основании представлений о том, что неорганические пигменты являются более стабильными по сравнению с полимерными связующими. Выбор большой концентрации пигмента делается в ущерб таким свойствам покрытий, как укрывистость, эластичность, адгезия, устойчивость к трещинообразованию. Анализ данных рис. 4 показывает, что при таких значениях концентрации наведенное поглощение в ближней ИК-области определяется радиационными дефектами в пигменте. Наибольшее поглощение в УФ- и видимой областях при этом примерно такое же, как и при концентрации пигмента 10 – 20 масс. %. Поэтому для данного типа покрытий с точки зрения фото- и радиационной стойкости целесообразно выбирать высокую концентрацию пигмента.

Таким образом, результаты исследований показали, что существующее представление о том, что доведение концентрации пигмента до 70 – 75 % в терморегулирующих покрытиях КА оказывается верным не для всех типов пигментов. Такие пигменты, как ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 имеют полосы поглощения собственных фото- и радиационных дефектов в УФ- и видимой областях спектра [3, 5 – 7], то есть там, где расположены полосы поглощения радикалов, образованных в полимерных связующих. В ближней ИК-области полосы обеих составляющих отсутствуют, там расположены только узкие полосы поглощения хемосорбированных газов и увеличивающееся с длиной волны поглощение свободными электронами [7].

Это поглощение, как по величине, так и по вкладу в значения интегрального коэффициента поглощения (a_s) и его изменений при облучении (Δa_s), существенно меньше по сравнению с поглощением в полосах в УФ- и видимой областях спектра. Поэтому, с увеличением концентрации этих пигментов в покрытиях из-за их большой радиационной стойкости к облучению в УФ- и видимой областях спектра значения Δa_s покрытий уменьшаются.

Для покрытий на основе пигментов с диоксидом титана таких, как TiO_2 , Zn_2TiO_4 , $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, это положение не будет выполняться из-за наличия полос поглощения дефектов анионной подрешетки (F- и F⁺-центров), расположенных в ближней ИК-области, площадь которых значительно превышает площадь полос поглощения этих соединений в УФ- и видимой областях спектра. Поэтому для получения фото- и радиационностойких покрытий на основе таких пигментов необходимо проводить дополнительные исследования зависимости интенсивности полос наведенного поглощения от соотношения концентрации пигмента и связующего лака и выбору их оптимальных значений.

Анализ значений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения показал (таблица), что с увеличением концентрации пигмента от 10 до 80 % он уменьшается от 0,322 до 0,161. При концентрации 50 – 80 % его значения соответствуют покрытиям класса “солнечные отражатели”. После облучения изменения значений интегрального коэффициента поглощения Δa_s увеличиваются более чем в 4 раза с ростом концентрации пигмента от 10 до 80 %. Оптимальным для КА может быть концентрация в диапазоне 40 – 50 %, при которой коэффициент поглощения a_s близок к значениям покрытий класса “солнечные отражатели”, а его изменения при облучении таковы, что отношение $a_s/\Delta a_s$ примерно равно единице. Если по техническим условиям допустимы значения коэффициента поглощения порядка 0,28 – 0,3, равные значениям широко применяемой эмали АК-512 белая [8, 9], то оптимальной будет концентрация пигмента 15 – 20 %, а изменения коэффициента поглощения составят примерно 0,1.

Таблица 1

Зависимость интегрального коэффициента поглощения (a_s) и их изменений после облучения (Δa_s) от концентрации пигмента $BaTiO_3 \cdot ZrO_2$

	C, %					
	10	30	40	50	60	80
a_s	0,322	0,269	0,249	0,208	0,183	0,161
Δa_s	0,075	0,150	0,192	0,238	0,304	0,319

Выводы

1. Установлено, что с увеличением концентрации пигмента $BaTiO_3 \cdot ZrO_2$ от 10 до 80 % в покрытиях с лаком КО-859 в качестве связующего коэффициент отражения увеличивается по закону, близкому к линейному.

2. Показано, что наведенное облучением поглощение в области 0,36 – 2,1 мкм состоит из полосы в УФ- и видимой областях с максимумом при 410 нм и поглощения в ближней ИК-области с максимумом примерно при 900 нм. Интенсивность полосы при 410 нм, определяемой дефектами катионной подрешетки титаната бария, дефектами диоксида циркония и радикалами, образованными в лаке, в зависимости от соотношения концентраций пигмента и лака, изменяется по кривой с максимумом.

3. Установлено, что наведенное облучением поглощение в ближней ИК-области, определяемое дефектами анионной подрешетки титаната бария, с увеличением его концентрации в покрытиях увеличивается.

4. Показано, что концентрация пигмента диоксида титана или его соединений (Zn_2TiO_4 , $BaTiO_3$, $SrTiO_3$) $C \geq 70\%$ является завышенной не только с точки зрения механических свойств терморегулирующих покрытий КА, но и их фото- и радиационной стойкости. Оптимальными по значениям интегрального коэффициента поглощения и его изменениям при облучении являются существенно меньшие значения концентрации, вплоть до 15 – 20%.

Литература

1. Сабури О. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982, 301 с.
2. Chyan Ho, Shen-Li Fu. Effects of Zirconium on the Structural and Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO₃ solid Solution. J. Mater. Sci., 1999, v. 25, p. 4699 – 4703.
3. Михайлов М.М. Спектры отражения терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Том 2. Томск: Издательство Томского Университета, 2010, 326 с.
4. Михайлов М.М., Гордиенко П.С., Сенько И.В., Пашнина Е.В., Бакеева Н.Г., Диденко Н.А., Усольцева Т.И. Отражательная способность пигментов диоксида титана со структурой анатаза и рутила и ее изменение под действием электронного облучения и излучения, имитирующего солнечное. Перспективные материалы, 2002, № 2, с. 40 – 43.
5. Полежаев Ю.М., Кортон В.С., Мишкевич М.В., Гаприндашвили А.И. Образование анионных дефектов при гидратации окислов. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 11, № 3, с. 486 – 489.

6. Михайлов М.М. Ультрафиолетовая и видимая катодолюминесценция двуокиси циркония. Журнал прикладной спектроскопии, 1984, т. 41, № 1, с. 58 – 62.
7. Михайлов М.М., Нецименко В.В. Спектры диффузного отражения в ближней ИК-области, как метод анализа поверхности порошков ZnO, модифицированных наночастицами. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, № 8, с. 88 – 94.
8. Тендитный В.А., Васильев В.Н., Козелкин В.В., Трушицина А.В. Летные испытания стойкости терморегулирующих покрытий в условиях космического пространства. Модель космоса. Т. 2, кн. 1, М.: МГУ, 1971, с. 59 – 72.
9. Демидов С.А., Тендитный В.А., Прохоров И.А., Мельник О.К. Сравнение результатов измерений оптических характеристик терморегулирующих покрытий. Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы. Оптико-физические свойства материалов. М.: ВИАМ, 1989, с. 37 – 39.

Михайлов Михаил Михайлович — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (г. Томск), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области радиационного и космического материаловедения, физики и химии твердого тела. E-mail: membrana2010@mail.ru.

Утебеков Тимур Аскарлович — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (г. Томск), аспирант. E-mail: utebekovtimur@mail2000.ru.