

霉菌对 Ge、ZnS 和 ZnSe 膜层的影响

杨玉萍¹, 字正华², 钟辉³, 江学军⁴, 李大庆⁵, 刘剑¹, 赵远荣¹

(1.国营第二九八厂, 云南 昆明 650114; 2.昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;

3.中国人民解放军 78336 部队, 云南 昆明 650211; 4.陆军重庆军事代表局驻昆明地区军事代表室, 云南 昆明 650223;

5.中国人民解放军 63963 部队, 北京 100072)

摘要: 采取自然环境试验和实验室霉菌试验相结合的方法, 研究霉菌对 Ge、ZnS 和 ZnSe 镀增透膜和碳膜的影响。通过显微镜和扫描电镜对霉菌试验结果进行观察和检测。试验结果表明: 未镀膜的 Ge、ZnS 和 ZnSe 材料抗霉能力较强; 增透膜和碳膜抗霉能力较弱, 容易长霉, 其主要长霉原因是增透膜和碳膜为霉菌生长提供了营养成分。

关键词: Ge; ZnS; ZnSe; 增透膜; 碳膜; 霉菌

中图分类号: TN213

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2016)12-1078-04

Impact of Fungus on Films on Ge, ZnS and ZnSe

YANG Yuping¹, ZI Zhenghua², ZHONG Hui³, JIANG Xuejun⁴, LI Daqing⁵, LIU Jian¹, ZHAO Yuanrong¹

(1.The State Run Factory 298, Kunming 650114, China; 2.Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Unit 78336 of PLA, Kunming 650211, China;

4.Military Commissary Department Garrisoned in Kunming of Chongqing Military Commissary Bureau, Kunming 650223, China;

5. Unit 63963 of PLA, Beijing 100072, China)

Abstract: The impact of fungus on antireflection films and carbon films on Ge, ZnS and ZnSe is analyzed by natural environment test and fungus test in the laboratory. The result of the test is observed and detected by microscope and scanning electron microscopy. The experimental results show that the anti-mycotic of Ge, ZnS and ZnSe is stronger, while the anti-mycotic of antireflection films and carbon films are weaker. The main reasons are that antireflection films and carbon films provides nutrients for fungus growth.

Key words: Ge, ZnS, ZnSe, antireflective coating, carbon film, fungus

0 引言

军事应用是推动红外技术发展的主要动力, 在历次战争中, 红外技术曾显示出巨大威力, 它已成为现代军事装备的重要组成部分^[1]。红外技术的应用与发展, 促进了红外材料技术的发展与进步。

Ge、ZnS 和 ZnSe 等是应用最广泛的红外窗口材料, 尤其在 8~12 μm 波段内具有高的透过率, 是红外窗口的首选材料。但 Ge、ZnS 和 ZnSe 机械强度低^[2-3], 容易出现划痕, 因此需要在 Ge、ZnS 和 ZnSe 表面镀上一层保护膜, 类金刚石膜是目前应用最广泛的红外窗口外层保护膜^[4]。为了提高 Ge、ZnS 和 ZnSe 材料透射比, 降低表面反射, 经常需要在该类材料表面镀增透膜以保证成像质量。

生霉、生雾和生锈是光学仪器的三害, 这“三

害”直接影响到光学仪器的质量和使用寿命, 影响作业任务的完成^[5]。国内外针对光学玻璃做过大量的霉菌研究, 针对 Ge、ZnS 和 ZnSe 材料及其镀膜件霉菌影响研究较少, 本文将采取热带雨林气候自然环境试验和实验室霉菌试验相结合的方法, 研究霉菌对 Ge、ZnS 和 ZnSe 材料及其镀膜材料的影响。

1 试验样品及试验条件

1.1 试验样品

试验样品如表 1 所示, 样品单面镀碳膜或增透膜, 另一面不镀膜保留基底材料。

膜层材料见表 2。

1.2 试验条件

1.2.1 自然环境试验

自然环境试验选择在霉菌生长旺盛的西双版纳

收稿日期: 2016-05-30; 修订日期: 2016-09-28.

作者简介: 杨玉萍 (1982-), 女, 云南通海人, 学士, 主要从事环境试验研究工作。

基金项目: 国防技术基础科研项目 (H092013A009)。

热带雨林环境下开展，分为外场暴露（图 1）和棚下暴露（图 2）试验，试验时间为 2 年，每种样品各 10 件，试验过程中对试验样品进行实时观察，一旦发现长霉，立即对所长霉菌进行采集和鉴定。

1.2.2 实验室加速试验

按霉菌试验国家标准开展实验室霉菌试验，试

表 1 试验样品列表

Table 1 List of test sample

序号	基底材料	薄膜类别
1	Ge	单面镀增透膜
2		单面镀碳膜
3	ZnS	单面镀增透膜
4		单面镀碳膜
5	ZnSe	单面镀增透膜
6		单面镀碳膜

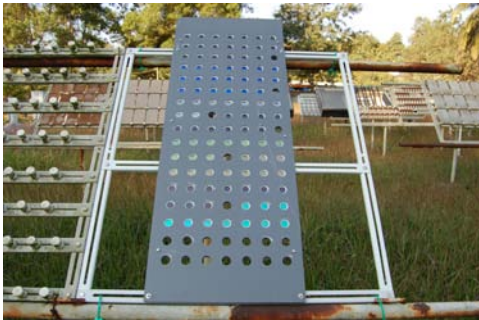


图 1 外场暴露试验

Fig.1 Exposure test outdoor

表 3 试验菌种及对材料的影响

Table 3 Impact of fungus on the materials

序号	菌种	受影响的材料
1	黑曲霉	织物、乙烯树脂、敷形涂覆、绝缘材料等
2	宛氏拟青霉	塑料、皮革
3	绿色木霉	塑料、织物
4	黄曲霉	皮革、织物
5	杂色曲霉	皮革
6	球毛壳霉	纤维素
7	土曲霉	帆布、纸板、纸
8	绳状青霉	织物、塑料、棉织品
9	赭绿青霉	塑料、织物
10	短柄帚霉	橡胶

2 试验结果及分析

验菌种为标准中的 10 株菌（表 3），将经过培养的菌种制成孢子悬浮液，接种到样品上，悬挂于比重为 1.05 的甘油水（保持湿度在 95%RH）密封环境中，放置于霉菌培养箱（温度为 28℃左右）中进行试验，试验周期为 28 天，每种样品各 4 件，试验结束后取出样品进行结果检测和拍照记录。

表 2 膜层材料

Table 2 Coating materials

基底材料	薄膜类别	膜层材料
Ge	单面镀增透膜	ZnS和YbF ₃
	单面镀碳膜	类金刚石膜（DLC）
ZnS	单面镀增透膜	ZnS和YF ₃
	单面镀碳膜	类金刚石膜（DLC）
ZnSe	单面镀增透膜	ZnS和YF ₃
	单面镀碳膜	类金刚石膜（DLC）



图 2 棚下暴露试验

Fig.2 Exposure test under shelter

2.1 自然环境试验结果

经过两年的热带雨林气候自然环境试验，外场暴露试验样品均未发现长霉；棚下暴露试验个别样品出现了长霉现象，即 ZnS 和 ZnSe 镀碳膜样品分别有 2 片和 3 片试样表面出现了菌丝，经鉴定长出的霉菌菌种均为黑曲霉。

2.2 实验室加速试验结果

经过 28 天的实验室霉菌试验后，Ge、ZnS 和 ZnSe 镀增透膜和碳膜材料霉菌试验检测结果见表 4 和表 5，长霉样品霉菌生长等级均为 1 级，即霉菌在试验样品表面局部生长，4 件平行样品均长霉；样品未镀膜面未发现霉菌生长。

2.3 试验结果分析

2.3.1 自然环境试验结果分析

由热带雨林气候自然环境试验结果可以看出，

表 4 增透膜霉菌试验结果

Table 4 Fungus test results of anti-reflection films

序号	菌种	薄膜种类		
		Ge	ZnS	ZnSe
		增透膜	增透膜	增透膜
1	黑曲霉	√	√	√
2	宛氏拟青霉	√	√	√
3	绿色木霉			
4	黄曲霉	√	√	√
5	杂色曲霉		√	√
6	球毛壳霉			
7	土曲霉		√	√
8	绳状青霉			
9	赭绿青霉			
10	短柄帚霉			

备注：打“√”说明该种膜层长了该种霉菌。

表 5 碳膜霉菌试验结果

Table 5 Fungus test results of carbon films

序号	菌种	薄膜种类		
		Ge	ZnS	ZnSe
		碳膜	碳膜	碳膜
1	黑曲霉	√	√	√
2	宛氏拟青霉	√	√	√
3	绿色木霉	√	√	√
4	黄曲霉	√	√	√
5	杂色曲霉		√	√
6	球毛壳霉			
7	土曲霉		√	√
8	绳状青霉			
9	赭绿青霉			
10	短柄帚霉			

备注：打“√”说明该种膜层长了该种霉菌。

两年时间，Ge、ZnS和ZnSe材料和镀增透膜样品

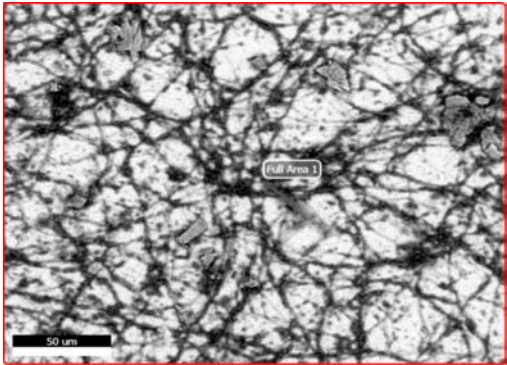


图 3 Ge 碳膜长霉

Fig.3 Fungus figure of carbon films on Ge

在热带雨林气候环境中均不易长霉。西双版纳热带雨林气候环境中存在的优势菌种主要有十字斯氏格孢、黄绿木霉、黑曲霉、Dissoconium dekkeri^[6]，与实验室霉菌试验 10 株菌相比较，仅有黑曲霉是实验室霉菌试验中的菌种，说明热带雨林环境中的优势菌种仅有黑曲霉对试验样品有影响，其余菌种对试验样品影响较小，不容易在试验样品上生长。

2.3.2 实验室加速试验结果分析

由实验室加速试验结果可以看出，菌种和基底材料不同，膜层长霉情况也存在较大差异，Ge、ZnSe、ZnS 基底材料全部试验样品均未长霉；ZnSe、ZnS 碳膜长了 6 种同样的菌；ZnSe、ZnS 增透膜长了 5 种同样的菌；Ge 增透膜长了 3 种菌，Ge 碳膜长了 4 种菌，说明 Ge、ZnS 和 ZnSe 材料抗霉能力较强，不容易长霉；但其表面镀增透膜、碳膜样品容易长霉，说明膜层材料抗霉能力较弱，易长霉；ZnSe、ZnS 增透膜和碳膜比 Ge 增透膜和碳膜更易长霉。

2.3.3 长霉样品扫描电镜分析

选择部分样品进行了扫描电镜分析，扫描电镜图见图 3～图 6，由扫描电镜图可以看出菌丝生长旺盛，菌丝密集。

长霉和未长霉部位化学成分对比见表 6～表 7，对化学成分进行对比分析，可以得出长霉部位由于存在菌丝，检测出氧成分，除了氧以外，其余成分均无明显区别，说明 28 天的时间，霉菌未对膜层化学成分产生大的影响，未对膜层产生严重腐蚀，但已经影响了样品的外观质量。

2.3.4 膜层长霉机理分析

霉菌生长的必要条件有：霉菌孢子、温度、湿度和营养物质等。实验室加速试验为霉菌生长提供了霉菌孢子、适宜的温度和湿度。Ge、ZnS和ZnSe材料本身不能为霉菌生长提供营养物质，也不具有吸潮性，因此霉菌不容易在其上生长；Ge、ZnS和ZnSe镀碳膜材料中含有的碳为霉菌生长提供了丰富的碳源，因此碳膜最易长霉；Ge、ZnS和ZnSe镀增透膜中含有的YbF₃和BaYF具有吸潮性，随着

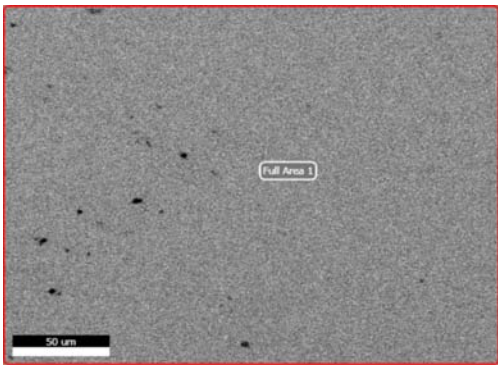


图 4 Ge 碳膜

Fig.4 Carbon films on Ge

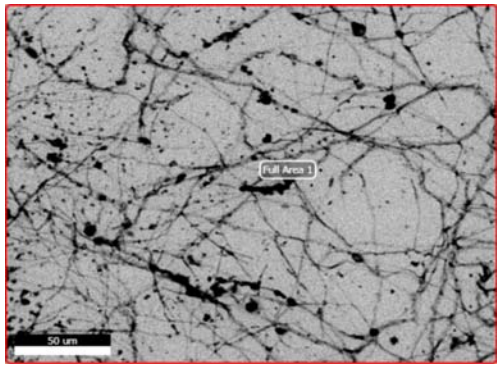


图5 ZnS 增透膜长霉

Fig.5 Fungus figure of anti-reflection films on ZnS

表 6 Ge 碳膜化学成分对比

Table 6 Chemical composition of carbon films on Ge

元素	重量/%	
	长霉位置	未长霉位置
C	65.29	69.28
O	8.78	
Ge	25.93	30.72

表 7 ZnS 增透膜化学成分对比

Table 7 Chemical composition of anti-reflection films on ZnS

元素	重量/%	
	长霉部位	未长霉部位
O	5.83	
F	13.76	14.71
Y	23.41	24.95
S	10.35	10.43
Ba	26.30	27.46
Zn	20.35	20.57

试验时间的延长,该成分会吸附空气中的水分,为霉菌生长提供营养物质,为霉菌生长创造了有利条件,因此增透膜也易长霉。

3 结论

结合热带雨林自然环境试验结果和实验室霉菌试验结果分析,可以得到以下结论:

- 1) 两年时间,Ge、ZnS 和 ZnSe 材料在热带雨林环境中不易长霉,环境适应性较好。
- 2) 两年时间,热带雨林环境优势菌种中黑曲霉会在 Ge、ZnS 和 ZnSe 镀碳膜材料上少量生长,其余菌种均未生长。
- 3) 在满足霉菌生长湿度、温度条件下,实验室霉菌试验 10 株菌不易在 Ge、ZnS 和 ZnSe 材料上生长。
- 4) 实验室霉菌试验 10 株菌,Ge 增透膜上生长 3 种菌,分别是黑曲霉、宛氏拟青霉、黄曲霉;Ge

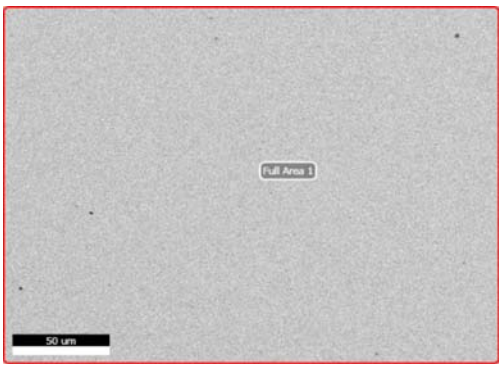


图 6 ZnS 增透膜

Fig.6 Anti-reflection films on ZnS

碳膜上生长 4 种菌,分别是黑曲霉、宛氏拟青霉、绿色木霉、黄曲霉;ZnSe 和 ZnS 增透膜上生长 5 种菌,分别是黑曲霉、宛氏拟青霉、黄曲霉、杂色曲霉、土曲霉;ZnSe 和 ZnS 碳膜上生长 6 种菌,分别是黑曲霉、宛氏拟青霉、绿色木霉、黄曲霉、杂色曲霉、土曲霉。

5) 针对实验室霉菌试验 10 株菌,增透膜和碳膜材料抗霉能力较弱,容易长霉,尤其是 ZnSe、ZnS 镀碳膜最易长霉,其次是 ZnSe、ZnS 镀增透膜,最后是 Ge 镀碳膜和增透膜。

参考文献:

[1] 吴宗凡,柳美琳,张绍举,等. 红外与微光技术[M]. 北京:国防工业出版社,1998.
WU Zongfan, LIU Meilin, ZHANG Shaoju, et al. *Infrared and Low Light Level Technology*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998.

[2] 张旭,许宁,张徽,等. ZnS/金刚石薄膜复合窗口材料的研究现状[J]. 硅酸盐通报,2010,29(5): 1109-1113.
ZHANG Xu, XU Ning, ZHANG Hui, et al. Research progress on ZnS/diamond composite window materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(5): 1109-1113.

[3] Dunleavy M, Haq S, Maurice J, et al. Electro-Optical Windows, US: 7948674B2[P]. 2011.3

[4] 熊长新. 锗红外光学窗口海洋潮差区腐蚀特性研究[J]. 光学与光电技术, 2011, 9(4): 57-60.
XIONG Changxin. Corrosion properties of germanium IR windows in ocean tide area[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2011, 9(4):57-60

[5] 刘宗林. 浅谈光学仪器的防霉、防雾、防锈[J]. 价值工程, 2012, 31(7): 46.
LIU Zonglin. On mildew resistance, anti-fogging and rust resistance of optical instruments[J]. *Value Engineering*, 2012, 31(7):46.

[6] 肖建军,赵远荣,刘剑,等. 西双版纳自然环境试验站环境真菌的鉴定[J]. 环境技术, 2014(5): 12.
XIAO Jianjun, ZHAO Yuanrong, LIU Jian, et al. Identification of environment fungi from Xishuangbanna natural environment test[J]. *Environmental Technology*, 2014(5): 12.