

原子氧环境下磁力矩器用聚合物材料的 质损和红外光谱分析

姜利祥, 李涛, 冯伟泉, 孟海江, 郭亮, 刘向鹏
(北京卫星环境工程研究所, 北京 100094)

摘要: 文章利用新型的原子氧环境模拟设备进行真空和原子氧试验, 通过质量损失测量和 FT-IR 分析, 对试样的质量损失率 (SAML) 和表面成分的变化进行了研究。试验结果表明: 真空环境会导致材料产生质量损失, 4 种材料中真空质损最大相差 24 倍; 原子氧作用导致聚合物材料产生质量损失, 4 种材料中质量损失率最大相差 25 倍; 原子氧与有机硅物质反应能够形成保护层, 可以抑制原子氧对材料内部的进一步侵蚀。FT-IR 分析结果表明, 原子氧作用导致环氧材料的 -N 消失, O 元素百分比含量升高, 硅橡胶的化学键被破坏, 并导致新的 O-H 和 C-H 的生成。

关键词: 聚合物; 原子氧; 真空; 质量损失; 红外光谱

中图分类号: V524.3

文献标识码: A

文章编号: 1673-1379(2008)06-0542-04

1 引言

航天器在轨服役期间将受到各种空间环境因素的强烈作用, 研究表明, 空间环境因素会破坏航天器上高分子材料的化学键, 使材料产生质量损失^[1,2]、机械性能恶化^[3-5]、表面析气现象^[6]。低地球轨道的环境非常复杂, 主要包括高能电子流、高活性原子氧、太阳紫外辐射、温度交变循环、微流星体及空间碎片等, 所有这些因素都会对空间材料产生影响, 会直接影响航天器正常的运行、工作和在轨服役寿命。环境气体总压为 $133.3 \times (10^{-7} \sim 10^{-8})$ Pa, 环境组分主要有 N_2 、 O_2 、Ar、He、H 及 O 等, 相应的粒子密度约为 $10^6 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, 其中原子氧 (AO) 含量约为 80%, 分子氮含量约为 20%。LEO 环境中原子氧的浓度随太阳活动周期、地球磁场强度、轨道高度、时间及季节的变化而变化, 原子氧与航天器间相对速度为 8 km/s, 相当于原子氧以约 5 eV 的能量与表面相撞。当强氧化性、大通量、高能量的原子氧作用在飞行器表面时, 将会造成表面材料的剥蚀和性能退化, 并会影响到航天器的使用寿命。

磁力矩器如果安装在航天器的外部, 磁力矩器

用聚合物材料将受到太阳电磁辐射、空间带电粒子辐照、原子氧等环境因素的作用, 而原子氧的侵蚀作用是总体设计中必须重点关注的内容。为保证磁力矩器在轨期间的正常工作, 需对其所使用的几种聚合物材料进行地面模拟试验, 以掌握和了解其抗原子氧能力, 进而为磁力矩器的防护设计提供参考依据。

2 试验部分

2.1 试验设备及材料

试验所用的原子氧源利用微波的波导传输和耦合原理以及电磁场产生不对称轴向磁镜场, 使离子在磁镜场的作用下扩散到中性化靶, 经过加速、撞击、反射、中性化等一系列物理过程, 从而产生原子氧束流。试验设备参数: 原子氧通量密度 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 束流能量 5~10 eV, 束流不均匀性 15%, 均匀辐照区 $\phi 150 \text{ mm}$, 工作真空度 10^{-2} Pa 。

试验材料: T1 为环氧固封 E-44; T2 为添加抗氧化剂的聚烯烃 (吉林光大); T3 为硅橡胶 GD414, T4 为高压聚乙烯 $\phi 4.8/1.6$ 。

图 1 为原子氧环境模拟设备原理图。

收稿日期: 2008-09-28; 修回日期: 2008-11-06

作者简介: 姜利祥(1971-), 男, 高级工程师, 博士学位, 主要从事空间环境效应及可靠性技术研究。联系电话: (010)68746648; E-mail: jlx8972@163.com。

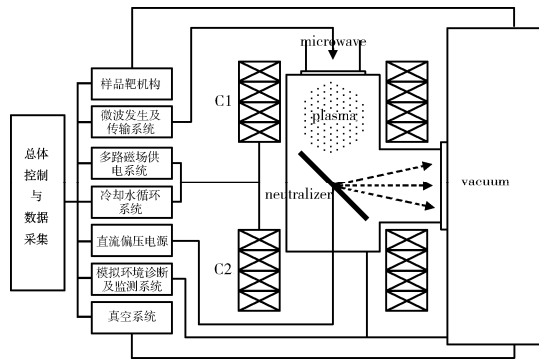


图1 原子氧环境模拟设备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of AO ground laboratory facility

2.2 试验方法

用专用工具将试样切割，尺寸大小为 $\phi 15\text{ mm}$ 。辐照前试样用无水乙醇清洗，固定在专用夹具内，有效暴露区 $\phi 10\text{ mm}$ 。将夹具固定在靶台上，同时非暴露区安装对比试样用于真空质损对比测试。原子氧通量密度 $10^{15}\sim 10^{16}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ，工作真空度 $1.2\times 10^{-2}\text{ Pa}$ ，积分通量分别选取 $0.1\times 10^{21}\text{ cm}^{-2}$ ； $0.5\times 10^{21}\text{ cm}^{-2}$ ； $1.0\times 10^{21}\text{ cm}^{-2}$ ； $1.5\times 10^{21}\text{ cm}^{-2}$ 。

采用 OLYMPUS GX51-322D 型倒置式显微镜观察原子氧辐照前后试样表面的宏观形貌变化，使用赛多利斯 ME215S 专业分析天平（精度 10^{-5} g ）测量原子氧辐照前后试样的质量变化，每件试样称重时测量 3 次，取其算术平均值，质量损失率（SAML，单位 g/m^2 ）计算公式为

$$\text{SAML} = (\Delta m_1 - \Delta m_2) / S,$$

式中： Δm_1 为试样辐照前后的质量损失， g ； Δm_2 为真空所引起的对比试样的质量损失， g ； S 为暴露面积， m^2 。

3 试验结果分析

3.1 真空对质量损失的影响

图 2 表示试样 T1、T2、T3、T4 质量损失与真空暴露时间的关系。由图中可见，随着真空暴露时间的增长，试样的质量损失均呈现逐渐平缓的趋势。在真空暴露初期，试样的质量损失均呈现上升趋势，试样 T3 的变化幅度最大（图 2 中曲线 3），试样 T4 的变化幅度最小（图 2 中曲线 4）；在真空暴露 10 h 后，试样 T1 和 T2 的质量损失变化趋于平缓（图 2 中曲线 1、曲线 2），而试样 T3 的质量损失还呈现上升趋势；在真空暴露 50 h 后，试样

的质量损失变化均趋于平缓；在真空暴露 100 h 后，试样 T1 的质量损失略有增加，而试样 T2 和 T3 的质量损失开始下降，试样 T4 的质量损失基本不变。试样 T2 和 T3 的质量损失下降可能是出气产生的可凝挥发物凝聚在试样表面导致质损减小所致，具体原因还需要进一步研究。在真空暴露期间，试样 T3 的质量损失最大，试样 T4 的质量损失最小，试样 T1 和 T2 的质量损失和变化趋势相近。与试样 T4 相比，试样 T2 的质量损失最大上升了 400%，试样 T1 的质量损失最大上升了 900%，试样 T3 的质量损失最大上升了 2433%。由此可见，在进行试验的 4 种材料中，试样 T4 具有良好的真空质损稳定性，试样 T3 的真空质损稳定性较差。

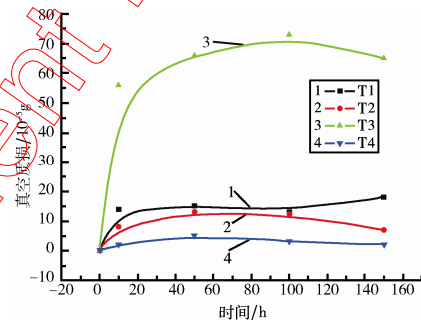


图2 质量损失与真空暴露时间的关系

Fig. 2 Mass loss relative to vacuum exposure time

3.2 原子氧对质量损失率（SAML）的影响

由图 3 可见，随着原子氧积分通量的增大，试样 T1、T2 和 T4 的 SAML 呈现线性上升的趋势，试样 T2 和 T4 的 SAML 基本重合（图 3 中曲线 2 和曲线 4），并且斜率远小于试样 T1。原子氧积分通量为 $1.5\times 10^{21}\text{ cm}^{-2}$ 时，试样 T1（图 3 中曲线 1）的 SAML 大于试样 T2 和 T4 接近 400%。由此表明，试样 T1 的原子氧反应率是试样 T2 和 T4 的近 4 倍。

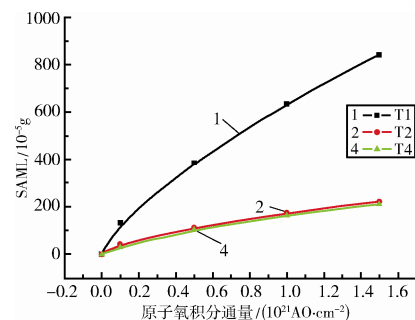


图3 质量损失率（SAML）与原子氧积分通量的关系

Fig. 3 SAML relative to atomic oxygen fluence

图4表示原子氧和真空对试样T3质量损失的影响。试样T3的质量损失表现出与试样T1、T2和T4不同的变化趋势,并且真空作用下的质量损失大于原子氧作用下的情况。

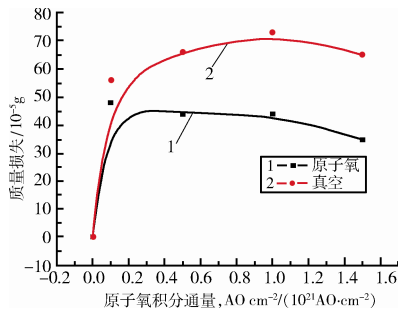


图4 原子氧和真空对T3质量损失的影响

Fig. 4 Influence of atomic oxygen and vacuum environment on the mass loss of T3

由图4中可见,原子氧积分通量为 $0.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ 时(真空暴露时间10h),试样T3的质量损失大幅度上升,图4中曲线1和曲线2的上升幅度比较接近,这可能是由于试样固化中残留的水分和添加剂等物质挥发所致;原子氧积分通量为 $0.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ 时(真空暴露时间50h),原子氧作用下试样T3的质量损失趋于平缓(图4中曲线1),真空作用下试样T3的质量损失上升幅度也开始降低(图4中曲线2);原子氧积分通量为 $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ 时(真空暴露时间100h),原子氧和真空作用下试样T3的质量损失均呈现下降趋势。上述现象的出现分析有以下方面的原因:暴露初期,原子氧和真空作用下试样的质量损失增加,尤其是工艺过程中的残留物更易挥发导致质量损失迅速上升;随着暴露时间的延长,易挥发物质减少,质量损失趋于平缓;随着暴露时间的进一步增加,质量损失略微下降,分析是出气物重新聚集在试样表面或者空气暴露以及测量误差所致,原因还有待于进一步研究。原子氧和真空分别作用下试样T3的质量损失变化趋势基本相同,表明上述的两个过程可能同时进行,并且暴露初期真空效应占据主导地位。图4中曲线1低于曲线2表明,原子氧与试样T3表面物质易发生氧化反应,形成了一层抗原子氧的保护层,从而抑制了真空出气造成的质量损失,导致原子氧环境下的质量损失低于真空环境。

虽然试样T3的真空质量损失大于试样T1、T2和T4,但是原子氧作用下的质量损失远远小于试样T1、T2和T4。与试样T3不同的是,原子氧作用下试样T1

的SAML增加了近25倍,试样T2和T4的SAML增加了近6倍。由此表明,在进行试验的4种材料中,试样T3具有良好的抗原子氧性能,而试样T1的抗原子氧性能较差。

3.3 红外光谱(FT-IR)分析

环氧固封的FT-IR谱图如图5所示,原子氧作用导致所有峰的强度减弱,其中波数分别为 718 cm^{-1} 、 1358 cm^{-1} 、 1549 cm^{-1} 、 1647 cm^{-1} 、 3194 cm^{-1} 、 3286 cm^{-1} 、 3390 cm^{-1} 的峰消失,而出现波数 896 cm^{-1} 和波数 3373 cm^{-1} 的新峰。

波数 1549 cm^{-1} 和波数 1647 cm^{-1} 代表含氮基团,波数 3194 cm^{-1} 、波数 3286 cm^{-1} 和波数 3390 cm^{-1} 代表 $-\text{CONH}_2$ 基团,波数 3373 cm^{-1} 代表 $-\text{OH}$ 基团,这表明原子氧的剥蚀效应导致所有的含氮基团消失,同时在活性空位生成羟基。X射线光电子谱仪(XPS)分析结果显示N元素完全消失,O元素百分比含量升高也证明了这一点。波数 718 cm^{-1} 代表5个相邻的芳香C-H,波数 896 cm^{-1} 代表2个相邻的芳香C-H,这表明试样中存在芳香基团,波数 718 cm^{-1} 的消失和波数 896 cm^{-1} 的生成表明原子氧对芳香基团产生了作用,但是还有残留的芳香C-H存在。

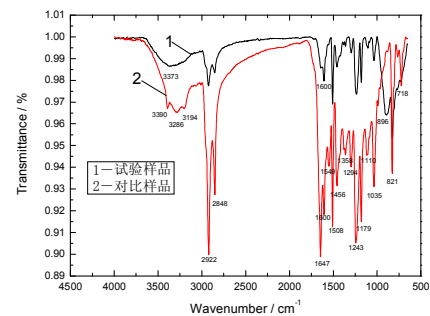


图5 原子氧作用前后T1表面的FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR analysis results of T1 before and after atomic oxygen exposure

硅橡胶的FT-IR谱图如图6所示,原子氧作用导致部分峰的强度略有减弱,其中波数 1612 cm^{-1} 增强,波数 1007 cm^{-1} 、波数 781 cm^{-1} 略有减弱,而波数 1255 cm^{-1} 基本不变,还有新峰波数 3420 cm^{-1} 和波数 920 cm^{-1} 出现。

波数 1612 cm^{-1} 代表含氮基团和芳香基团,目前还无法确定,但是原子氧作用导致该基团数量增多。波数 1007 cm^{-1} 和波数 781 cm^{-1} 是Si-O键的特征吸收峰,该峰略有减弱表明原子氧对Si-O键的

影响较小。波数 1255 cm^{-1} 代表 Si-C 键，结果表明 Si-C 键在原子氧作用下很稳定。波数 3420 cm^{-1} 代表氢键 O-H，波数 920 cm^{-1} 代表烯烃的 C-H，它们的出现表明原子氧作用破坏了硅橡胶中的化学键，并导致新的 O-H 和 C-H 的生成。

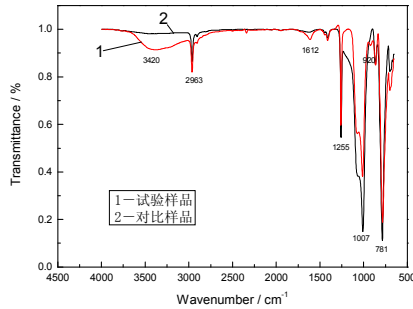


图 6 原子氧作用前后 T3 表面的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR analysis results of T3 before and after atomic oxygen exposure

4 结论

对于选取的 T1——环氧固封 E-44、T2——添加抗氧化剂的聚烯烃（吉林光大）、T3——硅橡胶 GD414、T4——高压聚乙烯 $\Phi 4.8/1.6$ 等 4 种试验材料，研究结果表明：

(1) 在真空环境下，试样 T4 的真空质损稳定性最好，试样 T3 的真空质损稳定性最差；与试样 T4 相比，真空作用下试样 T2 的质量损失最大增加了 4 倍，试样 T1 的质量损失最大增加了 9 倍，试样 T3 的质量损失最大增加了 24 倍。

(2) 在原子氧环境下，试样 T3 具有良好的抗原子氧性能，而试样 T1 的抗原子氧性能较差。与试样

T3 相比，原子氧作用下试样 T1 的 SAML 增加了近 25 倍，试样 T2 和 T4 的 SAML 增加了近 6 倍。

(3) 试样 T3 的表面物质和真空作用下的可挥发物与原子氧反应形成氧化层，可以抑制原子氧对材料的进一步侵蚀，降低材料的质量损失。

(4) FT-IR 分析结果表明，原子氧作用导致环氧固封的含氮基团消失，O 元素百分比含量升高，硅橡胶的化学键被破坏，并导致新的 O-H 和 C-H 的生成。

参考文献 (References)

- [1] Jiang Lixiang, He Shiyu, Li Chundong, et al. A study on resistance to VUV irradiation of nano-TiO₂ modified Carbon/Epoxy composites[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(3): 654-658
- [2] Jiang Lixiang, He Shiyu, Li Chundong, et al. A study on resistance to VUV and charged particles for TiO₂/epoxy nanocomposites[C]// Proceedings of the 9th International Symposium on Materials in Space Environment. Noordwijk, The Netherlands, 2003-06: 681-686
- [3] 姜利祥, 何世禹, 盛磊. 真空紫外辐射对碳/环氧复合材料性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(1): 131-134
- [4] 姜利祥, 盛磊, 陈平, 等. 环氧树脂 648 和 TDE-85 的质子辐照损伤效应研究[J]. 航天器环境工程, 2006, 23(3): 134-137
- [5] 姜利祥, 盛磊, 童靖宇, 等. 空间级环氧树脂浇注体的电子辐照效应研究[J]. 航天器环境工程, 2004, 21(3): 49-54
- [6] 姜利祥, 何世禹, 杨德庄. 纳米 TiO₂ 改性 M40/EP648 抗真空紫外辐照性能研究[J]. 材料研究学报, 2003, 17(4): 427-431

中国科协“五个 10”系列评选揭晓（一）

为纪念中国科协成立 50 周年而举行的“五个 10”系列评选活动结果近日揭晓。

“10 位传播科技的优秀人物”是：袁隆平，钱学森，华罗庚，茅以升，叶至善，邓稼先，钱三强，竺可桢，李四光，王选。

“10 部公众喜爱的科普作品”是：《珊瑚岛上的死光》；《登上健康快车》；《宇宙和人》；《机械工人速成看图》；《竺可桢科普创作选集》；《华罗庚科普著作选集》；《十万个为什么》；《泥石流》；《名家名作中的为什么（自然科学卷）》；《中外著名科学家的故事》。

“10 个公众关注的科技问题”是：空间探测与绕月工程；基因的研究与应用；能源资源如何可持续发展，可再生资源能够发挥多大作用；核能发展的前景；纳米技术、纳米材料及其应用；楼兰古城的消失之谜；癌症能否被攻克；地震能否被预测；SARS 等传染病如何防治；“哥德巴赫猜想”能否最终被证明。

（摘自《中国航天报》）