

原子氧对不锈钢的作用

姜海富¹, 李胜刚², 田修波³, 柴丽华⁴, 秦玮¹, 于强¹

- (1. 北京卫星环境工程研究所 可靠性与环境工程技术重点实验室, 北京 100094;
2. 中国石油天然气管道局东南亚项目经理部, 河北 廊坊 065000;
3. 哈尔滨工业大学 材料学院 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001;
4. 北京工业大学 材料学院, 北京 100124)

摘要: 目的 研究空间原子氧辐照对不锈钢性能的影响。方法 将不锈钢试样置于束流密度为 2.5×10^{16} atoms/(cm²·s) 的原子氧束中进行辐照试验, 最长辐照时间为 300 min。研究随辐照时间增加, 试样质量、光学性能、接触角、耐磨性能、耐腐蚀性能的变化。结果 原子氧辐照后, 不锈钢表面生成氧化物质量增加; 随辐照时间增加, 试样光谱反射系数呈下降趋势, 太阳吸收比增加; 原子氧作用导致不锈钢接触角增大, 耐磨性能提高, 耐腐蚀性能下降。结论 得到的不锈钢原子氧环境效应数据, 可为其在低轨航天器上的应用提供理论基础。

关键词: 不锈钢; 原子氧; 太阳吸收比; 耐腐蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.02.002

中图分类号: TJ86; V11 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)02-0008-05

Irradiation Effect of Atomic Oxygen on Stainless Steel

JIANG Hai-fu¹, LI Sheng-gang², TIAN Xiu-bo³, CHAI Li-hua⁴, QIN Wei¹, YU Qiang¹

- (1. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Science and Technology on Reliability and Environmental Engineering Laboratory, Beijing 100094, China; 2. China Petroleum Pipeline Bureau Southeast Asia, Langfang 065000, China; 3. School of Materials Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin 150001, China; 4. School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

ABSTRACT: Objective To study the irradiation effect of atomic oxygen (AO) on stainless steel. **Methods** AO irradiation test of stainless steel was conducted using an AO simulation facility with AO flux of 2.5×10^{16} atoms/cm²·s and the maximum irradiation time was 300 min. The variations of mass, optical property, contact angle, wear resistance and corrosion resistance of the specimens with prolonged irradiation time were investigated. **Results** After AO exposure, metal oxides were found on the surface of stainless steel, leading to increase of sample mass. The spectrum reflectance of copper decreased with the increasing irradiation time, while the solar absorption ratio showed the opposite

收稿日期: 2015-10-25; 修订日期: 2015-11-24

Received: 2015-10-25; Revised: 2015-11-24

作者简介: 姜海富(1980—), 男, 河北廊坊人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为航天器材料空间环境效应。

Biography: JIANG Hai-fu (1980—), Male, from Langfang, Hebei, Ph.D., Senior engineer, Research focus: effects of space environment on spacecraft materials.

trend, which increased with increasing irradiation time. In addition, AO irradiation resulted in the increase of contact angle and wear resistance property, and meanwhile decrease of corrosion resistance property. **Conclusion** AO effect data of stainless steel was obtained, which can provide theoretical support for the application of stainless steel in low earth orbit spacecraft.

KEY WORDS: stainless steel; atomic oxygen; solar absorption ratio; corrosion resistance property

低地球轨道(low earth orbit, LEO)指距地球表面200~700 km的轨道空间,原子氧是低地球轨道环境大气的主要组分,是氧分子在太阳辐射的光致解离作用下产生的^[1]。原子氧与航天器材料相互作用可造成材料的剥蚀,并导致材料性能的退化,进而影响飞行器的正常工作。自20世纪80年代以来,美国宇航局(NASA)、欧空局等借助空间站、航天飞机等广泛开展了空间搭载试验,并进行了地面模拟试验研究,积累了大量空间材料原子氧效应试验数据。研究结果表明,原子氧是导致低轨航天器用材料失效的主要原因^[2-4]。

不锈钢是航空航天常用材料之一,它具有高耐腐蚀性^[5-9]、高塑性,良好的焊接性能^[10]。目前,国内外关于原子氧对不锈钢影响的数据非常少,为了保证航空航天特殊使用时不锈钢的可靠性,有必要对不锈钢的原子氧效应进行深入研究。因此,文中以201型普通奥氏体不锈钢(牌号为1Cr17Mn6Ni5N)为例,研究了原子氧作用对不锈钢性能的影响,可为航天器空间环境效应防护设计提供技术支撑。

1 试验方法

原子氧辐照试验在射频源原子氧地面模拟设备上,射频源原子氧装置由进气口、水冷系统、石英玻璃管、接线电极、感应线圈等几部分组成。其原理就是利用射频感应耦合放电使进入石英玻璃管的氧气离子化,在真空室内产生均匀的、大通量的氧等离子体^[11]。这种设备是原子氧地面模拟设备中最简单的一类,即氧等离子体设备^[12],它不追求束流的品质,而是追求其产生大通量、低能量的原子氧束,利用这种束流进行材料的加速辐照试验,来获取原子氧与材料相互作用的数据。文献[13]研究表明,该类设备产生的氧等离子体中主要成分为中性的原子氧。因此,可以用该设备来进行原子氧地面模拟试验,以描述原子氧对材料的损伤效应及材料的耐原子氧剥蚀行为。具体试验参数见表1。

试验材料为1Cr17Mn6Ni5N不锈钢,试样尺寸为40 mm × 30 mm × 1 mm。在原子氧辐照试验前,所有试样在无水乙醇中超声清洗20 min,以去除试样表面污染物,然后进行初始性能测试。

表1 原子氧辐照试验参数

Table1 Parameters of atomic oxygen irradiation test

Sample	AO flux/(cm ⁻² ·s ⁻¹)	Irradiation time/min
1		0
2	2.5 × 10 ¹⁶	60
3		180
4		300

采用德国赛多利斯MC21S型高精密度电子天平称量试样质量;采用美国Perkin-Elmer公司生产的Lambda950型紫外-可见-近红外分光光度计(UV/Vis/NIR Spectrophotometer)对原子氧辐照前后试样的光谱反射系数进行测试,并由光谱反射系数计算太阳吸收比;采用上海梭伦公司生产的SL200ABD型接触角测量仪测试试样接触角的变化;采用自研球-盘式摩擦磨损试验机测试试样摩擦磨损性能;采用上海华辰公司CHI604C电化学综合测试系统测试试样耐腐蚀性能。

2 结果与分析

2.1 质量损失

不锈钢在有氧环境中的氧化一般分为两个阶段,第一阶段为快速氧化阶段,该过程中不锈钢表面会形成钝化的、致密的富铬氧化物,使不锈钢质量快速增加;第二阶段为缓慢氧化阶段,前一阶段形成的氧化物使后续氧化过程变慢直至完全停滞,该过程中不锈钢质量变化较小^[14]。氧化膜的厚度与暴露时间、环境温度率等因素密切相关,通常温度越高、时间越长,氧化膜的厚度越大^[15-16]。

不同时间原子氧辐照前后不锈钢质量变化如图1所示。由图1可知,经原子氧辐照后,试样的质量呈增加的趋势,且辐照时间越长,质量增加越明显。分析认为,这是由于原子氧与不锈钢表面发生氧化反应,生成氧化物所致。随辐照时间的延长,生成的氧化物越来越多,所以质量增加也越来越大,说明文中试验条件下原子氧对不锈钢样品的作用处于快速氧化阶段。

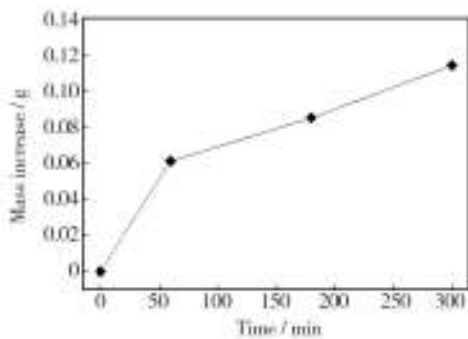


图1 原子氧辐照前后不锈钢质量变化

Fig.1 Mass change of stainless steel before and after AO irradiation

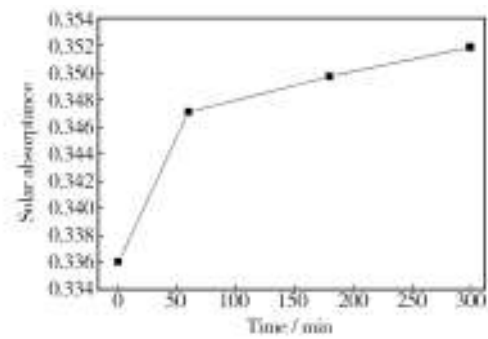


图3 原子氧辐照前后不锈钢太阳吸收比

Fig.3 The solar absorption ratio of stainless steel before and after AO irradiation

2.2 光学性能变化

不同时间原子氧辐照前后试样反射光谱的变化曲线如图2所示。由图2可知,试样经原子氧辐照后其光谱反射系数呈现下降的趋势,且随着辐照时间的延长反射系数下降越来越明显。还可以看出,原子氧作用前后,反射光谱的变化主要集中在紫外光区和可见光区,在红外区基本没有变化。经处理后试样的颜色也都发生了一定程度的变化,且处理时间越长,颜色变的越深,渐呈深黄色。这种变化是由试样表面生成的氧化物引起的。氧化物的光谱反射系数较低,而光亮的不锈钢表面光谱反射系数较高。随着原子氧作用时间的延长,氧化物越来越厚,造成光谱反射系数越来越低。

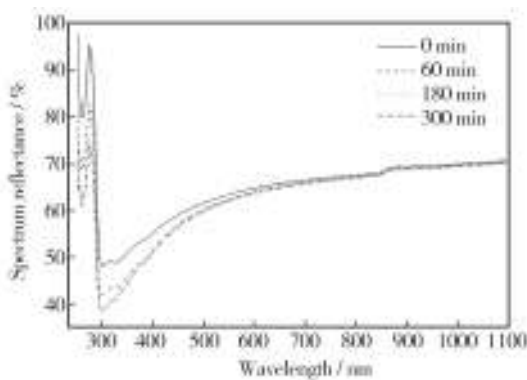


图2 原子氧辐照前后不锈钢反射光谱

Fig.2 The reflectance spectra of stainless steel before and after AO irradiation

原子氧辐照前后不锈钢试样太阳吸收比的变化曲线如图3所示。由图3可见,试样经原子氧作用后其太阳吸收比都呈现增加的趋势,经300 min辐照后增量约为0.016。

2.3 接触角变化

影响材料润湿性能的因素主要是材料本身的界面张力和材料的表面形貌。在不改变材料化学成分的前提下,通过改变材料表面的形貌来改变材料的润湿性能已经引起了学者们的广泛关注^[7]。原子氧辐照前后不锈钢试样接触角的变化曲线如图4所示。由图4可见,试样经原子氧辐照后其接触角都增大,这与试样表面氧化膜的生成及表面能有关。

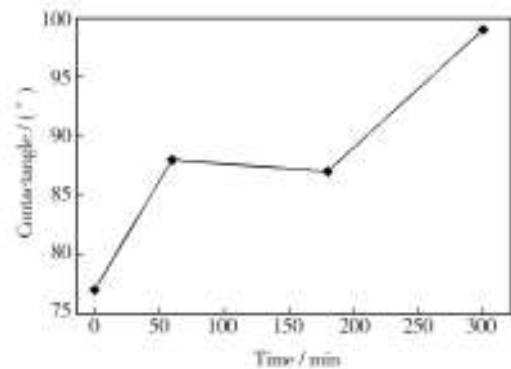


图4 原子氧辐照前后不锈钢接触角变化

Fig.4 The contact angle of stainless steel before and after AO irradiation

2.4 摩擦磨损性能变化

不同时间原子氧辐照后试样摩擦系数的变化曲线如图5所示。由图5可知,试样摩擦系数的变化分为两个阶段:第一阶段,试样的摩擦系数随时间的增加逐渐升高,该阶段中试样表面的氧化层逐渐磨损,直到完全破坏;第二阶段为对磨件与较为纯净的金属表面之间的摩擦,摩擦系数曲线表现为摩擦系数基本不变。原子氧辐照试验后,摩擦系数降低较为明显,且氧化层磨穿的时间也比原始试样长,说明试验后试

样的耐磨性能较原始试样有所提高。文献[15, 18]表明,不锈钢经氧化后,表面的Cr会富集,Fe会贫化,生成的氧化物主要为 Cr_2O_3 。由于 Cr_2O_3 的耐磨性能比不锈钢好,所以摩擦系数均低于原始样品。从图5中还可以看出,60 min辐照试样的耐磨性能好于180 min辐照的样品,这与试样表面氧化层的粗糙度相关。原子氧与不锈钢表面作用时,最初的 Cr_2O_3 优先在试样表面缺陷的位置生成,因此,初始阶段生成的氧化物是不连续的,但由于 Cr_2O_3 的耐磨性能较好,因此耐磨性能好于原始样品;随着处理时间的增加,虽然 Cr_2O_3 氧化层厚度增大,但试样表面的粗糙度增加,其耐磨性能却低于60 min辐照试样;当处理时间达到300 min时,试样表面的氧化层已经形成较为连续的结构,表面粗糙度降低,试样耐磨性能提高。

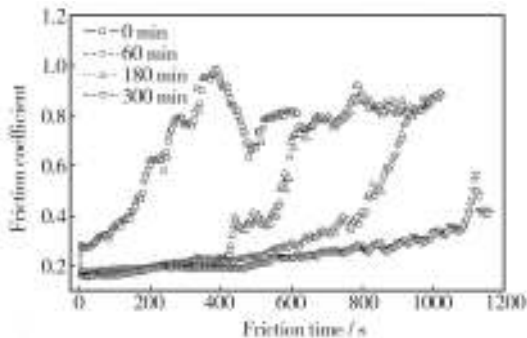


图5 原子氧辐照前后不锈钢摩擦系数

Fig.5 The friction coefficient of stainless steel before and after AO irradiation

2.5 电化学腐蚀性能分析

电化学腐蚀是评价金属耐腐蚀性能的一种最常见的方法,其中Tafel极化曲线法是最常用的,它是通过腐蚀电位和腐蚀电流的大小来评价耐腐蚀性能。腐蚀电流可以通过“直线外推法”来求得。通常,在同一条件下,腐蚀电位越高,腐蚀电流越低,金属的耐腐蚀性能越好。

不同时间原子氧辐照前后不锈钢腐蚀性能的变化如图6所示。图6a为试样Tafel极化曲线,图6b为腐蚀电位和腐蚀电流变化曲线。由图6可知,试样的腐蚀电位整体上呈现下降趋势。腐蚀电流除180 min辐照试样略低于原始试样外,其余样品腐蚀电流均高于原始试样。总体来讲,原子氧辐照后,不锈钢耐腐蚀性能下降。

分析认为,造成这种现象的主要原因是,不锈钢经原子氧辐照后表面的Cr元素富集,并与原子氧发生氧化反应生成 Cr_2O_3 ,使不锈钢贫Cr^[19],从而使其耐腐蚀

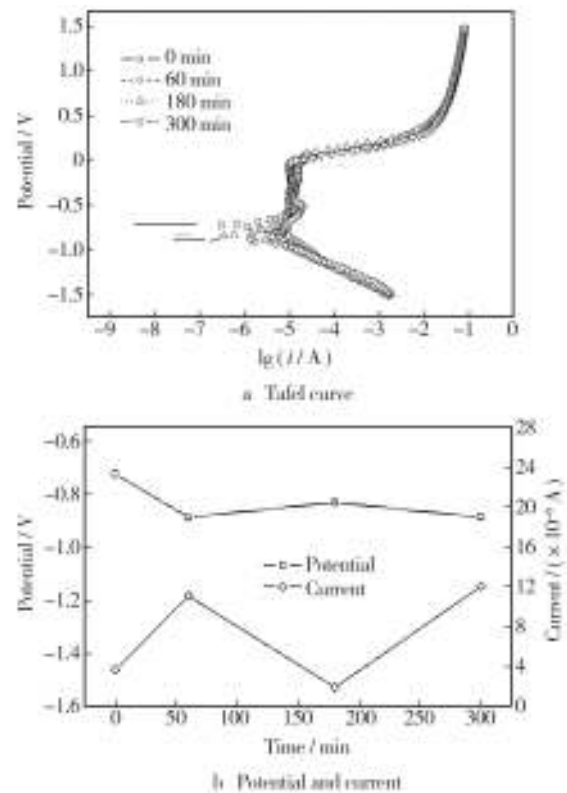


图6 原子氧辐照前后不锈钢腐蚀性能变化

Fig.6 Variation in corrosion properties of stainless steel before and after AO irradiation

性能降低。

3 结论

1) 1Cr17Mn6Ni5N 不锈钢在有氧环境中的氧化分为快速氧化和缓慢氧化两个阶段,文中试验条件下原子氧与不锈钢的作用处于快速氧化阶段,造成试验后试样质量呈明显增加趋势。

2) 原子氧辐照导致1Cr17Mn6Ni5N 不锈钢光谱反射系数降低,太阳吸收比及接触角增加。

3) 原子氧辐照使1Cr17Mn6Ni5N 不锈钢的耐磨性能提高,主要是由于试样表面 Cr_2O_3 的形成及表面粗糙度变化共同作用的结果。

4) 原子氧辐照作用后1Cr17Mn6Ni5N 不锈钢的耐腐蚀性能下降,主要是不锈钢表面贫Cr的缘故。

参考文献:

[1] 翟睿琼,姜海富,田东波. 空间站原子氧环境仿真研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(3): 35—39.

ZHAI Rui-qiong, JIANG Hai-fu, TIAN Dong-bo, et al. Simu-

- lation of Atomic Oxygen Interaction with Space Station[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(3): 35—39.
- [2] JIAO Li-bing, GU Yi-zhuo, WANG Shao-kai, et al. Atomic Oxygen Exposure Behaviors of CVD-grown Carbon Nanotube Film and Its Polymer Composite Film[J]. Composites: Part A, 2015, 71: 116—125.
- [3] KAZUHIRO A, KAZUHIRO F, KENGO K, et al. Hyperthermal Atomic Oxygen Beam Irradiation Effect on the Ti-containing DLC Film[J]. Diamond and Related Materials, 2014, 41: 49—52.
- [4] 安晶, 魏传锋, 杨东升, 等. 低轨载人航天器原子氧环境仿真分析技术[J]. 载人航天, 2014, 20(9): 486—490.
AN Jing, WEI Chuan-feng, YANG Dong-sheng, et al. Simulation Technique of Atomic Oxygen for Manned Spacecraft in Low Earth Orbit Space Environment[J]. Manned Spaceflight, 2014, 20(9): 486—490.
- [5] 郝震, 戴恒彪, 李广州, 等. 304 不锈钢在氯化钠介质中点蚀缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 123—126.
HAO Zhen, DAI Heng-biao, LI Guang-zhou, et al. Study on Inhibitors for the Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Medium[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 123—126.
- [6] 胡建朋, 刘智勇, 胡山山, 等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 9—14.
HU Jian-peng, LIU Zhi-yong, HU Shan-shan, et al. Stress Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Deep and Shallow Seawater Environments[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 9—14.
- [7] 贾静焕, 刘智勇, 杜翠薇, 等. 316L 不锈钢在高 pH 碱性硫化物环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 36—40.
JIA Jing-huan, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Stress Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in High-pH Alkaline Sulphide Solution[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 36—40.
- [8] 尹研, 李翠玲, 刘成松, 等. AISI316 不锈钢表面等离子渗硼及摩擦磨损性能的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 43—47.
YIN Yan, LI Cui-ling, LIU Cheng-song, et al. Study on Tribological Performance of Surface Plasma Boronized AISI316 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 43—47.
- [9] 刘成松, 秦林, 李翠玲, 等. 304 不锈钢表面 Mo 合金化改性层组织结构及耐磨性研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 100—104.
LIU Cheng-song, QIN Lin, LI Cui-ling, et al. Study on Microstructure and Wear Resistance of Mo Surface Alloying Layer on 304 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 100—104.
- [10] 赵振业, 李春志, 李志, 等. 探索强韧化机理, 创新超高强度高韧性不锈钢[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14: 202—206.
ZHAO Zhen-ye, LI Chun-zhi, LI Zhi, et al. Strength-toughening Mechanisms and Development of New Type Ultra-high Strength Stainless Steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14: 202—206.
- [11] HUANG Yong-xian, TIAN Xiu-bo, YANG Shi-qin, et al. A Ground-based Radio Frequency Inductively Coupled Plasma Apparatus for Atomic Oxygen Simulation in Low Earth Orbit[J]. Review of Scientific Instruments, 2007, 78: 103301(1) — 103301(4).
- [12] 王敬宜, 李中华, 王云飞. 同轴源原子氧地面模拟设备实用性分析[J]. 航天器环境工程, 2005, 22(5): 304—309.
WANG Jing-yi, LI Zhong-hua, WANG Yun-fei. Practicability Analysis of the Coaxial Source Atomic Oxygen Ground-based Simulation Facility[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 22(5): 304—309.
- [13] KRSTULOVIC N, LABAZAN I, MILOSEVIC S, et al. Optical Emission Spectroscopy Characterization of Oxygen Plasma during Treatment of a PET Foil[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39: 3799—3804.
- [14] 沈星, 万建国, 刘德俊. 不锈钢离子镀 Ti(C,N)膜后的抗氧化性能研究[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 26—27.
SHEN Xing, WAN Jian-guo, LIU De-jun. Oxidation Resistance of Austenite Stainless Steel with Ion Plating Ti(C,N)[J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 26—27.
- [15] VESEL A, MOZETIC M, ZALAR A. Oxidation of AISI 304L Stainless Steel Surface with Atomic Oxygen[J]. Applied Surface Science, 2002, 200: 90—103.
- [16] SUZUKI T, SABURI T, TOKUNAMI R, et al. Dominant Species for Oxidation of Stainless Steel Surface in Water Vapor Plasma[J]. Thin Solid Films, 2006, 506-507: 342—345.
- [17] 尚广瑞, 杨晓东, 丛茜. 不锈钢微米级球冠形表面的润湿性能[J]. 吉林大学学报, 2006, 36(5): 719—722.
SHANG Guang-rui, YANG Xiao-dong, CONG Qian. Wettability of Stainless Steel with Micrometer Order Ball Crown Latice[J]. Journal of Jinlin University, 2006, 36(5): 719—722.
- [18] 张永福, 包伟国, 江绍献, 等. 1Cr18Ni9 不锈钢阳极氧化膜的 XPS 研究[J]. 金属学报, 1981, 17(5): 529—540.
ZHANG Yong-fu, BAO Wei-guo, JIANG Shao-xian, et al. Oxidation Film XPS Analysis of 1Cr18Ni9 Stainless Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1981, 17(5): 529—540.
- [19] 张春红, 张宁. 奥氏体不锈钢 C, N 离子注入表面改性的研究[J]. 煤矿机械, 2007, 28(6): 41—43.
ZHANG Chun-hong, ZHANG Ning. Study on Austenitic Stainless Steel Implanted by Carbon and Nitrogen Ion[J]. Coal Mine Machinery, 2007, 28(6): 41—43.