

金属铜原子氧效应研究

姜海富¹, 李胜刚², 田修波³, 柴丽华⁴, 秦玮¹, 张永泰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 获取金属铜空间原子氧环境适应性数据,提升材料空间环境适应性设计水平。方法 将金属铜样品置于射频源原子氧辐照面积内开展原子氧辐照试验,束流密度为 $2.5 \times 10^{16}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,最长辐照时间为300 min。研究随辐照时间增加样品表面成分、形貌以及性能的变化。结果 原子氧辐照后,金属铜表面变得粗糙,300 min辐照样品出现了氧化层脱落现象;随辐照时间增加,样品质量呈增加趋势,300 min辐照样品质量增加0.035 mg;试验后样品太阳吸收比升高最大值达0.07,光谱反射系数下降;原子氧作用导致金属铜表面疏水性能提高,摩擦磨损性能下降。结论 得到了金属铜原子氧环境效应数据,可为航天器空间环境效应防护设计提供技术支撑。

关键词: 金属铜; 原子氧; 表面成分; 太阳吸收比

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.03.013

中图分类号: TJ04; V41 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)03-0070-05

Effect of Metal Copper under Atomic Oxygen Irradiation

JIANG Hai-fu¹, LI Sheng-gang², TIAN Xiu-bo³, CHAI Li-hua⁴, QIN Wei¹, ZHANG Yong-tai¹

(1. Science and Technology on Reliability and Environmental Engineering Laboratory, Beijing Institute of Spacecraft

Environment Engineering, Beijing 100094, China; 2. China Petroleum Pipeline Bureau Southeast Asia, Langfang

065000, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, School of Materials Science &

Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 4. School of Materials Science & Engineering,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

ABSTRACT: Objective To obtain copper properties data in space atomic oxygen (AO) environment and to enhance the design level of material space environment adaptability. **Methods** AO irradiation test of copper was conducted using a radio-frequency (RF) source AO simulation facility. The flux was 2.5×10^{16} atoms/cm² · s and the maximum irradiation time in test was 300 min. The variations in surface composition, surface morphology and properties with the increasing irradiation time were investigated in our study. **Results** After AO exposure, the sample surface became rough and the copper oxidation layer fell off from the sample surface after 300 min irradiation. The mass and solar

收稿日期: 2015-01-20; 修订日期: 2015-02-17

Received: 2015-01-20; Revised: 2015-02-17

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: space environment on spacecraft materials.

absorption ratio of copper increased with the increasing irradiation time, the mass increased by 0.035 mg and the maximum solar absorption increment reached 0.07 after 300 min irradiation. In contrast, the spectrum reflectance decreased with increasing irradiation time. In addition, AO could also lead to the increase of hydrophobic property and decrease of friction and wear property. **Conclusion** AO effect data of metal copper was obtained, which could provide technical support for the space environment effect protection design of spacecraft.

KEY WORDS: copper; atomic oxygen; surface composition; solar absorption ratio

在距地球表面 200~700 km 的低地球轨道 (low earth orbit, LEO), 残余气体基本上由 80% 的原子氧 (atomic oxygen, AO) 和 20% 的 N_2 组成。当航天器以 7~8 km/s 的速度在轨运行时, 原子氧以相对较高的通量 ($10^{12} \sim 10^{15}/(cm^2 \cdot s)$) 和 5 eV 左右的动能与其表面碰撞, 足以对航天器表面材料产生巨大的影响^[1-3]。

金属材料在航天器上有着广泛的应用, 包括铝、铜、金、镁、银等纯金属材料以及大量的金属合金材料。由于空间原子氧具有极高的活性, 能与航天器上的金属材料发生反应, 使金属材料的表面性能发生变化, 从而影响航天器的在轨服役寿命^[4-6], 因此开展金属材料空间原子氧效应研究具有重要意义。文中以金属铜为例, 利用射频源原子氧进行辐照试验, 研究了原子氧辐照试验前后金属铜性能的改变。

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进行, 该设备由射频发生系统、供气系统、循环水冷却系统等组成, 详细工作原理参见文献[7]。具体试验参数: 原子氧的通量为 $2.5 \times 10^{16}/(cm^2 \cdot s)$, 辐照时间为 0, 60, 180, 300 min。

试验材料为纯铜, 尺寸为 40 mm × 30 mm 的长方形样品。在原子氧辐照试验前, 所有样品在无水乙醇中超声清洗 20 min, 以去除样品表面污染物, 然后进行初始性能测试。

2 结果与分析

2.1 表面形貌

原子氧辐照前后铜样品表面形貌变化如图 1 所示。由图 1 可见, 原子氧辐照前铜样品表面不平整, 存在沟壑及划痕现象。原子氧辐照后, 样品表面变得更为粗糙, 出现了台阶状的凸起。随着辐照时间的增加, 样品表面层出现轻微脱落, 300 min 辐照的样品脱落层相对较多。研究表明, 金属铜与高活性原子氧反应后生成氧化铜 (CuO) 和氧化亚铜 (Cu₂O)。CuO

和 Cu₂O 在原子氧的继续撞击作用下, 可以从铜样品表面脱落^[8-9]。

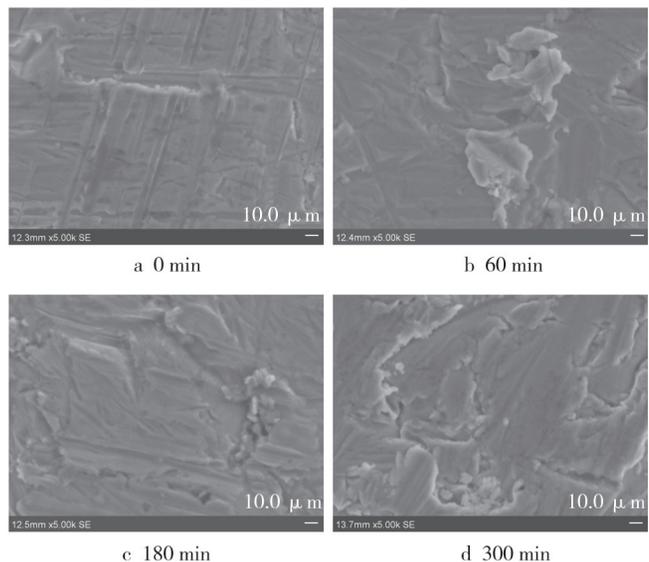


图 1 原子氧辐照前后 Cu 表面的形貌变化

Fig.1 Surface morphology variation of Cu before and after AO irradiation

2.2 表面成分

对原子氧辐照前和辐照 300 min 后的铜样品进行了能谱分析。辐照前铜表面各成分含量 (以质量分数计) 为: O 1.79%, Cu 98.21%; 辐照后铜表面各成分含量为: O 2.75%, Cu 94.99%, Fe 1.05%, Ni 1.21%。辐照前后铜的表面能谱如图 2 所示。可以看出, 辐照前铜样品表面只有 Cu 和 O 两种元素, 且 O 的含量极少。辐照后样品表面 Cu 元素含量降低, O 元素含量增加。这主要是由于铜与原子氧反应生成铜的氧化物 CuO 和 Cu₂O 造成的^[10]。此外, 辐照后样品表面又发现了 Fe 和 Ni 元素, 可能是由于在辐照过程中原子氧束对不锈钢材质的真空室以及夹具等的溅射污染造成的。

2.3 质量损失

许多金属材料在原子氧环境中都会产生氧化作用, 生成相应的金属氧化物, 从而使样品的质量在理论上有所增加。由于生成的氧化物膜一般具有较大的内应力, 在原子氧的冲击、碰撞、剥蚀等作用下会发

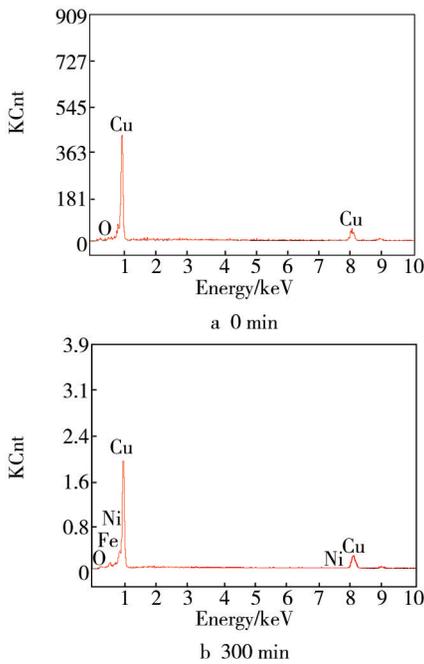


图2 辐照前后铜表面的能谱

Fig.2 Surface energy spectra of Cu before and after AO irradiation

生脱落,从而造成其实际质量的损失^[11-12]。经不同时间原子氧辐照后金属铜的质量变化如图3所示。

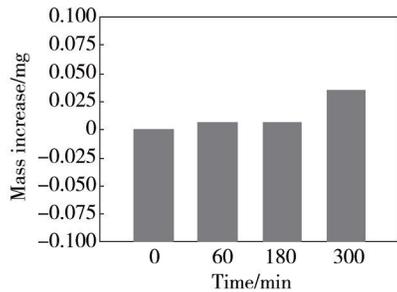


图3 原子氧辐照前后Cu的质量变化

Fig.3 Mass change of Cu before and after AO irradiation

由图3可知,随原子氧辐照时间的增加,样品质量呈现增加趋势。虽然300 min辐照样表面出现了氧化物脱落现象,但样品质量没有减少,反而增加了0.035 mg。更长时间的辐照试验可能会导致铜样品质量的降低。

2.4 光学性能的变化

不同时间原子氧辐照前后金属铜的反射光谱如图4所示,可以发现,经不同时间原子氧辐照后,铜的反射光谱发生了不同程度的变化。在200~600 nm波段,300 min辐照样光谱反射系数下降较大,其余样品变化较小;在600~1500 nm波段,样品光谱反射系数随辐照时间的增加逐渐下降。不同时间原子氧辐

照前后太阳吸收比如图5所示。可以看出,经原子氧辐照后铜的太阳吸收比升高,且在原子氧辐照初期变化比较缓慢。随原子氧辐照时间的延长,太阳吸收比退化速率增加,300 min辐照样品太阳吸收比增加了0.07。

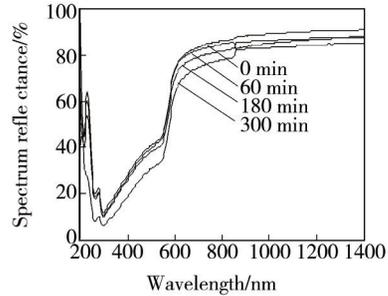


图4 原子氧辐照前后Cu的反射光谱

Fig.4 The reflectance spectra of Cu before and after AO irradiation

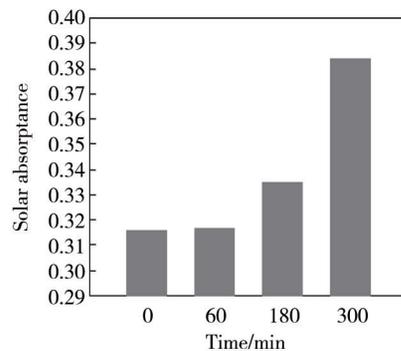


图5 原子氧辐照前后Cu的太阳吸收比

Fig.5 Solar absorption ratios of Cu before and after AO irradiation

美国航天飞机 STS-46 在飞行任务中进行的 EIOM-3 材料试验证实了铜在空间原子氧作用下,光学性能退化较为明显,光谱反射系数降低,而太阳吸收比变大^[8]。李中华等^[13]的研究结果也证实了这一现象。说明原子氧对铜的光学性能具有一定的破坏作用,这会影响铜零件的空间使用性能。

2.5 接触角的变化

接触角能直接反应出材料表面状态和表面自由能的大小,不同材料表面的接触角也不尽相同,原子氧辐照前后铜的水接触角变化如图6所示。经原子氧辐照后,铜表面的接触角总体呈现出升高的趋势,说明经原子氧辐照后铜表面的自由能降低,疏水性能提高。经分析认为,造成这种现象的主要原因是铜与原子氧作用生成了CuO,而CuO较Cu具有较高的疏水性^[14-15],从而造成样品表面接触角增大。

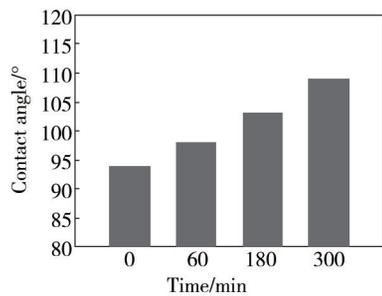


图6 原子氧辐照前后Cu接触角的变化

Fig.6 Variation in contact angle of Cu before and after AO irradiation

2.6 摩擦磨损性能的变化

摩擦磨损性能可以通过摩擦系数来进行定性的表征,原子氧辐照前后铜的摩擦系数如图7所示。可以看出,未经原子氧辐照的铜摩擦系数较低,且比较稳定。经原子氧辐照后铜的摩擦系数均有不同程度的升高,原子氧辐照60 min的样品摩擦系数最高。经原子氧辐照后的样品在摩擦磨损初期(100 s前),摩擦系数迅速上升,在约100 s后摩擦系数逐渐下降并趋于稳定。原子氧辐照后样品表面生成的铜氧化物与摩擦磨损性能密切相关。研究表明,铜的耐磨性能较好,氧化铜次之,而氧化亚铜最差^[16]。原子氧辐照后,样品表面生成了一定厚度的氧化膜,而氧化膜的耐磨性能较差,所以原子氧辐照后的样品表面耐磨性能变差。上述研究表明,金属铜在空间运动机构部件中使用时需要避免暴露于原子氧环境中。

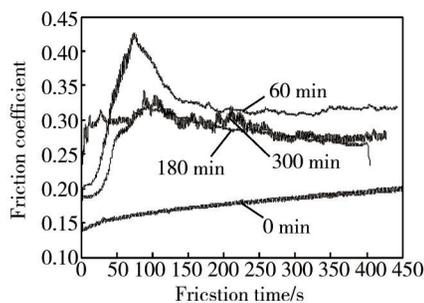


图7 原子氧辐照前后Cu的摩擦系数

Fig.7 Friction coefficient of Cu before and after AO irradiation

3 结论

1) 金属铜原子氧辐照试验后,表面生成了金属氧化物。虽然原子氧辐照时间为300 min的样品表面出现了氧化物脱落现象,但试验后样品质量仍增加了

0.035 mg。

2) 原子氧辐照导致金属铜光谱反射系数降低,太阳吸收比增加。随原子氧辐照时间的延长,太阳吸收比退化速率变快。

3) 原子氧辐照后,金属铜表面接触角增大,疏水性能提高。

4) 原子氧辐照使金属铜的耐磨性能下降,表明金属铜在空间运动机构部件的使用中需要避免暴露于原子氧环境。

参考文献:

- [1] SHUVALOV V A, PIS' MENNYI N I, KOCHUBEI G S, et al. The Mass Loss of Spacecraft Polyimide Films under the Action of Atomic Oxygen and Vacuum Ultraviolet Radiation [J]. *Cosmic Research*, 2014, 52(2): 99—105.
- [2] 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. Simulation of Atomic Oxygen Interaction with Space Station[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2014, 11(3): 35—39.
- [3] AHRAR MUNDATI N D, SRIVASTAVA A K, TOYODA K, et al. Influence of Atomic Oxygen Exposure on Surface Resistivity of Silicon Doped Polyimide Affecting Spacecraft Charging[J]. *Vacuum*, 2014, 105: 11—16.
- [4] 张蕾, 严川伟, 屈庆, 等. 原子氧对金属银和有机防护涂层的侵蚀[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(3): 273—278.
ZHANG Lei, YAN Chuan-wei, QU Qing, et al. Atomic Oxygen Effects on Naked Ag and Ag with Protective Organic Coatings[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(3): 273—278.
- [5] 张岚, 刘勇, 董尚利, 等. 原子氧对航天材料的影响与防护[J]. *航天器环境工程*, 2012, 29(2): 185—190.
ZHANG Lan, LIU Yong, DONG Shang-li, et al. The Effect of Atomic Oxygen on Spacecraft Materials and the Protection Measures[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2012, 29(2): 185—190.
- [6] 刘向鹏, 童靖宇, 向树红, 等. 太阳能电池阵基板原子氧防护膜试验评价研究[J]. *装备环境工程*, 2009, 6(4): 16—32.
LIU Xiang-peng, TONG Jing-yu, XIANG Shu-hong, et al. Test and Evaluation of Atomic Oxygen Protective Coating on Solar Cell Array Substrate[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2009, 6(4): 16—32.
- [7] 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—4.

- [8] VAUGHN J A, LINTON R C, FINCKENOR M M, et al. Evaluation of Atomic Oxygen Effects on Metals and Optical Thin Films on EOIM-3[C]// AIAA Space Programs and Technologies Conference. Huntsville, 1993.
- [9] PETTIGREW P J, RAIKER G N, GREGORY J C. Determination of the Reactivity of Copper with Atomic Oxygen[C]// AIAA Space Programs and Technologies Conference. Huntsville, 1995.
- [10] RICART J M, TORRAS J, ILLAS F, et al. Bonding of Atomic Oxygen to Cu (100) and Ag (100) Surfaces: a Study of the Interaction[J]. *Surface Science*, 1994, 307-309: 107-112.
- [11] 多树旺, 李美栓, 张亚明, 等. 银在原子氧环境中的氧化行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(7): 1057-1060.
DUO Shu-wang, LI Mei-shuan, ZHANG Ya-ming, et al. The Oxidation Behaviour of Polycrystalline Silver Films by Atomic Oxygen[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(7): 1057-1060.
- [12] 张蕾, 严川伟, 屈庆, 等. $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$ 无机涂层对空间材料 Ag 的防护行为研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(9): 1369-1374.
ZHANG Lei, YAN Chuan-wei, QU Qing, et al. Study on the Protection of $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{SiO}_3$ Inorganic Coatings for Ag Used in Space[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(9): 1369-1374.
- [13] 李中华, 李丹明, 王敬宜, 等. 原子氧对金属铜的作用[J]. *航天器环境工程*, 2008, 25(1): 18-21.
LI Zhong-hua, LI Dan-ming, WANG Jing-yi, et al. The Interaction of Atomic Oxygen with Copper[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2008, 25(1): 18-21.
- [14] 钱柏太, 沈自求. 控制表面氧化法制备超疏水 CuO 纳米花膜[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(3): 747-752.
QIAN Bai-tai, SHEN Zi-qiu. Super-hydrophobic CuO Nanoflowers by Controlled Surface Oxidation on Copper[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(3): 747-752.
- [15] 宋明玉, 李继军, 吴耀德, 等. 制备金属铜基底超疏水性表面试验研究[J]. *长江大学学报(自然科学版)*, 2009, 6(1): 29-30.
SONG Ming-yu, LI Ji-jun, WU Yao-de, et al. A Study of Shape Control for Thin Walled Structure Based on Laminated Piezoelectric Actuators[J]. *Journal of Yangtze University (Nat Sci Ed)*, 2009, 6(1): 29-30.
- [16] 周健松, 阎逢元. 铜及其氧化物填充 UHVIWPE 力学摩擦学性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2004, 32(8): 15-18
ZHOU Jian-song, YAN Feng-yuan. Study on Mechanical and Tribological Properties of Copper and Copper Oxides Filling Uhmwpe Composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2004, 32(8): 15-18.
-
- (上接第 52 页)
- Characterizing Hypervelocity Impact Plasmas on Biased Spacecraft Materials[J]. *Physics of Plasmas*, 2013, 20(3): 032901-1-032901-9.
- [7] 李宏伟. 微小空间碎片撞击效应研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(空间科学与应用研究中心), 2010.
LI Hong-wei. Research of Small Space Debris Impact Effect [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Center for Space Science and Applied Research), 2010.
- [8] 黄建国, 刘丹秋, 高著秀, 等. 空间微小碎片累积撞击损伤效应加速模拟研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(2): 571-575.
HUANG Jian-guo, LIU Dan-qiu, GAO Zhu-xiu, et al. Simulation of Cumulated Microimpacts of Micro Debris to Solar Cells and Function Degradation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(2): 571-575.
- [9] 彭成荣. 航天器总体设计[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2011.
PENG Cheng-rong. System Design for Spacecraft[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2011.
- [10] 牛锦超, 龚自正, 陈荣, 等. 一种非接触式微小飞片速度原位测量技术[J]. *航天器环境工程*, 2013, 30(4): 426-430.
NIU Jin-chao, GONG Zi-zheng, CHEN Rong, et al. A New Kind of Velocity In-situ Measuring Technique for Laser-driven Flyer System[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2013, 30(4): 426-430.
- [11] GB/T 6494-1986, 航天用太阳电池电性能测试方法[S].
GB/T 6494-1986, Measurement Procedures for Electrical Characteristics of Astronautic Solar Cells[S].
- [12] HUANG J G, HAN J W, CAI M H, et al. Study of Space Microimpacts on Solar Cells and Evaluation of Resultant Degradation[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2010, 47(2): 380-383.
- [13] 贾巍, 黄三玻, 倪家伟, 等. 月尘累积对太阳电池阵电除尘效率影响的实验研究[J]. *航天器环境工程*, 2014, 31(2): 182-185.
JIA Wei, HUANG San-bo, NI Jia-wei, et al. Experimental Study of Dust Removal Efficiency of Transparent Electric Curtain for Solar Array under Lunar Dust Deposition[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2014, 31(2): 182-185.
- [14] 周建平. 天宫一号/神舟八号交会对接任务总体评述[J]. *载人航天*, 2012, 18(1): 1-5.
ZHOU Jian-ping. A Review of Tiangong-1/Shenzhou-8 Rendezvous and Docking Mission[J]. *Manned Spaceflight*, 2012, 18(1): 1-5.
- [15] KESSLER D J, REYNOLDS R C, ANZ-MEADOR P D. Orbital Debris Environment for Spacecraft Designed to Operate in Low Earth Orbit[R]. Washington DC: National Aeronautics and Space Administration, 1989.