氧化物涂层对航天器材料原子氧剥蚀的防护

张 雯 易 敏 沈志刚 赵小虎

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用磁控溅射方法在航天器常用材料聚酰亚胺(Kapton)表面沉积无机氧化物涂层(TiO_2 和 SiO_2),来提高材料的抗原子氧剥蚀性能. 通过选择试验材料和参数,优化了沉积涂层的工艺,以克服容易产生裂纹的缺点. 对材料进行了原子氧效应地面模拟试验,结果表明,在 Kapton 上沉积涂层后,质量损失下降了 2 个数量级. 另外,有涂层的 Kapton 表面基本没有变化并且没有出现裂纹. 其中,TiO_2 由于热膨胀系数更接近 Kapton,比 SiO_2 的防护效果更好.

关 键 词: 原子氧; 航天器; 防护; 涂层; 磁控溅射

中图分类号: V 258

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2013)08-1074-05

Protection against atomic oxygen erosion of oxide coatings for spacecraft materials

Zhang Wen Yi Min Shen Zhigang Zhao Xiaohu

(School of Aeronautic Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: To improve the atomic oxygen resistance, TiO_2 and SiO_2 coatings were deposited on polyimide (Kapton), a common material of spacecrafts using magnetron sputtering. The technic of depositing coating was optimized by selecting the experimental material and parameters to overcome the disadvantage of cracking. The atomic oxygen effect experiments were carried out. The results show that the mass loss of Kapton decreases by two orders of magnitude after depositing coatings. In addition, surfaces of coated Kapton change little and display low tendency of cracking. The thermal expansion coefficient of TiO_2 is closer to that of Kapton, so TiO_2 can provide better protection comparing with SiO_2.

Key words: atomic oxygen; spacecraft; protection; coating; magnetron sputtering

原子氧(AO, Atomic Oxygen)是低地球轨道(LEO, Low Earth Orbit)环境大气的主要组份,约占 80%. 它具有很强的氧化性,会引起航天器表面材料的剥蚀和性能退化,从而影响到航天器的正常运行和使用寿命[1-2].

Kapton 具有优良的化学稳定性、坚韧性、耐磨性、阻燃性、电绝缘性以及其他机械性能,合成途径较多并可用各种方法加工成型,所以在航空、航天领域广泛使用[3]. 但其在 AO 作用下会被严重剥蚀,因此需要采取措施对其进行保护[4].

为了防止 AO 对空间材料的侵蚀,抗 AO 防护涂层得到了广泛的应用. 由于必须经受极其恶劣的空间环境的考验,涂层还需要满足航天器设计的特殊要求:能抵抗高速 AO 束流的撞击;柔软坚韧,耐磨蚀;抗紫外辐照,且不改变基底材料的光学性能;质地轻薄,附着力强等. 可见,空间环境对抗 AO 防护涂层的要求很苛刻,因此选择适当的涂覆技术是成败的关键[5-6].

在抗 AO 防护涂层中,无机氧化物由于其在 AO 环境中的高度稳定性而被广泛使用[7]. 比如在"自由号"空间站上用 SiO_x 涂层保护太阳光电池阵列上的 Kapton 不受 AO 侵蚀[8]. 但是无机氧化物柔韧性差,容易产生裂纹,因此限制了它的使用效果[9].

收稿日期: 2012-08-26; **网络出版时间**: 2012-11-26 11:40

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20121126.1140.033.html

作者简介: 张 雯(1985-),女,湖北武汉人,博士生,zhangwenzw650@sina.com.

本研究的目的就是克服普通无机涂层的缺点,得到不易产生裂纹的涂层. 已有研究证明,磁控溅射(magnetron sputtering)与普通的二级溅射相比,具有高速、低温、低损伤等优点. 磁控溅射还具有一般溅射的特点如沉积的膜层均匀、致密、纯度高、附着力强,应用的靶材广,可进行反应溅射[10]. 因此,本研究选择磁控溅射方法并寻找最优工艺参数在 Kapton 基底上沉积 TiO_2 和 SiO_2 涂层,并在 AO 效应地面模拟设备中进行了 AO 暴露试验. 然后对暴露前后的试样进行了多方面的表征,分析并比较了不同涂层的抗原子氧剥蚀性能和机理.

1　试验材料及试验设备

1.1　试验材料

基片用 Kapton 试样,靶材选用 Ti 和 Si 金属靶. 在磁控溅射技术中,靶材的选择至关重要. 所以本研究中选择致密度和纯度高的靶材,以增强涂层的性能.

1.2　涂层的制备

本研究中采用北京天瑞星公司生产的大型 TX1800 商用磁控溅射镀膜机,选择直流反应磁控溅射法来制备 TiO_2 和 SiO_2 薄膜.

在磁控溅射沉积涂层的过程中,通过控制溅射时间来控制涂层的厚度,通过改变溅射功率和溅射压强来控制沉积速率,沉积速率的大小将影响涂层的性能. 低沉积速率的涂层结构松散且产生大颗粒沉积,高沉积速率的涂层结构均匀紧实,但内应力大,容易破裂. 通过气体流量计控制溅射气压,气压的升高有助于涂层晶粒的细化. 本研究选择的最佳工艺参数为:溅射时工作气压为 0.2 Pa,靶基距为 7 cm,真空度为 5×10^{-3} Pa[10-12],其余参数如表 1 所示.

表 1　磁控溅射沉积过程的工艺参数

试样		氧气流量/Sccm	氩气流量/Sccm	溅射电压/V	电流/A	镀膜时间/min
TiO_2	1#	7	70	400	0.32	15
	2#	7	70	400	0.32	30
	3#	7	70	400	0.32	45
	4#	7	70	400	0.32	60
	5#	7	70	400	0.32	75
	6#	7	70	400	0.32	90
SiO_2	7#	10	70	500	0.2	15
	8#	10	70	500	0.2	30
	9#	10	70	500	0.2	45
	10#	10	70	500	0.2	60
	11#	10	70	500	0.2	75
	12#	10	70	500	0.2	90

在国家纳米技术与工程研究院检测中心进行了涂层断面的扫描电镜试验,对不同沉积时间的涂层厚度进行了估计. 所用设备型号为 LEO 1530 VP. 所得结果如表 2 所示.

表 2　不同试样的涂层厚度　　nm

试样	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#
厚度	200	260	500	530	610	900	500	820	1 120	1 950	2 510	3 200

1.3　抗原子氧剥蚀性能试验

抗 AO 剥蚀性能试验是在北京航空航天大学的 AO 效应地面模拟设备上进行的,关于设备的详细情况见文献[13]. 试验条件为:真空室气压:0.15 Pa;放电电压:120 V;放电电流:140 mA;暴露时间:32 h;AO 累积通量约为 6.5×10^{20} atom/cm^2.

2　试验结果与分析

下面主要通过试样的外观变化、质量损失、表面形貌、表面成分和光学性质的变化结果来评述涂层抗 AO 剥蚀的特性.

2.1　外观变化结果

从图 1 可以看出,纯 Kapton 的外观发生了明显变化,由黄色透明变为不透明(中间区域用螺母固定,未被 AO 侵蚀),而有涂层的 Kapton 试样的外观未见变化.



a　Kapton　　b　TiO_2　　c　SiO_2

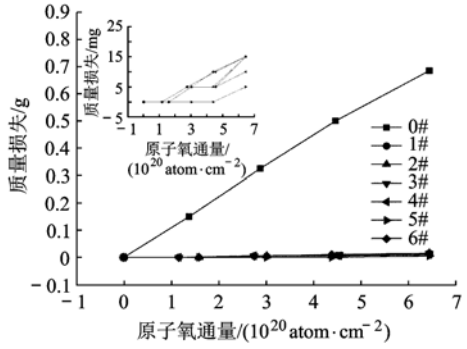
图 1　纯 Kapton 和有涂层的 Kapton 试样 AO 效应试验前后的照片

2.2　质量损失结果

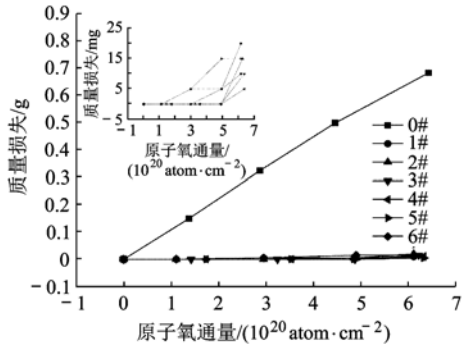
每隔 8 h,用 DT-100 光学天平对试样称重,精度为 0.000 05 g. 图 2 和图 3 分别是纯 Kapton 和有涂层的 Kapton 在 AO 效应试验中的质量损失和剥蚀率. 可以看到,Kapton 材料在 AO 暴露试验后有较大的质量损失,且质量损失随 AO 通量呈线性增加,剥蚀率基本不变,约为 3×10^{-24} cm^3/atom. 而沉积 TiO_2 和 SiO_2 涂层后材料的质量损失和剥蚀率非常小,在 32 h 试验后其质量损失和剥蚀率比纯 Kapton 降低了 2 个数量级,这说明该防护涂层能够显著提高材料抗 AO 剥蚀的能力.

另外还可以看出,这些涂层并不是越厚越好. 6#和 12#试样的质量损失说明,当涂层厚度达到一定程度后,抗 AO 剥蚀性能反而会下降. 这是由于,随着涂层厚度的增加,涂层内的残余应力将会增加,很容易引起裂纹产生. 当涂层出现裂纹时,AO 会穿过裂纹,侵蚀涂层下的 Kapton,即产生

“掏蚀”. 仅从质量损失上看,5#试样和 11#试样的抗 AO 剥蚀性能是最好的,即 TiO_2 涂层的厚度最好在 600 nm 左右, SiO_2 涂层的厚度最好在 2 500 nm左右.

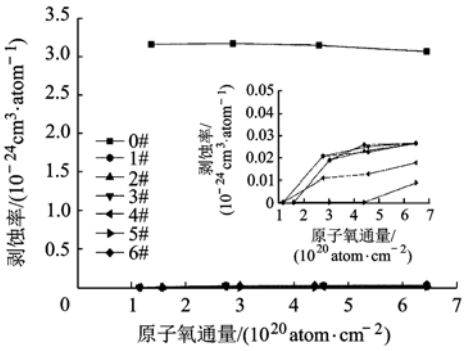


a TiO_2

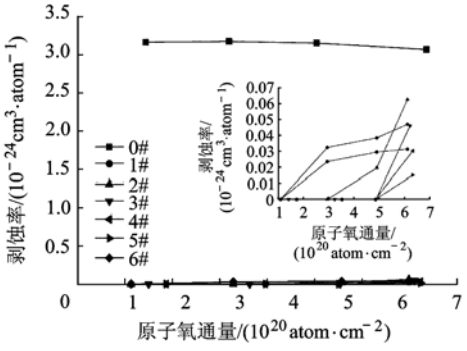


b SiO_2

图 2 纯 Kapton 和有涂层的 Kapton 试样的质量损失



a TiO_2

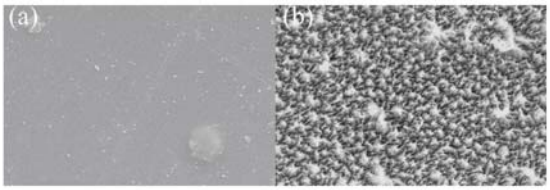


b SiO_2

图 3 纯 Kapton 和有涂层的 Kapton 试样的剥蚀率

2.3 表面形貌变化结果

图 4 为 A0 效应试验前后纯 Kapton 的扫描电镜(SEM,Scanning Tlectron Microscope)照片. 从图 4 可以看出,纯 Kapton 在 AO 暴露前后,表面形貌发生了明显变化. 暴露前,试样表面光滑平整,而暴露后则呈“地毯状”,表面粗糙度大大增加.

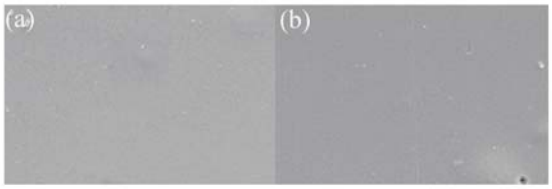


a AO 效应试验前 b AO 效应试验后

图 4 纯 Kapton 的 SEM 照片

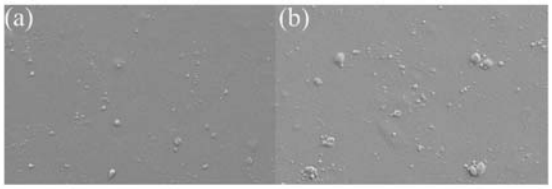
而图 5 和图 6 显示,有涂层的 Kapton 试样在 AO 暴露前后,表面形貌基本不变,这与它们很小的质量损失相符,说明防护涂层大大提高了材料的抗 AO 剥蚀性能. 同时,还可以看出,SiO_2 涂层表面还是有少量缺陷,如部分凸起. 这些缺陷应该是在涂层加工过程中造成的,可能由于溅射之前基底没有完全清洗干净. 但换一个角度讲,这也说明磁控溅射沉积防护涂层的效果还有进一步提高的空间.

另外,即使有涂层的 Kapton 发生了卷曲,但 SEM 照片中并没有出现裂纹,进一步说明其防护效果是可靠的,而且涂层具有一定的柔韧性.



a AO 效应试验前 b AO 效应试验后

图 5 有 TiO_2 涂层的 Kapton 的 SEM 照片



a AO 效应试验前 b AO 效应试验后

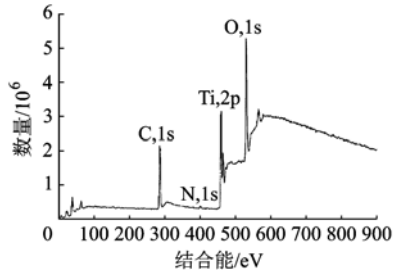
图 6 有 SiO_2 涂层的 Kapton 的 SEM 照片

2.4 表面成分变化结果

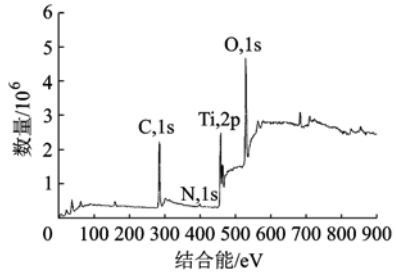
XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析是用 ESCALAB-250 型 X 射线光电子能谱仪测试的. 图 7 给出了沉积 TiO_2 涂层的 Kapton 在 AO 暴露前后的 XPS 光谱,可以看出试样的表面成分基本没有变化,证明了该涂层能够保护基底材料不被 AO 剥蚀.

图 8 给出了沉积 SiO_2 涂层的 Kapton 在 AO

暴露前后的 XPS 光谱,可以看到 C 元素含量有所降低,而氧元素含量有所升高,说明试样表面还是有氧化反应发生. 这有可能是涂层被进一步氧化,也有可能是 AO 通过涂层上有缺陷的地方,与基底发生了氧化反应. 从该角度来看,TiO_2 涂层对基底的防护效果要优于 SiO_2.

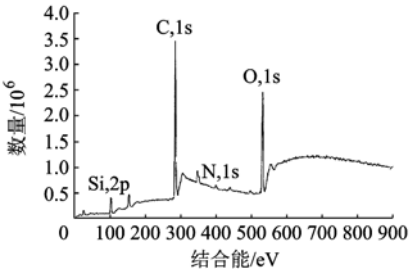


a　AO 效应试验前

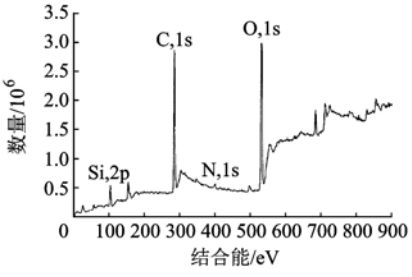


b　AO 效应试验后

图 7　有 TiO_2 涂层的 Kapton 的 XPS 光谱



a　AO 效应试验前



b　AO 效应试验后

图 8　有 SiO_2 涂层的 Kapton 的 XPS 光谱

2.5　光学性质变化结果

试样的透射率是用 TU-1901 型双束紫外分光光度计测得的. 纯 Kapton 在 AO 暴露前后的透射率变化如图 9 所示. 可以看出,Kapton 的透射率在 AO 暴露后大大降低,和外观由透明的变成不透明的结果相一致,说明其光学性质由于 AO 的侵蚀而发生了严重的退化.

图 10 和图 11 显示了有涂层的 Kapton 的透射率曲线. 可以看出,沉积 TiO_2 和 SiO_2 涂层后,Kapton 的透射率基本没有变化,说明涂层没有改变基底的光学性质. 更重要的是,在 AO 暴露后,沉积了涂层的 Kapton 的透射率也几乎没有降低,进一步证明了涂层对基底的防护作用.

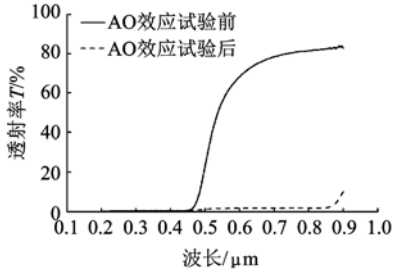


图 9　纯 Kapton 的透射率曲线

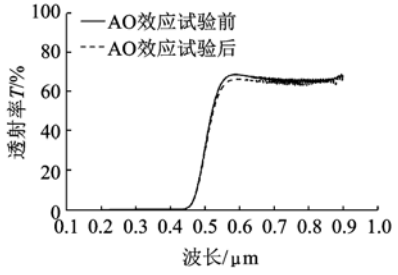


图 10　有 TiO_2 涂层的 Kapton 的透射率曲线

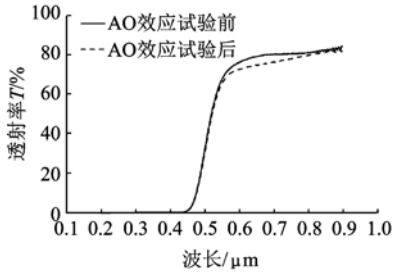


图 11　有 SiO_2 涂层的 Kapton 的透射率曲线

2.6　涂层防护效果分析

TiO_2 和 SiO_2 这两种无机氧化物涂层对基底的防护机制是相同的:在原子氧环境中性质稳定,剥蚀率低,可以有效地阻止或减少到达基底材料的原子氧数目,因而可以有效地保护基底不受原子氧的剥蚀. 因此这两种涂层对基底材料的防护效果取决于与基底的附着力和产生缺陷的容易度.

涂层与基体材料热膨胀系数的匹配是获得良好涂层的重要因素. 它们的热膨胀系数相差越大,涂层间张应力越大,当这个张应力超过了涂层自身的抗张强度极限时,涂层出现裂纹. Kapton,TiO_2 和 SiO_2 的热膨胀系数如表 3 所示. 试验结果中 TiO_2 涂层防护效果优于 SiO_2 是因为其热膨胀

系数与基底 Kapton 更为接近,因而附着力更好,也更不容易产生缺陷.

表 3 基底和各涂层的热膨胀系数

材料	Kapton	TiO_2	SiO_2
热膨胀系数	$2\times10^{-5}\sim3\times10^{-5}$	9×10^{-6}	5×10^{-7}

3 结 论

本文在航天器材料表面磁控溅射沉积无机氧化物涂层(TiO_2 或 SiO_2)并优化了其工艺,通过地面模拟试验评估了涂层的抗 AO 剥蚀性能,主要结论如下:

1) AO 暴露后,纯 Kapton 试样的外观由黄色透明变为不透明,而有防护涂层的 Kapton 试样的外观没有变化;

2) 有涂层的 Kapton 试样的质量损失和剥蚀率比纯 Kapton 试样的质量损失和剥蚀率下降了 2 个数量级;

3) SEM 照片显示,纯 Kapton 试样的表面在 AO 暴露后,由平滑变得呈"地毯状",而有防护涂层的 Kapton 试样的表面形貌没有明显变化;

4) XPS 分析显示沉积 TiO_2 涂层的 Kapton 的表面基本没有变化,但沉积 SiO_2 涂层的 Kapton 的表面有氧化反应发生;

5) 纯 Kapton 在 AO 暴露后,光学性能大大降低,而 TiO_2 或 SiO_2 涂层没有影响 Kapton 的光学性质,并且保护其在 AO 暴露后没有降低;

6) TiO_2 涂层的防护效果比 SiO_2 要好是因为其热膨胀系数与基底 Kapton 更接近.

参考文献 (References)

[1] Reddy M R. Review: effect of low earth orbit atomic oxygen on spacecraft materials[J]. J Mater Sci, 1995, 30: 281-307

[2] Hedin A E. MSIS-86 thermospheric model[J]. J Geophys Res, 1987, 92(A5): 4649-4662

[3] Duo S, Li M, Zhou Y, et al. Investigation of surface reaction and degradation mechanism of Kapton during atomic oxygen exposure [J]. J Mater Sci Technol, 2003, 19(6): 535-539

[4] Peter P N, Gregory J C, Swann J T. Effects on optical systems from interactions with oxygen atoms in low earth orbits[J]. Appl Opt, 1986, 25(8): 1290-1298

[5] Packirisamy S, Schwam D, Litt M H. Review: atomic oxygen resistant coatings for low earth orbit space structures[J]. J Mater Sci, 1995, 30: 308-320

[6] Dworak D P, Soucek M D. Protective space coatings: a creamer approach for nanoscale materials[J]. Prog Org Coat, 2003, 47: 449-457

[7] Cooper R, Upadhyaya H P, Minton T K, et al. Protection of polymer from atomic-oxygen erosion using Al2O3 atomic layer deposition coatings[J]. Thin Solid Film, 2008, 516: 4036-4039

[8] Banks B A, Rutledge S K. SiO_x coatings for atomic oxygen protection of polyimide Kapton in low earth orbit[R]. AIAA-92-2151-CP, 1992

[9] Banks B A, Snyder A, Miller S K, et al. Atomic-oxygen undercutting of protected polymers in low earth orbit[J]. J Spacecraft Rockets, 2004, 41(3): 335-339

[10] Singh K, Krishnamurthy N, Suri A K. Adhesion and wear studies of magnetron sputtered NbN films[J]. Tribology International, 2012, 50: 16-25

[11] Wang T, Diao X, Wang X. Inhomogeneous optoelectronic and microstructure property distribution across the substrate of ZnO: Al films deposited by room temperature magnetron sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2001, 257: 9773-9779

[12] Zhou Y, Xie Z, Ma Y, et al. Growth and characterization of Ta/Ti bi-layer films on glass and Si (1 1 1) substrates by direct current magnetron sputtering[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258: 7314-7321

[13] 沈志刚,赵小虎,陈军,等. 灯丝放电磁场约束型原子氧效应地面模拟试验设备[J]. 航空学报, 2000, 21(5): 425-430
Shen Zhigang, Zhao Xiaohu, Chen Jun, et al. Ground-based atomic oxygen effects simulation facility with the filament discharge and bound of magnetic field[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(5): 425-430(in Chinese)

(编 辑:李 晶)