

# C/E表面镀 Al膜的原子氧试验

任屏源<sup>1,2</sup> 任妮<sup>1</sup> 马占吉<sup>1</sup> 肖更竭<sup>1</sup> 武生虎<sup>1</sup>

(1 兰州物理研究所表面工程技术国家级重点实验室,兰州 730000)

(2 兰州大学材料系,兰州 730000)

**文 摘** 为了提高 C/E复合材料的导电性及耐空间环境的能力,应用电弧离子镀技术在 C/E复合材料表面沉积了 Al膜,研究了地面模拟原子氧环境对 C/E复合材料表面镀 Al前后的侵蚀、质损及 Al膜的附着力、导电性的影响。通过 XRD、SEM、FT - IR、万能拉伸测试仪、FZ - 82 数字式四探针测试仪等测试分析样品。结果表明:电弧离子镀 Al膜微米级以上颗粒较多,但分布均匀,膜层致密,附着力达  $2\text{ N/mm}^2$ 以上;原子氧对 C/E复合材料侵蚀明显,镀铝后具有明显的防护作用;原子氧侵蚀后的 Al膜电阻率有所上升,但还是有较好的导电性;辐照后的 Al膜附着力比辐照前反而增加,其机理尚待进一步研究。

**关键词** C/E复合材料,Al膜,电弧离子镀,原子氧,防护

## Effects of Atomic Oxygen on C/E Composite-Based Aluminum Films

Ren Pingyuan<sup>1,2</sup> Ren Ni<sup>1</sup> Ma Zhanji<sup>1</sup> Xiao Gengjie<sup>1</sup> Wu Shenghu<sup>1</sup>

(1 National Key Laboratory of Surface Engineering, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

(2 Department of Materials Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract** The arc ion plating equipment is applied to deposit Al films on the C/E composite in order to enhance the atomic oxygen corrosion resistant ability of the C/E composite and to enhance its electric conductivity. C/E composite surface morphology corrosion and mass loss are studied on atomic oxygen environment ground simulation experiments. Meanwhile, the effect of C/E composite-based aluminum films, including surface morphology corrosion, mass loss, film adhesion with substrate and electric conductivity, is studied by the atomic oxygen ground-based simulation equipment. The samples are tested and analyzed with XRD, SEM, FT - IR, universal material testing machine, the FZ - 82 digital four-probe arrangement and other instruments. The result indicates: The grains of the Al films of arc ion plating are distributed evenly and compactly, though the size of most grains is in micron order, with the adhesion of over  $2\text{ N/mm}^2$ . C/E composite is corroded badly by atomic oxygen exposure, so the protective film is essential. The electric resistivity of Al films is increased with atomic oxygen exposure, but the conductivity of Al film keeps normal. The adhesion becomes stronger with atomic oxygen exposure than before, and its mechanism needs further study.

**Key words** C/E composite, Aluminum film, Arc ion plating, Atomic oxygen, Protection

### 1 引言

空间环境非常恶劣,在低地球轨道环境<sup>[1~4]</sup>(200~700 km)中以原子氧(AO)环境为主。AO是一种强氧化剂,具有很强的侵蚀作用,在高度约为250 km的轨道上,AO密度达 $10^9/\text{cm}^3$ ;当航天器以8 km/s左右速度在近地轨道运动时,AO冲击航天器表面的能量约为5 eV,这将使其表面剥蚀形成“类地毯”形貌

导致性能退化,而影响航天器寿命<sup>[5~7]</sup>。碳纤维本身具有导电性,但不如金属好,加上环氧树脂后,使其导电性能下降而成为不良导体,采用C/E复合材料制成的航天器高频天线组件电性能不能满足使用要求。因此,在C/E复合材料表面镀金属膜,既能对AO有防护作用,又能提高其表面导电性,将有效解决这两大问题。

收稿日期:2007-01-15

作者简介:任屏源,1981年出生,硕士,主要从事复合材料的表面改性研究

## 2 试验

### 2.1 原材料

空间专用 C/E 样片 30 mm × 50 mm 若干。

### 2.2 样品制备

采用兰州物理研究所的 VACF 大型电弧离子镀膜设备镀 Al 膜, 实验步骤如下:

(1) 清洗基片, 用白绸布沾丙酮擦洗三遍, 然后用乙醇超声波振荡仪清洗 10 min; 待样品自然风干后刷一层聚酰亚胺底胶, 放入烘箱固化, 先在 40 固化 0.5 h, 然后在 65 固化 0.5 h, 最后升温至 80 固化 2 h;

(2) 将样片固定在真空室镀膜工装上;

(3) 抽气, 真空室的压力 > 1. 1 mPa;

(4) 离子束刻蚀清洗样片表面;

(5) 镀膜;

(6) 设备放气, 取出样品。

镀膜时工艺条件如下:

(1) 放电弧压为 28 ~ 30 V;

(2) 脉冲偏压为 130 V, 2 500 Hz, 占空比 20%;

(3) 气体压力为 11 ~ 13 mPa;

(4) 基片正对弧源, 距离弧源 1 m。

### 2.3 空间环境 AO 试验

AO 试验在兰州物理研究所完成。该设备为航天专用地面模拟空间环境所用, 见图 1、图 2。试验所得到的现象和数据与近地轨道直接暴露试验可以定性吻合。

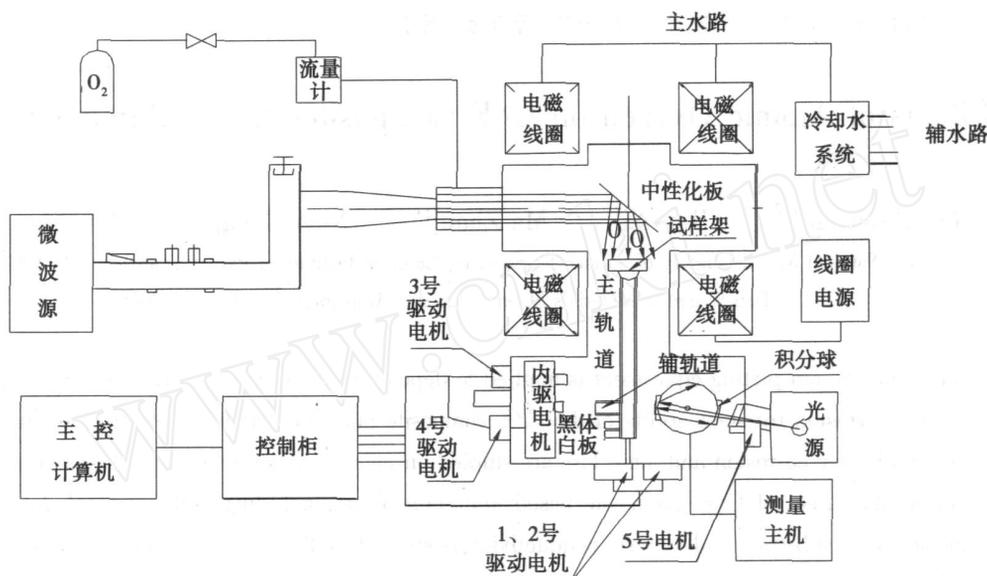


图 1 AO 装置结构示意图

Fig 1 Structure pattern of atomic oxygen simulation equipment

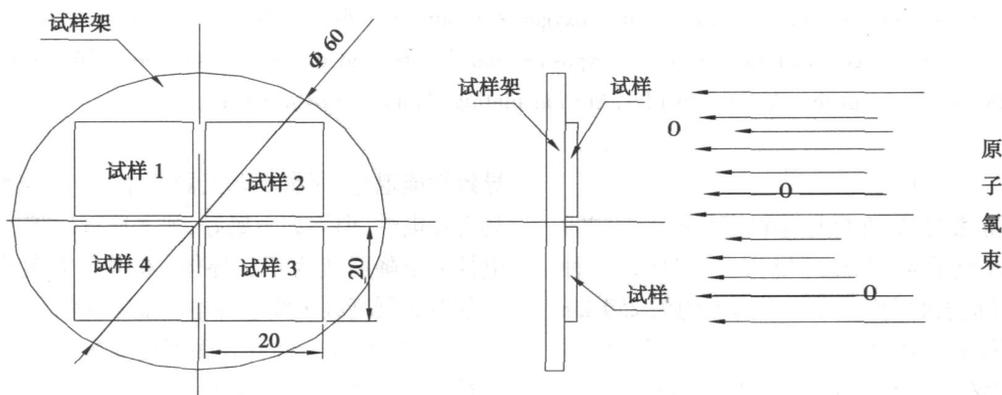


图 2 AO 装置试样架

Fig 2 Sample shelf pattern of structure pattern of atomic oxygen simulation equipment

试验时把样品用切割机分成小于 20 mm × 20 mm 块状, 清洗干净后放入试验设备中。开机抽真空并保证真空室压力为 0.2 Pa。该设备通过同轴微波

源放电产生 AO。通入的氧气流量 12 cm<sup>3</sup> / min, 试验的 AO 能量为 5 ~ 8 eV。试验前后用高精度电子天平称量样品 (精确到 1 × 10<sup>-5</sup> g), 测定材料的质量损失。

试验后采用 XRD、SEM、FT - IR、万能拉伸测试仪、FZ - 82 数字式四探针测试仪等对样品进行测试分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 质损分析

从表 1 可以看出,在 AO 累计通量  $4.1 \times 10^{20}$  AO/cm<sup>2</sup> 时:C/E 复合材料被 AO 侵蚀,剥落,质损严重些;镀 Al 膜后 AO 的质损侵蚀明显好转,说明 Al 膜起到了一定的保护作用;Al 膜存在的质损,可能是由于 AO 束流轰击,使 Al 膜表面部分脱落;或由于样品表面本身含有少量水分子,在真空中被抽除均导致微小质损差别。试验的 AO 累计通量相当于在 400 km 高度的近地轨道下,太阳射电辐射下运行两个月<sup>[8]</sup>。

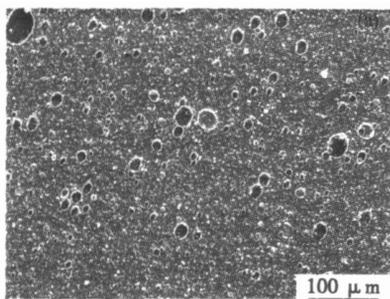
表 1 试验前后样品质量变化

Tab 1 Quality variety of sample before and after atomic oxygen exposure

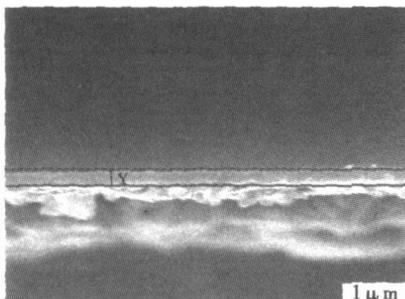
试样	AO 通量密度 / $10^{16} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	作用时间 /min	试验前 /mg	试验后 /mg	单位质损 /%
Al 膜 /C <sub>r</sub>	1.57	435	507.37	506.39	0.19
C/E	1.57	435	694.36	688.94	0.787

#### 3.2 SEM 分析

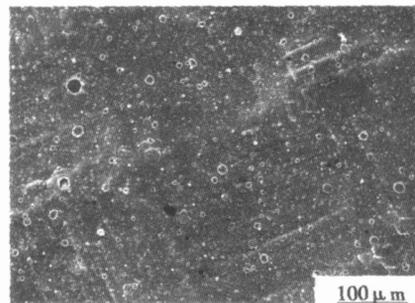
用日本电子光学公司生产的 JSM - 5600LV 低真空扫描电子显微镜分析金属化涂层的表面形貌和断面形貌,在检测涂层表面形貌之前,被测试样均用超声波振荡仪清洗;断面先在 300# 砂纸上磨,然后在 900# 砂纸上磨,再在绒布上抛光,见图 3。



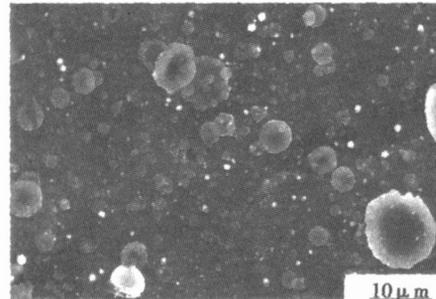
(a) 薄膜表面试验前



(b) 膜层断面试验前



(c) 试验后



(d) 试验后

图 3 Al 膜的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of aluminum film

从图 3 (a) 看出:薄膜较均匀致密,同时存在零星大液滴颗粒,表面颗粒呈球形,一般认为<sup>[9-10]</sup>,离子镀膜时,阴极靶熔融的物料(颗粒)从阴极弧斑微熔池喷射出来形成的液滴在空间呈球状,固化在基材表面时则变得扁平,呈鹅卵状颗粒。其大小不等,粒度从小于一微米到十几微米,个别的达几十微米。图 3 (b) 为膜层断面,两条直划线间为膜层厚度,两直划线上为基底。图 3 (b) 可以看出膜层不存在明显的通孔状缺陷,说明膜层致密。从图上看出,Al 膜起到一定的防护作用,Al 膜出现小孔。产生孔洞原因如下:一是样品基底材料粗糙凹凸不平;二是镀膜工艺过程;三是强烈的 AO 束流剥蚀。前两者影响薄膜均匀性致密性,尤其对于薄膜的薄弱处,在强烈的 AO 束流剥蚀下,薄膜易被剥蚀。

#### 3.3 XRD 分析

图 4 为电弧离子镀 Al 膜的 XRD。

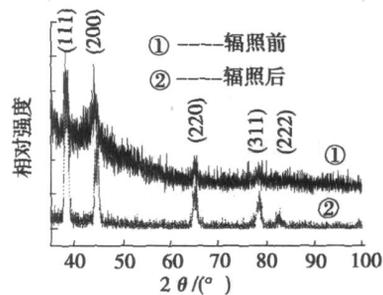


图 4 Al 膜的 XRD 衍射谱

Fig 4 XRD pattern of aluminum film

从图 4 可以看出:AO 辐照前后的 Al 膜 XRD 衍射谱一致,说明 AO 辐照后未改变 Al 膜的晶体结构。辐照后 (200) 峰宽化,原因可能是结晶度下降。辐照后 Al 膜表面应该出现氧化铝峰,以阻止 AO 的进一步腐蚀,但由于其含量很少,XRD 不能检测出来。

### 3.4 FT-IR 分析

对 AO 辐照前后的 C/E 复合材料及镀 Al 膜进行分析,FT-IR 分析谱图见图 5、图 6。

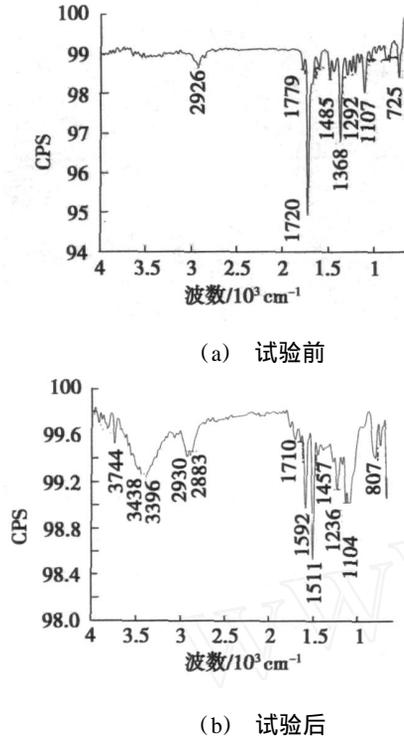


图 5 FT-IR 谱图

Fig 5 FT-IR spectrum of C/E composite

图 5 表明,  $3370\text{ cm}^{-1}$  为酰胺 NH 峰振动,  $2933$ 、 $2930$ 、 $2833$  及  $2871\text{ cm}^{-1}$  为 CH 峰,  $1594\text{ cm}^{-1}$  为酰胺的羰基峰,  $1102\text{ cm}^{-1}$  为 C—O,  $1710\text{ cm}^{-1}$  为 C=O,  $1592$ 、 $1511$  及  $807\text{ cm}^{-1}$  为苯环。C/E 复合材料经 AO 辐照后,峰形变化大。原因如下:一是 AO 对材料表面轰击,打乱了原来官能团,造成一些碎片;二是部分物质发生了氧化;三是部分物质挥发。从而说明 AO 对 C/E 材料腐蚀严重,需要防护,否则影响其性能缩短其使用寿命。

图 6 表明:  $2922$ 、 $2910$ 、 $2844$  及  $2855\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{CH}_2$  或  $\text{CH}_3$  振动,它们通常以 2 条或 3 条峰出现;  $1608\text{ cm}^{-1}$  对应于酰胺基团振动;  $1438$  及  $1461\text{ cm}^{-1}$  对应于 CH 峰变形振动,  $1647$  及  $1551\text{ cm}^{-1}$  对应于酰胺官能团振动。这些酰胺官能团的出现,应该为基底物质的反映。说明在薄膜太薄的情况下,尤其样品表面粗糙不平,AO 辐照使得薄膜薄弱部分出现孔

洞,薄膜变薄,红外线穿透,基底部分官能团出现。整体来看,AO 试验前后红外光谱变化不是很大,说明 Al 膜起到了一定的防护作用。

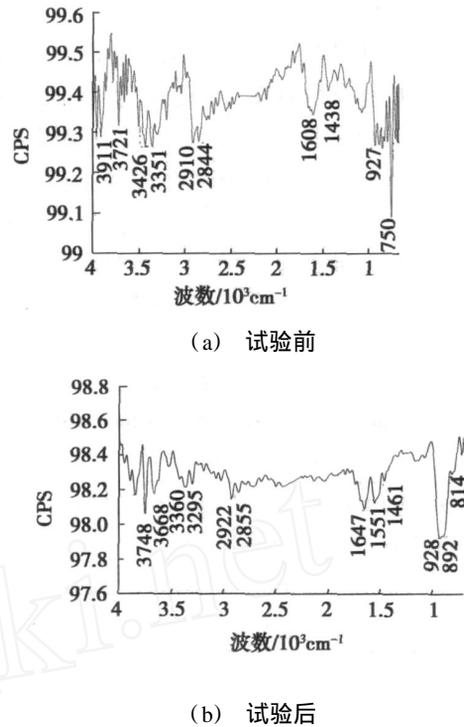


图 6 Al 膜 FT-IR 谱图

Fig 6 FT-IR spectrum of aluminum film

### 3.5 薄膜附着力测试

薄膜与基体材料表面附着结合的强弱,是评价薄膜质量的一个重要指标,作为航天应用的材料,薄膜必须与基体材料有良好的附着力,否则薄膜易起皱或从基体剥落。

薄膜与基体表面结合机制<sup>[11]</sup>十分复杂。附着力分为基准附着力和实际附着力两种,一般情况下以实际测得的使薄膜从基体表面剥离单位面积所需的力或能量,作为附着强度的度量。附着力测试方法有多种,本试验采用电子万能试验机测试,结果见表 2。

表 2 Al 膜附着力

Tab 2 Adhesion force of aluminum film N/mm<sup>2</sup>

样品编号	AO 辐照前 Al 膜附着力	AO 辐照后 Al 膜附着力
1 <sup>#</sup>	1.78	4.65
2 <sup>#</sup>	2.26	4.02
3 <sup>#</sup>	2.05	5.22
均值	2.03	4.63

从表 2 可看出辐照前薄膜附着力分布在 1.78 ~

2.05 N/mm<sup>2</sup>, 平均值 >2 N/mm<sup>2</sup>; 辐照后 Al膜附着力分布在 4.02 ~ 5.22 N/mm<sup>2</sup>, 平均值 >4 N/mm<sup>2</sup>。经 AO 辐照后, 薄膜附着力反而增大, 其机理尚待进一步研究。

### 3.6 导电性能

#### 3.6.1 薄膜导电连续性测试

将万用表设置为通断档, 选择镀 Al 样品若干以及 AO 试验后的 Al 膜, 任意两点作为测试点, 共测试 40 对测试点, 均为导通, 说明 Al 膜导电连续性较好。

#### 3.6.2 薄膜电阻率测试

Al 块材的电阻率为  $2.66 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。通过四探针法测试了电弧离子镀的 Al 膜, 结果见图 7。

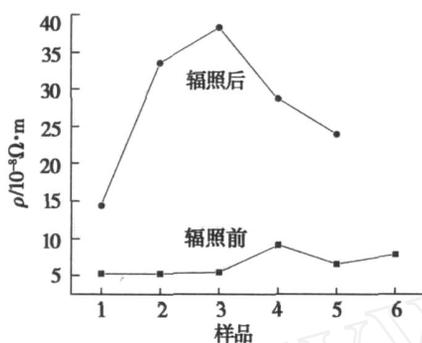


图 7 Al 膜 AO 辐照前后电阻率

Fig 7 Electric resistivity of aluminum film before and after AO exposure

图 7 表明 Al 膜辐照前, 电阻率为  $(5.27 \sim 9.20) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ , 十分接近 Al 块电阻率, 说明电弧镀 Al 膜比较致密。辐照后, 电阻率为  $(14.4 \sim 38.4) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ , 电阻率上升了几倍, 这和图 4 中 XRD 吻合, AO 试验后 Al 膜部分被氧化, 形成氧化物, 但其含量极少而 XRD 分析不出, 同时膜的结晶度下降, 从而导致辐照后薄膜电阻率上升, 但此时的导电性仍较好。

## 4 结论

(1) 电弧离子镀 Al 膜, 微米级以上颗粒较多, 但分布均匀, 膜层致密, 与基底的附着力  $>2 \text{ N/mm}^2$ 。

(2) AO 对 C/E 复合材料侵蚀作用明显, 镀 Al 后具有明显的防护作用。

(3) AO 辐照后, Al 膜与 C/E 基材的附着力比辐照前反而增加, 其机理尚待进一步研究。

(4) AO 辐照后, 电阻率有所上升, 但导电性仍较好。

### 参考文献

- 1 Trojaola M. Sens Actuators A Phys, 1993; 37 ~ 38: 233 ~ 238
- 2 Burya A I, Cherkasova N G, Kazakov M E et al Fibre Composite Materials, 2001; (4): 44 ~ 47
- 3 Iskanderova Z, Kleiman J, Gudimenko Y et al Nuclear Instruments and Methods in Phys Research B, 1997; 127/128: 702 ~ 709
- 4 Hanvly Y. European Space Agency Journal 1990; 14 (1): 109 ~ 119
- 5 Regnier N, Fontaine S Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001; 64: 789 ~ 799
- 6 Deev IS, Nikishin Composites Science and Technology, 1997; 57: 1 391 ~ 1 401
- 7 Babaevsky P G, Kozlov N A, Churib IV et al Cosmic Research, 2005; 43 (1): 27 ~ 35
- 8 都亨, 叶宗海. 低轨道航天器空间环境手册. 北京: 国防工业出版社, 1996
- 9 Minton T K, Zhang J, Garton D J. Collision-assisted erosion of hydrocarbon polymers in atomic-oxygen environments High Perform Polymers, 2000; 12: 27 ~ 42
- 10 Dobrovolskaya I P, Chereiskii Z Yu, Perepelkin K E et al Fibre composite Fibre Chemistry, 2003; 35 (4): 17 ~ 21
- 11 田民波, 刘德令编译. 薄膜科学与技术 (上册). 北京: 机械工业出版社, 1991: 174 ~ 178

(编辑 吴坚)