

四氧化二氮对卫星漫反射试片 氟化镁涂层的污染和侵蚀

舒勇华 刘宏立 樊 菁 崔季平 谢 冲

(中国科学院力学研究所 高温气体动力学重点实验室 北京 100080)

摘要: 利用漫反射率、X射线光电能谱和质谱等测量方法,研究了固态和气态四氧化二氮(N_2O_4)对漫反射试片氟化镁(MgF_2)涂层表面的污染情况.实验表明,固态 N_2O_4 对 MgF_2 涂层有严重侵蚀作用, N_2O_4 固粒污染后的涂层表面漫反射率下降了20%~30%.在一定的时间内,气态 N_2O_4 对涂层表面的影响显著地依赖它的压力.试片在压力为 6.9×10^4 Pa和200 Pa的 N_2O_4 蒸气中分别放置10 min,前者厚度为40 μ m的 MgF_2 涂层基本消失,表面漫反射率下降约20%;后者涂层表面的原子组成和漫反射率变化很小.还给出了 MgF_2 涂层表面 N_2O_4 分子吸附摩尔密度,以及与涂层表面碰撞的 N_2O_4 分子通过化学吸附过程提取 MgF_2 的几率.

关键词: N_2O_4 漫反射试片 MgF_2 涂层 表面污染

中图分类号: TG172.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2005)02-0070-04

1 前言

为避免空间碎片的产生,卫星和火箭分离后需要在轨排放三级储箱内的剩余推进剂.研究结果表明^[1],剩余氧化剂四氧化二氮(N_2O_4),从直径10 mm~20 mm的排放口流入高度870 km太空后,射流立即失稳破碎为大量液滴.液滴表面不断有气态分子蒸发,所消耗汽化热使 N_2O_4 液滴在很短时间内冷凝为固态颗粒.固态颗粒凭借惯性,气态分子依靠热运动速度,不断地向周围扩散.它们对附近卫星器件表面的污染以及由此引起的器件性能的变化是工程部门关心的问题.

本文主要研究固态和气态 N_2O_4 对卫星漫反射试片氟化镁(MgF_2)涂层性能的影响.该试片的基底为金属铝,一面镀有厚度约40 μ m的 MgF_2 涂层(图1),用于太空辐射光线强度的标定.关于 MgF_2 涂层的光学性质已有不少工作^[2~4],但 N_2O_4 在 MgF_2 涂层表面吸附、反应及对表面性质影响的研究还很少.本文采用紫外和可见光分光光谱、X射线光电子能谱和质谱测量方法,研究 MgF_2 涂层经过固态和气态 N_2O_4 污染后,它的表面吸附和反应特性以及性能的变化情况.

2 实验方法

实验装置由石英吸附系统、温控系统、真空系统

等组成(图2).球柱形的石英吸附室,上部为内径40 mm、高40 mm的圆柱,下部为内径40 mm的半球体.铝基片尺寸为30 mm \times 30 mm \times 2 mm,通过4个角点,水平放置在吸附室下端.吸附室左接装有液态 N_2O_4 的石英管,作为气态实验的蒸气源,右经真空缓冲腔体与真空泵系统相连,下与氮气源相连,上接质谱仪.在吸附室与真空缓冲系统、蒸气源、氮气源、质谱仪的连接管路上,均装有高真空金属阀(密封极限 10^{-6} Pa).吸附室顶部由一个金属盖板密封.该盖板装有两对金属电极,其中一对与固定在试片表面的热敏电阻连接,通过测量热敏电阻值换算可以获得试片的温度,另一对与缠绕在试片上的加热丝连接,当打开直流电源时即可加热试片最高至50 $^{\circ}$ C.这种加热方式避免了升高吸附室的壁面温度,保证抽真空后加热脱附气体只来自试片表面.这对原位质谱分析是重要的.

石英吸附室与蒸气源管浸泡在一个内盛酒精冷媒的玻璃制冷箱中,由数字温控仪和氟利昂压缩机组成的温控系统的调节范围为-40 $^{\circ}$ C~0 $^{\circ}$ C.真空缓冲腔体直径和高度均为500 mm,通过一个直径200 mm的闸板阀与真空泵相连.腔体的极限压力为 3×10^{-5} Pa,由于腔体的体积比吸附室大得多,当连接阀II打开后,吸附室压力将快速下降,并在达到预定真空度后保持稳定.

为避免漫反射试片背面可能附着的各种杂质和油渍等对实验结果的影响,用无水乙醇擦洗试片背面,然后观测实验前涂层表面X射线光电子能谱和漫反射率.

定稿日期:2004-05-26

基金资助:国家自然科学基金(10402042)

作者简介:舒勇华,1971年生,男,重庆人,副研究员,博士,主要从事金属材料、功能薄膜等研究

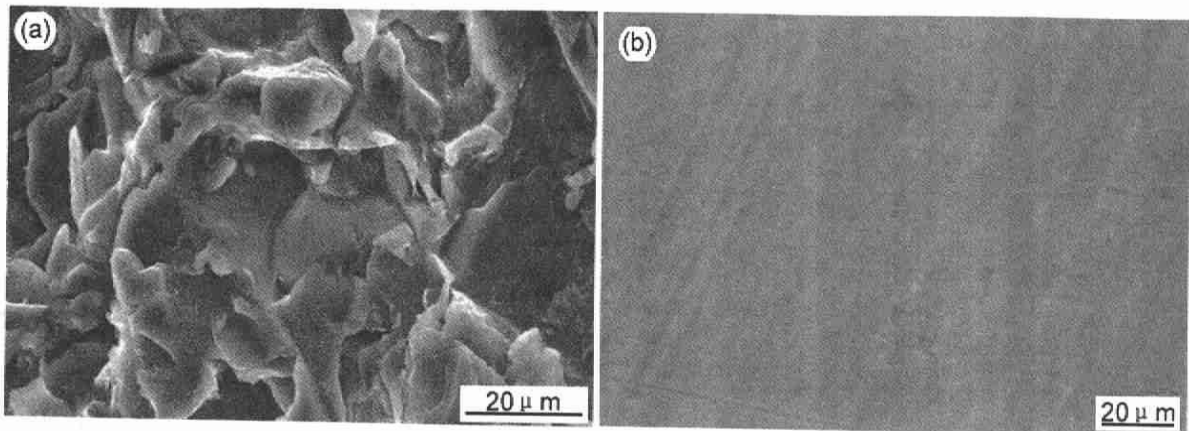


Fig. 1 Surface morphology of a diffusively reflecting flake. (a) MgF₂ coating; (b) aluminum substrate

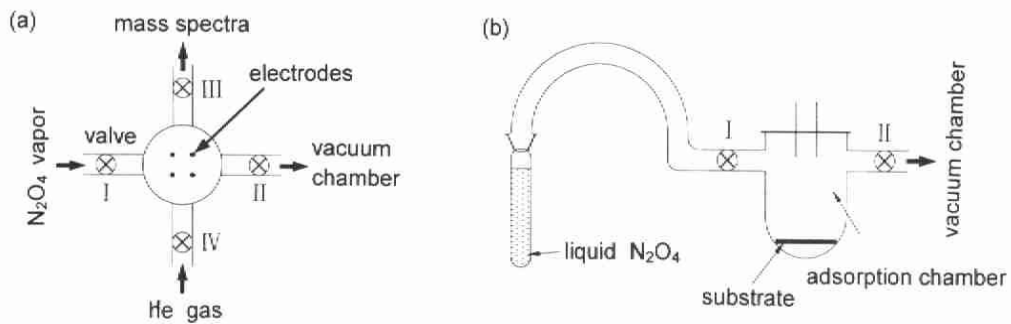


Fig. 2 Top view (a) and side view (b) of an experimental device for contamination of diffusively reflecting flakes by N₂O₄

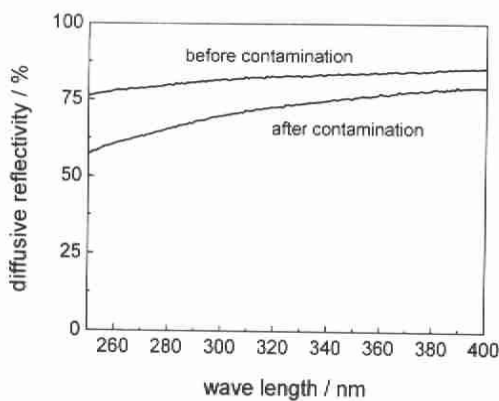


Fig. 3 Comparison of the diffusive reflectivity of MgF₂ coating surface before and after contaminated by N₂O₄ vapor at the pressure of 6.9×10^4 Pa

气态实验中,首先将试片放入吸附室后,盖好吸附室的金属盖板.通过温控系统使试片温度保持在 -10°C ;通过调节吸附室与蒸气源之间的阀门 I 和吸附室与真空缓冲腔体之间的阀门 II (图 2b),控制进入和离开吸附室的 N₂O₄ 蒸气质量,将吸附室内压力 P_0 调节到预定值.经过足够长的时间 (10 min),试片表面达到吸附室压力下的饱和吸附,关闭阀 II,降低试片温度后将剩余气体抽空.此后,若

进行原位质谱分析,首先应加热吸附试片温度到 40°C ,使表面吸附的推进剂分子脱附,再向吸附室通入略高于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的室温氦气,由氦气携带着脱附的推进剂分子经管道进入质谱仪.若进行 MgF₂ 涂层表面的 X 射线光电子能谱和漫反射率测量,直接从吸附室取出试片送检即可.由于送检过程需要几个小时,因此物理吸附在 MgF₂ 涂层表面的 N₂O₄ 分子有充分时间脱附.

固态实验中,将液态 N₂O₄ 滴入液氮,冷冻成直径 1mm~2mm 的固态颗粒后,取出置于 -10°C 的 MgF₂ 涂层表面,然后迅速将试片放入吸附室,盖好吸附室的金属盖板.此后的实验步骤与气态相同.

3 结果与讨论

3.1 气态 N₂O₄ 在 MgF₂ 涂层表面的吸附和反应

对于 $P_0 = 6.9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的情况,漫反射率的实验进行了 3 次,实验结果具有很好的重复性,实验后漫反射率下降了大约 20% (图 3).用 X 射线光电子能谱图分析了实验前后 MgF₂ 涂层表面的原子组成,通过计算各个特征峰的面积,可以确定表面元素的摩尔组成^[5].当样品厚度大于 5 倍电子平均自由程时,由特征峰面积度量的表面能谱强度 $I = n_i S$,其

Table 1 Comparison of the atomic constitutions of MgF₂ coating surface before and after contaminated by N₂O₄ vapor at the pressure of 6.9 × 10⁴ Pa

element	sensitivity factor S	before adsorption		after adsorption	
		I	n _r	I	n _r
C _{1s}	0.493	13435	27252	13205	25785
N _{1s}	0.813	0	0	3136	3857
O _{1s}	0.914	12317	13476	23954	26208
F _{1s}	1	35612	35612	1259	1259
Mg _{2p}	0.425	7548	17760	506	1191
Al _{2p}	0.412	0	0	2891	7017

中 n_r 为相对摩尔浓度, S 为灵敏度因子. 表 1 列出了本文用到的 6 种元素在特定轨道下的 S 值, 它们都是相对氟原子 1s 轨道电子标定的. 分别对实验前后 C_{1s}、N_{1s}、O_{1s}、F_{1s}、Mg_{2p} 特征峰进行能量积分, 获得 I 值, 然后求出 n_r (表 1). 实验前涂层表面氟原子和镁原子的相对摩尔浓度之比 35612:17760, 很好地满足 2:1 的配分关系. 实验后 F 和 Mg 的表面摩尔含量均低于 0.2%, 与实验前的 38% 和 19% 相比, 下降了 2 个量级; 并新有铝原子出现, 其摩尔含量大约有 10%, 其余 90% 由 O、N 和 C 占有. 这说明 MgF₂ 涂层表面经过 20℃ 的 N₂O₄ 饱和蒸气侵蚀和真空脱附后基本消失, 导致深层铝质暴露并与 N₂O₄ 反应, 形成新的化合物, 覆盖于表面. 所以下降 20% 之后的漫反射率可以认为是铝基体的漫反射率.

实验前 MgF₂ 涂层分子数密度等于其质量密度与其摩尔质量之比, 即

$$N_{\text{MgF}_2} = \frac{3.148}{62.31} = 0.05 \text{ mol/cm}^3 \quad (1)$$

X 射线光电能谱仪的探测深度 $h = 20 \text{ \AA}$, 因此实验前 MgF₂ 原子的探测面密度

$$N_{\text{MgF}_2}^{\circ} = N_{\text{MgF}_2} \times h = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \quad (2)$$

实验后 MgF₂ 涂层表面的 N₂O₄ 摩尔密度可以通过 N 和 Mg 能谱强度及 $N_{\text{MgF}_2}^{\circ}$ 获得

$$N_{\text{N}_2\text{O}_4}^* = \frac{1}{2} \times \frac{n_{\text{N}}^*}{n_{\text{Mg}}^{\circ}} \times N_{\text{MgF}_2}^{\circ} = 0.5 \times \frac{3857}{17760} \times 10^{-8} \\ = 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \quad (3)$$

其中, 上标 \circ 和 $*$ 分别表示实验前和实验后.

为了考察吸附室 N₂O₄ 蒸气压力对 MgF₂ 涂层性能的影响, 我们进行对比实验: 试片温度仍保持在 -10℃, P_0 分别取 2000 Pa 和 200 Pa, 并维持实验时间均为 600 s. 实验后 MgF₂ 涂层表面的漫反射率的测量曲线与实验前相比, $P_0 = 2000 \text{ Pa}$ 时的降幅约为 10%; $P_0 = 200 \text{ Pa}$ 时的变化很小, 可以忽略.

对比 $P_0 = 6.9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 和 $P_0 = 2000 \text{ Pa}$ 时涂层侵

蚀情况以及漫反射率的变化, 可以认为在后一种情况下有 50% 之原始涂层被侵蚀, 其值相当于 20 μm. 设 MgF₂ 晶体单位表面氟与镁离子的提取是理想表面反应, 速率常数可写为

$$k_a = \alpha \cdot \frac{1}{4} \bar{c} \quad (4)$$

其中 α 为表面反应速率, 即单个分子与固面一次碰撞发生化学反应的几率, $\bar{c} = \sqrt{8RT/\pi m}$ 为气相分子平均热运动速度, m 为分子量, R 为气体常数, T 为温度. 在不受扩散控制的条件下, 表面反应速度 $v_a = k_a n$, n 为气相分子数密度. 单位表面的侵蚀量 σ 等于 v_a 与侵蚀时间 τ 的乘积, 即

$$\sigma = \alpha \cdot \frac{1}{4} \bar{c} \cdot n \cdot \tau \quad (5)$$

侵蚀量 σ 与侵蚀厚度 d 的关系可写成

$$\sigma = 3 \cdot \rho_s \cdot M_s^{-1} \cdot d \quad (6)$$

其中 $\rho_s = 3.148 \text{ g/cm}^3$ 和 $M_s = 62.31 \text{ g/mol}$ 分别为 MgF₂ 的密度和分子量, 因子 3 是考虑到的 MgF₂ 被提取是以单个离子为基元过程的. 当 $d = 20 \text{ μm}$, $\sigma = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$. 将此值及计算求出的 $n(2000 \text{ Pa}) = 8.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$, $\bar{c} = 2.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ 和 $\tau = 600 \text{ s}$ 等各量代入式 (5), 可求出 $\alpha \approx 9.6 \times 10^{-6}$, 即每次碰撞通过化学吸附过程而被提取的几率约为十万分之一. 根据在轨排放条件算出火箭剩余推进剂在卫星器件表面的遭度量, 再乘以 α 就可以知道实际部门关心的器件表面污染侵蚀程度.

通过质谱原位测量 -10℃ 的 MgF₂ 涂层表面 N₂O₄ 的吸附量时, 首先需要标定质谱仪. 利用略高于一个大气压的氦气将石英吸附室内温度 293K、压力 $6.9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的 N₂O₄ 蒸气送入质谱仪检测器, 检测给出的质谱强度 $I_s = 1.14 \times 10^9$. 已知吸附室体积 $V = 6.69 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, 故吸附室内 N₂O₄ 分子摩尔数 $n_s = P_0 V / RT = 1.89 \times 10^{-3} \text{ mol}$. 因此, 单位质谱强度对应的 N₂O₄ 分子摩尔数

$$\theta = \frac{n_s}{I_s} = \frac{1.89 \times 10^{-3}}{1.14 \times 10^9} = 1.66 \times 10^{-12} \text{ mol} \quad (7)$$

按照上节所述步骤, 测量得出的从 MgF₂ 涂层表面脱附下来的 N₂O₄ 分子的质谱强度 $I_d = 4.5 \times 10^5$. 单位涂层表面 N₂O₄ 分子的吸附摩尔密度等于 $I_d \cdot \theta$ 除以涂层的表面积 7.5 cm^2 , 约为 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/cm}^2$.

应该注意到, 质谱检测的单位 MgF₂ 涂层表面 N₂O₄ 分子的吸附摩尔密度比 X 射线光电能谱给出的结果高 2 个数量级. 这是因为质谱检测是原位的,

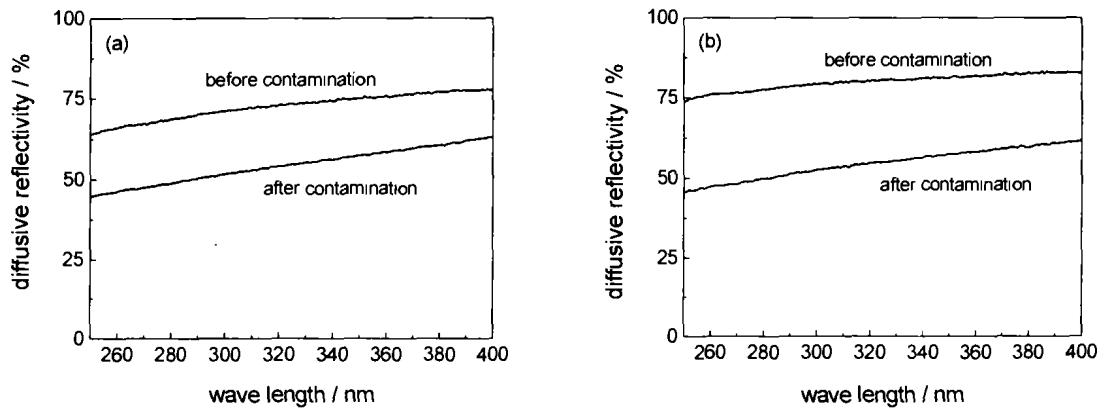


Fig. 4 Comparison of the diffusive reflectivity of MgF_2 coating surface before and after contaminated by solid particles of N_2O_4
(a) No.1 sample (b) No.2 sample

所获得的吸附质量等于表面饱和吸附质量与 10 min 抽真空过程中的脱附质量之差, X 射线光电能为异地检测, 送检过程需要几个小时, 因此检测前涂层表面吸附的 N_2O_4 分子有充分时间脱附。

3.2 固态 N_2O_4 对 MgF_2 涂层表面漫反射率的影响

将 N_2O_4 固粒置于试片表面后, 在 5×10^{-4} Pa 真空环境, 固粒尺寸逐渐缩小, 在大约 2.5 h 后完全消失。图 4 为两个试片分别在同一条件下吸附前后漫反射率的测量结果。实验后 MgF_2 涂层表面的漫反射率与实验前相比, 大约下降了 20% ~ 30%, 这表明固态 N_2O_4 对 MgF_2 涂层表面有严重破坏作用。

4 结论

本文测量和分析了气态和固态 N_2O_4 与卫星漫反射试片 MgF_2 涂层表面的相互作用。固态 N_2O_4 对 MgF_2 涂层有严重侵蚀作用, N_2O_4 固粒污染后的涂层表面漫反射率的降幅为 20% ~ 30%。在一定时间内, 气态 N_2O_4 对 MgF_2 涂层的侵蚀作用显著依赖其压力。 MgF_2 涂层在 N_2O_4 蒸气中放置 10 min, 压力为 6.9×10^4 Pa 和 2000 Pa 时, 涂层表面漫反射率分别下降约 20% 和 10%; 压力为 200 Pa 时, 涂层表面漫反射率变化很小。漫反射率实验数据的分析表明, 与 MgF_2 涂层碰撞 N_2O_4 分子, 通过化学吸附过程提取 MgF_2 的几率约为十万分之一。在 -10°C 的 MgF_2

涂层表面, N_2O_4 分子的吸附摩尔密度, 原位质谱测量值 1×10^{-7} mol/cm²。该表面置于室温环境下 3 h ~ 5 h 后, 利用 X 射线光电能谱测量得到的 N_2O_4 分子吸附摩尔密度为 1.1×10^{-9} mol/cm²。这表明吸附在 MgF_2 涂层表面的 N_2O_4 分子, 在室温环境下充分脱附的特征时间为 3 h ~ 5 h。

参考文献:

- [1] Fan J, Liu H L, Jiang J Z, et al. Analysis and simulation of discharging residual rocket propellants in orbit[J]. Acta Mechanica Sinica (accepted)
(樊菁, 刘宏立, 蒋建政等. 火箭剩余推进剂排放过程的分析与模拟[J]. 力学学报, 已接收)
- [2] Chang C S, Hon M H, Yang S J. The optical properties of hot-pressed magnesium fluoride and single crystal magnesium fluoride in the 0.1 to 9 μm range[J]. J. Mater. Sci., 1991, 26: 1627 - 1630
- [3] DeSalvo R, Said A A, Hagan D J, Van Stryland E W, Sheik Bahae M. Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption in wide bandgap solids[J]. IEEE J. Quantum Electronics, 1996, 32: 1324 - 1333
- [4] Dumas L, Quesnel E, Pierre F, Bertin F. Optical properties of magnesium fluoride thin films produced by argon ion-beam assisted deposition[J]. J. Vacuum Sci. Technol. A, 2002, 20: 102 - 106
- [5] Liu S H. Analysis of X-Ray Photoelectron Energy Spectra[M]. Beijing: Science Press, 1988
(刘世宏. X 射线光电子能谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1988)
(英文摘要转 83 页)

THE CORROSION AND INHIBITION OF MILD STEEL IN MONOETHANOLAMINE SOLUTION ABOUNDED WITH H₂S

ZHOU Xin^{1,2}, YANG Huaiyu¹, CAI Duochang², SHEN Changbin^{1,3}, TAO Xiaojie¹, HAN Dongyun¹

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016;

2. Department of Chemistry, Xihua Normal University, Nanchong, 637002;

3. Department of Materials Science and Engineering, Dalian Railway University, Dalian, 116028)

Abstract: The corrosion behavior and the effect of the corrosion inhibitor on those behavior of carbon steel in MEA solution abounded with H₂S was investigated by static weight loss test, electrochemical method and surface analytical techniques. The inhibitive mechanisms of IMC - C5 inhibitor under the circumstance were discussed. The results show that mild steel was severely damaged in MEA solution abounded with H₂S and IMC - C5 inhibitor has an excellent inhibitive performance mainly from the strong retardation to the anodic process. The corrosion inhibitor is an anodic adsorption type inhibitor.

Key words: monoethanolamine (MEA), corrosion inhibitor, mechanism, mild steel

(上接 73 页)

CONTAMINATION AND EROSION OF MAGNESIUM FLUORIDE COATING OF DIFFUSIVE REFLECTION FLAKES BY NITROGEN TETRAOXIDE

SHU Yonghua, LIU Hongli, FAN Jing, CUI Jiping, XIE Chong

(LHD, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract: This article, through measurement of diffusive reflectivity, X - ray photoelectron energy spectra and mass spectra, studies the contamination of magnesium fluoride(MgF₂) coating diffusive reflection flakes by solid and gaseous nitrogen tetraoxide(N₂O₄). Our experiments show that solid N₂O₄ may erode seriously the MgF₂ coatings. The diffusive reflectivity of the coating surfaces, after contaminated by solid particles of N₂O₄, will decrease about 20% ~ 30%. Within a certain period of time, the effects of gaseous N₂O₄ on MgF₂ coatings obviously depend upon its pressure. Exposure in N₂O₄ vapor for ten minutes, at the pressures of 6.9×10^4 Pa and 200 Pa, the 40 μm coatings are almost disappeared for the former case, and accompanied by about 20% decrease of the surface diffusive reflectivity, for the latter case there are a little changes in the atomic constitution and diffusive reflectivity of the coating surface. This article also provides the mole density for absorption of N₂O₄ molecules on MgF₂ coating surfaces, and the probability for N₂O₄ molecules in collision with the surfaces to extract MgF₂ through a chemical absorption process.

Key words: N₂O₄, diffusive reflection flake, MgF₂ coating, surface contamination