航天器表面多层分子污染光学效应分析方法

王曙光 汪先荣 汪 鹢 郭 兴 庄建宏

(兰州空间技术物理研究所 空间环境材料行为及评价技术重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘要:空间分子污染凝结在航天器敏感表面会造成相关设备性能下降甚至失效。通过材料真空出气动力学理 论,分析了分子污染在空间环境下出气、输运以及吸附过程,推导了分子污染层的形成过程并以此建立分子污染多 层沉积膜物理模型。利用多层污染模型预测被污染光学表面透过率的影响因素预估,并测量两种常见的星用非金 属材料不同温度下、不同沉积顺序的出气污染膜的透过率。研究结果表明样品受热温度越高,沉积的污染膜对光学 表面的透过率衰减越大,且多层污染膜沉积的顺序对光学性能的影响很大,验证了模型预测结果的正确性。

文章编号:1006-7086(2013)01-0014-05

OPTICAL EFFECTS ANALYSIS METHODS FOR MULTILAYER MOLECULAR FILMS CONDENSED ON SPACECRAFT SURFACES

WANG Shu-guang , WANG Xian-rong , WANG Yi , GUO Xing , ZHUANG Jian-hong (Science and Technology on Material performance Evaluating in Space Environment Laboratory , Lanzhou Institute of Physics , Lanzhou Gansu 730000 , China)

Abstract: In space environment, molecular contamination condensed on sensitive surface is an important influence to the equipment characteristic. Based on dynamics theory of materials outgassing, this paper studied the processes of outgassing, transferring and adsorption experienced by outgassing molecules. Establish a model of multilayered system by analyzing the process of molecular contamination films. And make prediction to the influencing factor of transmittance of optical surface which has been contaminated. By measuring the transmittance of molecular contamination films produced from two nonmetal materials in different temperature and different sequence, the results indicate that the transmittance attenuation will increase along with the heating temperature. And the deposition sequence is an important influence to the optical performance. These conclusions verify the correctness of the model of multilayered system model.

Key words: Molecular contamination; Optical effect; Multilayer films; Transmittance; Analysis methods1

1 引言

空间环境下材料体内或者表面某些成份发生分解、扩散释放、蒸发、升华等过程而脱离表面,并以单分子 形式随机沉积于航天器表面而造成敏感表面功能下降或性能失效称之为空间分子污染。目前国内针对分子 污染光学污染方面的研究集中在通过试验手段获得特定材料的污染数据,没有十分完整的光学污染仿真分 析软件,由于在真空条件下受外部条件影响(热、光、辐射诱发、催化等)不同出气成份出来的先后顺序、到达 光学表面的路径使得其到达敏感表面的时间不同,导致在敏感表面上沉积的污染物形成分层结构,这样形成 的多层结构对光学表面光谱透过率的影响不同于单层结构^[1]。同时,近年来中高轨道卫星系统性能的持续 提高和在轨寿命的不断延长,对卫星光学系统污染的模拟和防护提出了更高的要求,急需建立适合卫星表面 光学污染分析理论模型以及完备的仿真分析方法。

收稿日期:2012-10-24.

作者简介: 王曙光(1987-) ,男 ,硕士研究生 ,江苏连云港人 ,主要研究方向为空间环境效应及控制。

2 分子污染的形成过程与厚度分布

2.1 材料出气过程

出气行为受可能的降解方式(热、光、辐射诱发、催化)动力学调节以及受穿过体材料和可能的表面附着 层的扩散速率控制,其中温度对材料的出气行为影响最大。对材料体内的每种成份而言,出气速率^[2]为:

$$q = q_0 \exp\left(-E/RT\right) \tag{1}$$

式中 q为出气率; q₀为常数; E为出气活化能; R为摩尔气体常数; T为热力学温度。由出气率表达式可以 看出 RT低于材料分子的激活能时,出气速率很小可以忽略不记。因此对于复杂成份的非金属材料,在温度 升高的过程中,低激活能的成份首先出气、高激活能的后开始出气。

2.2 分子污染的输运过程

分子污染在真空中的传输过程,与光学表面对污染源的距离、方向和视角有关。一般在分子流情况下, 挥发出来的分子以余弦定律向不同方向发散

$$dW = W/\omega \cos\theta \tag{2}$$

式中 W为蒸发率; ω 为发散方向与污染源平面法线之夹角; d ω 为夹角 θ 及 θ + d θ 两个圆锥间所包括的立体角; dW为 d ω 立体角内发散的量。

由上式可以得到,达到光学表面的分子污染量在分子流情况下与离开污染的距离成反比,与两者连线和 敏感表面法线之夹角的余弦成正比。在整星当中,与光学表面存在视角关系的许多部位所使用的材料都可 能出气,这些出气污染源与光学表面的距离以及出气分子的运动速度的不同会导致污染物在光学表面的沉 积顺序不同。

2.3 分子污染的吸附过程

对于凝结在光学表面的污染物沉积量取决于入射分子的特性、敏感表面的特性及热力学温度。吸附过 程分为物理吸附和化学吸附两种。

物理吸附的作用力是范德瓦尔斯力,因任何种类的分子都可能吸附在清洁的光学表面。但是由于发生物理吸附的温度一般接近沸点,因此,永久气体的物理吸附主要发生在低温下。物理吸附不稳定,易脱附,只 有高沸点的气体分子才容易被吸附,而且随着表面覆盖度的增加,吸附热逐渐减小。

化学吸附是由表面与吸附的污染物之间形成的化学结合键所引起的 发生类似化学反应的过程 吸附具 有选择性。一种固体表面只能吸附几种气体 吸附分子距表面为 0.1 ~ 0.3 nm 吸附温度较高。化学吸附较 稳定 不易脱附 由于化学键力作用范围只有分子直径大小 因此化学吸附为单层吸附。

这样,由于材料不同成份出气先后顺序不同、出气物到达光学表面的途径不同再加上光学表面的吸附选 择性,综合起来导致沉积在光学表面上的污染层并不是多种成份均匀混合的单层结构,而是多层结构。每一 层的组份都与上下层不相同,而且应该是按基底上顺序沉积的。

2.4 点污染源的膜厚分布

一个很小的圆球形污染源,它向各个方向的出气是等量的,称此污染 源为点污染源。这种点污染源和点光源的发射特性相似,实际中星、舰、船 等微小区域的非金属材料就属于点污染源。

S 为蒸发源中心 基片中心正对 S > A 和基片之间的距离为 h 离开基片上的原点 O 为 x 处的微小面积元为 $ds \circ r$ 为蒸发源中心与 ds 间的距离 ds所对应的立体角为 $d\omega$ 在 x 处的膜厚 d 与基片原点处的膜厚 d_0 关系为:

 $d/d_0 = 1/(1 + \frac{x^2}{k^2})^{3/2}$



图1 点污染源出气示意图

(3)

可以看出,如果基片是球面的,即x = 0,球面各基片上的膜厚是均匀的。如果是水平配置基片,则随h增大基片上各点膜厚趋于均匀。

2.5 微小平面污染源的膜厚分布

同样方法,可以得到微小平面污染源的膜厚分布表达式

(4)

$$d/d_0 = 1/(1 + \frac{x^2}{h^2})^2$$

由以上分析看出 不管是点污染源还是微小平面污染源 如果基片距离污染源的距离与污染膜的尺寸比 h/x 足够大 那么沉积的污染物膜层可看作是厚度均匀的 ,实际卫星上非金属材料的出气情况与之相符。 3 分子污染多层沉积模型

表面结构均匀没有缺陷且温度均匀的光学表面,如果表面正对污染源且平行放置,那么出气物在光学表面沉积污染层中心附近污染膜可以看作结构均匀的。考虑到材料不同成份出气物先后顺序不同,实际的污染层是多层膜顺序垒加起来的。这样,可以建立如下模型:

航天器非金属材料出气污染物以分子状态沉积在光学表面,受自身材料 种类以及空间环境温度等因素影响,不同种类的出气物先后在光学表面依次 沉积形成多层膜结构,表面的吸附层是由一个均匀但结构不同的薄膜垒起来 的,如图2。此模型基于以下假设:(1)构成多层膜结构的每层膜都是各向 同性的;(2)每层膜都是材料结构以及厚度均匀的;(3)每层膜的折射率 *n* (*v*)不随厚度发生变化;(4)两层膜之间、膜层与衬底之间无过渡层。



根据以上理论得出 影响多层污染膜光学性能的参数主要有以下几个方面:每层污染膜层的厚度(*d_j*)、每层膜的成份(即折射率 *n_j*)、污染膜的层数、不同污染层在基底上的沉积顺序。这与只考虑单层结构有着本质的区别。

图 2 空间分子污染多层沉积 模型示意图

4 实验方法及过程

采用了两种材料(3M33+黑色绝缘胶带、PVC 黑色屏蔽线外皮)所建立的沉积模型的试验验证。选择的 两种材料都是卫星上常见的非金属材料,且均用于光学表面附近。将3M33+黑色绝缘胶带、PVC 黑色屏蔽 线外皮制备成试验样品,放入恒温恒湿箱内,设置预处理条件为温度25 ℃,湿度45%,保温48 h。

4.1 材料出气污染物成份分析

将处理过的样品分别放入分子污染出气物成分检测分析设备^[3]中,当真空容器压力达到 10⁻⁴Pa 时设置 样品加热温度 125 ℃并开始由室温加热,在加热过程中开四极质谱计扫描不同温度下出气成份。 4.2 污染膜制备与测量

4.2 万术陕的田马州重

	玻璃片编号	第一层污染膜种类与加热温度	第二层污染膜种类与加热温度
单层膜	A1	3M33 + 黑色绝缘胶带 75 ℃	
	A2	3M33 + 黑色绝缘胶带 100 ℃	
	B1	PVC 黑色屏蔽线外皮 75 ℃	
	B2	PVC 黑色屏蔽线外皮 100 ℃	
多层膜	A3	3M33 + 黑色绝缘胶带 100 ℃	PVC 黑色屏蔽线外皮 100 ℃
	B3	PVC 黑色屏蔽线外皮 100 ℃	3M33 + 黑色绝缘胶带 100 ℃

表1 试验得到的污染膜种类对应关系表

将制好的样品剪成小块放入样品舟内称重,两种材料各分成等量4份,样品净质量220±5 mg,与 ø25 K9 玻璃片一同放入低温凝结效应设备^[4]中。K9 玻璃中心正对样品舟下方的出气孔,在真空度10⁻⁴Pa下, 样品加热温度为75 ℃,K9 玻璃片温度为25 ℃下保持24 h,得到沉积了75 ℃3M33+黑色绝缘胶带出气物 污染膜的玻璃片A1 与沉积了75 ℃PVC 黑色屏蔽线外皮出气物污染膜的玻璃片B1。然后重新更换样品,并 将沉积了污染物的玻璃片重复上述过程,将样品加热温度改为100 ℃,得到沉积了100 ℃3M33+黑色绝缘 胶带出气物污染膜的玻璃片 A2、A3 与沉积了100 ℃PVC 黑色屏蔽线外皮出气物污染膜的玻璃片 B2、B3。 然后取出样品与玻璃片,更换样品,将 A3 放到3M33+黑色绝缘胶带样品舟出气孔下,B3 放到 PVC 黑色屏 蔽线外皮样品舟出气孔下设置温度100 ℃加热24 h。最终得到的污染膜种类对应关系见表1 所列。之后用 Lambda900 测量各个玻璃片的透过率得到 200~2 500 nm 波段的透射率谱图。

- 5 实验结果及分析
- 5.1 材料出气成份质谱分析^[5]

如图 3a) 看出加热到 75 ℃时出现的气体成份有 $H_2 O(m/z = 18)$,丙酮(m/z = 58),甲醇 $C_2 H_3 OH$ (m/z = 31), $NH_3(m/z = 15)$ 邻苯二甲酸脂(m/z = 149)。图 3b) 中与 75 ℃相比 加热到 100 ℃时出气量有所 增加,而且除了以上出气物种类外,在 m/z = 95、109 附近通常是含有 C 和 H 的有机物种类(可推测可能是材 料中的有机物添加剂油脂类物质裂解产生),在 m/z = 77 附近明显出现谱峰,分析可能是含有苯基类的有机 物出气;在 123 附近处也有少量出气。



图 3 3M33 + 黑色绝缘胶带加热出气成份质谱图

PVC 屏蔽线加热到 100 ℃图 4b) 与 75 ℃图 4a) 相比 在 $m/z = 100 \times 149 \times 190$ 处出现新的谱峰,说明加热 到 100 ℃过程中又出现新污染物种类。但是 m/z = 51 处的谱峰消失,可以推断在 75 ℃到 100 ℃继续加热过 程中 m/z = 51 这类出气物基本都从材料里挥发出来,因此在 100 ℃的时候检测不到。

5.2 污染膜光谱透过率测试

由图 5 所示透过率光谱谱图看出,两种材料在玻璃基底上沉积的污染膜随温度增加都会使玻璃片的透 过率减小,主要是因为随着温度升高出气量变大,沉积在基底的污染膜厚度增加;可以看出,两种材料100 ℃ 沉积的污染膜都比各自在75 ℃条件下沉积的污染膜红外波段光谱透射率衰减大,这是由于材料污染物在红 外波段的吸收率比在可见光波段吸收率高。另外,值得注意的是在1870 nm 附近 3 M 绝缘胶带100 ℃恒温 出气污染膜与其在75 ℃出气污染膜相比,透过率有一个小的衰减;在2230 nm 左右,PVC 屏蔽线外皮材料 100 ℃恒温出气污染膜与其在75 ℃出气污染膜相比透过率也有一个小的衰减。用上面的材料出气物质谱 分析可以解释这个现象:由75 ℃加热到100 ℃的过程中,两种材料都放出新的种类气体沉积在玻璃片上,新 出现的分子分别吸特定波段的光波,导致谱图上出现吸收现象(透过率衰减)。

由图 6 所示两种污染膜唯一的不同点就是①先沉积 3M33 + 绝缘胶带的出气污染物再沉积 PVC 屏蔽线 外皮出气物 ,而②刚好相反。这里运用光学薄膜中的介质膜理论^[6]可以给予很好的解释: 多层介质膜的特 征矩阵可由多层膜的多个单层膜特征矩阵按顺序相乘得到 ,矩阵相乘顺序不同会导致结果不同。因此 ,污染 膜沉积顺序不同必然导致透过率光谱曲线出现明显差异。

6 结论

通过对非金属材料空间环境下出气过程、输运过程以及在光学表面的吸附过程理论分析,建立空间分子污染多层沉积模型。选取两种星用非金属材料 3M33 + 绝缘胶带和 PVC 屏蔽线外皮进行出气种类测试,并且



图 5 不同温度下单层污染膜光谱透过率对比

图 6 两种材料不同沉积顺序多层膜光谱透过率

分别制备了不同温度下每种材料的出气物沉积膜、同一温度下先后沉积两种材料的出气物沉积膜并测量其 光谱透过率。两种材料在 75~100 ℃加热过程中都有新的污染物产生并沉积到玻璃片上影响透过率,验证 了模型中关于污染成份出气先后的理论;两种材料在 100 ℃下先后加热沉积污染膜顺序不同导致污染膜对 玻璃片透过率影响不同,验证了模型中不同材料膜层的排列顺序会影响多层膜的光学特性,证实了分子污染 多层沉积模型的正确性。为航天器分子污染的预估与星用非金属材料的评价提供新的思路和方法。

参考文献:

- [1]Bertrand W. T., Budde B. A., Williams M. Z., Palmer K. F. Optical Analysis Methods for Material Films Condensed on Cryogenic Surfaces of Spacecraft. 1994 AUG XCAEDC; AEDC – TR – 94 – 3.
- [2]达道安.真空设计手册(第三版 [M].北京:国防工业出版社 2004.
- [3] 王鹢, 王先荣, 颜则东, 等. 星用非金属材料出气物成分及污染光学测试分析 [J]. 航天器环境工程, 2005, 22(5): 295-299.
- [4] 王先荣,马文杰. 污染低温凝结效应设备的研制 [J]. 宇航学报 2002 23(3):68-71.
- [5]姚日剑,王先荣,王鷁.星用非金属材料出气成份测试分析[J].真空与低温 2005,11(2):98-103.
- [6] 唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术 [M]. 浙江大学出版社 2006.