

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Л.С. Новиков¹, М.С. Самохина¹, В.Н. Черник¹, Н.П. Чирская^{1,2}
¹ НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ; ² Физический факультет МГУ
E-mail: meccy@rambler.ru

Введение

Одним из наиболее разрушительных факторов верхней атмосферы Земли, приводящих к деградации конструкционных материалов космических аппаратов и изменению их физико-химических свойств, является атомарный кислород (АК), который преобладает в области низких околоземных орбит [1]. Особенно уязвимы к воздействию АК различные полимерные материалы, в том числе микро-, нанокомпозиты и алюминизированные полиимидные пленки, которые широко используются в космической технике. Данная работа посвящена исследованию деградации материалов потоком АК в лабораторных условиях методами экспериментального и теоретического моделирования.

Математическое моделирование процесса эрозии различных полимерных материалов проводилось методом Монте-Карло, реализованным в программном комплексе GEANT3 [2].

Для лабораторного моделирования использовался магнитоплазменно-динамический ускоритель кислородной плазмы НИИЯФ МГУ [1], генерирующий поток высокоэнергичных нейтральных и ионизованных атомов кислорода. После облучения образцы исследовались с помощью атомно-силового и электронного микроскопов.

Результаты моделирования и обсуждение

Для расчетов применялась двумерная модель материала с разбиением его расчетной сеткой на ячейки одинакового размера, подобная использованной в [3]. Модель содержит ячейки двух типов: состоящие из полимера, которые могут удаляться под действием АК, и ячейки защитного покрытия. Одному модельному атому кислорода (укрупненной частице) соответствует 10^n атомов кислорода. Количество атомов кислорода в одной укрупненной частице, размер ячеек и вероятности процессов взаимодействия частиц с ячейками, описываемых ниже, выбирались на основании данных, полученных в серии экспериментов данной работы и работах, проведенных другими исследователями [3].

Попадая на полимер через отверстие, которое в натуральных условиях чаще всего является дефектом в защитном слое, частицы кислорода начинают растравливать полимер под отверстием. Форма образовавшейся впадины, или каверны, зависит как от параметров падения пучка АК, так и от параметров материала мишени. Результат математического моделирования формы

образовавшейся каверны достаточно сильно зависит от параметров используемой модели взаимодействия кислорода с полимером.

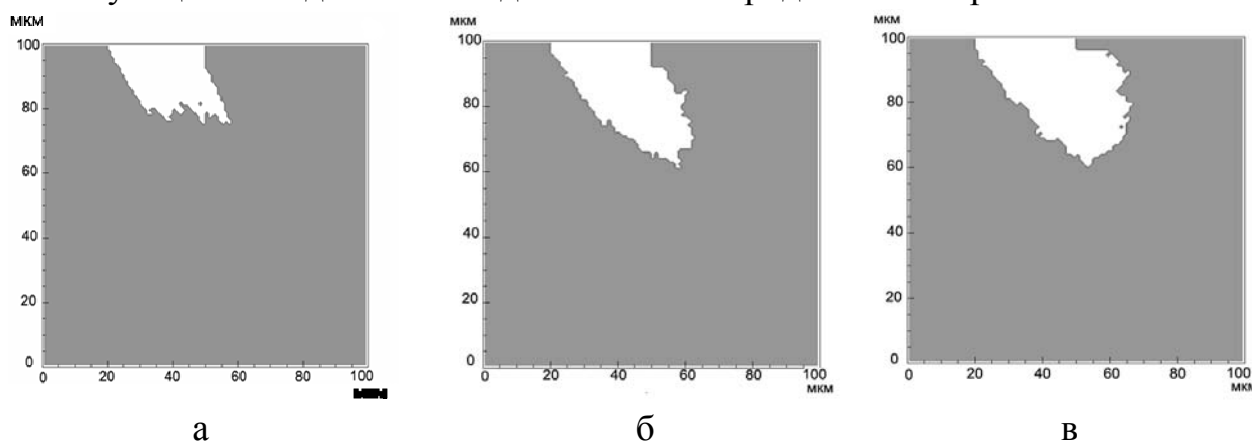


Рис.1. Рельеф поверхности образца в области отверстия для модели с различными допущениями: а – без учета рассеяния; б – с учетом однократного отражения частицы; в – с учетом многократного рассеяния частиц с дальнейшим уменьшением энергии вплоть до тепловой.

На рис. 1 показаны результаты моделирования процесса эрозии при различных моделях рассеяния укрупненных частиц кислорода на полимере. После столкновения укрупненной частицы с полимером ее энергия может сохраниться (зеркальное рассеяние) или уменьшиться (диффузионное рассеяние). На рис. 1в приведен результат моделирования, полученный при условии многократного рассеяния, энергия атома уменьшается после каждого акта диффузного рассеяния вплоть до тепловой ($\sim 0,025$ эВ). Кроме того, после каждого акта рассеяния по экспоненциальной зависимости снижается вероятность химической реакции, то есть удаления атомом ячейки полимера [3]. В работе использовались данные экспериментов, полученные группой исследователей [3]. Поперечный размер образца составлял 100 мкм, толщина защитного слоя – 10 мкм, диаметр отверстия в защитном слое – 30 мкм. Угол падения укрупненных частиц АК - 30 градусов. Вероятность химической реакции была принята за $Q = 0,5$; вероятность зеркального отражения – $R = 0,15$; вероятность диффузного рассеяния – $D = 0,25$.

Была проведена серия лабораторных экспериментов по облучению потоком АК полиимидных пленок, покрытых защитным алюминиевым экраном с отверстием, диаметр которого составлял ~ 100 мкм.

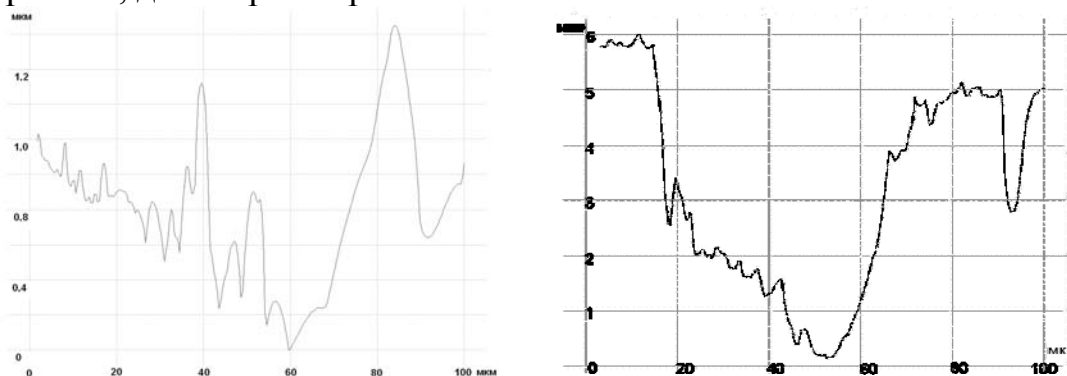


Рис. 2. Профиль каверны в полимере: а - при малом флюенсе атомов кислорода; б - при увеличенном флюенсе частиц.

На рис. 2а,б представлены результаты экспериментального моделирования процесса эрозии полиимида в области дефекта в защитном покрытии. При относительно небольшом флюенсе АК ($F \sim 10^{18}$ атом/см²) происходит образование каверны с характерной ворсистой структурой (рис. 2а). Увеличение флюенса ($F = 10^{19}$) приводит к возникновению более глубокой каверны и сглаживанию ее профиля (рис. 2б). В обоих случаях поток частиц падал на поверхность образца под углом 90 градусов.

В следующих экспериментах использовались полиимидные пленки, покрытые защитным алюминиевым экраном с симметричной щелью, диаметр которой составлял 30 мкм. При флюенсе облучения $F = 10^{20}$ атом/см² профиль вытравленной каверны практически гладкий и глубина его составляет более 4 мкм. На основе полученных экспериментальных данных была произведена калибровка используемой в теоретическом моделировании математической модели.

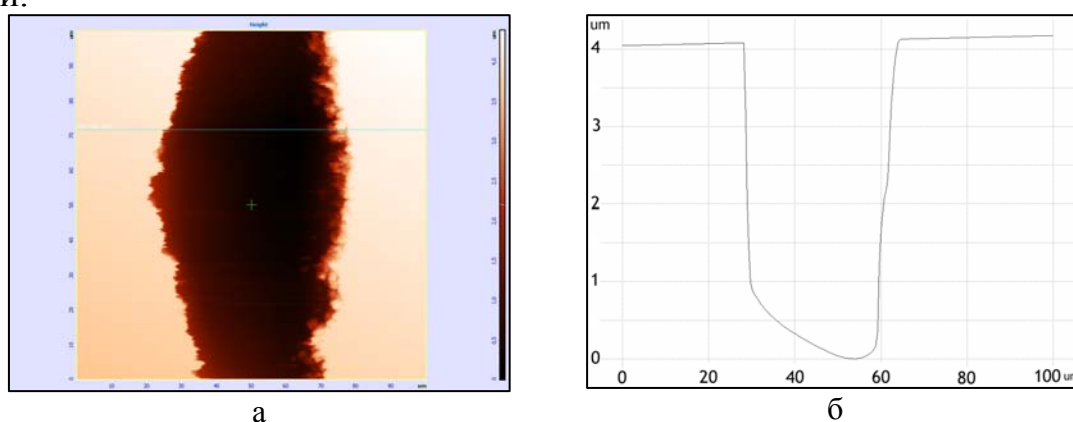
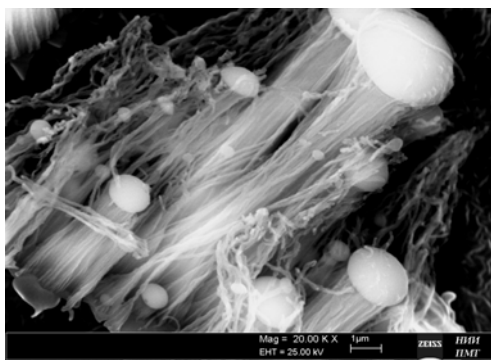
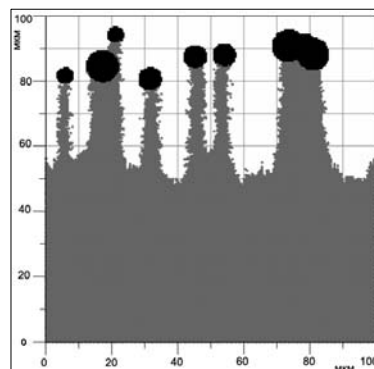


Рис. 3. Каверна, образованная в процессе облучения АК в образце полиимида, защищенного алюминиевым экраном с щелью диаметром 30 мкм: а, – изображения каверны, полученные на атомно-силовом микроскопе; б – сечение вдоль горизонтальной линии, выделенной зеленым (профиль каверны).

Помимо полимеров с защитным покрытием в данной работе исследовались полимерные композиты, для создания которых используется полимерная матрица и частицы наполнителя, устойчивые к воздействию АК [4]. Ранее нами было выполнено математическое моделирование эрозии полимера с введенным в его приповерхностный слой одним рядом шарообразных частиц, устойчивых к воздействию атомов кислорода [5]. На рис. 4б приведены результаты расчета при диаметрах защитных частиц 10 и 7 мкм при случайном распределении этих частиц по глубине в верхней четверти полимерной матрицы. Укрупненные частицы кислорода попадали на поверхность под углом 90 градусов. Приводимые ниже данные получены в рамках модели, учитывающей только однократное зеркальное или диффузное рассеяние частиц на полимерных ячейках. На рис. 4а представлено изображение поверхности образца полимерного композита после экспериментального моделирования воздействия потока АК в лабораторных условиях. Образованные на поверхности структуры достаточно схожи со структурами, полученными в результате математического моделирования.



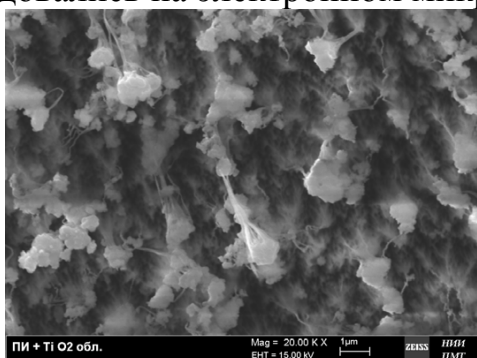
а



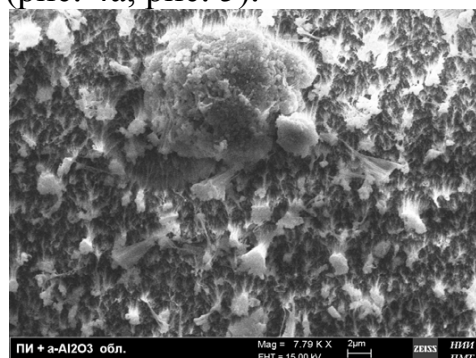
б

Рис. 4. а, б - результаты моделирования эрозии полимерного композита с введенными в приповерхностный слой шарообразными частицами диаметром 6-10 мкм.

В работе исследовались образцы композитов на основе полиимидной матрицы с различными наполнителями: частицами TiO_2 (рутил) со средними размерами 30-40 нм и частицами Al_2O_3 (корунд) размером 40-80 нм. После облучения на экспериментальном стенде потоком кислородной плазмы образцы исследовались на электронном микроскопе (рис. 4а, рис. 5).



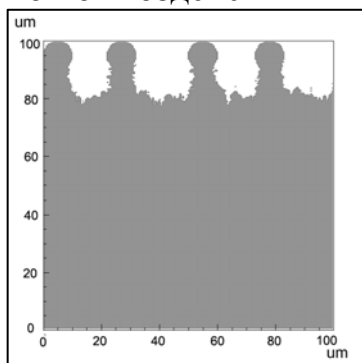
а



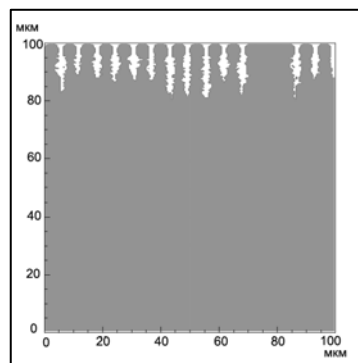
б

Рис. 5. Структура композитов с разными наполнителями после облучения потоком кислородной плазмы: а - TiO_2 ; б - Al_2O_3

Во всех случаях на приповерхностном слое наблюдаются структуры, состоящие из устойчивой к АК частицы, «шляпки», и полимерной «ножки», экранированной от воздействия АК.



а



б

Рис. 6. Результат математического моделирования эрозии полимерного композита

Результаты математического моделирования хорошо воспроизводят структуры поверхности, выявленные микроскопическим анализом. На рис. 6а представлены последствия облучения при низкой степени диспергирования частиц наполнителя, на рис. 6б – при высокой степени диспергирования. Очевидно, устойчивость композита к химическому действию АК тем выше, чем более равномерно распределены в полимерной матрице примесные частицы и чем меньше такие частицы склонны вступать во взаимодействие между собой.

Заключение

В случае возникновения дефектов в защитных покрытиях, используемых для предотвращения эрозии полимеров, наблюдается достаточно интенсивное разрушение полимеров в области дефектов, которое может привести к значительному ухудшению эксплуатационных свойств материалов. Устойчивые к воздействию атомарного кислорода наполнители полимерных композитов способны значительно уменьшить потери массы материала под действием атомарного кислорода. При облучении кислородной плазмой частицы наполнителя выступают в роли экрана, защищающего нижележащий слой полимера от деградации. Устойчивость полимерного композита к воздействию атомов кислорода зависит от степени диспергирования примесных частиц в полимерной матрице.

1. Л.С. Новиков, В.Н. Черник. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. – М.: Университетская книга, 2008, 90 с.
2. GEANT – Detector Description and Simulation Tool; CERN, Geneva 1993.
3. Yang Liu, Xue Liu, Guohui Li, Tao Li. Numerical investigation on atomic oxygen undercutting of the protective polymer film using Monte Carlo approach. Applied Surface Science, 2010, Vol. 256, Is. 20, pp. 6096–6106.
4. Л.С. Новиков, В.А. Демидов, М.С. Самохина, С.А. Бедняков, А.И. Гайдар, С.В. Зайцев, В.Н. Черник. Исследование структуры нанокompозитов на основе полимерных матриц. Труды 1-й всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники», 2010, с. 105-109.
5. Е.Н. Воронина, Л.С. Новиков, М.С. Самохина, Н.П. Чирская. Математическое моделирование воздействия атомарного кислорода на полимерные композиты. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», М. МГУ, НИИЯФ, 21-22 ноября 2011, с. 87-94.