

Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты

В. И. Павленко, Л. С. Новиков, Г. Г. Бондаренко, В. Н. Черник,
А. И. Гайдар, Н. И. Черкашина, О. Д. Едаменко

Исследовано воздействие потока атомарного кислорода (АК) на высоконаполненные композиты из ударопрочного полистирола (УПС) и высокодисперсного кремний-органического наполнителя. Рассчитаны коэффициенты эрозии после воздействия АК, методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучен рельеф композитов после облучения. Проведено физико-математическое моделирование процессов эрозии на основании полученных данных.

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, ксерогель метилполисилоксана, атомарный кислород, физико-математическое моделирование

The paper presents experimental data on the effects of the flow of atomic oxygen (AO) for highly filled composites of high impact polystyrene (HIPS) and superfine silicon-organic filler. The coefficients of erosion after exposure to AO, by scanning electron microscopy of the composites was studied relief after irradiation. Also in the paper, the physical and mathematical modeling of erosion processes on the basis of the data.

Keywords: high-impact polystyrene, xerogel metilpolisiloksana, atomic oxygen, physical and mathematical modeling

Введение

Обеспечение длительного срока функционирования космического аппарата (КА) на низких земных орбитах тесно связано с проблемой обеспечения стойкости покрытий наружных поверхностей элементов конструкции к воздействию околоспутниковой среды. При орбитальной скорости $U \approx 8$ км/с поверхности элементов конструкции КА испытывают воздействие потока частиц ионосферной разреженной плазмы. Кинетическая энергия частиц в зависимости от массы составляет от 0,3 до 10 эВ. Преобладающим химическим компонентом ионосферы Земли, оказывающим определяющее влияние на деградацию основных классов конструкционных материалов КА на высотах от 200 до 700 км, является АК [1]. Под действием набегающего потока АК на поверхности КА могут протекать такие процессы, как

физическое и химическое распыление материала, свечение на поверхности и вблизи нее, а также электризация поверхности [2].

Такому воздействию в наибольшей степени подвержены полимерные материалы. Для них уменьшение толщины слоя после года полета КА в указанном диапазоне высот может достигать 10–100 мкм [3].

Эрозия полимеров при воздействии АК приводит к уменьшению толщины материала и потере им массы, а также изменению его физико-химических свойств, определяемых поверхностным слоем, например, к возникновению анизотропии оптических характеристик за счет шероховатости поверхности. Воздействие кислорода увеличивает шероховатость поверхности, при этом возникает характерная структура, напоминающая ковровый ворс. В зарубежной литературе такая морфология поверхности получила название *carpet-like* [4].

В связи с этим, актуальна разработка эффективных способов защиты полимеров от АК, используемых в авиакосмической промышленности. Как показали натурные эксперименты и лабораторные исследования высокую стойкость к АК проявляют полимеры, наполненные кремнийорганическими соединениями [5].

Цель работы — исследование процессов воздействия АК на полистирольные композиты с различным содержанием высокодисперсного органо-силоксанового наполнителя, исследование морфологии образцов до и после облучения. Проведение физико-математического моделирования процессов эрозии композитов.

Методика эксперимента

Исследовали композиты УПС с различной концентрацией высокодисперсного органо-силоксанового наполнителя — ксерогеля метилполисилоксана (КМПС), структурная формула которого представлена на рис. 1.

КМПС получали по золь-гель технологии из распространенного в химической промышленности водорастворимого метилсиликоната натрия — $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$, где $\text{R} = \text{CH}_3$, при pH 4.

Осажденный наполнитель отделяли от раствора, декантировали водой от щелочи, высушивали в вакууме при 100°C и диспергировали в мельнице до размеров частиц $0,1 - 1$ мкм. Готовый наполнитель представлял собой высокодисперсный гидрофобный порошок белого цвета с плотностью $1100 - 1200$ кг/м³.

Смешение компонентов происходило во влажном состоянии: растворяли УПС марки УПС-0803Э в толуоле, после чего добавляли органо-силоксановый наполнитель и подвергали ультразвуковой обработке при частоте 22 кГц. После полного удаления растворителя композиты формовали методом горячего прессования при удельном давлении 200 МПа.

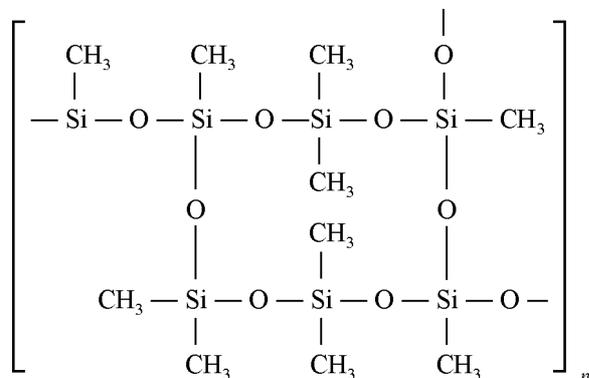


Рис. 1. Структурная формула КМПС.

Образцы облучали пучком кислородной плазмы, формируемым в магнитоплазодинамическом ускорителе на имитационной установке НИИ ядерной физики МГУ имени М.В. Ломоносова [6]. Поток ускоренной кислородной плазмы состоял из атомарных и молекулярных ионов, быстрых атомов и молекул кислорода с энергией до 40 эВ, а также плазменных электронов с энергией $1 - 5$ эВ.

Эквивалентный флюенс АК (F_m) определяли по изменению массы (m) пленки образца свидетеля (пленка Картон Н), с известными значениями массового коэффициента эрозии [7]. Удельные потери массы образцов измеряли вне камеры ускорителя на аналитических весах HR-202i с ценой деления $0,01$ мг.

Рельеф поверхности после облучения кислородной плазмой регистрировали на растровом электронном микроскопе EVO 40 (Zeiss) с предельной разрешающей способностью 4 нм при энергии зондирующего пучка $25 - 30$ кэВ и токе $15 - 20$ пА. Химический состав поверхностей после облучения был проанализирован посредством рентгеновского флуоресцентного анализа.

Результаты и обсуждение

Для проведения экспериментов были изготовлены полистирольные композиты, содержащие в своем составе до 60% наполнителя. При введении 70% и более КМПС модуль продольной упругости композитов снижается более чем в 2 раза, поэтому использование таких материалов в космическом материаловедении нецелесообразно.

Анализ количественной характеристики уноса материала под действием набегающего потока АК оценивали по массовому коэффициенту эрозии R_m , равному соотношению удельной потери массы $\Delta m/S$ (где S — площадь образца) к флюенсу АК (г/атом О).

В табл. 1 представлены результаты расчета коэффициентов эрозии полистирольных композитов с

Таблица 1

Коэффициенты эрозии полимерных композитов после облучения потоком кислородной плазмы

	Содержание наполнителя, %						
	0	10	20	30	40	50	60
Удельная потеря массы $\Delta m/S$, 10^{-4} г/см ²	14,4	7,9	5,7	4,3	3,4	3,1	2,8
Массовый коэффициент эрозии, R_m , 10^{-24} г/атом О	2	1,1	0,8	0,6	0,47	0,43	0,39

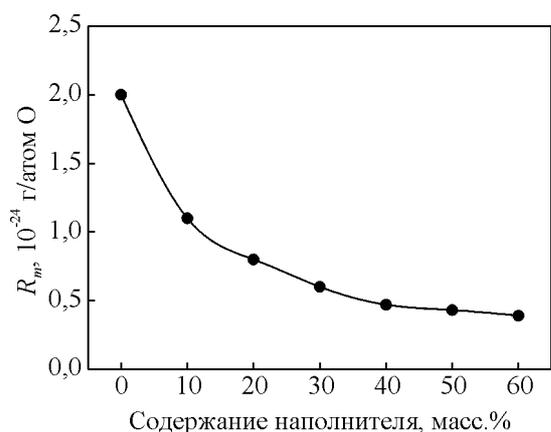


Рис. 2. Зависимость массового коэффициента эрозии R_m полимерных композитов от содержания органо-силоксанового наполнителя (КМПС)

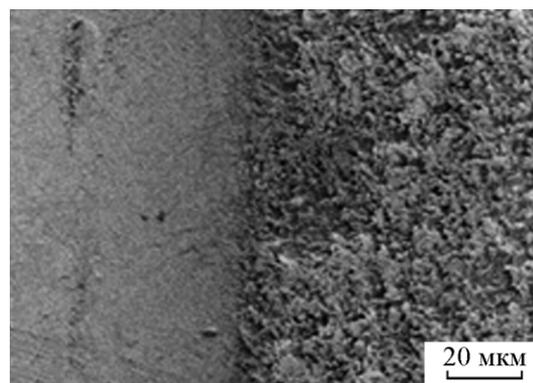
различным содержанием КМПС после облучения в течение 3 ч, флюенс АК составлял $\sim 7,18 \cdot 10^{20}$ ат./см².

Анализ полученных результатов показал повышение устойчивости полимерных композитов к воздействию АК при введении органо-силоксанового наполнителя (КМПС); даже введение 10 % наполнителя снижает массовый коэффициент эрозии на 45 %. Зависимость значения массового коэффициента эрозии полимерного композита от содержания наполнителя носит гиперболический характер (рис. 2). Оптимальным можно считать состав, включающий в себя 55 – 60 % КМПС, при котором массовый коэффициент эрозии минимален.

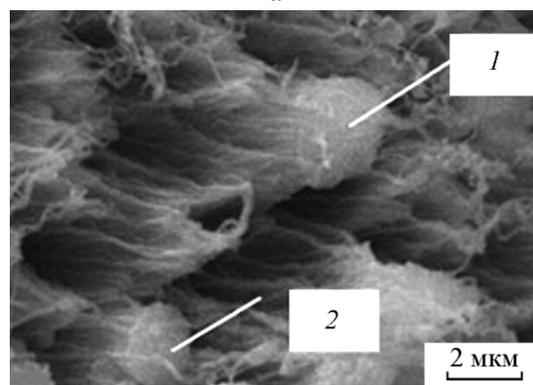
Также проведены исследования измерения объемного коэффициента эрозии R_v , равного отношению потери толщины материала к флюенсу АК (см³/атом O). Для образца из УПС без наполнителя R_v составил $1,63 \cdot 10^{-24}$ см³/атом O, а для композитов с содержанием от 10 до 60 % наполнителя уменьшение толщины не было зарегистрировано, что также доказало высокую стойкость композитов к воздействию потока АК.

Представленные данные показывают макроскопическую картину деградации композитов под действием АК. Для выявления детального механизма был проведен микроскопический анализ поверхностей.

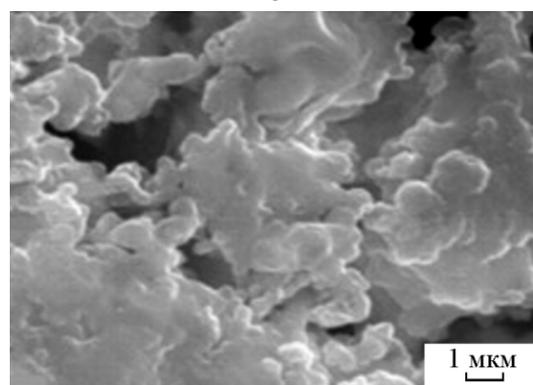
Морфология поверхности полимерных композитов после облучения потоком кислородной плазмы была изучена методом РЭМ в сочетании с элементным анализом поверхности. На рис. 3а показана граница между облученным и необлученным участками поверхности композита из УПС с 10 % КМПС. В правой части рисунка хорошо виден рельеф поверхности, возникший после облучения кислородной плазмой, поверхность приобрела ворсообразную



а



б



в

Рис. 3. РЭМ-изображение морфологии поверхности полимерных композитов после облучения потоком кислородной плазмы с 10 % (а, б) и 60 % (в) содержанием кремнийорганического наполнителя КМПС.

структуру, типичную для большинства полимерных материалов.

АК вызывает неоднородное разрушение поверхности композита, возникает рельеф, образованный углублениями и возвышенными участками конусной и игольчатой формы, ориентированными навстречу потоку АК.

При увеличении изображения микроструктуры композитов наблюдаются прочные грибовидные

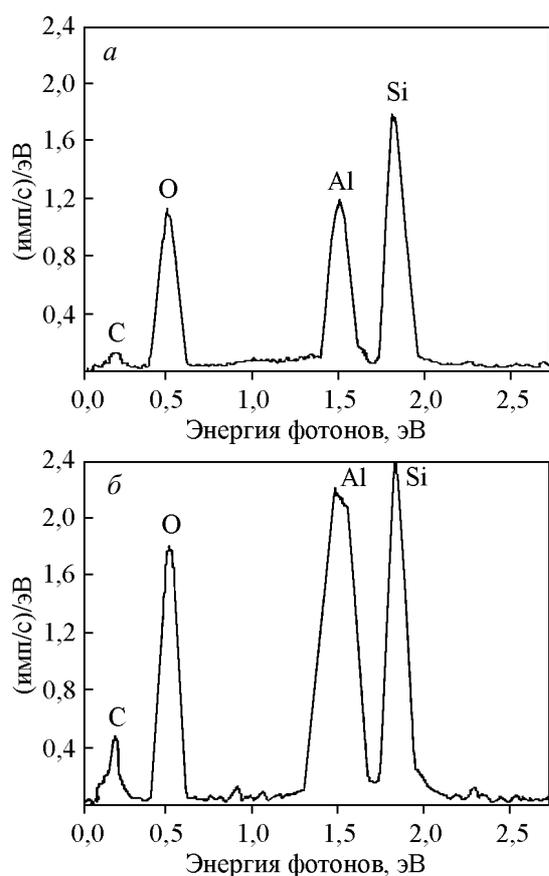


Рис. 4. Спектр рентгеновского элементного микроанализа поверхности композита из УПС с 10 % содержанием КМПС в исследуемых точках: а – 1; б – 2.

образования (рис. 3б). В выделенных точках 1, 2 как раз показано уплотнение материала. Анализ элементного состава материала в данных точках (рис. 4) показал присутствие выраженных пиков кремния и кислорода, также в спектре присутствует пик алюминия, напыляемого в виде очень тонкого слоя на поверхность исследуемого образца для обеспечения ее электропроводности.

Таким образом, упрочнение объясняется тем, что при взаимодействии атомов кремния с АК образуется прочная пленка из диоксида кремния, которая способствует защите более глубоких слоев полимера. Поэтому образовавшаяся структура на поверхности материала предотвращает дальнейшую деградацию композита, уменьшая износ материала. Отдельные конусы (рис. 3б) объединяются в протяженные образования неправильной формы с округленными вершинами, и при равномерном распределении 60 % наполнителя КМПС в материале создается структура из прочных соединений плотно прилегающих друг к другу (рис. 3в). При создании такой защиты коэффициент эрозии минимален и не

изменяется как при увеличении времени облучения, так и при увеличении энергии атомов O до 80 эВ.

Моделирование эрозии композитов под действием потока АК

Несмотря на большой объем экспериментальных данных по воздействию АК на различные полимерные материалы, до настоящего времени не выработана общепринятая физико-химическая модель описывающая деструкцию полимеров под действием быстрых атомов O. Часть атомов (10–50 %) проникает внутрь материала и химически взаимодействует с ним, другая часть образует молекулы O₂, покидающие поверхность, а третья часть (30–50 %) атомов O неупруго отражается [8]. Эффективность разрушения полимерных материалов потоком АК в значительной степени зависит от энергии разрыва связи в полимерных цепях (табл. 2) [9].

Таблица 2

Энергия и характеристическая длина волны разрыва полимерных связей

	Вид связи			
	C – H	C = C	Si – O	Si – C
Энергия связи, эВ	3,3 – 4,3	6	8,5	9,85
Характеристическая длина волны, мкм	0,28 – 0,36	0,2	0,14	0,09

Разрыв C – C связи и образование CO и CO₂ определяет основной унос массы для УПС. Установлено [10], что существует зависимость между коэффициентом эрозии для углеводородных полимерных материалов в условиях столкновения с атомами кислорода с энергией ~5 эВ со структурой повторяющегося звена полимера формулой:

$$R_v \sim \gamma \frac{M}{\rho},$$

где M — средний молекулярный вес повторяющегося звена, ρ — плотность полимера, параметр

$\gamma = \frac{N_o}{N_C - N_O}$, N_T — полное число атомов в повторяющемся звене, N_C — число атомов углерода в повторяющемся звене, N_O — число атомов кислорода в повторяющемся звене.

Для УПС γ равен 1, а R_v ≈ 1,7 · 10⁻²⁴ см³/атом O, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными выше. Отметим, что для наполнителя КМПС данный подход неприменим, так как он в своем составе содержит элемент кремний, который при окислении дает нелетучий оксид. При его взаимо-

действии с АК на поверхности формируется пленка оксида SiO_x ($x < 2$), после чего унос массы прекращается. Для высоконаполненных полистирольных композитов коэффициент эрозии будет зависеть от содержания КМПС, стремясь при его росте к нулю.

Для большинства полимерных материалов можно предсказать текстуру (шероховатость) поверхности, возникающую после воздействия потока атомов или ионов кислорода с энергией 5 – 10 эВ [10]. Методом Монте-Карло было выполнено моделирование воздействия атомов О на профиль поверхности полимерных композитов (двумерная модель). Расчеты проведены для композитов из чистого полистирола и композитов с 10 и 60 % КМПС. Модель материала состояла из частиц УПС диаметром 1 мкм, размер выбирали на основании экспериментальных данных по уносу материала (рис. 3б). По всему объему материала распределены шарообразные частицы наполнителя диаметром 1 мкм. Расчеты проведены с учетом прямого попадания частиц О на ячейки без учета диффузного рассеяния на ячейкам. Число частиц в расчете составляло 10^6 .



Рис. 5. Результаты моделирования эрозии композитов без наполнителя (а), с 10 % (б).

Если рассматривать элементарный акт, то нужно учесть, что взаимодействие происходит не при каждом столкновении атома кислорода с поверхностью. При бомбардировке атомами О полистирола вероятность окисления до СО составляет 0,1 и 0,16 — для CO_2 [10]. В связи с этим, вероятность удаления ячейки из композита при попадании в нее атома О будем считать равной среднему значению 0,13. Для частиц наполнителя вероятность удаления 0. На рис. 5 представлены результаты моделирования эрозии композита без содержания КМПС, с 10 и 60 % КМПС.

Глубина рельефа модели УПС без наполнителя (рис. 5а) составляет ~ 35 мкм, а общее уменьшение толщины композита — 50 – 90 мкм. Таким образом, можно полагать, что прошло несколько циклов возникновения и эволюции рельефа, в том числе и его “исчезновение” [11]. Глубина рельефа модели УПС с 10 % наполнителя (рис. 5б) составляет ~ 50 мкм, а глубина с 60 % КМПС — ~ 3 мкм. Поэтому для эффективной защиты композита от потока кислородной плазмы необходима защита приповерхностного слоя, состоящая во введении до 60 % наполнителя КМПС на глубину не менее чем на 3 мкм.

Заключение

Введение в УПС высокодисперсного наполнителя КМПС от 10 до 60 % резко снижает коэффициент эрозии. Даже при 10 % наполнителя массовый коэффициент эрозии снижается на 45 %. Зависимость значения массового коэффициента эрозии полимерного композита от содержания наполнителя носит гиперболический характер. Оптимальным можно считать состав, включающий в себя 55–60 % КМПС, при котором массовый коэффициент эрозии минимален.

Проведенные экспериментальные данные показывают высокую стойкость композитов к АК, благодаря введению в них наполнителя на основе кремний-органических соединений, способных при реакции с АК образовывать защитный слой из твердых соединений.

Методом Монте-Карло выполнено моделирование воздействия атомов О на профиль поверхности полистирольных композитов. В процессе моделирования уноса массы ширина рельефных углублений сначала увеличивается, затем происходит постепенное слияние соседних углублений и в конце сглаживание рельефа, уменьшение эффективной поверхности и соответственно уменьшение скорости потери массы.

Анализ глубины рельефа поверхности композита с наполнителем, построенный методом физико-математического моделирования, показал, что для эффективной защиты композита от потока кислородной плазмы необходима защита приповерхностного слоя, состоящая в введении до 60 % наполнителя КМПС на глубину не менее чем на 3 мкм.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы ГК № 14.740.11.0054.

Литература

1. Шувалов В.А., Тихий В.Г., Приймак А.И., Гусарова И.А. Дegradaция полимерных материалов обшивок солнечных батарей КА при длительном воздействии потоков атомарного кислорода. Космична наука і технологія, 2005, т. 11, № 5/6, с. 78 – 86.
2. Новиков Л.С., Черник В.Н. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. Учебное пособие. М.: Университетская книга, 2008, 90 с.
3. Воронина Е.Н., Новиков Л.С., Самохина М.С., Чирская Н.П. 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” (21 – 22 ноября 2011 г.). М., МГУ им. М.В.Ломоносова, 2011, с. 87 – 94.
4. Tagawa M., Ohmae N., Nakata Y. et al. Comparison of polyimide film surface properties exposed to real and simulated space environments: Relevance of atomic oxygen effects to wettability in space. Polyimides and Other High Temperature Polymers (Ed. K.I. Mittal). Токуо, 2003, v. 2, p. 419 – 435.
5. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Мешков И.Б. и др. Повышение устойчивости термопластичного полиимида к воздействию атомарного кислорода путем модификации сверхразветвленным полиэтоксисилоксаном. Перспективные материалы, 2011, № 4, с. 10 – 17.
6. Акишин А.И., Новиков Л.С., Черник В.Н. Применение ускорителя кислородной плазмы для исследования распыления материалов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования, 2004, № 4, с. 52 – 56.
7. ASTM E 2089-00 (2006). Standart Practics For Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials For Spacecraft Applications.
8. Verker R., Grossman E., Eliaz N. Erosion of POSS-polyimide films under hypervelocity impact and atomic oxygen: The role of mechanical properties at elevated temperatures. Acta Materialia, 2009, v. 57, p. 1112 – 1119.
9. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, 351 с.
10. Модель космоса. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Т. 2. Под ред. Л.С. Новикова. М.: Книжный дом Университет, 2007, 1144 с.
11. Пасевич О.Ф., Милинчук В.К. Спектроскопическое исследование полиимидных пленок, экспонированных на низких земных орбитах. Химия высоких энергий, 2005, т. 39, № 6, с. 423 – 427.

***Павленко Вячеслав Иванович** — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор Института Строительного материаловедения и техносферной безопасности. Специалист в области радиационного и космического материаловедения. E-mail: kafix@intbel.ru.*

***Новиков Лев Симонович** — Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, руководитель отдела ядерных и космических исследований. Специалист в области физики и химии плазмы, космического материаловедения. E-mail: novikov@nsrd.sinp.msu.ru.*

***Бондаренко Геннадий Германович** — Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» – МИЭМ НИУ ВШЭ, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики конденсированного состояния, космического и радиационного материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.*

Черник Владимир Николаевич — Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник. Специалист в области физики и химии плазмы, космического материаловедения. E-mail: chernik@sinp.msu.ru.

Гайдар Анна Ивановна — ФГБНУ “Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий”, старший научный сотрудник. Специалист в области растровой электронной микроскопии.

Черкашина Наталья Игоревна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, аспирант. Специалист в области физико-математического моделирования воздействия космической среды на материалы. E-mail: natalipv13@mail.ru.

Едаменко Олег Дмитриевич — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области космического материаловедения. E-mail: kafnx@mail.ru.