

Исследование потери массы наполненного полимера при облучении в вакууме

Р. Х. Хасаншин, И. Б. Винтайкин

Проведены расчетно-экспериментальные исследования влияния распределения частиц наполнителя на потерю массы полимерных композиционных материалов в вакууме при облучении электронами. Для численного анализа экспериментальных данных предложена модель миграции продуктов радиолиза в исследованных материалах. Показано, что скорости потери массы модельных материалов при облучении флюенсами, не превышающими пороговые значения, зависят от вида распределения наполнителя.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал; потеря массы; облучение электронами; продукты радиолиза; математическая модель; диффузия; дрейф.

Influence of filler distribution on mass loss of polymeric composites under electron radiation in vacuum was calculated and experimentally tested. A model of radiolysis product migration in materials studied to analyze numerically experimental data was presented. It was shown that mass loss rates of model materials under radiation depend on filler distribution type if fluences do not exceed the threshold values.

Key words: polymeric composite, mass loss, electron radiation, radiolysis products, mathematical model, diffusion, drift.

Введение

Использование методов математического моделирования для решения задач материаловедения существенно возросло в связи с необходимостью создания материалов с заранее заданными свойствами для развивающихся областей техники, в том числе ядерной энергетики и космонавтики.

Например, актуальной задачей космического материаловедения является создание терморегулирующих покрытий космических аппаратов из полимерных композиционных материалов с минимальной общей потерей массы при воздействии космических условий. Эта проблема связана с тем, что такие материалы являются основными источниками летучих веществ, формирующих собственную внешнюю атмосферу аппарата, компоненты которой загрязняют его оптические поверхности. Действие излучений на полимерные материалы сопровождается изменением их свойств и выделением летучих продуктов радиолиза (ЛПР), которые вносят опре-

деленный вклад во внешнюю атмосферу космического аппарата.

До настоящего времени решение указанной задачи в основном сводилось к выбору оптимальной рецептуры материала и требовало проведения большого объема экспериментальных работ, а следовательно, огромных средств. Математическое моделирование образования и миграции ЛПР с учетом структуры материала позволит сузить задачу поиска составов и структур, обеспечивающих снижение потери массы в условиях космического пространства, в том числе и за счет продуктов радиолиза.

Цель данной работы — расчетно-экспериментальное исследование влияния структуры материала на потерю массы полимерного композита при облучении электронами с энергией 50 кэВ.

Методика эксперимента

Для исследований были выбраны образцы композиционных модельных материалов (ММ), в которых

полимерной матрицей служил акриловый сополимер, а в качестве наполнителя использованы частицы окиси цинка (ZnO). Отношения масс наполнителя и связующего в образцах составляло 5,5:1,0. ММ отличались только видом распределения наполнителя по толщине образца: ММ №1 — терморегулирующее покрытие (ТРП) космических аппаратов ЭКОМ-1 с равномерно распределенным наполнителем; распределение наполнителя в образцах ММ №2 и №3 соответственно возрастало и убывало по линейному закону от подложки к свободной поверхности образца. Такие структуры должны были обеспечить ускоренный (ММ №2) и замедленный (ММ №3) выход продуктов радиолиза из образцов при облучении.

Эксперименты проводили с образцами материалов толщиной 100 ± 1 мкм (характерная толщина штатного ТРП), нанесёнными на подложку из сплава АМг6 диаметром 30 мм, которые до и после каждого этапа эксперимента взвешивали на микровесах "AUW-220D" фирмы "Shimadzu" с погрешностью $\pm 10^{-5}$ г. На первом этапе эксперимента образцы облучали в вакуумной камере, на втором наблюдали динамику термостимулированной потери массы облучённых образцов.

Вместе с образцами, предназначенными для облучения, исследовали "образы-свидетели", защищённые от действия излучения. Их использовали для определения массы, которую образцы материала теряют в условиях вакуумной камеры за время проведения первого этапа эксперимента.

Флюенсы облучения были рассчитаны таким образом, что в органическом связующем каждого из образцов ММ выделялось одинаковое количество энергии излучения, то есть образовывалось равное количество продуктов радиолиза. Общие условия облучения всех образцов:

- давление в камере — $1,0 \cdot 10^{-4}$ Па;
- энергия электронов $E_0 = 50$ кэВ;
- плотность потока частиц — $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

На втором этапе экспериментов были получены зависимости термостимулированной потери массы образцов от времени. Динамику потери массы определяли с помощью микровесов, в которых чувствительным элементом является термостатированный кварцевый пьезорезонатор с частотой $\sim 10,0$ МГц. Такие микровесы представляют собой измерительное автогенераторное устройство, предназначенное для преобразования изменения массы, присоединённой к поверхности кварцевого пьезорезонатора, в изменение выходной частоты автогенератора. В наших экспериментах изменения массы, присоединённой к поверхности пьезорезонатора, происходили за счёт конденсации

летучих продуктов, выделенных образцом материалом.

Определение динамики термостимулированной потери массы образцов проводили при следующих условиях:

- вакуум — $2 \cdot 10^{-5}$ Па;
- температура образцов материала — 100 ± 1 °C;
- температуру пьезорезонатора поддерживали равной минус $187 \pm 0,5$ °C;
- массовая чувствительность пьезорезонатора — $5 \cdot 10^{-9}$ г/(см^2 Гц).

Образец материала с термодатчиком помещали на столик с нагревателем установки "Весы" и на период тестирования измерительной аппаратуры в течение 1 ч выдерживали в вакууме при температуре 15 ± 1 °C. Далее образец нагревали до 100 °C и наблюдали за динамикой потери массы в течение 24 ч (стандартное время испытаний для определения параметров потери массы материалов при тепло-вакуумном воздействии). В первые два часа изменение выходной частоты микровесов записывали через каждую минуту, а далее через каждые 10 мин. Все эксперименты проводили при одинаковом взаимном расположении чувствительного элемента микровесов и образца материала.

Математическая модель

Для описания потери массы полимерных композиционных материалов при облучении в вакууме предложена физико-математическая модель, представляющая собой краевую задачу для уравнения диффузии с дрейфовым компонентом потока диффузанта. На необходимость его введения в общее уравнение координатно-зависимой диффузии обратили внимание многие исследователи [1 – 3]. Уравнения, используемые в данной работе для численного анализа миграции продуктов радиолиза в образцах ММ, следующие:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i(x,t) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} - v_i(x,t) C_i(x,t) \right] - \beta_i C_i(x,t) + S_i^{rad}(x,t), \quad 0 < x < h, \quad t > 0, \quad (1)$$

где $C_i(x,t)$ — концентрация диффузанта молекул i -го типа в материале; функции $D_i(x,t)$ и $v_i(x,t)$ — эффективный коэффициент диффузии и обобщённая скорость дрейфа молекул i -го типа соответственно; $S_i^{rad}(x,t)$ — функция источника молекул i -го типа; β_i — скорость химических реакций с участием молекул i -го типа; h — толщина образца.

Из уравнения (1) следует, что плотность потока молекул i -го типа через сечение, проведенное в точке

х параллельно границе материал – вакуум, в произвольный момент времени состоит из двух компонентов:

— плотности диффузионного потока

$$W_{iD}(x, t) = -D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x};$$

— плотности дрейфового потока

$$W_{iv}(x, t) = v_i(x, t)C_i(x, t).$$

В качестве дополнительных условий, выделяющих единственное решение уравнения (1), рассматривали разные соотношения, в том числе начальное и граничные условия следующего вида:

$$C_i(x, t)|_{t=0} = R_i(x), \quad (2)$$

$$\left(D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} - v_i(x, t)C_i(x, t) \right)_{x=0} = 0, \quad (3)$$

$$\left. \left(D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} - v_i(x, t)C_i(x, t) + k_i(t)C(x, t) \right) \right|_{x=h} = 0, \quad (4)$$

где $R_i(x)$ — начальное распределение молекул i -го типа в материале; $k_i(t)$ — эффективный коэффициент десорбции молекул i -го типа.

Появление дрейфовой составляющей потока продуктов радиолиза в случае неравномерного распределения наполнителя в материале может быть связано с тем, что часть молекул движется в направлении к области с большей концентрацией частиц наполнителя, являющихся центрами адсорбции продуктов радиолиза. При этом направления дрейфового и диффузионного потоков могут либо совпадать, либо быть противоположными. В первом случае должно наблюдаться ускорение, а во втором замедление выхода летучих продуктов радиолиза в вакуум.

В модели (1) – (4) полагается, что миграция продуктов радиолиза при облучении полимерного композита может протекать за счет:

А: градиентной составляющей потока при отсутствии дрейфового компонента или, если дрейфовой составляющей можно пренебречь;

Б: градиентной и дрейфовой составляющими, если $|W_{iv}(x, t)| < |W_{iD}(x, t)|$. При этом, если направление потоков совпадает, то наблюдается ускорение миграции молекул i -го типа, а если они разнонаправлены, то этот процесс замедляется;

В: дрейфовой составляющей, если $|W_{iv}(x, t)| > |W_{iD}(x, t)|$. В этом случае молекулы могут

перемещаться и в те области, где их концентрации уже имеют локальные (или глобальные) максимумы.

Пространственно-временное распределение суммарного потока продуктов радиолиза i -го типа в материале определяется из выражения

$$W_i(x, t) = -D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} + v_i(x, t)C_i(x, t). \quad (5)$$

Решение задачи (1) – (4) содержит значение функции концентрации летучего вещества i -го типа в приповерхностном слое материала $C_i(h, t)$. Эта величина используется для определения скорости потери массы с единицы поверхности материала:

$$\dot{M}_i(t) = m_i k_i C_i(h, t), \quad (6)$$

где m_i — масса молекулы i -го типа.

Полную потерю массы с единицы поверхности материала $M(t)$ за промежуток времени t можно определить из выражения

$$\begin{aligned} M_{total}(t) &= \sum_{i=1}^N M_i(t) = \\ &= \sum_{i=1}^N m_i \int_0^t (k_i + v) C_i(h - vt, \tau) d\tau. \end{aligned} \quad (7)$$

Отметим, что использование для анализа экспериментальных данных модели (1) – (4) при $v_i(x, t) = 0$ не привело к удовлетворительным результатам. При этом вместо уравнения (1) рассматривали следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right] + \\ &+ S_i^{rad}(x, t) - \frac{\partial A_i(x, t)}{\partial t}, \quad 0 < x < h, \quad t > 0, \\ \frac{\partial A_i(x, t)}{\partial t} &= k_{ai} C_i(x, t) [A_{i0}(x) - A_i(x, t)] - \\ &- k_{di} A_i(x, t), \\ \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i(x, t) \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right] + \\ &+ S_i^{rad}(x, t) - \beta_i(x) C_i(x, t), \end{aligned} \quad (8)$$

где $A_{i0}(x)$ — распределение адсорбционной емкости по толщине материала; $A_i(x, t)$ — количество связанных молекул; k_{ai}, k_{di} — эффективные коэффициенты адсорбции и десорбции; $\beta_i(x)$ — зависимость скорости химических реакций от координаты, обусловленная распределением наполнителя в полимерной матрице.

Вид функции источника, повторяющий по своей форме распределение поглощенной энергии излуче-

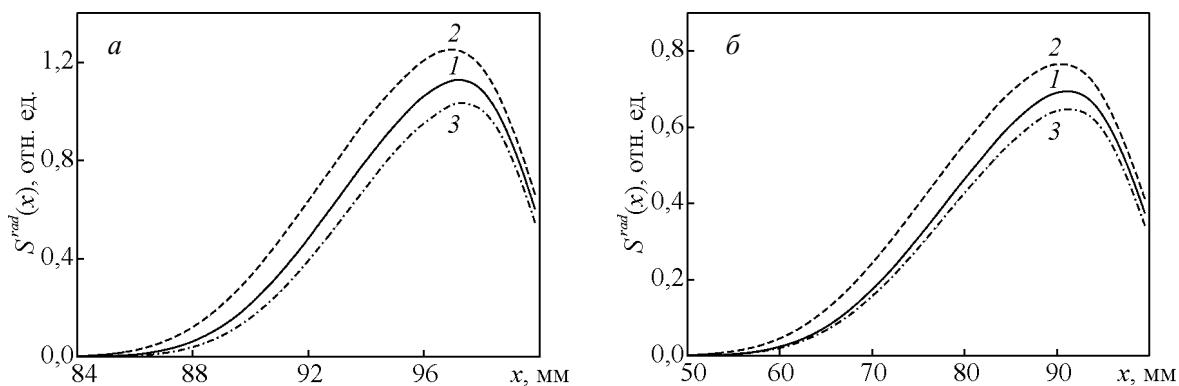


Рис. 1. Распределение продуктов радиолиза в ММ: 1 – №1; 2 – №2; 3 – №3, при электронном облучении с энергиями, кэВ: а – 50, б – 100.

ния в полимерной составляющей материала, определяли при решении методом Монте – Карло задачи переноса электронов через ММ с учетом их состава и структуры. На рис. 1 представлены распределения энергии, выделенной одним “усредненным” электроном в полимерных матрицах ММ при облучении

моноэнергетическими частицами в случае нормального падения пучка на мишень. Площади под этими графиками представляют полную энергию, выделенную одним электроном в соответствующем ММ. Отношения площади под графиком для ММ №1 (S_1) к площадям под графиками №2 (S_2) и №3 (S_3)

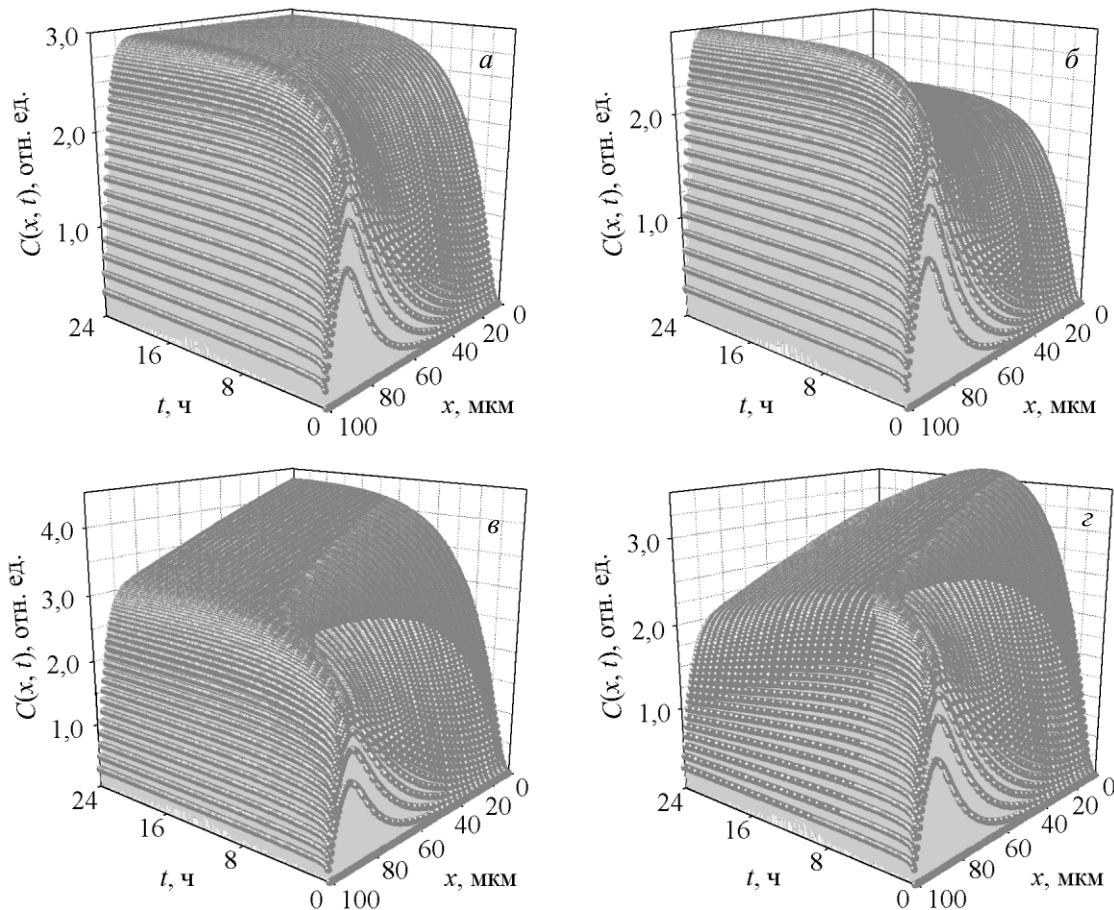


Рис. 2. Распределения концентрации CO_2 в ММ: а – №1; б – №2; в и г – №3 при постоянной и увеличивающейся проницаемости, соответственно, при облучении электронами с $E_0 = 50$ кэВ.

дают значения коэффициентов для расчета флюенсов облучения образцов, обеспечивающих выделение одинакового количества энергии в матрицах всех ММ. Таким образом, для того чтобы во всех образцах образовалось одинаковое количество продуктов радиолиза, флюенсы облучения должны быть определены из следующих выражений:

$$\begin{aligned}\Phi_2 &= \frac{\Phi_1 S_1}{S_2}, \\ \Phi_3 &= \frac{\Phi_1 S_1}{S_3},\end{aligned}\quad (9)$$

где Φ_1 — флюенс облучения ММ №1.

Отметим, что для перехода к функции источника $S_i^{rad}(x, t)$ для конкретного продукта радиолиза в ММ достаточно представленные на рис. 1 зависимости умножить на плотность потока электронов и соответствующий коэффициент радиационно-химического выхода.

Перед экспериментальными исследованиями потери массы ММ при облучении был проведен численный анализ решения задачи (1)–(4). В качестве примера на рис. 2 и 3 показаны результаты расчетов пространственно-временного распределения концентрации CO_2 (одного из основных продуктов радиолиза) в ММ при облучении электронами с E_0 равной 50 и 100 кэВ, соответственно. Из рис. 2 видно, что после 24 ч облучения концентрации газа в материалах существенно отличаются, а его количество в ММ №1 на 16 % больше, чем в ММ №2, и на 21 % меньше, чем в ММ №3.

Радиационно-стимулированные деструкция и газовыделение приводят к увеличению проницаемости материала, что в свою очередь ускоряет миграцию продуктов радиолиза. В математической модели неравномерность увеличения проницаемости материала по толщине образца при облучении была учтена введением возрастающего со временем коэффициента диффузии [4]:

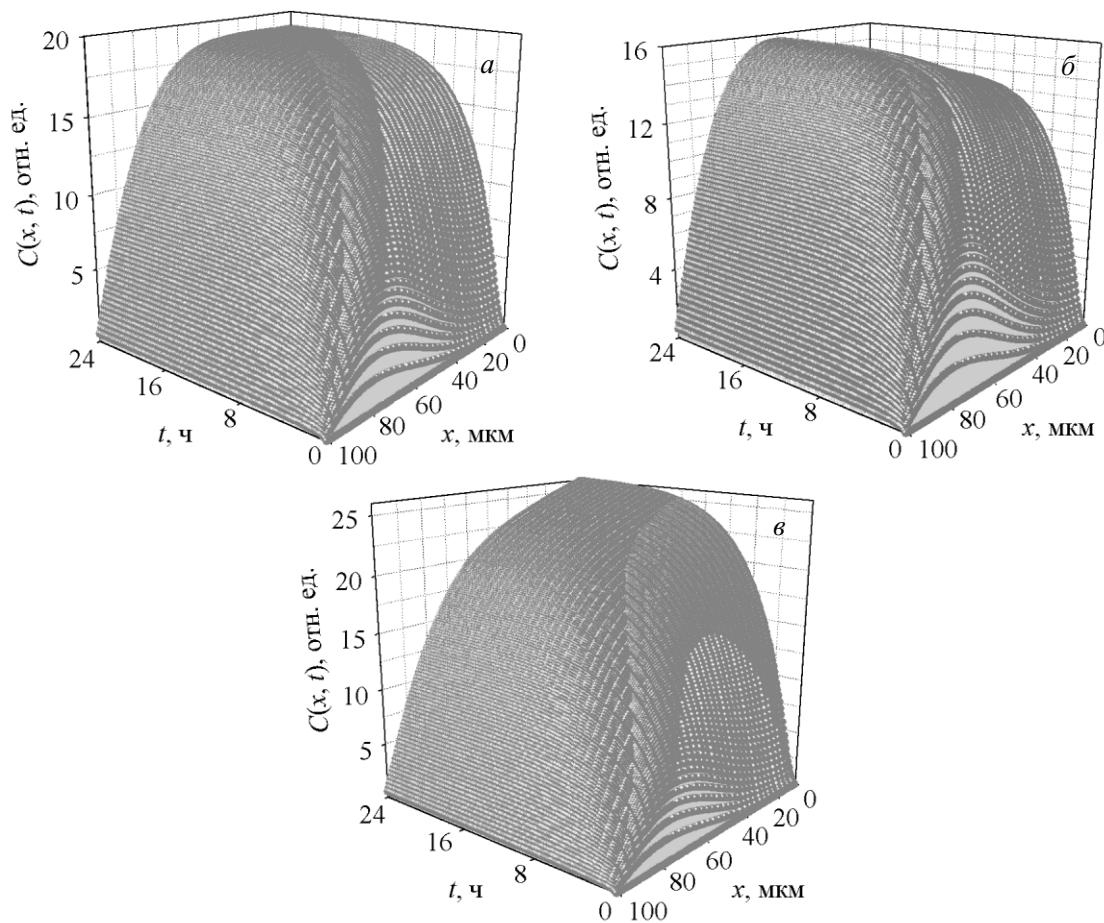


Рис. 3. Распределения концентрации CO_2 в ММ: *а* — №1, *б* — №2, *в* — №3 при облучении электронами с $E_0 = 100$ кэВ.

$$D(x,t) = D_0(x)[1 + \alpha(x)t], \quad (10)$$

где $\alpha(x) \geq 0$ — весовая функция пропорциональная $S_i^{rad}(x)$, которая учитывает неравномерность изменения свойств материала по толщине под действием излучения; $D_0(x)$ — эффективный коэффициент диффузии летучего вещества в материале до облучения.

На рис. 2 ε представлено распределение углекислого газа в ММ №3 для случая, когда проницаемость материала растет вместе с поглощенной дозой излучения. Поэтому при $t = 24$ ч в образце такого материала количество CO_2 содержится меньше, чем в образце ММ №1. Из сравнительного анализа результатов, приведенных на рис. 2 ε и ε , следует, что увеличение проницаемости материала при его облучении значительно снижает эффект от наличия дрейфового компонента потока.

Результаты расчетов показали, что если свойства материала при облучении не изменяются, то для всех типов ММ функция $C(x,t)$ со временем достигает своего насыщения. Далее наступает равновесие — за единицу времени количество молекул, вступивших в материале в химические реакции и выделенных из него в вакуум, равно количеству образующихся в процессе радиолиза. Это связано с тем, что емкость центров адсорбции продуктов радиолиза ограничена.

Аналогичные результаты расчетов получены и для других значений энергии электронов. Например, из представленных на рис. 3 данных следует, что после 24 ч электронного облучения количество углекислого газа в ММ №1 на 19 % больше, чем в ММ №2, и на 26 % меньше, чем в ММ №3.

Численные расчёты, качественно воспроизводящие описанные выше эксперименты, проводили так же в два этапа. На первом решали задачу (1) – (4), описывающую изменение концентрации летучих веществ в материале при облучении. При этом предполагали, что до облучения летучие вещества в материале распределены равномерно.

На втором этапе эту же задачу решали для случая тепловакуумного воздействия на материал, когда $S_i(x,t) = 0$, а коэффициент диффузии и распределение начальной концентрации определяли, соответственно, как

$$D(x,T) = D_0 [1 + \alpha(x)T]$$

и

$$R_i(x) = C_i(x,T),$$

где $C_i(x,T)$ — распределение летучего продукта радиолиза в образце к моменту окончания облучения; T — время облучения.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Флюенсы облучения первой серии образцов составили: $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (ММ №1); $\Phi = 8,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (ММ №2); $\Phi = 1,07 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (ММ №3). Такие значения флюенсов обеспечили образование одинакового количества продуктов радиолиза во всех образцах ММ. Взвешивания образцов до и после облучения показали, что под действием излучения средние потери массы образцов каждого материала составили: 0,00061 г (ММ №1); 0,00067 г (ММ №2); 0,00057 г (ММ №3).

Экспериментальные данные и результаты расчетов динамики потери массы трех ММ, облученных электронами с энергией 50 кэВ, приведены на рис. 4 a, b . Результаты термостимулированной потери массы облученных образцов (рис. 4 a) подтверждают свойства ММ №2 и №3 ускорять и замедлять выход продуктов радиолиза при облучении и удовлетворительно согласуются с результатами расчетов (рис. 4 b). Основные качественные расхождения между экспериментальными и расчетными данными приходятся на начальный участок динамики потери массы. Такое различие связано со сложностью моделирования потери массы образца при выходе на необходимый для эксперимента уровень вакуума.

В второй серии экспериментов флюенсы воздействующего на образцы модельных материалов излучения были увеличены в 50 раз. Флюэнс облучения ММ №1 ($\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) превысил пороговое значение $\Phi^* = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, экспериментально полученнное для этого материала при энергии электронов $E_0 = 50$ кэВ и плотности потока $10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Существование для полимерного материала пороговых значений флюенса, зависящих от вида, энергии и плотности потока излучения связано с тем, что радиационно-стимулированные деструкция и газоизделие увеличивают проницаемость материала, которая растёт вместе с поглощённой дозой. Если флюэнс ниже порогового значения Φ^* , то скорость накопления летучих продуктов радиолиза в образце преобладает над скоростью их выделения в вакуум. При $\Phi > \Phi^*$ количество образующихся в образце летучих веществ не компенсирует их потерю за счёт выделения в вакуум и химических реакций, и поэтому последующая термостимулированная потеря массы такого образца меньше, чем у образца исходного материала.

Результаты второй серии экспериментов и соответствующих им расчетов показаны на рис. 4 ε, ε . Из этих данных следует, что за время наблюдения максимальные отклонения потери массы $M_{total}(t)$ образцов ММ №2 и №3 от соответствующих значений

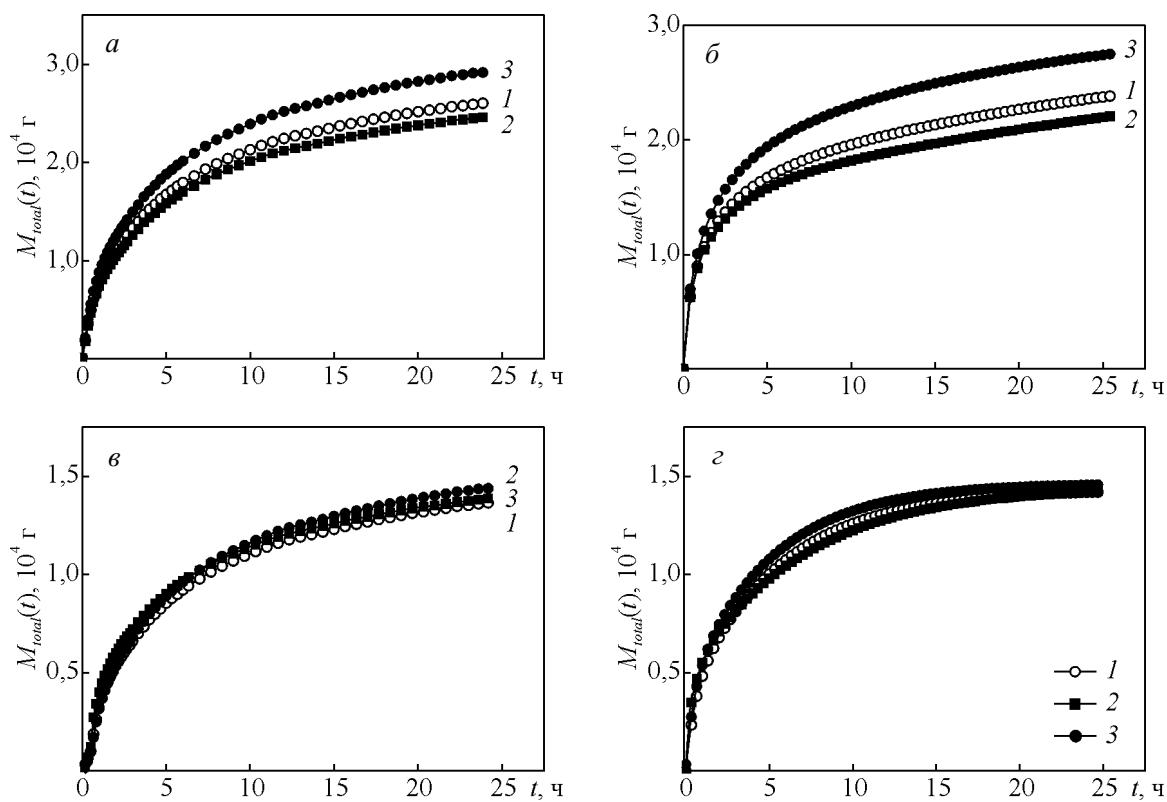


Рис. 4. Динамика потери массы ММ: 1 — №1; 2 — №2; 3 — №3, облученных электронами: а, б — $\Phi < \Phi^*$, в, г — $\Phi > \Phi^*$; а, в — экспериментальные данные; б, г — результаты расчетов. $\Phi^* = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ — пороговое значение флюенса.

для ММ №1 не превышают 3 %. При анализе облученных образцов и численном моделировании установлено, что последний результат в основном связан с увеличением проницаемости ММ. С увеличением дозы облучения вместе с проницаемостью растет градиентная составляющая в общем потоке летучих веществ в ММ. При этом роль дрейфового компонента потока снижается, в том числе, и за счет того, что емкость центров адсорбции ограничена.

Выводы

В результате расчетно-экспериментальных исследований влияния распределения наполнителя на потерю массы полимерного материала при облучении электронами показано, что:

— в общем случае при описании миграции продуктов радиолиза в полимерных композиционных материалах наряду с диффузионной составляющей необходимо учитывать и дрейфовый компонент потока, наличие которого может привести как к ускорению, так и к замедлению этого процесса;

— если частицы наполнителя композита являются центрами адсорбции летучих продуктов

радиолиза, то в зависимости от вида распределения таких частиц может происходить рост или снижение скорости потери массы материала при облучении в вакууме;

— с увеличением флюенса облучения вместе с проницаемостью полимерного композита растет градиентная составляющая и снижается вклад дрейфового компонента в поток летучих продуктов радиолиза в материале. При флюенсах, превышающих пороговые значения для данного материала, влияние его структуры на потерю массы определяется только распределением поглощенной энергии излучения в полимерной матрице композита;

— результаты численного моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Литература

1. Kurata M., Morikawa Y., Kuroda H. Remarks on the vacancy mechanisms in ion implantation. Japan. J. Appl. Phys., 1973, v. 12, no. 3, p. 472 — 473.
2. Maser K. Comment on: "Direct experimental evidence for diffusion of dopants via pairs with intrinsic point defects". J. Appl. Phys. Lett., 1993, v. 63, no. 18, p. 2576.

3. Малкович Р.Ш. К анализу координатно-зависимой диффузии. ЖТФ, 2006, т. 76, вып. 2, с. 137 – 140.
4. Хасаншин Р.Х. Численный анализ потери массы полимерного композита при облучении. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру, 2010, вып. 2, с. 47 – 55.

Статья поступила в редакцию 7.10.2013 г.

Хасаншин Рашид Хусаинович — ОАО “Композит” (г. Королев Московской области), кандидат физико-математических наук, доцент, начальник лаборатории математического моделирования, специалист в области взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, математического моделирования. E-mail: rhkhas@mail.ru.

Винтайкин Иван Борисович — МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва), аспирант, специализируется в области взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, математического моделирования. E-mail: rhkhas@mail.ru.