

РАСПЫЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВЫСОКОФЛЮЕНСНОМ
ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКОМ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ
Scattering of Polymer Coatings by High Fluence Oxygen Plasma Flow

В.Н. Черник*, Л.С. Новиков*, С.П. Соколова**, А. О. Куриленок**, Ю.В. Поручикова**

*НИИЯФ МГУ, Москва, Россия. vlachernik@yandex.ru

**ПАО «РКК «Энергия», г. Королев, Россия

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные покрытия используются на космических аппаратах (КА) на наружных поверхностях, подвергающихся воздействию факторов космического пространства. Для низкоорбитальных КА, полет которых происходит на высотах ~200–1000 км, одним из важнейших факторов, вызывающих ухудшение свойств и частичное разрушение материалов внешней поверхности, является воздействие ионосферной плазмы. С учетом скорости КА, электризации поверхности и потенциальной энергии частиц, находящихся в возбужденном состоянии, энергия, передаваемая поверхности КА в одном акте взаимодействия с частицей, может достигать 10–25 эВ. Основным компонентом верхней атмосферы Земли в рассматриваемой области является атомарный кислород (АК), имеющий высокую химическую активность. В результате под действием набегающего плазменного потока на внешней поверхности КА протекают физико-химические процессы, приводящие к деградации свойств материалов. В указанном высотном интервале осуществляются пилотируемые полеты на орбитальных станциях (350–400 км) и космических кораблях, а также функционируют многие КА прикладного назначения. Поэтому проблема обеспечения стойкости материалов КА к воздействию ионосферной плазмы на материалы является весьма актуальной. В последнее время интерес к подобным исследованиям сильно возрос в связи с созданием многочисленных низкоорбитальных космических систем, которые должны работать на высотах 200-

300 км, где концентрация АК на порядок выше. Соответственно повышаются требования и к моделирующим лабораторным стендам, которые должны обеспечивать возможность проведения ускоренных испытаний материалов при больших ($10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-2}$) флюенсах АК. Последнее стимулируется и работами по созданию Российской орбитальной станции, рассчитанной на продолжительное функционирование.

Экспериментальные исследования в лабораторных условиях эффектов воздействия АК на материалы КА производятся с помощью интенсивных пучков заряженных и нейтральных частиц кислорода, создаваемых источниками разных типов [1]. Ускоренность испытаний обычно достигается за счет увеличения плотности потока по сравнению с натурным значением. Технические возможности многих имитаторов, создающих потоки плотностью менее $10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, ограничивают реально достижимые флюенсы масштабом $10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и, следовательно, прогнозируемый ресурс материала. Поэтому интерес представляет диапазон более высоких энергий частиц, где эффект воздействия возрастает, что открывает возможность многократного ускорения испытаний.

С этой точки зрения важное значение приобретает определение соответствия результатов таких ускоренных испытаний данным натуральных экспериментов, а также лабораторным исследованиям при воздействии АК с энергией 5 эВ.

В данной работе рассматривается метод ускоренных испытаний материалов в потоке кислородной плазмы с энергией атомов, молекул и ионов кислорода в спектре 10-40 эВ, позволяющий в лабораторных условиях получать высокие значения эквивалентных флюенсов АК 10^{22} см^{-2} и выше. Нужная степень ускоренности в данных экспериментах достигалась за счет повышения как плотности потока, так и энергии частиц по сравнению с натурными значениями.. Пучок ускоренной плазмы, падающий на образцы, состоял из ионов, атомов и молекул кислорода со среднемассовой скоростью 16 км/с (средняя энергия атомов

20 эВ) и плотностью потока $(2,5-3,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Быстрые молекулы потока при столкновении с поверхностью диссоциируют, ионы нейтрализуются и в результате на материал воздействуют атомы, имеющие среднюю скорость 16 км/с.

Приводятся результаты исследования распыления 3 типов перспективных покрытий на основе кремнийорганических полимеров:

№1-композиция ЭКТ-ПЦ, №2- лак ЭКТ, №3- герметик УФ-7-21.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования образцов покрытий проводились на плазменно-пучковом стенде НИИЯФ МГУ [1, 2]. Образцы экспонировались в потоке кислородной плазмы, формируемой в магнитоплазодинамическом ускорителе (МПДУ) с внешним магнитным полем, модифицированным для функционирования в окислительной плазмообразующей среде [1-3]. Экспериментальная установка содержит плазменный ускоритель с системами питания рабочими газами и электроэнергией, аппаратуру диагностики пучка и манипулятор мишеней. Вакуумная система стенда выполнена трехкаскадной с дифференциальной откачкой мишени, ускорителя и проточного полого катода 3-мя криогенными насосами SPACETORR фирмы Sudsuki Shokan (Япония) с быстротой действия 6, 2,5 и 0,3 м³ с⁻¹. соответственно. Остаточное давление в камере без ее прогрева не превышает $(3-5) \cdot 10^{-5}$ Па. Рабочий вакуум составляет $(5-8) \cdot 10^{-3}$ Па при типовых расходах плазмообразующего газа -кислорода-0,2-0,5 см³ с⁻¹ и рабочих газов полого катода: аргона или ксенона- 0,1-0,2 см³ с⁻¹. В состав аппаратуры диагностики пучка входят направленные и многоэлектродные электрические зонды, а также квадрупольный масс-спектрометр.

Параметры потока кислородной плазмы на расстоянии 0,2 м от среза анода ускорителя в плоскости размещения образца материала: средняя энергия частиц кислорода 10-40 эВ, состав потока: нейтралы O и O₂, ионы O и O₂, плазменные

электроны, эффективная плотность потока атомарного кислорода по полиимидному эквиваленту (5-8) 10^{16} ат см⁻²с⁻¹.

В эксперименте для определения интенсивности воздействия использовался метод эквивалентного (эффективного) флюенса (ЭФ), используемый в мировой практике имитационных испытаний материалов КА, приведенный в стандарте[4]. По этому методу реальный флюенс частиц приводится к некоторому флюенсу атомов О, вызывающему эквивалентные потери массы образца при энергии 5 эВ.

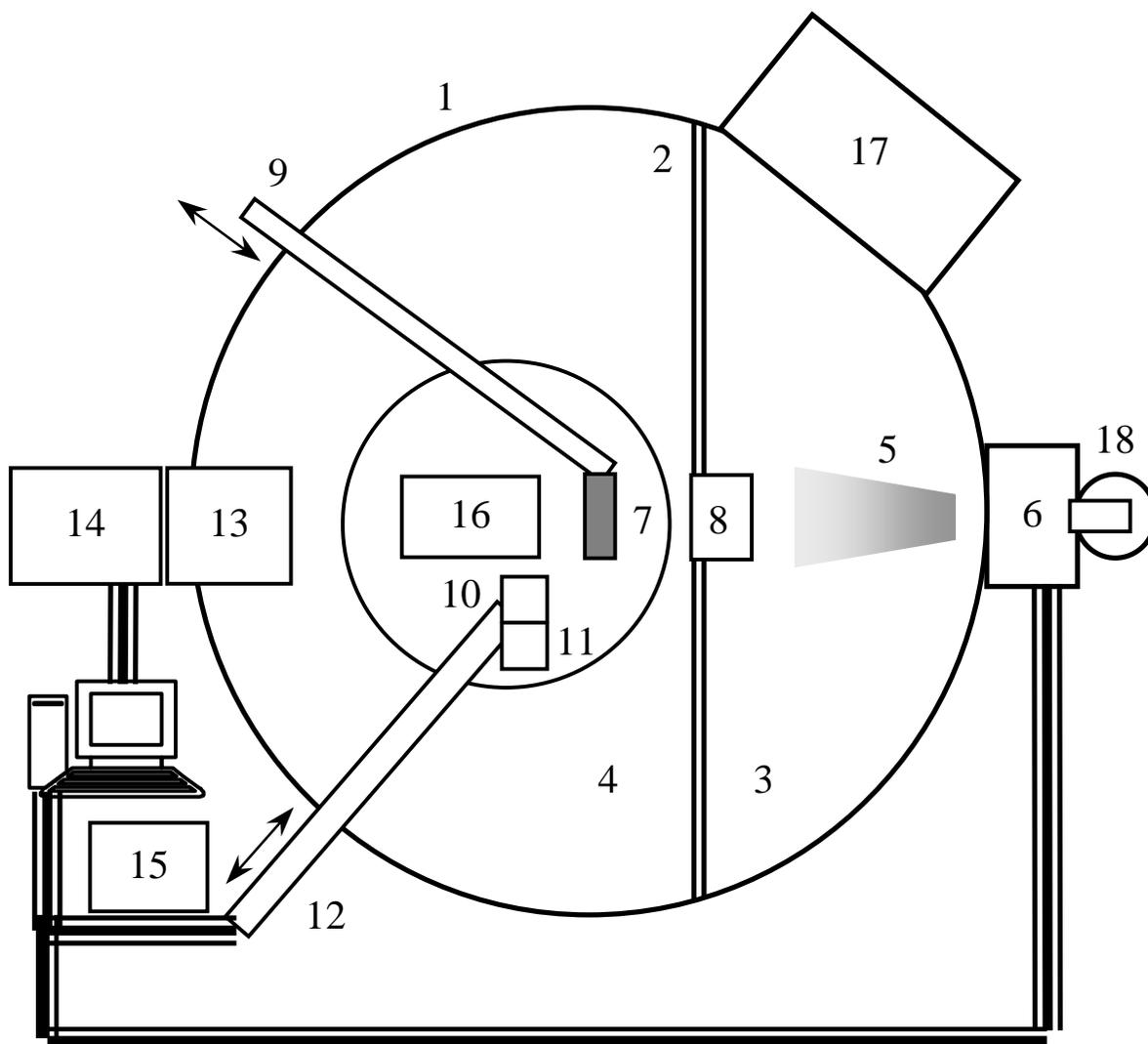


Рис. 1. Схема плазменно-пучкового стенда: 1 – вакуумная камера; 2 – перегородка; 3 – секция источника плазмы; 4 – измерительная секция; 5 – поток плазмы; 6 – ускоритель; 7 – образец; 8 – сепаратор заряженных частиц; 9 – держатель

образца, 10 – датчик ионов; 11 – датчик нейтралов; 12 – манипулятор датчиков; 13 – квадрупольный анализатор; 14 – электронный блок масс-спектрометра; 15 – компьютерная система регистрации; 16, 17, 18 – крионасосы

ЭФ определяется по потерям массы образца-свидетеля из эталонного материала –полиимида (каптона) с известным коэффициентом эрозии $Y=4,3 \cdot 10^{-24}$ г/атом О [4] (метод каптонового эквивалента). Количественная оценка степени разрушения полимера производилась по величине коэффициента эрозии, вычисляемому по отношению удельных потерь массы материала к эффективному флюенсу атомарного кислорода, который в свою очередь определяется по удельным потерям массы образца-свидетеля из эталонного материала –полиимида (каптона). Фактически при этом определяется относительный коэффициент эрозии материала, нормированный на коэффициент эрозии полиимида.

Оценка степени адекватности методики испытаний натурным условиям

Тестирование методики

При интерпретации результатов проведенных ускоренных испытаний при повышенных энергиях атомов встает вопрос об их адекватности натурным данным. Использование пучков АК повышенной энергии для имитационных испытаний в методе каптонового эквивалента может быть корректно при условии постоянства относительного коэффициента эрозии материала по сравнению с полиимидом (каптоном). Относительные коэффициенты эрозии многих материалов, измеренные при орбитальном полете в космосе при энергии 5 эВ и относительно кратковременных экспозициях известны. После определения этих коэффициентов в наземном эксперименте при более высокой энергии частиц кислорода на основе сравнения с известными величинами можно судить об адекватности режима ускоренных испытаний на повышенной энергии для имитации длительных полетов. Ранее [5] было проведено определение относительных коэффициентов

эрозии 10 полимерных и углеродных материалов: полиимид (ПИ), полиэтилентерефталат (майлар) (ПЭТФ), полиэтилен низкого давления (ПЭ), пирографит (ПГ), поливинилфторид (тедлар) (ПВФ), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), эпоксид (ЭП), углепластик (УП), полиамид 6 (найлон 6/капрон) (ПА), параамид (кевлар/русар) (ПААР). Результаты измерений, полученные в натуральных экспериментах и в работе [5] приведены в таблице.

Относительные коэффициенты эрозии материалов, исследованных в космосе при 5 эВ и на установке НИИЯФ МГУ при 10-40 эВ.

Материал	ПИ	ПЭТФ	ПЭНП	ПГ	ПВФ	ПС	ПММА	ЭП	УП	ПА	ПААР
Ym/Yk при 5 эВ	1,0	1-1,1	>0,8	0,2 3	1,02- 1,12	0,91	>1,8	0,57	0,41- 0,36	0,91	0,21
Ym/Yk при 40 эВ	1,0	1,07	0,93	0,2 3	1,11	0,94	2,5	0,59	0,38	0,93	0,2

Как видно из таблицы для исследованных материалов измеренные в потоке плазмы относительные коэффициенты эрозии близки к значениям полетных данных в эксперименте NASA PEACE на Международной космической станции. Это свидетельствует о достаточно высокой степени адекватности натурным условиям эксперимента в пучке плазменного ускорителя с энергией 10-40 эВ на установке НИИЯФ МГУ при определении стойкости исследуемых типов материалов. При этом достигаемая эквивалентная плотность потока АК повышается более чем на порядок с $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, до $80 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что соответственно увеличивает кратность ускоренности испытаний и реально достижимый флюенс АК.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Покрyтия наносились на подложки из алюминиевой фольги толщиной 190 мкм размером 20x20 мм. Масса покрытий составляет: ЭКТ-ПЦ -87,06 мг, ЭКТ -44,13 мг, УФ-7-21 -158,82 мг. Совместно с покрытиями экспонируется образец-свидетель из полиимидной пленки ПМ толщиной 95 мкм размером 20x20 мм для контроля

эффективного флюенса АК. Образцы и полиимидный свидетель устанавливались в рамки размером 20x20 мм из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм. Для получения одинаковой экспозиции образцы размещались на платформе, нормальной к потоку плазмы и равномерно вращающейся относительно его оси. Облучение образцов проводилось 4-мя последовательными пусками для исследования кинетики потери массы образцами при росте флюенса АК. В каждом пуске облучения взвешивание образцов материала и полиимидного образца-свидетеля производилось вне вакуумной камеры на аналитических весах HR-202i с погрешностью 0,01 мг вне камеры до и после обработки АК. Измерялась площадь экспонированных участков и вычислялась величина удельных потерь массы. Результаты определения потери массы трех образцов материалов за 4 пуска представлены графически на рис.2, 3. На зависимости от флюенса наблюдается характерный излом кривых. На начальном участке резкий рост потерь массы связан с выделением летучих продуктов при взаимодействии полимера с АК и при нагреве в вакууме. Как известно, при реакции углеводородной составляющей кремнийорганического материала с АК образуются газообразные продукты, уносящие часть его массы. При этом на поверхности образуется слой оксида кремния, защищающий полимер от дальнейшего окисления. Этот эффект конверсии приводит к резкому снижению коэффициента эрозии полимерных и композитных материалов, содержащих кремний. После завершения этих процессов состояние материала с защитным слоем стабилизируется и наклон определяется разрушением модифицированной поверхности при воздействии АК. Этот наклон и определяет скорость уноса массы или скорость взаимодействия (коэффициент эрозии) материала с атомарным кислородом. По наклону зависимостей определены скорости взаимодействия (коэффициенты эрозии) покрытий: №1-4,2 10^{-26} г/атомО, №2-3,2 10^{-26} г/атомО, №3-1,7 10^{-26} г/атомО. Измеренные коэффициенты эрозии на два порядка ниже, чем у полиимида (4,3 10^{-24} г/атом О), что характеризует

высокую стойкость материалов к АК. Для оценки предельного флюенса работоспособности покрытий интерес представляют относительные потери массы при флюенсе 10^{22} см⁻², определенные по данным рис. 3: №1-1,48 %, №2- 2,26% , №3- 0,42%.

Исходя наклона кривых из этих данных, 100% унос материала покрытия прогнозируется при флюенсах: №1-7 10^{23} см⁻², №2-4 10^{23} см⁻², №3-2,5 10^{24} см⁻².

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования распыления 3 типов полимерных покрытий при воздействии потока кислородной плазмы путем облучения на имитационной установке НИИЯФ МГУ при энергиях частиц кислорода 10-40 эВ и эффективных флюенсах АК до $1,1 \cdot 10^{22}$ см⁻².
2. Проведены исследования покрытий с определением потери массы и коэффициента эрозии (скорости взаимодействия) материалов с атомарным кислородом.
3. Кремнийорганические покрытия показали высокую стойкость к воздействию атомарного кислорода. Измеренные скорости взаимодействия (коэффициенты эрозии) на два порядка ниже, чем у полиимида и составляют: для ЭКТ-ПЦ №1-4,2 10^{-26} г/атом О, для ЭКТ №2 3,2 10^{-26} г/атом О, для УФ-7-21 №3-1,7 10^{-26} г/атом О.
4. По полученным результатам прогнозируемый предельный флюенс АК превышает (7-25) 10^{23} см⁻² в зависимости от типа покрытия.

1. Л.С. Новиков, В.Н. Черник. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. –М.: Университетская книга, 2008, 89 с.
2. Chernik, V.N., Atomic oxygen simulation by plasmadynamic accelerator with charge exchange, Proc. 7th Int. Symp. Materials in Space Environment. SP 399, 1997, pp. 237–241.
3. Черник В.Н., А.с. № 1797448, Газоразрядный источник плазмы дуоплазмотронного типа, Опубл. 12.09.1995, Бюл. № 19, 3 с.

4. ASTM E 2089-00 (2006). Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Material for Space Applications.

5. Chernik, V.N., Effect of laboratory and ionospheric plasma on the polymeric materials of spacecraft, J. Surf. Investig., 2014, vol. 8, pp. 239–242.

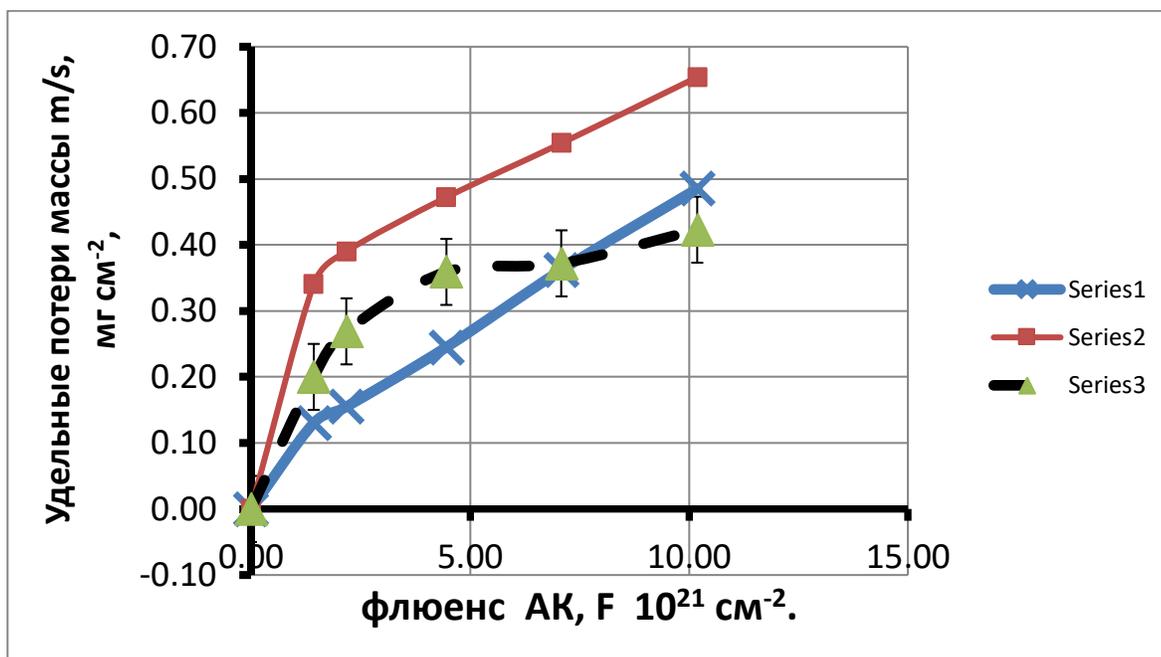


Рис.2. Зависимость удельных потерь массы покрытий №№1, 2, 3 от флюенса

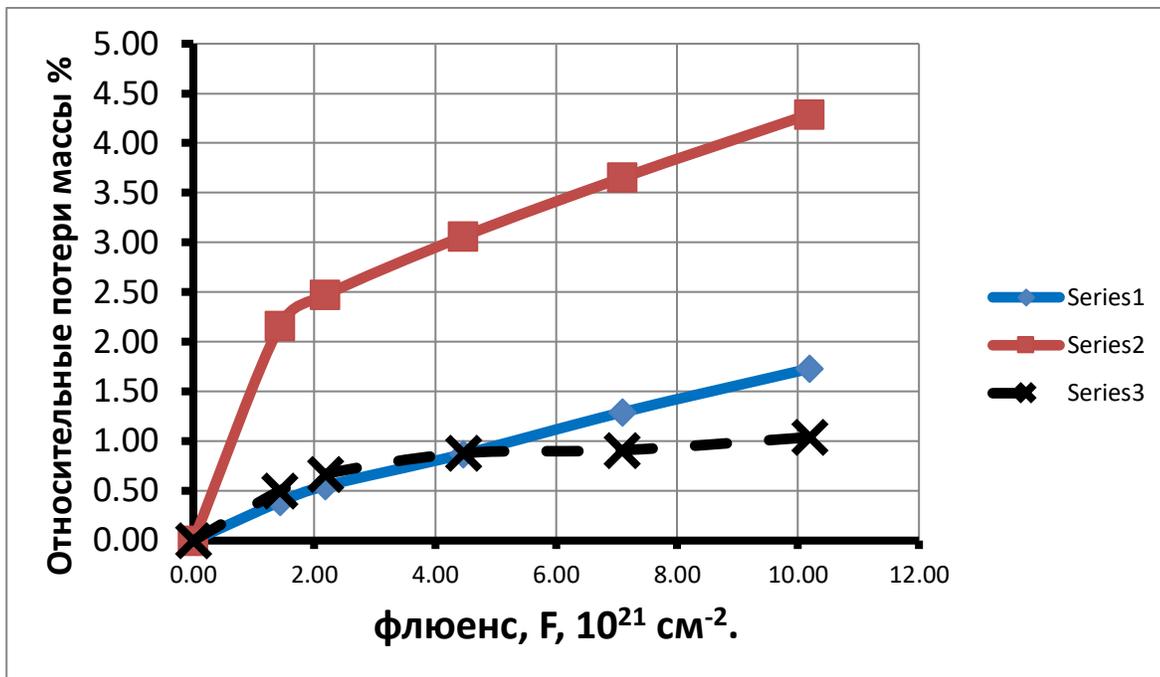


Рис.3. Зависимость относительных потерь массы покрытий от флюенса АК