

12, декабрь 2017

УДК 678.01

Анализ термостимулированной потери массы полимерного композита

Свидерская К.С., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Физика»*

sviderskayaks@gmail.com

Научный руководитель: Хасанишин Р.Х., доцент, к.ф.-м.н.

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
rhkhas@mail.ru*

Аннотация: В работе проведен анализ экспериментальных данных о термостимулированной потере массы полимерного композиционного материала в вакууме (10^{-5} Па), полученных с помощью измерительной системы, состоящей из четырех кварцевых микровесов термостатированных при разных температурах и представлена математическая модель, описывающая этот процесс. Дана интерпретация экспериментальных результатов, основанная на предположении о том, что молекулы с «большими» массами захватываются существующими в материале микроструктурами и мигрируют вместе с ними.

Ключевые слова: диффузия (diffusion), ПКМ (PCM), летучие вещества (volatile substances)

Введение

В космическом аппарате (КА) существует много систем, нормальное функционирование которых может быть нарушено вследствие неучтенного воздействия собственной внешней атмосферы (СВА), образующейся в окрестности аппарата за счет потери массы (ПМ) материалов поверхности, дегазации негерметичных отсеков, выбросов продуктов сгорания топлива ракетных двигателей и т.д. [1]. СВА относится к числу важнейших индуцированных факторов, снижающих надежность бортовых систем и сокращающих сроки активного существования КА.

Для современных и перспективных спутников, оснащаемых большим количеством высокочувствительной аппаратуры, среди негативных проявлений СВА наиболее критичным является загрязнение оптических поверхностей ее продуктами [2-4]. Острота этой проблемы обусловлена широким применением полимерных композиционных материалов (ПКМ) в качестве терморегулирующих покрытий КА. Это создает предпосылки

для увеличения плотности СВА, в том числе, за счет присутствия в ее составе высокомолекулярных легкоконденсирующихся соединений.

При воздействии излучений космического пространства газовыделение ПКМ является результатом их радиационно-химического разложения и термической десорбции образовавшихся и существовавших в материале летучих веществ. Осаждение продуктов газовыделения обусловлено конденсацией высокомолекулярных и радиационной полимеризацией низкомолекулярных ЛВ на поверхностях КА [5-7].

Для исследования кинетики ПМ материалов используют кварцевые микровесы, представляющие собой измерительное автогенераторное устройство, предназначенное для преобразования изменения массы, присоединённой к поверхности пьезорезонатора, в приращение выходной частоты автогенератора. Они широко применяются как в технологическом оборудовании для контроля толщины плёнок конденсата, так и в научных исследованиях [8,9]. Например, их используют для определения потери массы (ПМ), кинетики испарения материалов в вакууме [3,4] и в экспериментах, проводимых на борту космических аппаратов [1, 10, 11].

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в установке УВ-1/2 (ОАО «Композит»), предназначенной для исследований влияния факторов космического пространства на свойства материалов, дооснащенной системой измерений кинетики потери массы ПКМ [12]. Схема расположения датчиков ПМ демонстрируется на рис. 1 с помощью поперечного (рис. 1а) и продольного (рис. 1б) сечений вакуумной камеры УВ-1/2.

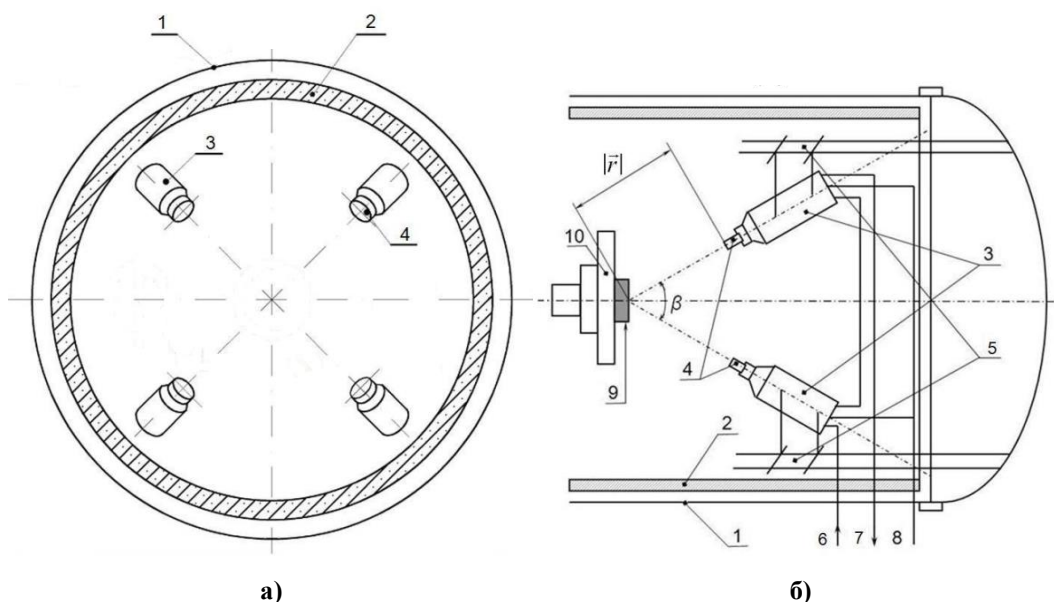


Рис. 1. Схема расположения датчиков ПМ в вакуумной камере
а) поперечное сечение; б) продольное сечение:

1 – внешняя стенка вакуумной камеры; 2 – цилиндрическая полость, заполняемая жидким азотом; 3 – термостаты; 4 – датчики ПМ; 5 – система позиционирования термостатов с датчиками ПМ; 6, 7 – ввод и вывод теплоносителя; 8 – кабель питания и измерений; 9 – образец материала; 10 – изотермическая ячейка

Система позиционирования (5) позволяет регулировать расстояние между образцом материала и чувствительным элементом датчиков, а также угол β между осями симметрии термостатов с датчиками в диапазоне $60 \div 90$ градусов.

Датчик ПМ, чувствительность которого $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-9}$ г/Гц·см² определена расчётным путём [8, 9], состоит из двух кварцевых резонаторов АТ-среза марки РК 171 на 10,0 МГц, включённых в цепи отдельных генераторов. Один из кварцевых резонаторов является опорным, он изолирован от попадания внешних частиц. Второй – рабочим с открытой поверхностью. Сигналы с генераторов поступают на входы смесителя, выделяющего разницу частот между опорным и рабочим кварцевыми резонаторами. Попадание частицы на чувствительную часть рабочего резонатора приводит к уменьшению его частоты, в результате чего разность частот на выходе увеличивается. Рабочая температура датчиков ПМ поддерживалась либо за счёт внешнего термостатирования, либо за счёт элементов Пельтье (ЭП). В качестве модельного материала использовался материал ЭКОМ-1 – терморегулирующее покрытие космических аппаратов.

Наличие в системе четырёх датчиков, термостатированных при разных значениях температуры, позволяет в каждом эксперименте разделить летучие веществ (ЛВ), выделяющиеся из материала, условно на четыре группы:

- “тяжёлые легко конденсирующиеся” осаждаются на чувствительных элементах всех датчиков №1÷№4 (при $87 \leq T \leq 293$ К);
- “тяжёлые” осаждаются на датчиках №1, №2 и №3 (при $87 \leq T \leq 233$ К);
- “средние” осаждаются на датчиках №1 и №2 (при $87 \leq T \leq 203$ К);
- “лёгкие” осаждаются только на датчике №1 (при $T = 87$ К);

При этом массы “лёгких”, “средних” и “тяжёлых” ЛВ определяются из выражений:

$$M_1(t) - M_2(t); M_2(t) - M_3(t); M_3(t) - M_4(t), \text{ соответственно,}$$

где $M_i(t)$ – масса ЛВ, накопленных на i -ом датчике; $M_4(t)$ – масса “тяжёлых легко конденсирующихся” ЛВ.

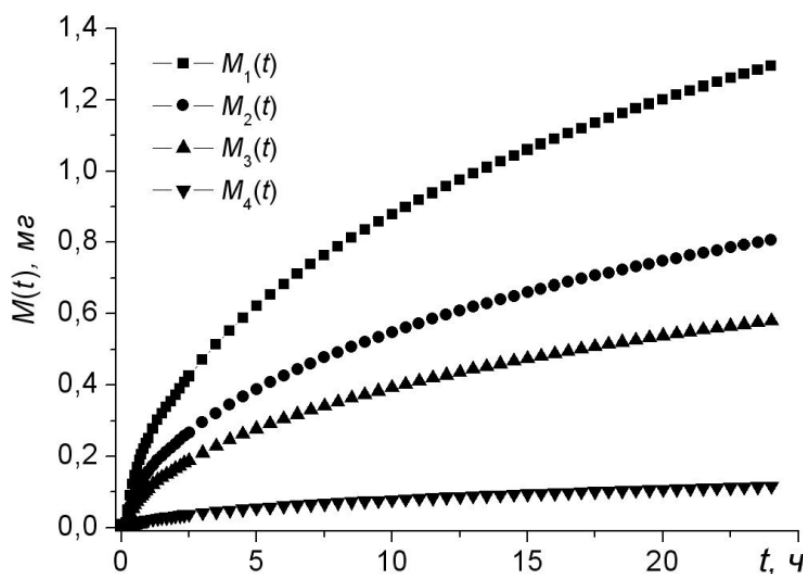


Рис. 2. Динамика ПМ модельного материала при вакуумно-тепловом воздействии

В качестве примера на рис. 2 приводятся результаты измерений ПМ материала ЭКОМ-1 при вакуумно-тепловом воздействии. В экспериментах значения температуры образца и давления остаточной атмосферы в камере поддерживались равными 343 ± 1 К и 10^{-5} Па, соответственно.

Анализ полученных результатов проводился на базе двух математических моделей. Первая модель [3], описывает потерю массы ПКМ. В ней предполагается, термостимулированная потеря массы происходит за счет следующих процессов:

- диффузии абсорбированных и образующихся в материале ЛВ;
- десорбции ЛВ с поверхности материала;
- сублимация.

В этой модели также постулируется, что скорость потери массы через единицу облучаемой поверхности прямо пропорциональна концентрациям ЛВ в приповерхностном слое материала.

Вторая модель связывает скорость потери массы образца материала $M_{si}(t)$ со скоростью изменения массы ЛВ $M_{ci}(\vec{r}, t)$, осаждённых на единице чувствительной поверхности кварцевых микровесов в окрестности точки F , и в общем случае имеет вид:

$$M_{ci}(\vec{r}, t) = \alpha_{cs}(\vec{r})S_0M_{si}(t) - k_{ci}(\vec{r})M_{ci}(\vec{r}, t) - \chi_{ci}(\vec{r})M_{ci}(\vec{r}, t),$$

где S_0 – площадь образца-источника ЛВ;

$\vec{r}$ – радиус-вектор, определяющий координаты точки на поверхности относительно геометрического центра образца-источника ЛВ, м;

$k_{ci}(\vec{r})$ – эффективный коэффициент ремиссии с поверхности подложки ЛВ i -го типа, с⁻¹;

$\chi_{ci}(\vec{r})$ – скорость химических реакций, к которым в рамках модели относится и хемосорбция, с участием ЛВ i -го типа на поверхности подложки, с⁻¹;

$\alpha_{cs}(\vec{r})$ – геометрический фактор, зависящий от взаимного расположения источника ЛВ и элементарной площадки на чувствительной поверхности микровесов. Для случая, который реализуется в этой работе, элементарная площадка находится на расстоянии a от плоскости дискового источника ЛВ радиусом R и на расстоянии b от оси симметрии диска

$$\alpha_{cs} = \frac{1}{2} \ln \frac{R^2 + a^2 - b^2 + [R^4 + 2R^2(a^2 - b^2) + (a^2 + b^2)^2]^{1/2}}{2a^2}.$$

Результаты измерений будут использованы для прогнозирования как термо- и радиационно-стимулированной потери массы неметаллических материалов, так и осаждения образующихся ЛВ на чувствительных к загрязнениям поверхностях, имеющих разные значения температуры.

2. Интерпретация результатов

Сравнительный анализ результатов расчетов и экспериментальных данных методом наименьших квадратов показал, что эффективные коэффициенты диффузии “средних” и “тяжёлых” ЛВ отличаются незначительно.

Для интерпретации полученных результатов было выдвинуто предположение, что транспорт “средних” и “тяжёлых” ЛВ в образце ПКМ происходит внутри микрополостей и что скорость этого процесса определяется их подвижностью. Таким образом, молекула «захватывается» микрополостью с объемом V_m выше критического значения V_m^* , которое определяется размерами молекулы, и перемещаться вместе с ней внутри полимера.

Поскольку в полимерной матрице всегда присутствует термофлуктуационный свободный объем, непрерывно перераспределяемый между различными областями диффузионной среды, то образование полости и переход молекулы в нее не требует дополнительных затрат энергии. Такой механизм диффузии описывается уравнением:

$$D \cong A \exp(-B/f),$$

где A - экспоненциальный множитель,

B – константа, связанная с размером диффундирующей молекулы,

f – доля свободного объема полимера.

Величина f рассчитывается на основе знаний о молярных объемах полимера при различных температурах.

Создавая модель миграции микрополости на компьютере, мы ограничиваем расчетную область в ПКМ простой объемной фигурой (кубом) и рассматриваем движение полости внутри этой области. При этом учитывается, что если микрополость уходит за границы рассматриваемого элемента объема через некоторую грань куба, то она появляется с противоположной грани. Если полость уходит за нижнюю грань объема, то она снова появляется в нем, двигаясь через эту грань в противоположном направлении. Пересечение полостью верхней грани расчетной области означает её выход на поверхность материала. Обобщая эти условия, можно сказать, что полимерная матрица делится на множество одинаковых элементарных объемов и на примере поведения микрополостей в одном таком объеме строится предположение о поведении всех микрополостей в ПКМ. Уход полости за боковую и нижнюю грани лишь означает, что она должна быть рассмотрена в другой такой же области. Используя такую модель, можно рассчитать время, за которое молекула в полости, минуя или сталкиваясь с частицами наполнителя, выйдет на поверхность и покинет её.

В общем случае в расчетах необходимо учитывать распределение микрополостей по размерам. Один из вариантов распределения, описан в работе А.Е. Чалых [13]. Автор предполагает, что на образование микрополости затрачивается работа A_q и их распределение по энергии определяется статистикой Больцмана, а свободный объем диффузионной среды образован набором микрополостей различных размеров X :

$$q(X)dX = A \exp\left(-\frac{A_q}{RT}\right) dX,$$

где $q(X)$ - доля микрополостей, размеры которых изменяются в интервале от X до $X + dX$;
 $A = \int_0^\infty f(X)dX$.

Принимается, что существует два вида зависимостей величины A_q от X :

$$A_q = \pi\sigma X^2 \text{ и } A_q = \frac{\pi}{12} \frac{X^3}{\chi},$$

где χ – изотермическая сжимаемость среды,

σ – поверхностная энергия полимера.

Тогда функции распределения вакансий по размерам имеют вид:

$$A \exp\left(-\frac{\pi\sigma X^2}{kT}\right) dX = A \exp(-\varepsilon X^2) dX$$

$$A \exp\left(-\frac{\pi X^3}{12\chi kT}\right) dX = A \exp(-\nu X^3) dX,$$

а средние размеры дырок можно выразить формулами:

$$\bar{X} = \left\{ \frac{\int_0^\infty X^2 \exp(-\varepsilon X^2) dX}{\int_0^\infty \exp(-\varepsilon X^2) dX} \right\}^{1/2} = \left(\frac{1}{2\varepsilon} \right)^{1/2} = \left(\frac{kT}{2\pi\sigma} \right)^{1/2}$$

$$\bar{X} = 4kT\chi.$$

В общем случае микрополости взаимодействуют между собой и могут обмениваться своим содержимым – переносимыми в них молекулами. В частности, молекулы могут переходить из одной микрополости в другую соответствующего размера. В нашем рассмотрении микрополости не взаимодействуют между собой.

Блок-схема расчетной модели представлена на рисунке 3. Алгоритм работы программы заключается в построении по заданным данным модели материала (расположения частиц наполнителя и молекул включений), розыгрыше начальных координат микрополости, розыгрыше длины свободного пробега полости, столкновении с частицами наполнителя и макромолекулами, захвате молекул, объем которых меньше или равен объему полости, выходе на поверхность полости с захваченной молекулой. Учитывается, что полость за один цикл может захватить только одну молекулу и, двигаясь вместе с ней по материалу, может только сталкиваться как с наполнителями, так и с другими молекулами включений.

На рисунке 4 представлена визуализация результатов расчета, полученных с помощью программного кода, написанного на Python, а так же программы Wolfram Mathematica 9.

В случае, показанном на рисунке 4а, критический объем полости равен объему макромолекулы. Демонстрируется захват молекулы и ее перенос на поверхность.

Рисунки 4б, 4в демонстрируют появление микрополости, объем которой больше критического, захват макромолекулы полимера и ее движение с захваченной частицей в

материале до момента выхода на поверхность. Изображения отличаются концентрацией частиц наполнителя.

И наконец, на рисунке 4г иллюстрирует появление и миграцию полости, объемом меньше критического V_m^* . В данном случае захвата макромолекулы не происходит.

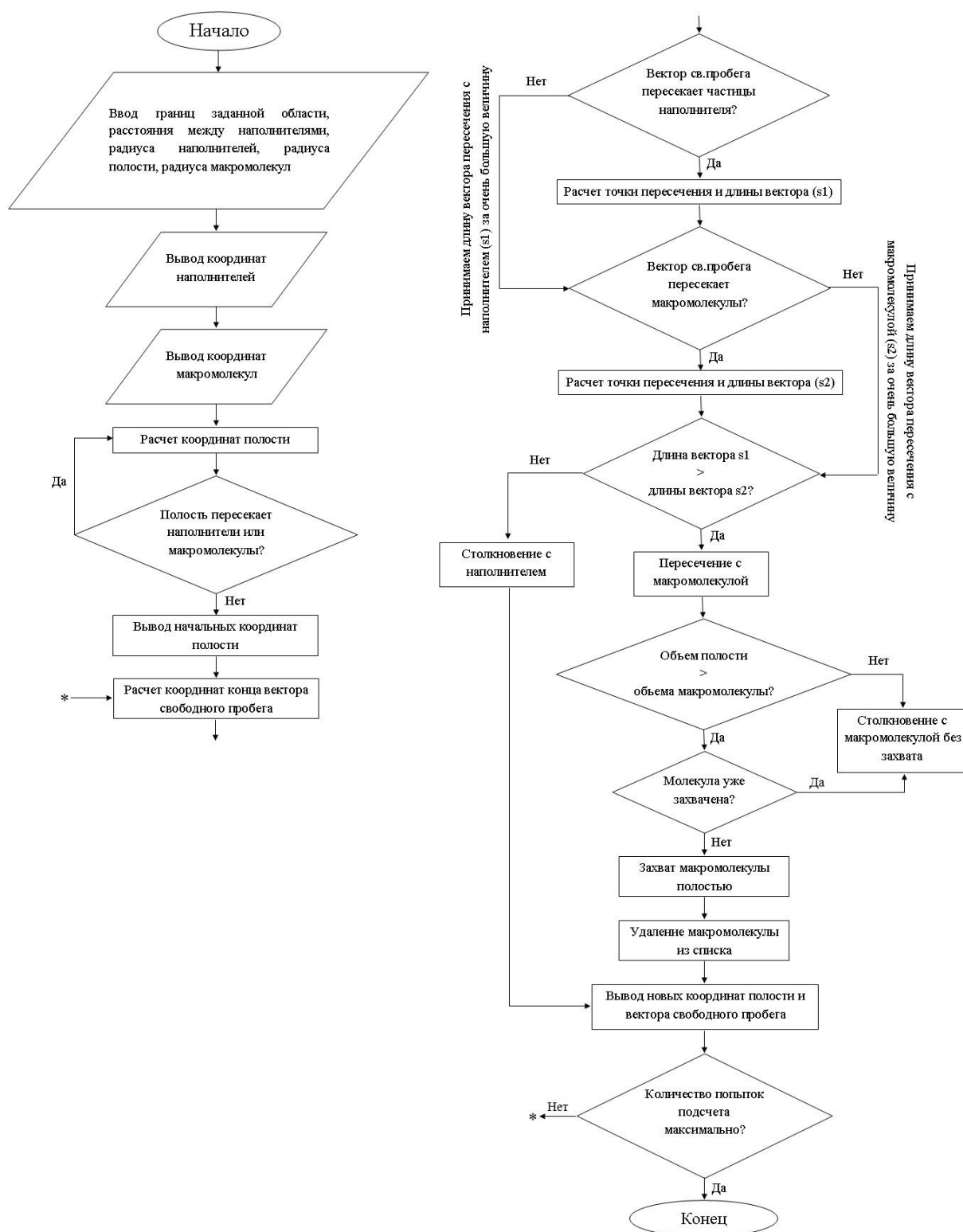


Рис. 3. Блок-схема расчетной модели

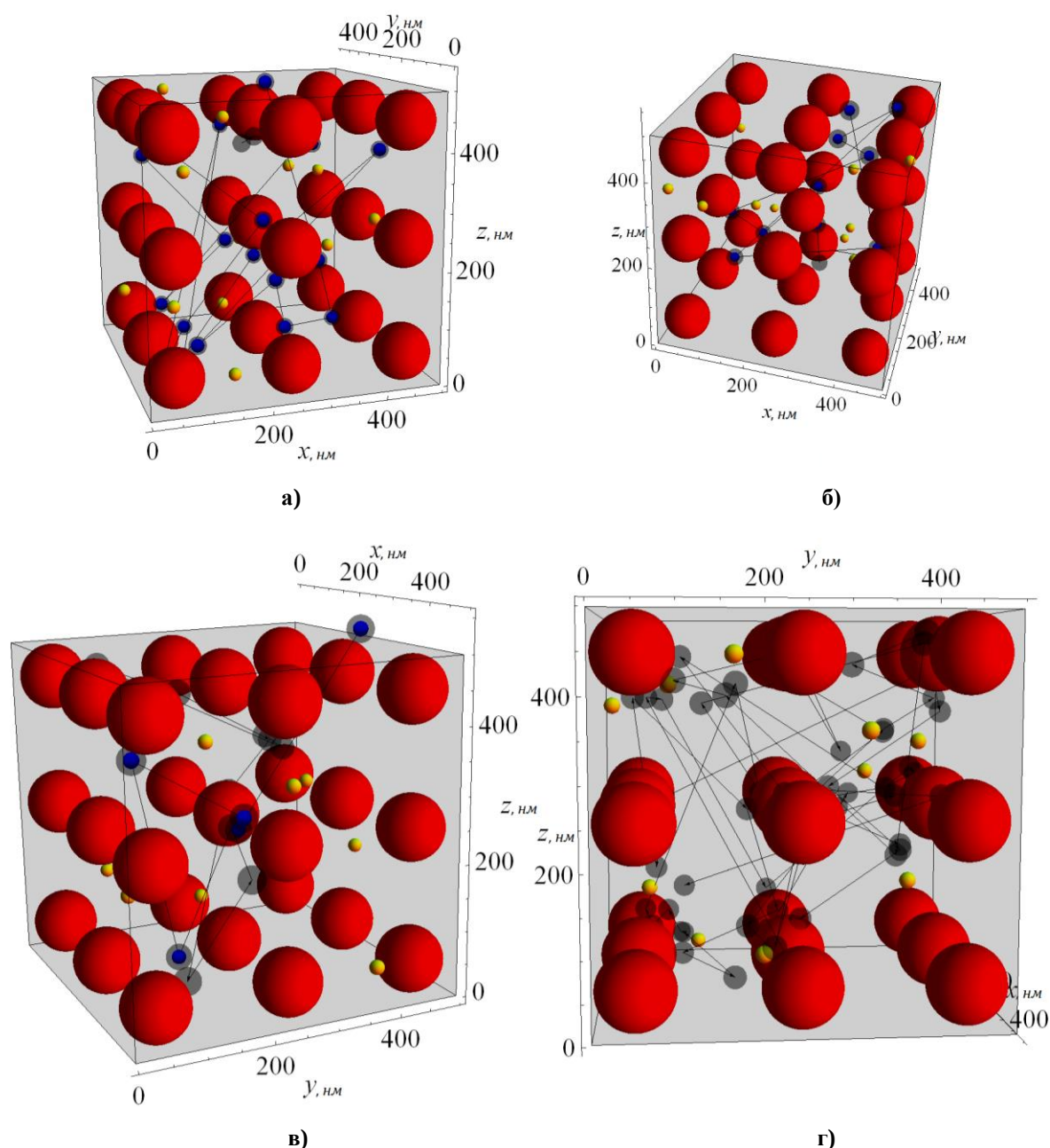


Рис. 4. Демонстрация переноса макромолекул полостью и её выход на поверхность материала:

а) – $V_m \approx V_m^*$; **б, в)** – $V_m > V_m^*$; **г)** – $V_m < V_m^*$ (на рисунках красным обозначены частицы наполнителя, желтым – макромолекулы полимера, черным – полость с макромолекулой, синим – захваченная молекула, серым – расчетная область, линии указывают на последовательные движения полости)

Заключение

На основе анализа и обработки экспериментальных данных о термостимулированной потере массы модельного материала ЭКОМ-1, полученных с использованием системы состоящей из четырёх кварцевых микровесов, термостатированных при разных температурах установлено, что параметры традиционной диффузионной модели миграции молекул в ПКМ для «средних» и «тяжелых» молекул отличаются не значительно. Для интерпретации таких данных сделано предположение, что

миграция «средних» и «тяжелых» молекул в материале осуществляется внутри микрополостей. Для моделирования миграции тяжелых молекул внутри микрополостей по объему модельного материала выбрана функция распределения в нем микрополостей по размерам и построена модель этого процесса.

Для визуализации процесса миграции микрополости в ПКМ разработана программа, позволяющая наблюдать каким образом происходит транспорт молекул, а так же, определить путь микрополости и оценить время ее выхода на поверхность материала.

Список литературы

- [1]. Модель космоса. Вып. 8. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Новиков Л.С. М.: Изд-во МГУ, 2007. 1144 с.
- [2]. Fong M.C., Lee A.L., Ma P.T. External Contamination Environment of Space Station Customer Servicing Facility // Lockheed Missiles Space Company, Inc. Sunnyvale, CAAIA 22nd Thermophysics Conference June 8-10, 1987/Honolulu, Hawaii, AIAA-87-1623.
- [3]. Khassanchine R.H., Grigorevskiy A.V., Galygin A.N. Simulation of outgassing processes and deposition of volatile products under thermal vacuum exposure to space vehicle coatings // AIAA J. Spacecraft and Rockets. Vol. 41. No. 3. 2004. P. 384-388.
- [4]. Костюк В.И., Хасаншин Р.Х. К вопросу моделирования газовыделения материалами покрытий КА при тепловвакуумном воздействии // Космонавтика и ракетостроение. 2002. № 28. С. 155.
- [5]. Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С. Изменения спектра пропускания стекла марки К-208 под действием ионизирующих излучений и молекулярных потоков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2014, №7, С. 83-87.
- [6]. Хасаншин Р.Х., Надирадзе А.Б. Изменение оптических свойств функциональных поверхностей космических аппаратов при совместном воздействии электронов и ультрафиолета // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, №3, С. 73-78.
- [7]. Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С. Влияние электронного облучения стекла К-208 на процесс загрязнения его поверхности высокомолекулярными соединениями // Перспективные материалы, 2014, №8, С. 13-21.
- [8]. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 272.
- [9]. Справочник по кварцевым резонаторам / Под ред. П.Г. Поздникова. М.: Связь, 1987. С. 288.
- [10]. Wallace D.A. Miniature Quartz Crystal Microbalance for Contamination Measurement // Journal of Spacecraft and Rockets. 1980. V. 17(2). P. 153.
- [11]. Cher A.T., Thornton M.M., Leet S.J. et al. Non-standard method for material outgassing rate measurement // 5th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference Seattle, WA, U.S.A. AIAA-90-1768. 1990. P. 1. <https://doi.org/10.2514/6.1990-1768>

- [12]. Хасаншин Р.Х., Костюк В.И. Система измерений для исследования потери массы неметаллических материалов при облучении в вакууме // Приборы и техника эксперимента, 2015, №6, С. 104-107.
- [13]. Чалых А. Е. «Диффузия в полимерных системах» М.: Химия. 1987. 312 с.