

Оценка барьерных свойств алмазоподобных покрытий методом математического моделирования процессов диффузии и газовой выделения

77-48211/515984

12, декабрь 2012

Литвак Ю. Н., Макеев М. О., Михалев П. А.

УДК 51-74

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

yourie@yandex.ru

mstislavik@mail.ru

mik2502@mail.ru

Введение

На любой объект, расположенный в космосе, оказывает влияние ряд факторов, основными из которых являются высокий вакуум, циклически меняющаяся температура, потоки излучений высоких энергий и микрометеоритов и др. Под действием этих факторов происходят процессы деструкции материалов космического аппарата (КА), расположенных вне гермоотсеков, вызванные сублимацией и газовой выделением летучих компонент. Продукты газовой выделения и сублимации образуют собственную внешнюю атмосферу (СВА) космического аппарата. Влияние СВА на работоспособность КА прежде всего сводится к трём основным процессам: увеличение плотности атмосферы в окрестности аппарата (увеличение диэлектрической проницаемости ведет к изменению параметров приемно-передающих СВЧ устройств); изменение прозрачности вакуума (искажение регистрируемых изображений, регистрация люминесцентных явлений); осаждение продуктов СВА на различных поверхностях аппарата (загрязнение оптических элементов, ухудшение параметров терморегулирующих покрытий и др.).

Таким образом, при проектировании новых КА необходимо учитывать проблемы образования СВА и её воздействие на функционирование КА. Одним из основных методов решения данной проблемы является отбор материалов по таким критериям, как кинетика газовой выделения, способность выделившихся частиц осаждаться в виде непрозрачных пленок и др. В настоящее время отбор материалов космического назначения регламентируется ГОСТ Р 50109-92 «Материалы неметаллические наружных поверхностей изделий. Метод испытания на потерю массы и общее содержание в ней

летучих конденсируемых веществ при вакуумно-тепловом воздействии». Данный стандарт предполагает термовакуумные испытания материалов в течение 24 ч и контроль двух параметров: потери массы образцов и количества сконденсировавшегося вещества на тестовых пластинах. Недостатками такого метода является отсутствие информации о кинетике процесса газовыделения, о качественном составе выходящих частиц, о параметрах пленки, образованной сконденсировавшимся веществом. По результатам таких испытаний невозможно спрогнозировать изменение качественного и количественного состава СВА в ходе эксплуатации космического аппарата, дать оценку скорости загрязнения и деградации оптических свойств фоточувствительных элементов.

Оценка и прогнозирование кинетики формирования конденсирующихся пленок является комплексной задачей математического и физического моделирования. При прогнозировании процессов роста паразитных пленок на поверхностях оптических элементов в условиях, приближенных к реальным, необходимо учитывать не только закономерности и особенности, присущие конечному процессу формирования и роста пленок, но также и все предшествующие ему физические процессы диффузии летучих компонент в газовыделяющем материале, газовыделение, массоперенос, адсорбция летучих материалов на поверхности оптических элементов.

Термическая деградация композиционных материалов, в том числе в условиях открытого космоса, рассматривается в работах [1-8], близкие вопросы газовыделения и тепломассопереноса при высоких температурах – в работах [9-11]. В данной работе представлена математическая модель диффузии и десорбции компонент газовыделения. На основе получаемых с ее помощью данных, возможно прогнозирование результатов физического эксперимента по газовыделению, а также прогнозирование изменения свойств испытываемых материалов при осаждении газонепроницаемых функциональных барьерных покрытий, снижающих интенсивность газовыделения.

1 Структура и описание математической модели

Расчет изменения концентраций легколетучих компонент газовыделения в объеме материала в разработанной математической модели производится конечно-разностным методом.

В основе модели лежит решение первого уравнения Фика. Для изотропного однородного вещества скорость диффузии пропорциональна площади поперечного сечения образца и разности концентраций (в случае относительно небольших величин этих параметров) [12]. В одномерном случае такой процесс диффузии может быть описан

посредством коэффициента диффузии D , который является скалярной величиной и определяется из первого закона Фика [12]

$$J = D \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (1)$$

Здесь J – плотность потока атомов или дефектов вещества, см²/с;

D – коэффициент диффузии, см²/с;

N – концентрация атомов или дефектов вещества, см⁻³;

x – расстояние, см.

Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается соотношением

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}}. \quad (2)$$

Здесь

D_0 – предэкспоненциальный множитель (показывает, чему будет равен коэффициент диффузии при нулевой температуре);

E_a – энергия активации диффузии, эВ;

T – абсолютная температура, К;

k – постоянная Больцмана.

Для разных механизмов диффузии энергия активации различна. Например, для вакансионного механизма это значение составляет 3 – 4 эВ, а для механизма диффузии по междоузлиям – от 0,6 до 1,2 эВ.

Изменение концентрации растворенного вещества во времени t при одномерной диффузии определяется вторым законом Фика

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial (D \frac{\partial N}{\partial x})}{\partial x}. \quad (3)$$

Здесь t – время, с.

Для простейшего случая, описывающего диффузионное размытие исходного концентрационного профиля в виде дельта-функции, уравнение (2) имеет следующее решение [13]:

$$N(x, t) = N_0 \cdot \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}} \cdot t}} \right) \quad (4)$$

Здесь

Φ – функция Лапласа (функция ошибок).

Исследуемая структура изначально представлена в виде таблицы данных, содержащей значение концентрации компоненты газовой выделения в каждом слое, а так же значения коэффициента диффузии и энергии активации для всех материалов, используемых в модели. Для проведения математического моделирования выбираются начальные условия: температура и время моделирования. Расчет производится на требуемом временном интервале, который соответствует времени функционирования космических аппаратов на орбите (от 50 часов до 10 лет).

Суть описываемого процесса деградации материала заключается в следующей последовательности явлений: будучи помещенным в вакуум, за единицу времени приповерхностный слой рассматриваемой структуры покидает некоторое количество вещества (компоненты газовой выделения). Количество вещества, покидающее поверхность определяется его количеством на поверхности и вероятности десорбции P_{desorb} одиночного атома:

$$P_{desorb} = \Phi \left(\frac{1}{2\sqrt{B \cdot e^{-\frac{E_{a,desorb}}{k \cdot T}}} \cdot \tau} \right) \quad (5)$$

Здесь

B – предэкспоненциальный множитель,

$E_{a,desorb}$ – энергия активации десорбции.

В общем случае предэкспоненциальный множитель B зависит от давления пара десорбирующегося вещества над поверхностью, с которой происходит десорбция, а $E_{a,desorb}$ зависит от удельной энергии парообразования или сублимации для данного вещества.

Приповерхностный слой обедняется – концентрация легколетучего вещества в нем падает. Разность концентраций вещества между приповерхностным слоем и соседним создает условия возникновения диффузии компоненты газовой выделения из слоя с более высокой концентрацией в обедненный слой. В следующий момент времени приповерхностный слой опять насыщается компонентой газовой выделения из соседнего с ним слоя, что создает условия для протекания дальнейшего процесса десорбции легколетучих атомов/молекул компоненты газовой выделения. При этом постепенно происходит обеднение слоев более отдаленных от поверхности рассматриваемой структуры (в процесс перераспределения легколетучего вещества на каждом последующем шаге моделирования вовлекаются все более отстоящие от края структуры слои). Таким образом, вся рассматриваемая структура, состоящая в общем случае из слоев

с различными характеристиками, является источником компоненты газовой выделения, десорбирующей из приповерхностного слоя.

Представленная модель предназначена для прогнозирования результатов физического эксперимента по газовой выделению и позволяет при должном количестве экспериментальных данных экстраполировать зависимость массопотери от времени. Это, в свою очередь, существенно сокращает время проведения испытаний материалов космического назначения в условиях термовакuumного воздействия, а также позволяет проводить оптимизацию структуры и состава барьерных покрытий, которые снижают интенсивность массопотери в результате газовой выделения, а также технологии их получения. Расчетная программа разработана и реализует расчет в среде Mathcad 14. Упрощенная блок-схема алгоритма моделирования представлена на рисунке 1.

Функционально программа состоит из четырех разделов:

- ввод глобальных констант;
- ввод исходного математического образа структуры, параметров моделирования;
- расчет параметров моделирования (величина шага разбиения на «монослои», определение временного шага моделирования);
- расчет диффузионного профиля структуры, вывод результатов моделирования, сохранение результатов моделирования в файл данных.

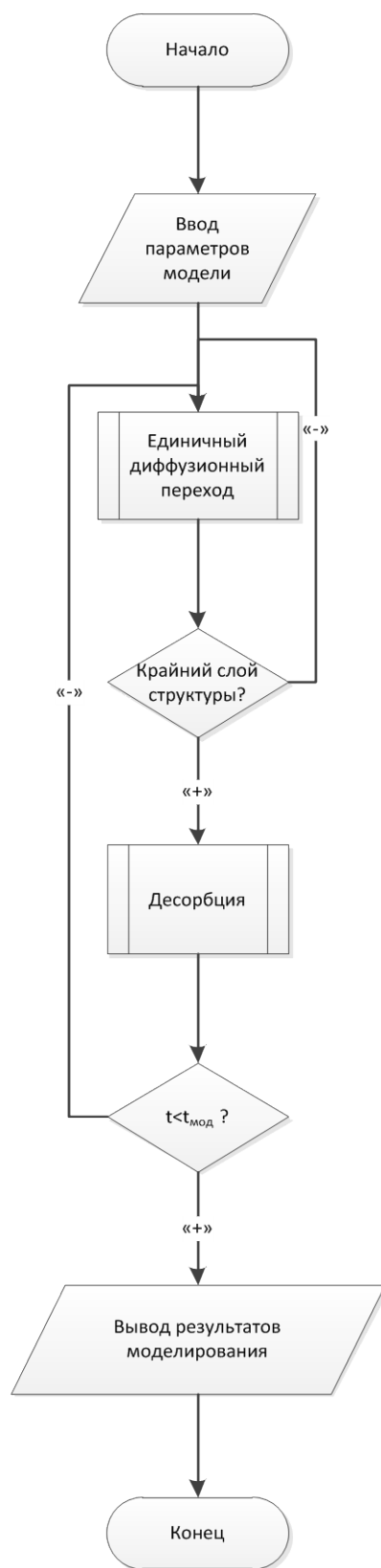


Рисунок 1 – Упрощенная блок-схема алгоритма моделирования процессов диффузии и газовыделения

Ввод исходной информации осуществляется в форме заполнения таблицы данных, содержащей информацию об исходной концентрации компоненты газовой выделения и барьерных слоях материала. Помимо исходной концентрации исследуемой компоненты, для каждого слоя модели материала необходимо ввести значение предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии исследуемой компоненты в соответствующем слое и энергию активации, необходимую элементарной частице исследуемой компоненты для осуществления диффузионного скачка. Пример заполненного массива данных приведён в таблице 1.

Таблица 1 – Входные данные математической модели газовой выделения (заданные в таблице константы были выбраны произвольно для проверки работоспособности модели)

Толщина участка, мкм	Концентрация атомов компоненты газовой выделения, см ⁻³	Предэкспоненциальный множитель, см ² /с	Энергия активации E_a примеси в данном слое, эВ
200	$1 \cdot 10^{20}$	$8 \cdot 10^{-5}$	1,0
$5 \cdot 10^{-3}$	0	$1 \cdot 10^{-10}$	1,7
$1 \cdot 10^{-1}$	0	$1 \cdot 10^{-12}$	2,8

Параметрами моделирования являются время, на которое производится расчет прогноза, и температура.

Для расчета оптимального пространственного шага моделирования, который обеспечит равное изменение концентраций в любых двух взаимно соприкасающихся «монослоях» модели, производится расчет диффузионной длины примеси в материале каждого из слоев структуры за фиксированный временной интервал.

Пространственный шаг моделирования (толщина «монослоя» постоянной концентрации) выбирается пропорциональным полученному значению диффузионной длины. При этом минимальное количество «монослоев» в любом из слоев математического образа структуры должно быть не менее одного, и толщина «монослоя» не должна быть меньше 0,25 нм. Концентрационный профиль рассматриваемой структуры представлен на рисунке 2, причем график, изображенный пунктирной линией, отражает толщину «монослоев» в соответствии с математическим описанием структуры, значения приведены в микрометрах.



Рисунок 2 – Концентрационный профиль структуры (толщина «монослоя» выбрана исходя из условия равенства диффузионной прозрачности «монослоев»)

Для обеспечения устойчивости математической модели временной шаг моделирования выбирается таким образом, чтобы вероятность перехода $P_{1,i}$ единичного атома газовыделяющей компоненты в соседний $(i+1)$ «монослой» лежала в диапазоне от 0,01 до 0,1.

$$P_{1,i} = \Phi \left(\frac{l_{mon,i}}{2\sqrt{B \cdot e^{-\frac{E_{a,diff}}{kT}} \cdot \tau}} \right) \in [0,01; 0,1] \quad (6)$$

Здесь

$E_{a,diff}$ – энергия активации диффузии.

Благодаря тому, что толщины «монослоев» материалов различных слоев образа структуры выбраны в соответствии с диффузионной длиной примеси в материалах соответствующих слоев, вероятность перехода атома компоненты газовой выделения из одного «монослоя» в соседний остается равной для любых двух слоев. Однако, ввиду возможного различия толщины соседних слоев, необходимо учитывать коэффициенты пропорциональности изменения концентрации при переходе фиксированного количества вещества. Эти коэффициенты пропорциональности будут равны $\frac{-H_2}{H_1+H_2}$ и $\frac{H_1}{H_1+H_2}$ для перехода вещества из первого слоя во второй, соответственно. Здесь H_1 и H_2 – толщины первого и второго слоя соответственно.

Введением в модель условия эквивалентности диффузионной прозрачности «монослоев» и вышеуказанных коэффициентов обеспечивается непрерывность функции концентрации для всей математической модели при существенном упрощении вычислений.

Резюмируя вышесказанное, моделирование диффузии сводится к последовательному вычислению количества вещества, которое перемещается из одного «монослоя» в соседний. Данное количество вещества равно произведению разности

концентраций в «монослоях», вероятности перехода одной частицы вещества и вышеупомянутого коэффициента пропорциональности для случая, если соседние «монослои» обладают разными толщинами.

Вероятность перехода частицы вещества из одного монослоя в соседний вычисляется по формуле (6) и, исходя из условия равенства диффузионной прозрачности монослоев, является константой, лежащей в диапазоне [0,01; 0,1].

Для последнего «монослоя» расчет изменения концентрации определяется не диффузией в соседний «монослой», а процессом десорбции (5).

Десорбция – процесс, обратный адсорбции и абсорбции, при котором поглощённое вещество покидает поверхность или объём адсорбента. Десорбция адсорбированных атомов и молекул происходит в результате их колебательного движения вдоль связи адсорбат - адсорбент с частотой τ_0 [14]. Процесс десорбции характеризуется энергией активации

$$E_d = Q + E_a. \quad (7)$$

В формуле (7) приняты следующие обозначения: Q – теплота адсорбции, эВ;
 E_a – энергия активации адсорбции, эВ.

Кинетика десорбции в рамках адсорбции модели Ленгмюра может быть описана уравнением [15]:

$$\omega_d = -\frac{d\theta}{dt} = f(\theta) \cdot k_d \cdot e^{\frac{-E_d}{RT}}, \quad (8)$$

где ω_d - скорость десорбции, с⁻¹;

k_d - константа скорости десорбции;

θ - степень заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата;

$f(\theta)$ - функция, определяемая характером взаимодействия адсорбата с адсорбентом, состоянием поверхности, латеральным взаимодействием в адсорбированном слое и другими факторами, трудно поддающимися строгому количественному учёту.

Результаты математического моделирования

Моделирование процессов диффузии и газовой выделения было проведено для образца полиимидной пленки толщиной 200 мкм. Полиимид обладает большой радиационной стойкостью по сравнению с другими полимерными материалами, что обуславливает его применение в условиях открытого космоса. В этом случае диффузантом является толуол, концентрация которого в полиимиде составляет 0,13 молярных процента.

Таким образом, исходными данными для моделирования процессов диффузии и газовой выделения являются:

- структура образца по слоям: 200 мкм слой полиимида с концентрацией толуола $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$;
- время моделирования – 3 года;
- воздействующие факторы: температура – 873 К.

Число итераций в ходе всего моделирования равно произведению количества «монослоев» на количество временных шагов моделирования. В ходе моделирования математический образ полиимидной пленки был разбит на 144 монослоя, а временной шаг моделирования составил 2000 с при времени эксплуатации три года ($9,461 \cdot 10^7 \text{ с}$), что потребовало проведения $4,73 \cdot 10^4$ расчетных итераций.

Результатом моделирования процесса газовой выделения и диффузии является итоговый концентрационный профиль введенной структуры (рисунок 3).

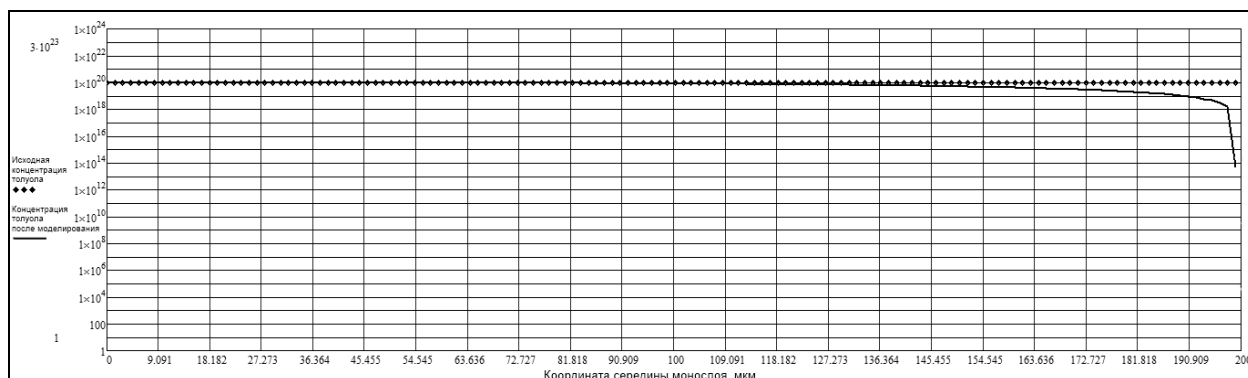


Рисунок 3 – Концентрационный профиль толуола в полиимидной пленке: пунктирной линией обозначен концентрационный профиль толуола в исходной структуре, сплошной линией – прогнозируемый профиль через три года

Расчет итоговой массопотери производится путем вычисления разностей интегралов функции концентрации десорбирующего вещества по объему образца, до и

после процесса математического моделирования. Итоговая массопотеря толуола за три года составила 29,8 %.

Для оценки целесообразности применения наноструктурированных алмазоподобных покрытий в качестве антидиффузионных было проведено моделирование следующей структуры: пленка полиимида толщиной 200 мкм, адгезионный подслои Ti толщиной 5 нм (коэффициент диффузии толуола $1 \cdot 10^{-10}$ см²/с) и функциональный слой наноструктурированного алмазоподобного покрытия (коэффициент диффузии толуола $1 \cdot 10^{-12}$ см²/с) толщиной 100 нм (рисунок 4). Исходные данные для моделирования остались прежними: время моделирования – 3 года, температура – 873 К.

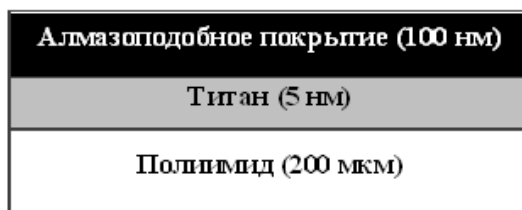


Рисунок 4 – Структура с антидиффузионным алмазоподобным покрытием

Поскольку коэффициенты диффузии двух функциональных слоев (адгезионного Ti и антидиффузионного алмазоподобного слоя) существенно отличаются от коэффициента диффузии толуола в полиимиде (порядка $1 \cdot 10^{-7}$ см²/с), а разбиение производится по критерию равной диффузионной прозрачности монослоев, в математическом образе структуры добавился один «монослой» Ti и 86 «монослоев» алмазоподобного покрытия. При этом число «монослоев» составило 231. Временной шаг моделирования и, соответственно, количество итераций процессов переноса вещества между слоями остались неизменными. В результате математического моделирования структуры с барьерным (антидиффузионным) слоем был получен концентрационный профиль, представленный на рисунке 5. Итоговая массопотеря толуола за время моделирования составила 0,003 %.

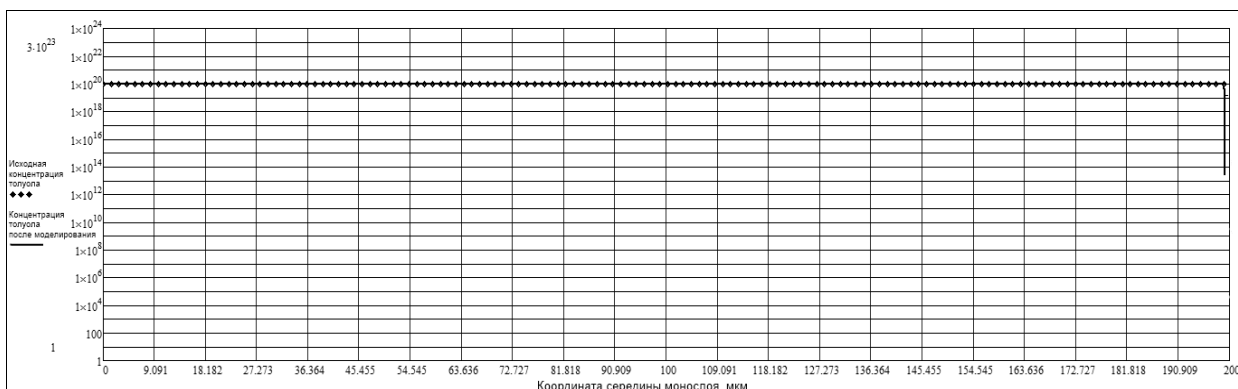


Рисунок 5 – Концентрационный профиль толуола в полиимидной пленке с нанесенным барьерным алмазоподобным покрытием: пунктирной линией обозначен концентрационный профиль толуола в исходной структуре, сплошной линией – прогнозируемый профиль через три года

Выводы

Разработанная математическая модель диффузии и десорбции предназначена для прогнозирования результатов физического эксперимента по газовыделению и позволяет при должном количестве экспериментальных данных экстраполировать зависимость массопотери от времени на достаточно большом временном интервале, сопоставимым со временем эксплуатации КА на орбите. Данная модель лежит в основе методики ускоренных испытаний для оценки газовыделения материалов космического назначения с антидиффузионными защитными покрытиями [8]. Кроме того, на основе разработанной модели возможна оптимизация структуры и состава барьерных покрытий, а также технологии их получения. Применение алмазоподобного покрытия в качестве антидиффузионного барьерного слоя позволяет существенно снизить газовыделение полимерных композиционных конструкционных материалов космического назначения. Результатом этого является повышение надежности функционирования оптической аппаратуры КА за счет снижения скорости образования паразитных пленок на элементах термостабилизируемой оптики.

Работа проведена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по лоту шифр «2012-1.9-519-003» «Работы по проведению проблемно-ориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела для реализации прикладных задач наноиндустрии с участием научно-образовательных и исследовательских организаций Швейцарии» по теме: «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела по разработке технологии ионной модификации поверхности и формирования на ней

защитных многослойных алмазоподобных наноструктурированных покрытий из различных материалов для защиты изделий космического назначения от вредных факторов открытого космоса», гос. контракт №11.519.11.3035 от 12.03.2012 г.

Список литературы

1. Griffis C.A., Nemes J.A., Stonesifer F.R. and Chang C.I. Degradation in Strength of Laminated Composites Subjected to Intense Heating and Mechanical Loading // J. Comp. Mater. 20, 1986, 216–235.
2. McManus H.N. and Springer G.S. High Temperature Thermomechanical Behaviour of Carbon-Phenolic and Carbon-Carbon Composites // J. Comp. Mater. 26, 1992, 206–229.
3. Dimitrienko Yu.I. Ultra-Light Thermal Protective Composite Materials // in Proc. ICCE/2, New Orleans, 1995, pp. 189–190.
4. Dimitrienko Yu.I. Strength of Ablating Thermal Protection of Spacecrafts // Preprints of 19th Int. Symp. on Space Technology and Science, May 1994, Yokohama, Japan, 94-b-32pp.
5. Dimitrienko Yu.I. Modelling of Mechanical Properties of Composite Materials under High Temperatures. Part 1. Matrix and Fibres // Int. Journal of Applied Composite Materials. -1997. - Vol. 4.- № 4 . P. 219-237.
6. Dimitrienko Yu.I. Thermomechanics of Composites under High Temperatures.- Kluwer Academic Publishers.- Dordrecht/Boston/London.- 1999.-347 p.
7. Димитриенко Ю.И. Механика композиционных материалов при высоких температурах.- М: Изд-во Машиностроение.- 1997.- 366 с.
8. П.А. Михалев, Ю.Н. Литвак, М.О. Макеев, В.М. Башков. Методика ускоренных испытаний для оценки газовыделения материалов космического назначения с использованием методов нанодиагностики // Наноинженерия, № 6, 2011. С. 9-14.
9. Dimitrienko Yu.I. Thermal stresses and heat mass-transfer in ablating composite materials // Int. Journ. of Heat Mass Transfer.- 1995.- Vol. 38.- № 1. P. 139-146.
10. Dimitrienko Yu.I. Internal Heat-Mass-Transfer and Stresses in Thin-Walled Structures of Ablating Materials. // Int. Journ. of Heat Mass Transfer. -1997. - Vol. 40.- № 7. P. 1701-1711.
11. Dimitrienko Yu.I. Heat- Mass-Transport and Thermal Stresses in Porous Charring Materials // Journal of Transport in Porous Media. -1997.- Vol. 27.-№ 2. P. 143-170.
12. Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Diffusion-controlled Processes. – Leipzig: LE-TEX Jelonek, Schmidt & VocklerGbR, 2007. – 645 с.

13. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики: Учебник. 7-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 2004. — 798 с.
14. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. — М.: Наука, 2006. — 490 с.
15. М. Polanyi. The Potential Theory of Adsorption / М. Polanyi // Science. - 1963: V. 141, № 3585. P. 1010-1013.