

УДК 533.9:520:533.924:621.039.634

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА МАТЕРИАЛЫ ИСКУССТВЕННЫХ СПУТНИКОВ ЗЕМЛИ

© 2024 г. Л. С. Новиков^{1,*}, В. Н. Черник¹, Е. Н. Воронина^{1,2}, Н. П. Чирская¹

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына
МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

*E-mail: novikov@sinp.msu.ru

Поступила в редакцию 17.08.2023

После доработки 21.09.2023

Принята к публикации 25.09.2023

Представлено описание разработанного в Научно-исследовательском институте ядерной физики МГУ имени М. В. Ломоносова магнитоплазменного ускорителя и созданного на его основе лабораторного стенда для моделирования воздействия атомарного кислорода верхней атмосферы Земли на материалы низкоорбитальных спутников. Рассмотрена методика моделирования, приведены примеры результатов лабораторных исследований. Изложены основные положения и результаты расчетно-теоретических исследований разрушения атомарным кислородом приповерхностных слоев полимерных материалов.

DOI: 10.31857/S0023420624040075, EDN: JIUROY

ВВЕДЕНИЕ

Атомарный кислород (АК) является основным компонентом атмосферы Земли в интервале высот ~200...700 км. Данные об изменении границ этого высотного диапазона и концентрации АК на разных высотах в зависимости от солнечной и геомагнитной активности обобщены в современной Международной справочной атмосфере CIRA-2012 [1]. В верхней атмосфере Земли при температуре $T \sim 1000$ К средняя тепловая энергия атомов составляет около 0.1 эВ, но по отношению к искусственному спутнику Земли (ИСЗ), движущемуся со скоростью ~ 8 км·с⁻¹, кинетическая энергия атомов набегающего потока составляет около 5 эВ, что усиливает окислительную способность АК. В результате при взаимодействии атомов кислорода с материалами происходит образование летучих окислов, уходящих в окружающее пространство, и в конечном итоге — эрозия поверхности материалов и потеря ими массы [2]. Такой механизм повреждения материалов часто называют химическим распылением, в отличие от физического распыления, обусловленного передачей налетающей частицей импульса атомам вещества мишени. В наибольшей степени подвержены разрушающему воздействию АК полимерные материалы, широко используемые на поверхности современных ИСЗ в виде пленок, нитей и тканей, конструктивных элементов и т.п. Для полимеров толщина уносимого с поверхности слоя может достигать нескольких

десятков микрометров за год пребывания ИСЗ на низкой околоземной орбите [3].

На протяжении длительного времени воздействие АК на материалы изучалось главным образом применительно к орбитальным космическим станциям («Мир», МКС и др.), высота орбит которых составляет 350...400 км. В настоящее время интерес к подобным исследованиям сильно возрос в связи с созданием многочисленных низкоорбитальных космических систем различного назначения, в составе которых ИСЗ должны работать на высотах 200...300 км. Выведение ИСЗ на столь малые высоты удешевляется, для таких ИСЗ значительно снижается минимально необходимый уровень мощности радиотехнических устройств при одновременном достижении улучшения пространственного разрешения и повышения быстродействия приборов дистанционного зондирования земной поверхности. Однако на малых высотах ИСЗ испытывают сильное торможение в атмосфере, что требует периодической корректировки их орбит, но затраты на проведение этих операций компенсируются отмеченными выше преимуществами низкоорбитальных ИСЗ.

Из данных справочника [1] следует, что снижение высоты орбиты с 400 км до 200 км вызывает увеличение концентрации АК на один — два порядка, в зависимости от уровня солнечной активности. Следовательно, для малых высот требуется тщательное изучение как закономерностей изменения воздействующих на ИСЗ потоков АК, так

и механизмов разрушения материалов поверхности при высоких плотностях потоков. Для проведения подобных исследований непосредственно в космическом пространстве уже созданы специализированные ИСЗ и приборы [4–7]. Соответственно повышаются требования и к моделирующим лабораторным стендам, которые должны обеспечивать возможность проведения ускоренных испытаний материалов при больших ($10^{22} \dots 10^{23} \text{ см}^{-2}$) флюенсах АК. Последнее стимулируется и работами по созданию Российской орбитальной станции, рассчитанной на продолжительное функционирование (<https://rg.ru/2023/04/12/sleduiushchaia-stanciiia-ros.html>).

В Научно-исследовательском институте ядерной физики им. Д. В. Скобелева МГУ им. М. В. Ломоносова (НИИЯФ МГУ) для моделирования воздействия АК верхней атмосферы Земли на материалы разработан уникальный магнито-плазмодинамический ускоритель и на его основе построен лабораторный имитационный стенд, исследования на котором проводятся в течение длительного времени. Для решения научных и прикладных задач испытаны десятки различных материалов ИСЗ: полимерные пленки, ткани и нити, защитные и функциональные покрытия, полимерные композиты, в том числе с наноразмерными наполнителями. Изучались эффекты деструкции материалов при воздействии АК и изменение различных свойств материалов: механических, оптических, электрических и др. В последние годы наряду с экспериментальными исследованиями интенсивно ведется расчетно-теоретическое изучение воздействия АК на полимеры, композиты на их основе и наноструктуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Магнито-плазмодинамический ускоритель

Схема созданного в НИИЯФ МГУ магнито-плазмодинамического ускорителя кислородной плазмы с внешним магнитным полем показана на рис. 1а [8–10]. Анод 1, ферромагнитный промежуточный электрод 2, отделенный от анода изолятором 3, и полый катод 4 установлены внутри соленооида 5. Плазмообразующий газ 6 (кислород) подается в полость анода, а инертный газ 7 (аргон или ксенон) пропускается через полый катод. Полость промежуточного электрода откачивается через патрубок 8. Вспомогательный отклоняющий электромагнит 9 служит для удаления из плазменного потока заряженных частиц.

При разогреве термоэлектронного катода и включении анодного напряжения в полости между катодом и промежуточным электродом зажигается электрический разряд в смеси кислорода, засасываемого в эту полость вследствие откачки через патрубок 8, и подаваемого инертного газа. Далее разряд распространяется в конусообразную полость анода, где электроны совершают сложное спиралеобразное движение, создавая продольную составляющую электрического поля для ускорения положительных ионов и обеспечивая квазинейтральность плазменной струи, выходящей из сопла ускорителя (рис. 1б).

Средняя энергия ионов в плазменном потоке регулируется в диапазоне 20...40 эВ путем изменения режимов электрического и газового питания. При этом плотность потока ионов и нейтральных частиц кислорода на расстоянии 0.2 м от среза анода в плоскости размещения исследуемых образцов составляет $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует эффективной (приведенной

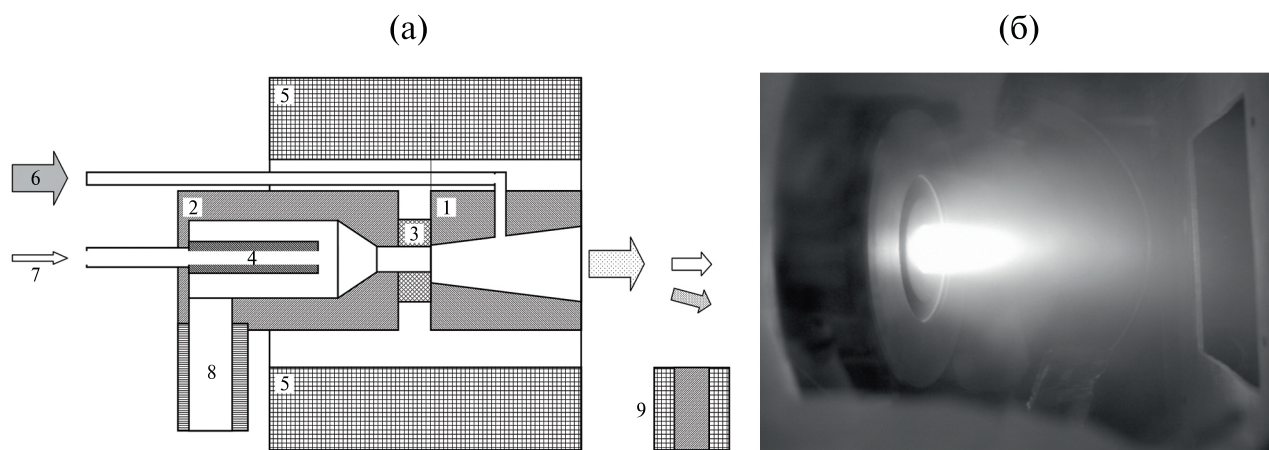


Рис. 1. Схема магнито-плазмодинамического ускорителя кислородной плазмы НИИЯФ МГУ (а) и фотография струи кислородной плазмы на выходе из сопла ускорителя (б).

к энергии 5 эВ) плотности потока атомов кислорода $(0.6\text{--}8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для формирования нейтрального пучка атомов и молекул кислорода ионы могут выводиться из плазменного потока дополнительным отклоняющим электромагнитом 9. Энергия нейтральных частиц в созданном таким способом пучке уменьшается до $5\text{--}10$ эВ при плотности потока $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для снижения содержания примесей материалов электродов в потоке плазмы в ускорителе реализовано геометрическое ограничение и магнитное сжатие (контрагирование) области разряда, что обеспечило содержание примесей не выше $4 \cdot 10^{-6}$ [11, 12].

Плазменно-пучковый лабораторный стенд

На базе описанного магнитоплазмотехнического ускорителя построен лабораторный стенд [10] для проведения исследований воздействия АК на материалы космической техники (рис. 2). Стенд содержит одну вакуумную камеру 1, разделенную перегородкой 2 на две части: секцию 3 источника плазмы и измерительную секцию 4. Плазменный пучок 5 формируется в ускорителе 6 и поступает на образец 7 через сепаратор заряженных частиц 8 и отверстие в перегородке, охлаждаемой водой. Образец испытуемого материала крепится на держателе 9, температура которого поддерживается в диапазоне $10\text{--}200^\circ\text{C}$. Диагностика пучка осуществляется датчиками ионной и нейтральной составляющих 10, 11, размещенными на манипуляторе 12, который позволяет помещать датчики на место образца. Энергетическое распределение ионов исследуется трехсеточным анализатором тормозящего поля. Среднемассовые параметры молекулярного пучка определяются по величинам потоков энергии и импульса термисторным болометром и крутильными весами. Массовый состав ионной составляющей контролируется квадрупольным масс-спектрометром, анализатор 13 которого установлен на фланце камеры, а промежуточный электронный блок 14 соединен с компьютерной системой 15 сбора, регистрации и обработки информации.

Вакуумная система стенда выполнена с раздельной откачкой обеих секций и ускорителя криогенными насосами 16, 17 и 18 со скоростью откачки 6.0 ; 2.5 и $0.3 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. В камере достигается исходный вакуум $(3\text{--}5) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$. В процессе работы установки при типовых расходах плазмообразующего газа (кислорода) $0.2\text{--}0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и рабочих газов полого катода (аргона или ксенона) $0.1\text{--}0.2 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ вакуум в секции 3 составляет $(1\text{--}1.5) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, а в секции 4 — $(3\text{--}5) \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

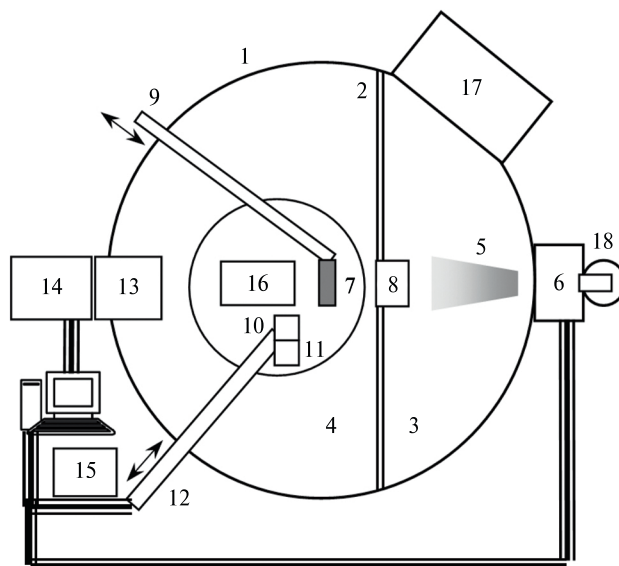


Рис. 2. Схема пучково-плазменного лабораторного стенда.

Методика проведения ускоренных испытаний материалов на стойкость к воздействию атомарного кислорода

Важнейшим показателем стойкости материалов к воздействию АК является потеря ими массы при таком воздействии. Для количественной характеристики потери массы за счет химического распыления обычно используют массовый R_m - и объемный R_v -коэффициенты распыления (эрозии), равные соответственно отношению удельных потерь массы или объема к флюенсу атомов кислорода с размерностями г/атом О или $\text{см}^3/\text{атом О}$. Использование таких коэффициентов особенно удобно при изучении процессов воздействия АК на полимерные материалы, для которых часто бывает трудно определить массу и состав отдельных фрагментов, удаляемых с поверхности.

При планировании и проведении лабораторных испытаний материалов на стойкость к воздействию АК прежде всего встает вопрос о соответствии используемых флюенсов АК натурным условиям. В этой связи общепринятой является соответствующая стандарту ASTM E2089–00 (2006) [13] методика эквивалентного флюенса, согласно которой рядом с тестируемым образцом устанавливался образец-свидетель из полиимидной пленки (каптон, торговая марка Kapton HN), для которой массовый коэффициент эрозии, измеренный в космических условиях при энергии воздействующих атомов кислорода 5 эВ, известен: $R_m = 4.3 \cdot 10^{-24} \text{ г/атом О}$. Используемые в лабораторных экспериментах флюенсы нормируются по этому значению R_m .

Следующим является вопрос об адекватности результатов ускоренных лабораторных испытаний материалов КА при повышенных относительно 5 эВ энергиях атомов кислорода натурным данным.

Таблица 1. Относительные коэффициенты эрозии материалов, полученные в космосе при 5 эВ и на установке НИИЯФ МГУ при 30 эВ

Коэффициенты	Материал								
	ПИ	ПЭТФ	ПЭНП	ПГ	ПВФ	ПС	ПММА	ЭП	УП
R_m/R_k при 5 эВ	1.0	1–1.1	>0.8	0.23	1.02–1.12	0.91	>1.8	0.57	0.36–0.41
R_m/R_k при 30 эВ	1.0	1.07	0.93	0.23	1.11	0.94	2.50	0.59	0.38

Использование пучков АК повышенной энергии корректно при взаимном соответствии двух рядов данных, характеризующих распыление материалов потоком АК. Результаты такого сопоставления приведены в табл. 1 [14, 15], где в верхней строке представлены отношения массового коэффициента эрозии R_m для разных материалов к коэффициенту эрозии R_k для каптона, полученные в космических экспериментах при энергии атомов кислорода 5 эВ [5, 16–21], а в нижней строке – такие же отношения, полученные на лабораторном стенде НИИЯФ МГУ при энергии атомов кислорода 30 эВ. В табл. 1 представлены данные для следующих материалов: ПИ – полиимид (каптон); ПЭТФ – полиэтилентерефталат (майлар); ПЭНП – полиэтилен низкой плотности; ПГ – пирографит; ПВФ – поливинилфторид (тедлар); ПС – полистирол; ПММА – полиметилметакрилат; ЭП – эпоксидная смола; УП – углепластик. Хорошее совпадение экспериментальных данных, полученных при разных энергиях атомов кислорода, свидетельствует о допустимости проведения лабораторных испытаний при повышенной энергии атомов кислорода.

В связи с обсуждаемой методикой ускоренных лабораторных испытаний материалов весьма интересна зависимость коэффициента эрозии от

энергии воздействующих атомов кислорода, представленная на рис. 3 [22]. Здесь приведены результаты измерений объемного коэффициента эрозии полиимида, полученные при разных энергиях атомов кислорода на современных лабораторных установках: PSI (США) [23, 24], ЦАГИ (Россия) [25], UTIAS (Канада) [26], Osaka University (Япония) [27], LANL (США) [28], SNRC (Израиль) [29] и НИИЯФ МГУ, а также в космосе. Из рис. 3 видно, что коэффициент эрозии растет практически линейно при увеличении энергии атомов кислорода до 30...40 эВ. Это подтверждает возможность ускорения лабораторных испытаний за счет повышения энергии воздействующих атомов кислорода, но в то же время требует повышенного внимания при работе вблизи верхней границы указанного энергетического диапазона, где может проявляться физическое распыление материалов.

В целом можно констатировать, что на имитационном лабораторном стенде НИИЯФ МГУ происходит практически стократное ускорение испытаний, достигаемое за счет увеличения энергии атомов кислорода и повышения плотности потока АК.

ПРИМЕРЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ИМИТАЦИОННОМ СТЕНДЕ НИИЯФ МГУ

Как уже отмечалось, лабораторным испытаниям на стойкость к воздействию АК были подвергнуты многочисленные материалы разных типов. Данные о стойкости материалов к воздействию АК можно найти в публикации [22]. Здесь приведем лишь некоторые результаты проведенных испытаний. Отметим, что регистрировавшиеся в лабораторных условиях потери массы полиимидом, неоднократно упоминавшемся в качестве эталонного материала, сопровождаются формированием на поверхности материала характерного рельефа (рис. 4), известного в научной литературе как «ковровый ворс» и неоднократно наблюдавшегося на поверхности образцов, экспонировавшихся в космосе. Это является одним из подтверждений соответствия физических процессов деструкции материала, наблюдаемых в лабораторных экспериментах, космическим условиям.

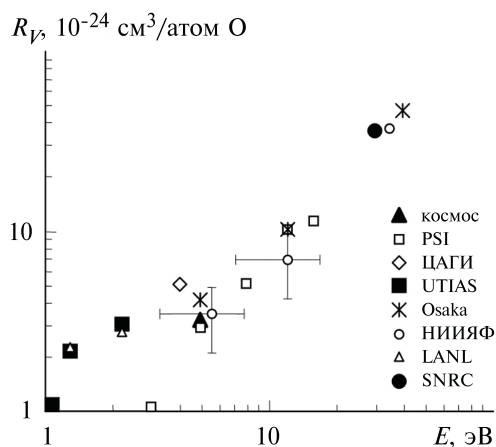


Рис. 3. Зависимость объемного коэффициента эрозии полиимида от энергии атомов кислорода на основании измерений, проведенных в космосе и на лабораторных установках.

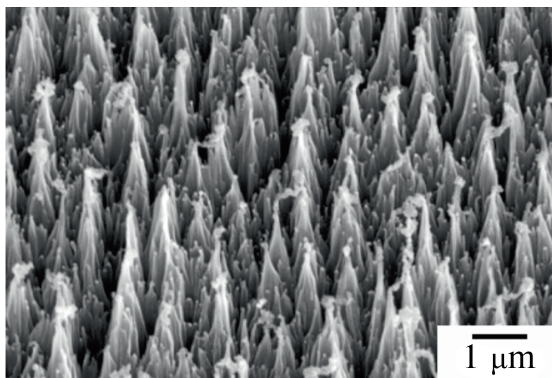


Рис. 4. Рельеф поверхности образца полиимида после воздействия АК на лабораторном стенде НИИЯФ МГУ.

Исследовались различные нити, плетеные ткани и цветные эмали, применяемые на поверхности ИСЗ. Рисунок 5 иллюстрирует характерные изменения, происходящие под действием АК в арамидных нитях, которые образованы полиимидными волокнами. Хорошо видно, что нити становятся распушенными за счет разрушения наружных волокон, что может вызывать деградацию их механических свойств. Аналогичный эффект наблюдался в натурных экспериментах на орбитальной станции «Мир» [30, 31].

На рис. 6а,б показаны изображения образцов эпоксидной (а) и кремнийорганической (б) эмалей после испытаний на лабораторном стенде [32] (воздействию АК подвергалась правая часть образцов, в то время как левая часть была защищена фольгой). В результате облучения незащищенные участки первого образца утратили первоначальный цвет и стали светлее, в то время как внешний вид второго образца практически не изменился, что свидетельствует о высокой стойкости кремнийорганической эмали к воздействию АК. Этот вывод подтверждается результатами измерения спектрального коэффициента отражения эмалей, которые приведены на рис. 6в,г. Результаты испытаний некоторых терморегулирующих покрытий приведены в работе [33].

Для разработчиков космической техники большой интерес представляют исследования возможности защиты реально используемых материалов от воздействия АК. На стенде исследовались образцы углепластика КМУ-4Л в виде пластин толщиной 1 мм без защитного покрытия и покрытые белой полиэфирной эмалью ЭКОМ-1 [34]. Полученная зависимость удельной потери массы от эквивалентного флюенса АК приведена на рис. 7. Рисунок показывает, что защитное покрытие существенно снижает потери массы.

Однако недостатком тонкопленочных защитных покрытий является их низкая надежность. Из-за малой толщины они легко повреждаются при производстве и эксплуатации, а из-за отличия их физических свойств от свойств подложки наблюдается образование трещин и отслаивание при термоциклировании — периодическом изменении температуры участков поверхности ИСЗ в процессе эксплуатации. На рис. 8 показан фрагмент полиимидной пленки с нанесенным химическим осаждением защитным покрытием SiO_2 после воздействия на стенде АК при эквивалентном флюенсе $2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Наблюдается образование сквозного отверстия и возникновение трещин в защитной пленке.

В связи с указанным недостатком тонкопленочных защитных покрытий рассматривается метод повышения стойкости полимеров к воздействию АК путем введения в приповерхностные слои материалов микро- и наночастиц, устойчивых к воздействию атомов кислорода, вследствие чего приповерхностные слои приобретают структуру матричного композита с порошковым наполнителем. Результаты лабораторных испытаний полученного таким способом полимерного композита показаны на рис. 9 [35]. Рисунок 9а демонстрирует границу между необлученным и облученным участками поверхности образца, а на рис. 9б в более крупном масштабе показана структура, образовавшаяся на облученном участке. Видно, что округлые микрочастицы защищают области полимера, находящиеся под ними, от разрушения потоком АК.

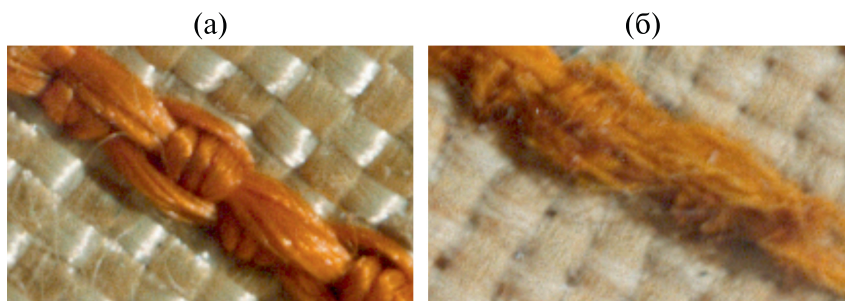


Рис. 5. Изображения шва из арамидных нитей до (а) и после (б) воздействия на лабораторном стенде АК с эквивалентным флюенсом $8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (размер изображений $1.5 \times 1.0 \text{ мм}$).

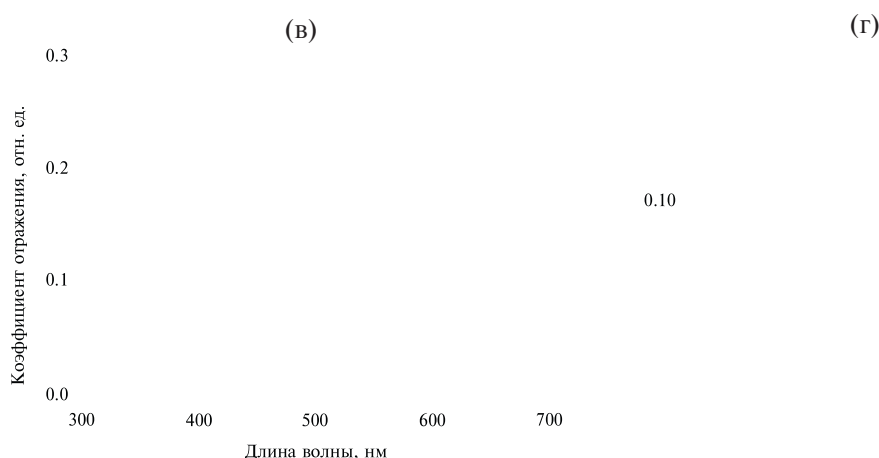


Рис. 6. Внешний вид (а, б) и изменение спектрального коэффициента отражения (в, г) эпоксидной (а, в) и кремнийорганической (б, г) эмалей после воздействия АК с эквивалентным флюенсом $1.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ при испытаниях на лабораторном стенде. Штриховыми серыми и черными сплошными линиями показаны результаты измерений до и после облучения соответственно.

Поскольку углеродные нанотрубки рассматриваются как один из наполнителей полимерных композитов, описанных выше, представляет интерес изучение стойкости самих нанотрубок к воздействию АК. На лабораторном стенде был проведен эксперимент по облучению потоком АК так называемого «леса» нанотрубок высотой до

1000 мкм, представляющего собой совокупность стоящих вертикально на подложке многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20...100 нм [36]. После облучения на поверхности «леса» возникли многочисленные конусообразные объекты диаметром до нескольких микрометров (рис. 10). Детальный анализ образцов показал, что даже при

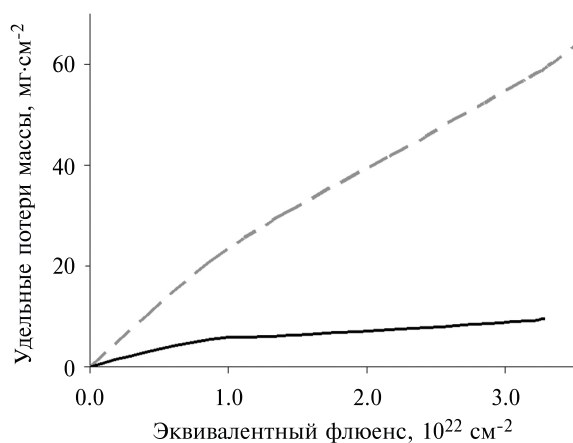


Рис. 7. Зависимости удельной потери массы углепластика КМУ-4Л без покрытия (серая штриховая линия) и с защитным покрытием (черная сплошная) от эквивалентного флюенса АК.

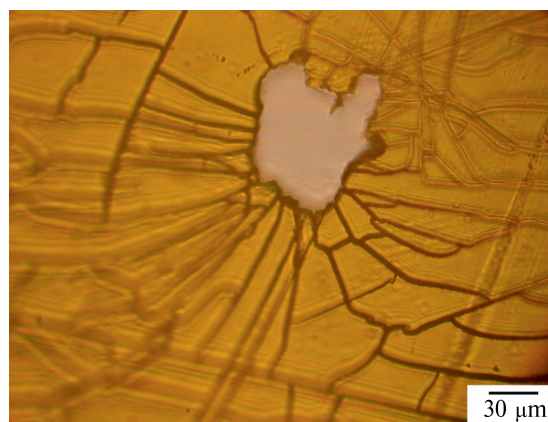


Рис. 8. Дефекты в защитной пленке SiO_2 после воздействия потока АК.

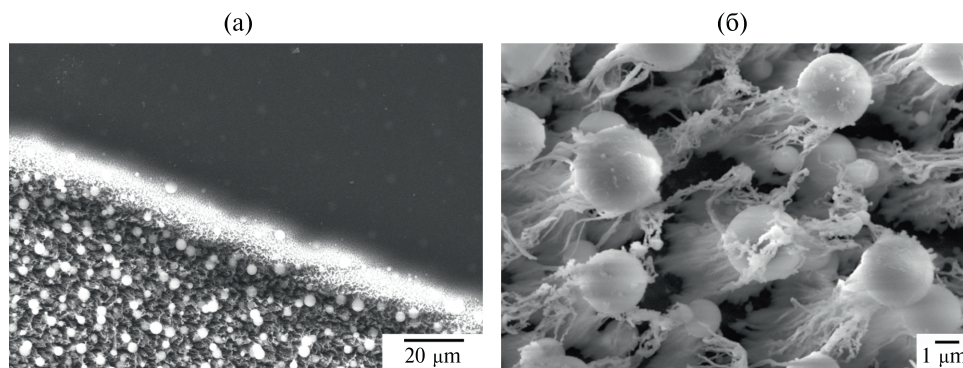


Рис. 9. Граница между необлученным и облученным участками поверхности (а) и структура полимерного композита после воздействия потока АК (б).

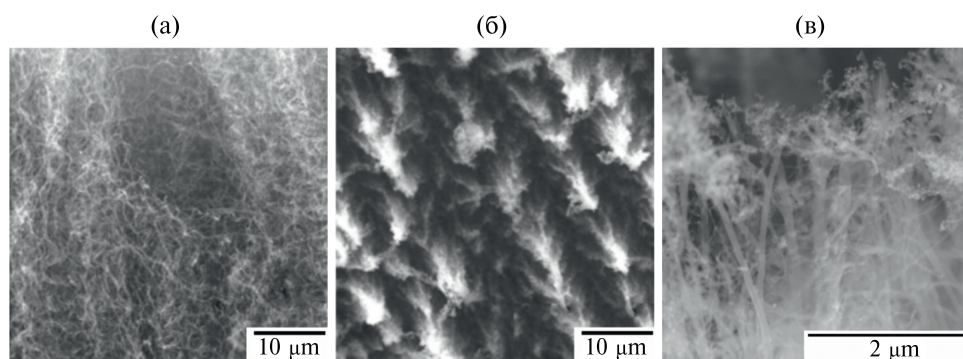


Рис. 10. а, б — Полученные с помощью растрового электронного микроскопа изображения «леса» нанотрубок до (а) и после (б) воздействия АК при эквивалентном $1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$; в — эффект «распушения» углеродных нанотрубок.

относительно низком эквивалентном флюенсе АК $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ начиналось интенсивное «распушение» торцов вертикально стоящих углеродных нанотрубок [37]. Обнаруженный эффект был объяснен на основании теоретических представлений, изложенных в следующем разделе.

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Задача численного моделирования эрозии полимерных материалов под действием АК является крайне сложной, поскольку такое моделирование должно учитывать процессы, относящиеся к кардинально различающимся пространственным и временным масштабам: от реакций между молекулами, которые могут осуществляться за пико- и наносекунды, до разрушения приповерхностных слоев полимерных материалов на поверхности ИСЗ, происходящих в течение месяцев пребывания на низких околоземных орбитах. Для решения этой задачи крайне важным становится применение многомасштабного подхода на основе сочетания методов, которые относятся к различным пространственно-временным диапазонам [38, 39].

Для исследования небольших молекул, содержащих несколько атомов, успешно применяются квантовомеханические методы на основе метода Хартри—Фока и метод теории функционала плотности (*англ.* density functional theory, DFT) [40]. Моделирование динамики более сложных систем, содержащих более сотни атомов, обычно осуществляется с использованием менее точных полуэмпирических методов, например, метода DFT в схеме сильной связи (*англ.* density functional based tight-binding, DFTB), который позволяет вполне корректно моделировать образование и разрыв химических связей при высокой вычислительной эффективности [41]. Для расчета потерь масс полимерных материалов и исследования рельефа, возникающего в результате воздействия АК, наиболее эффективны модели на основе метода Монте—Карло. Ниже представлены некоторые результаты расчетных исследований, выполненных в НИИЯФ МГУ.

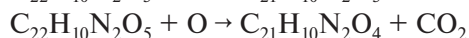
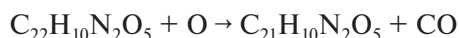
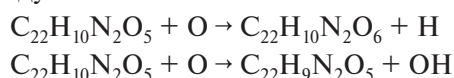
Взаимодействие сверхтепловых атомов О с полимерными звеньями

Уже отмечалось, что пока нет общепризнанной физико-химической модели, описывающей де-струкцию полимеров под действием АК. Известно,

что значительная часть падающих на полимер атомов кислорода неупруго отражается. Оставшаяся доля атомов вступает с полимером в химические реакции, которые принято разделять на две группы: реакции термализованных атомов кислорода с полимером после прилипания атомов к поверхности и прямые реакции быстрых атомов с поверхностью. Увеличение энергии падающих атомов кислорода за счет орбитальной скорости ИСЗ приводит к возрастанию сечения реакций второго типа и открытию дополнительных каналов [2]. Для оценки потерь массы материала наиболее важны реакции разрыва С–С-связей, которые могут приводить к образованию летучих соединений СО и СО₂.

Исследование возможных химических реакций, протекающих под воздействием АК на поверхности полиимида, проводилось методом DFTB. В расчетах использовалась модель из двух последовательно соединенных мономеров полиимида C₂₂H₁₀N₂O₅, было рассмотрено 600 случаев попадания сверхтепловых атомов О с начальной энергией 5 эВ в различные пространственные области расчетной модели. В табл. 2 приведены вероятности реализации (доля от общего числа рассмотренных случаев) выявленных при моделировании реакций и их характерные времена [42]. Видно, что наиболее вероятными процессами взаимодействия сверхтепловых атомов О с полиимидом стали неупругое отражение (~27% всех случаев) и адсорбция (~29%) с последующей термализацией адсорбированного атома, в то время как реакции с разрывом прочных С–С-связей характеризовались более низкой вероятностью.

Моделирование также позволило выявить основные прямые реакции сверхтепловых атомов О с полиимидом, приводящие к образованию летучих продуктов.



Доля таких реакций составляла около 16%, при этом на достаточно тяжелые летучие продукты СО и СО₂, вызывающие основную потерю массы, приходилось ~4.7%. Анализ расчетных данных показал, что для указанных реакций характерны определенные области взаимодействия налетающих сверхтепловых атомов О с полимером. Также было обнаружено, что первые две реакции происходили очень быстро – в течение 20...100 фс, в то время как более сложные процессы протекали значительно медленнее (табл. 2). Основные стадии реакции с образованием летучей молекулы СО₂, в которой наблюдалось формирование активированного комплекса с его последующим распадом, показаны на рис. 11б.

Эрозия полимерных материалов

Расчетные исследования разрушения полимерных композитов потоком АК проводились методом Монте–Карло для двумерной модели, показанной на рис. 12а, б. Исследуемый материал разбивался на ячейки размером 0.05...1.0 мкм, которые соответствовали либо полимеру, т.е. могли быть модифицированы или удалены потоком АК, либо материалу, стойкому к воздействию АК (защитному покрытию, частицам наполнителя). Например, в модели, показанной на рис. 12а, верхний защитный слой материала (серые квадраты) имеет дефект, через который АК проникает в слои ячеек, содержащих полимер (белые квадраты).

Расчеты проводились в приближении укрупненных частиц, рассматривались процессы удаления с некоторой вероятностью полимерных ячеек, зеркального отражения и однократного или многократного диффузного рассеяния падающих частиц на ячейках полимера. Количество атомов кислорода в одной укрупненной частице и вероятности

Таблица 2. Вероятности наиболее характерных процессов взаимодействия атомов О с полиимидными звеньями

Реакция	Доля от общего числа случаев, %	Характерное время процесса, фс
Рассеяние атомов О	27.2	
Адсорбция	29.3	
Разрыв С–С связей	20.5	
встраивание атома О	12.5	200–400
полный разрыв	8.0	200–1000
Разделение мономера на два фрагмента	6.3	400–1000
Образование летучих продуктов	16.7	
Н	1.1	20–30
О	2.0	50
ОН	8.7	50–100
СО	0.9	150–500
СО ₂	4.0	150–500

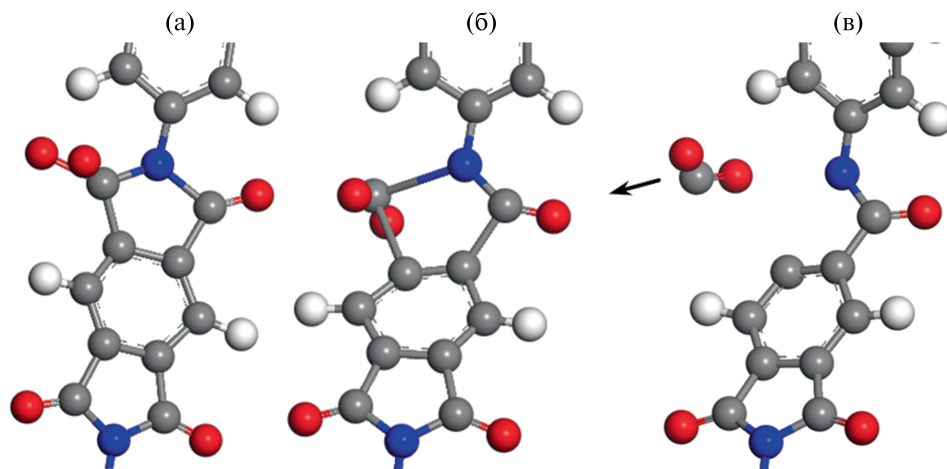


Рис. 11. Различные стадии реакции образования молекулы CO_2 : а – образование активированного комплекса; б – удлинение и разрыв C-N и C-C связей; в – отрыв молекулы CO_2 . Атомы О, С, Н и N показаны красным, серым, белым и синим цветом соответственно.

протекания указанных процессов выбирались на основании результатов экспериментов по критерию наилучшего согласия расчетных и экспериментальных данных.

В качестве примера на рис. 12в приведены результаты моделирования процесса эрозии для образца полимера с защитным покрытием, показанного на рис. 12а, при наличии однократного зеркального или диффузионного рассеяния; на рис. 12г – с учетом многократного рассеяния. Сравнение полученных экспериментальных (рис. 12д) и рассчитанных профилей позволяет заключить, что применяемая математическая

модель достаточно хорошо описывает эрозию полимера [43].

Для сопоставления с полученными на лабораторном стенде экспериментальными данными (рис. 9) было выполнено моделирование эрозии полимера с одним рядом устойчивых к воздействию атомов кислорода шарообразных частиц разного диаметра, введенным в его приповерхностный слой. На рис. 13а, б приведены результаты расчета для частиц наполнителя диаметром 10 мкм и 7 мкм при падении укрупненных кислородных частиц на поверхность под углом 30 градусов к нормали [44]. Суммарный объем вещества защитного

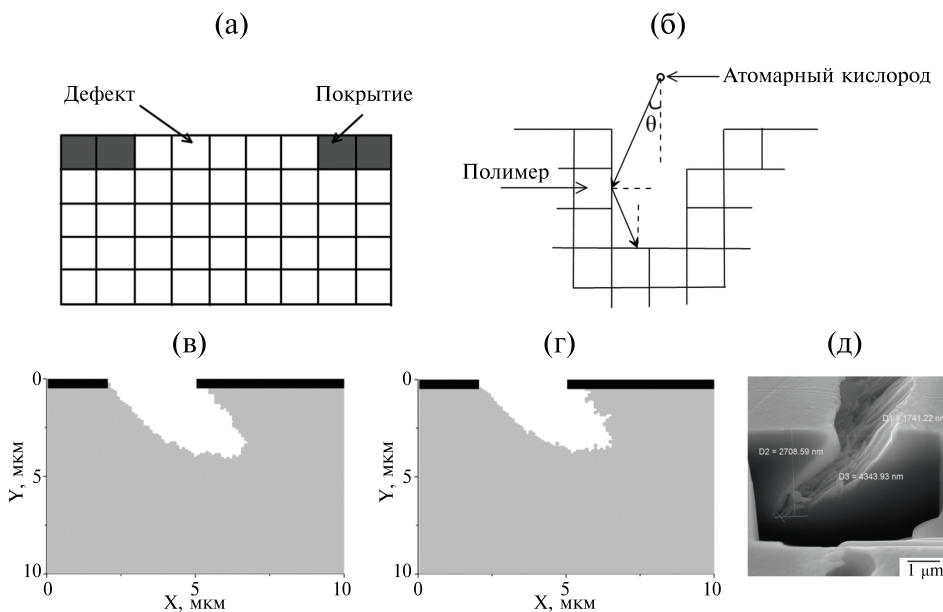


Рис. 12. а, б – Расчетная модель полимера с защитным покрытием (а) и налетающий поток АК (б). в, г – Результаты моделирования эрозии полимера без учета рассеяния частиц на полимерных ячейках (в) и с учетом рассеяния (г) [43]. д – Полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение профиля каверны в полимере при облучении потоком АК с флюенсом $1.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при угле падения 30 градусов.

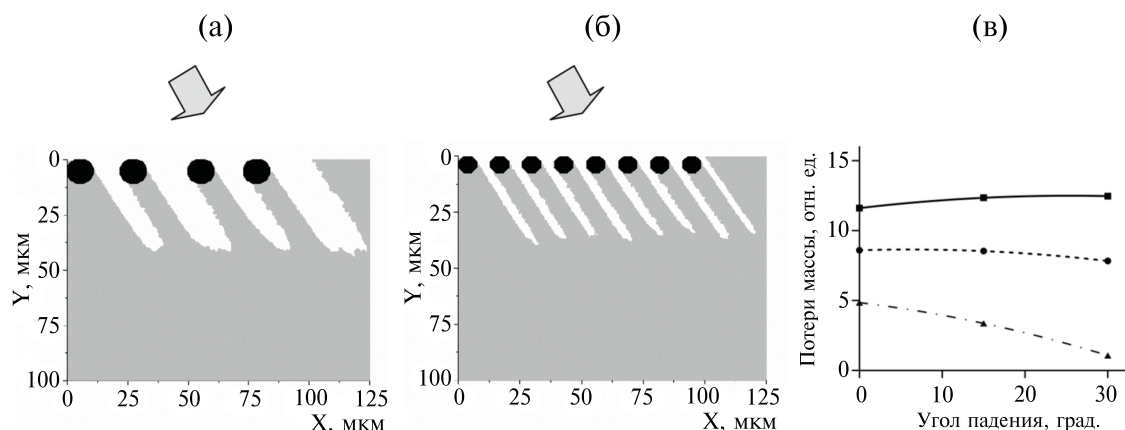


Рис. 13. а, б – Результаты моделирования эрозии полимерного композита при диаметре частиц 10 (а) и 7 мкм (б) при эквивалентном флюенсе АК $1.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Стрелками показано направление потока атомов О. Панель в – Зависимости потерь массы полимера от угла падения потока атомов О и диаметра агломератов наполнителя D : сплошная линия – $D = 10 \text{ мкм}$; штриховая линия – $D = 7 \text{ мкм}$; штрих-пунктирная линия – $D = 5 \text{ мкм}$.

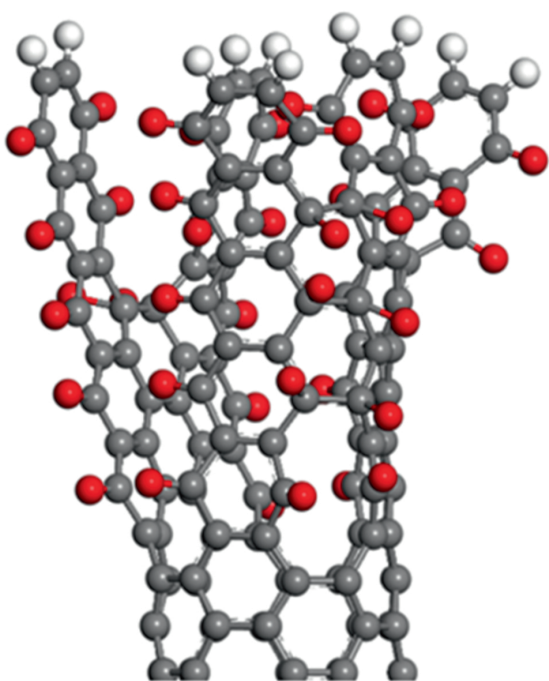


Рис. 14. Изображение частично разрушенной нанотрубки, полученное в результате моделирования методом DFT. Атомы О, С и Н показаны красным, серым и белым цветом, соответственно

наполнителя для всех вариантов геометрии был одинаковым. При проведении расчетов учитывалось многократное зеркальное и диффузное рассеяние частиц на полимерных ячейках.

Подобные расчеты позволяют прогнозировать стойкость создаваемых полимерных композитов к воздействию АК, заменяя во многих случаях проведение лабораторных экспериментов. Например, из рис. 13а, б хорошо видно, что структуры, полученные в результате моделирования, подобны

наблюдавшимся экспериментально, и, с уменьшением размера агломератов или внедряемых частиц, эрозия полимера становится менее интенсивной (рис. 13в).

Разрушение нанотрубок под действием атомарного кислорода

В описанных выше экспериментах на лабораторном стенде НИИЯФ МГУ было установлено, что одной из характерных стадий процесса разрушения углеродных нанотрубок является распушение их торцов (рис. 10в). Моделирование методом DFT показало, что этот эффект тесно связан с явлением «расстегивания» (*англ. unzipping*) углеродных нанотрубок, которое происходит в результате коллективного воздействия атомов О и сопровождается разрывом С–С связей с образованием на краях С=О групп [35, 45, 46]. В результате этого процесса боковые стенки нанотрубок разделяются на тонкие полосы, представляющие собой фрагменты графеновых нанолент с адсорбированными по краям атомами кислорода (рис. 14) [37]. По мере разрушения верхнего слоя атомы О начинают воздействовать на нижележащий слой, что приводит к постепенному разрушению всей нанотрубки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В НИИЯФ МГУ создан плазменно-пучковый лабораторный имитационный стенд для проведения исследований воздействия атомарного кислорода верхней атмосферы Земли на материалы космической техники. Средняя энергия ионов в плазменном потоке, получаемом на стенде, регулируется в диапазоне 20...40 эВ путем изменения режимов электрического и газового питания магнитоплазодинамического ускорителя, на базе которого построен стенд. Плотность потока

ионов и нейтральных частиц кислорода в плоскости размещения исследуемых образцов составляет $(1...5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует эффективной (приведенной к энергии 5 эВ) плотности потока атомов кислорода $(0.6...8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для формирования нейтрального пучка атомов и молекул кислорода ионы могут выводиться из плазменного потока дополнительным отклоняющим электромагнитом. Энергия нейтральных частиц в созданном таким способом пучке уменьшается до 5...10 эВ при плотности потока $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Стенд обеспечивает ускорение проведения имитационных испытаний материалов приблизительно в 100 раз по отношению к космическим условиям за счет увеличения энергии частиц в пучке и повышения плотности потока. На стенде проведены испытания большого количества материалов разных типов в интересах предприятий космической отрасли. Наряду с экспериментальными исследованиями в НИИЯФ МГУ интенсивно ведется расчетно-теоретическое изучение воздействия атомарного кислорода на полимеры, композиты на их основе и наноструктуры. На основании результатов теоретических исследований объяснен ряд экспериментальных данных. Показано, что расчетно-теоретическое моделирование позволяет во многих случаях прогнозировать стойкость полимерных композитов к воздействию атомарного кислорода, заменяя проведение лабораторных экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00244 с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. COSPAR International Reference Atmosphere (CIRA-2012). Version: 1.0. 2012.
2. Minton T.K., Garton D.J. Dynamics of atomic oxygen induced polymer degradation in low Earth orbit. Chemical dynamics in extreme environments // Chemical Dynamics in Extreme Environments. Advanced Series in Physical Chemistry. 2001. V. 11. P. 420–489.
https://doi.org/10.1142/9789812811882_0009
3. Novikov L.S. Contemporary state of spacecraft / environment interaction research // Radiation Measurements. 1999. V. 30. Iss. 5. P. 661–667.
[https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00224-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00224-3)
4. Imamura S., Sasaki M., Yamamoto Y. et al. Attitude and orbit control result of super low altitude test satellite “TSUBAME” (SLATS) // J. Japan Society for Aeronautical and Space Sciences. 2021. V. 69. P. 35–41.
<http://dx.doi.org/10.2322/jjsass.69.35>
5. Kimoto Y., Yukumatsu K., Goto A. et al. MDM: A flight mission to observe materials degradation in-situ on satellite in super low Earth orbit // Acta Astronautica. 2021. V. 179. P. 695–701.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.11.048>
6. Verker R., Keren E., Refaeli N. et al. Measurements of material erosion in space by atomic oxygen using the on-orbit material degradation detector // Acta Astronautica. 2023. V. 211. P. 818–826.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.07.020>
7. Brandon E.A., Holmes, Vitor T.A. et al. A review of satellite-based atomic oxygen sensing methods // Progress in Aerospace Sciences. 2023. V. 137. Art. ID. 100886.
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2023.100886>
8. Chernik V.N. Atomic oxygen simulation by plasmadynamic accelerator with charge exchange // Proc. 7th Int. Symp. Materials in Space Environment. SP 399. 1997. P. 237–241.
9. Новые наукоемкие технологии в технике. Т. 17. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под ред. Новикова Л.С., Панасюка М.И. М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000: Воздействие на материалы и элементы оборудования космических аппаратов вакуума, частиц ионосферной плазмы и солнечного ультрафиолетового излучения. С. 100–138.
10. Новиков Л.С., Черник В.Н. Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. М.: Университетская книга, 2008.
11. Патент SU1797448 A1. Газоразрядный источник плазмы дуоплазмотронного типа / Черник В.Н.; заявл. 18.01.1991., опубл. 09.07.1995. бюл. № 19.
12. Акишин А.И., Черник В.Н., Куликаускас В.С. и др. Применение метода резерфордского обратного рассеяния ионов для измерения содержания примесей в потоке кислородной плазмы // Поверхность. 1996. № 1. С. 89–92.
13. ASTM Designation E2089–00. Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Material for Space Applications. 2006.
14. Kleiman J., Iskanderova Z., Gudimenko Y. et al. Atomic oxygen beam sources: a critical overview // Proc. 9-th Symposium on Materials in Space Environment. ESTEC. Noordwijk. The Netherlands. 2003. SP-540. P. 313–324.
15. Черник В.Н. Воздействие лабораторной и ионосферной плазмы на полимерные материалы космических аппаратов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 3. С. 44–47.

16. Iskanderova Z.A., Kleiman J.I., Gudimenko Yu. et al. Influence of content and structure of hydrocarbon polymers on erosion by atomic oxygen // J. Spacecraft Rockets. 1995. V. 32. Iss. 5. <https://doi.org/10.2514/3.26699>
17. Kleiman J., Iskanderova Z., Banks B.A. et al. Predictions and measurements of the atomic oxygen erosion yield of polymers in low earth orbital flight // Proc. 8th International Symposium on Materials in a Space Environment. Arcachon, France. 5–9 June 2000.
18. Banks B.A., Waters D.L., Thorson S.D. et al. Comparison of atomic oxygen erosion yields of materials at various energy and impact angles // Proc. 10th International Symposium on Materials in a Space Environment. Collioure, France. 2006. Art. ID. 20060047719.
19. De Groh K.K., Banks B.A., McCarthy C.E. et al. MISSE PEACE polymers atomic oxygen erosion results // Proc. MISSE Post-Retrieval Conference. Orlando, FL, USA. 2006. Art. ID. 20070002707.
20. De Groh K.K., Banks B.A., McCarthy C. et al. Analyses of the MISSE/Peace Polymers International Space Station Environmental Exposure Experiment // Proc. 10th International Symposium on Materials in a Space Environment and 8th International Conf. of Protection of Materials and Structures in a Space Environment. Collioure, France, 2006.
21. Tagawa M., Matsushita M., Umeno M. et al. Laboratory Studies Of Atomic Oxygen Reactions On Spin-Coated Polyimide Films // Proc. 6th Symposium on Materials in a Space Environment. ESTEC. 1994. Noordwijk. The Netherlands. P. 189–193.
22. Модель космоса. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / под ред. профессора Л. С. Новикова. М.: Издательство «КДУ», 2007: Воздействие атомарного кислорода на материалы и элементы конструкции низкоорбитальных космических аппаратов. С. 171–206.
23. Krech R.H. et al. AO experiments // Rep. Physical Science Incorporation, 1996.
24. Caledonia G.E., Holtzclaw K.W., Krech R.H. et al. New Results Development of Energetic Oxygen Atom Beam // Geophysical Reserch. 1993. V. 98. Iss. A3. Art. ID. 3725.
25. Skurat V.E., Nikiforov A.P., Ternovoy A.I. Investigations of Reactions of Thermal and Fast Atomic Oxygen (up to 5 eV) with Polymer Films // Proc. 6th International Symposium on Materials in a Space Environment. ESTEC. Noordwijk, the Netherlands. 1994. P. 183–187.
26. Morrison W.D., Tennison R.C., French Y.B. Microwave Oxygen Atom Beams Source // Fourth European Symposium on Spacecraft Materials in Space Environment. CERT. 1988. Toulouse, France. P. 435–441.
27. Tagawa M., Matsushita M., Umeno M. et al. Laboratory Studies Of Atomic Oxygen Reactions On Spin-Coated Polyimide Films // Proc. 6th Symposium on Materials in Space Environment. ESTEC. Noordwijk, the Netherlands. 1994. P. 175–179.
28. Koontz S., King G., Dunnet A. et al. The International Telecommunication Satellite (INTELSAT) Solar Array Coupon (ISAC) Atomic Oxygen Flight Experiment: Techniques, Result and Summary // Proc. 5th International Symposium on Spacecraft Materials in Space Environment. 1991. P. 331–344.
29. Vered R., Lempert G.D., Grossman E. et al. Atomic Oxygen Erosion On Teflon FEP And Kapton H By Oxygen From Different Sources: Atomic Force Microscopy And Complementary Studies // Proc. 6th Symposium on Materials in Space Environment. ESTEC. Noordwijk, the Netherlands. 1994. P. 175–179.
30. Milinchuk V.K., Smirnova T.N. Properties of the polymeric films after Natural exposure to the space environment on the orbital space station «MIR» // Proc. 8th International Symposium on Materials in Space Environment. ONERA. 2000.
31. Naumov S., Gorodetsky A., Domoratsky A. et al. Investigation of screen-vacuum thermal insulation (SVTI) after prolonged exploitation in space environment conditions on external surfaces of space station «MIR» // Proc. 9th Symposium on Materials in Space Environment. ESTEC. 2003. Noordwijk, The Netherlands. SP 540. P. 603–608.
32. Chernik V.N., Naumov S.F., Sokolova S.P. et al. Colour polymeric paints research under atomic oxygen in flight and ground-based experiments // Proc. 9th Symposium on Materials in Space Environment. ESTEC. Noordwijk, The Netherlands. 2003. P. 281–285.
33. Аникин К.А., Борисов А.М., Желтухин А.В. и др. Характеристики терморегулирующих плазменно-электролитических покрытий на алюминиевом сплаве // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 6. С. 18–22. <https://doi.org/10.7868/S0207352818060045>
34. Новиков Л.С., Черник В.Н., Бабаевский П.Г. и др. Исследование углепластика КМУ-4Л с покрытием ЭКОМ-1 при лабораторной имитации длительного полета в ионосфере // Перспективные материалы. 2001. № 5. С. 20–26.
35. Воронина Е.Н., Новиков Л.С., Черник В.Н. и др. Математическое и экспериментальное моделирование воздействия атомарного кислорода верхней атмосферы Земли на наноструктуры и полимерные композиты // Перспективные материалы. 2011. № 6. С. 29–36.
36. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A. et al. Synthesis and Electroconductivity of Epoxy/Aligned CNTs Composites // Applied Surface Science. 2013. V. 275. P. 217–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.162>
37. Novikov L.S., Voronina E.N., Chernik V.N. et al. Erosion of carbon nanotube-based polymer nanocomposites exposed to oxygen plasma // J. Surface

- Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016. V. 3. Iss. 10. P. 617–622.
<http://dx.doi.org/10.1134/S1027451016030307>
38. *Tadmor E., Miller R.* Modeling materials: Continuum, atomistic and multiscale techniques. Cambridge University Press, 2011.
<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139003582>
 39. *Воронина Е.Н.* Многомасштабное моделирование полимерных нанокомпозитов // Ядерная физика. 2011. Т. 74. № 11. С. 1649–1669.
 40. *Martin R.M.* Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
 41. *Elstner M., Porezag D., Jungnickel G. et al.* Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties // Physical Review B. 1998. V. 58. Art. ID. 7260.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7260>
 42. *Воронина Е.Н., Новиков Л.С.* Моделирование взаимодействия сверхтеплого атомарного кислорода с полиимидом // Физика и химия обработки материалов. 2017. № 6.
 43. *Chirskaya N., Samokhina M.* Computer modeling of polymer structures degradation under the atomic oxygen exposure // WDS'12 Proc. Contributed Papers: Part III – Physics. Prague, Czech Republic. 2012. P. 30–35.
 44. *Chirskaya N.P., Novikov L.S., Voronina E.N.* Computer modelling of ionized radiation impact on micro-structured materials // WDS'15 Proc. Contributed Papers – Physics. Prague, Czech Republic. 2015. P. 173–178.
 45. *Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. et al.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // Nature. 2009. V. 458. Art. ID. 872.
<https://doi.org/10.1038/nature07872>
 46. *Voronina E.N., Novikov L.S.* Ab initio study of unzipping processes in carbon and boron nitride nanotubes under atomic oxygen impact // RSC advances. 2013. V. 3. Iss. 35. P. 15362–15367.
<http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41742e>