



تئیه پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه و بررسی اثر اکسیژن اتمی بر روی آن

سید مسعود بركت^۱، رضا شجاع رضوی^{۲*}، سعید باستانی^۳

- ۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵/۱۱۵
- ۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵/۱۱۵
- ۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خودگی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۴- قطب علمی رنگ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۰/۹/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۰/۹/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱۶/۲۰

چکیده

اثرات مخرب اکسیژن اتمی روی مواد مختلف به طور گستردگی در سال‌های اخیر به وسیله پرواز و آزمایش‌های شبیه‌سازی آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. برهم‌کنش اکسیژن اتمی با مواد ممکن است سبب سایش سطح، تغییر در ترکیب شیمیایی، ریخت سطح، خواص نوری و تشکیل ذرات و آلودگی مولکولی در سطح فضایپما شود. پوشش‌های سفید و سیاه سیلیکون به طور گستردگی برای محافظت از سطوح فضایپما مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق ابتدا پوشش کنترل حرارتی RTV-MB از پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، عامل شبکه‌ساز اکسیمی‌سیلان و رنگدانه کربن سیاه ساخته شد و سپس اثرات اکسیژن اتمی روی کاهش جرم، ترکیب شیمیایی، ریخت سطح و خواص نوری توسط XRD، SEM، EDS، AFM، اسپکترو رفلکتومتر و رفلکتومتر زیر قرمز بررسی شد. نتایج نشان داد این پوشش صرفاً در سطح خود دچار تغییر در ترکیب شیمیایی شده که این تغییر با تشکیل لایه محافظ SiO_2 همراه است. تشکیل این لایه سبب محافظت از پوشش در برابر اثرات مخرب اکسیژن اتمی در محیط مدار نزدیک زمین می‌گردد. بنابراین این پوشش می‌تواند به عنوان یک پوشش کنترل حرارتی در محیط LEO استفاده گردد.

واژه‌های کلیدی: اکسیژن اتمی، پوشش کنترل حرارتی سیاه، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مدار نزدیک زمین، ماهواره.

Preparation of a Black Silicone Thermal Control Coating and the Effect of Atomic Oxygen on the Coating

S. M. Barekat¹, R. Sh. Razavi^{*1}, S. Bastani^{2,3}

¹ Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology, P.O.Box: 83145-115, shahin shahr, Isfahan, Iran.

² Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 06-06-2011

Accepted: 11-12-2011

Available online: 10-09-2012

Abstract

The effects of Atomic oxygen on various materials have been widely investigated in recent years by in-flight and laboratory simulation experiments. The interaction of atomic oxygen with materials may result in surface erosion, changes in chemical composition and surface morphology, changes in optical properties, and formation of particulate and molecular contamination of the spacecraft surfaces. White and black silicon coatings were widely used in space applications, such as protection of underlying organic material or as thermal control coatings. In this study, poly dimethyl siloxane, oxime silan and carbon black were used to make RTV-MB thermal control coating. The effect of atomic oxygen on surface erosion, chemical composition, surface morphology and optical properties of this coating were investigated by FTIR, SEM, EDS, XRD, AFM, spectroreflectometer and portable infrared reflectometer. The results showed that exposure of RTV-MB coating to atomic oxygen, causes the near surface to lose its organic components and form SiO_2 , which acts as a protection layer and slows further oxidation. Therefore, RTV-MB coating can provide sufficient erosion resistant to atomic oxygen attacks in LEO. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 177-186 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Atomic oxygen, Thermal control coatings, Polydimethylsiloxane, Low earth orbit, Spacecraft.

*Corresponding author: shoja_r@mut-es.ac.ir

به طور کلی حتی افزودن ترکیبات حاوی عنصر سیلیکون به پلیمرهای مختلف از جمله کپتون نیز سبب بهبود مقاومت این مواد در برابر اکسیژن اتمی می‌گردد [۵-۶]. پوشش‌های کنترل حرارتی سیلیکونی یا پلیمرهای حاوی ترکیبات سیلیکون، در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی اجزاء آلی کربنی در سطح آنها کاهش می‌یابد. و سیلیکون سطح اکسید شده و از استوکیومتری Si_2O_5 به استوکیومتری خیلی نزدیک به SiO_2 تبدیل می‌شود. بررسی EDS^۳ و XPS^۴ از سطح این نمونه‌ها نشان می‌دهد درصد کربن کاهش یافته و درصد اکسیژن و سیلیسیم افزایش می‌یابد و نسبت غلظت اتم اکسیژن به سیلیسیم به مقدار ۲ نزدیک می‌گردد [۶، ۵]. همچنین تصاویر میکروسکوپی و تصاویر AFM^۵ از سطح نمونه تغییر در توپوگرافی سطح را نشان می‌دهد [۶]. تشکیل لایه SiO_2 علاوه بر بهبود مقاومت به اکسیژن اتمی سبب بهبود مقاومت به پرتو پروتونی نیز می‌گردد [۱۰]. با وجود محسن ذکر شده برای لایه SiO_2 تشکیل شده، عیوبی نیز در سطح نمونه ایجاد می‌گردد. چسبندگی ضعیف، ضربی انبساط حرارتی غیریکسان بین این لایه و لایه زیرین سبب افزایش تبخیر سطحی و ایجاد آلودگی بر روی سایر اجزا فضایی می‌گردد [۲].

در این تحقیق از یک ترکیب جدید برای تهیه پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه استفاده شده است. استفاده از پلیمر سیلیکونی با انتهای هیدروکسیل و پخت آن با شبکه‌ساز اکسیم سیلان جهت ساخت پوشش کنترل حرارتی به منظور کاربرد در فضا برای اولین بار در این تحقیق استفاده شده است. رنگدانه استفاده شده در این تحقیق ساختار اسفنجی متخلخل دارد. این رنگدانه به دلیل اندازه بزرگ‌تر دانه‌ها، دارای ذرات با حجم مؤثر بیشتری بوده و به همین دلیل گسترش و پخش شدگی آن افزایش می‌یابد. به همین دلیل مسیر جریان بارگیری بین دانه‌ای این رنگدانه مناسب و تماس و ارتباط بین دانه‌ای بیشتر خواهد بود. در این تحقیق برای اولین بار از این ذرات کربن سیاه در ساخت پوشش استفاده شده است. پوشش تولید شده در این تحقیق در محیط شبیه‌سازی اکسیژن اتمی قرار گرفته و به صورت جامع اثر اکسیژن اتمی بر روی ترکیب شیمیایی، ریخت سطح، خواص نوری-حرارتی آن بررسی شده است که این بررسی همه جانبه در سایر مقالات مشابه قابل مشاهده نمی‌باشد. از طرف دیگر تولید پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه در این تحقیق، گامی بلند در جهت بومی‌سازی دانش فنی تولید و اعمال پوشش کنترل حرارتی بر روی اعضاء خارجی ماهواره در داخل ایران بوده و یک دستاورده بزرگ علمی در زمینه تحقیقات فضایی است و می‌تواند افق‌های روشی را برای تولید این نوع پوشش‌ها در داخل کشور فراهم نماید. انجام آزمون فضایی شبیه‌سازی محیط اکسیژن اتمی مطابق با استاندارد برای اولین

۱- مقدمه

فضای پیماهایی که در مدار نزدیک زمین^۱ (LEO) یعنی در محدوده ۱۵۰-۱۰۰۰ Km قرار می‌گیرند؛ در خلاء کامل قرار ندارند. شانل‌های فضایی، پایگاه‌های فضایی بین‌المللی و بسیاری از ماهواره‌ها در این محدوده هستند. حضور اتمسفر رقیق در این محدوده همراه با نور خورشید سبب ایجاد اکسیژن اتمی با غلظت کم می‌گردد. اتمسفر LEO اصولاً شامل ۸۰ درصد اکسیژن اتمی همراه با ۲۰ درصد مولکول‌های نیتروژن است. اما سرعت بالای حرکت فضای پیما (حدود ۸ Km/s) باعث می‌شود که چگالی بالایی از اکسیژن اتمی با انرژی انتقالی مؤثر ۵ eV به سطح فضای پیما برخورد کند. شار اکسیژن اتمی به وسیله عواملی مانند ارتفاع، انحراف مدار، فعالیت خورشیدی و زمان روز تعیین می‌شود. در ماموریت‌های کوتاه مدت نرخ واکنش بین اکسیژن اتمی با مواد سفینه فضایی بسیار کم و اثر آن بر روی مواد ناچیز است. اما در ماموریت‌های طولانی مدت نرخ اکسایش و تخریب مواد بسیار مهم است [۱-۳].

اثرات اکسیژن اتمی بر روی مواد مختلف به طور گسترده در سال‌های اخیر به وسیله پرواز و آزمایشات شبیه‌سازی زمینی مورد بررسی قرار گرفته است [۱، ۲]. اطلاعات فراهم شده از این آزمایشات برای انتخاب مواد، برای ماموریت‌های آینده استفاده می‌شود. اثر اکسیژن اتمی بر روی مواد سبب سایش سطح، تغییر در ترکیب شیمیایی، ریخت سطح، خواص نوری و تشکیل ذرات و آلودگی مولکولی در سطح فضای پیما می‌شود [۲].

با توجه به اثرات زیان‌بار اکسیژن اتمی بر روی مواد، انتخاب مواد مقاوم به اکسیژن اتمی و یا استفاده از پوشش‌های مقاوم سطحی بسیار متبادل است. پلیمرهای سیلیکونی برای کاربردهای فضایی بسیار به کار می‌روند. نرخ سایش ناشی از اکسیژن اتمی برای این پلیمرها نسبت به کپتون^۲ حدود صد برابر کمتر است. پلیمرهای سیلیکونی وقتی در برابر اکسیژن اتمی قرار می‌گیرند؛ اجزاء آلی آنها در سطح کاهش یافته و یک لایه غیرآلی محافظ با ترکیب SiO_x بر روی آنها تشکیل می‌شود. این لایه محافظ سبب کاهش اکسایش و تخریب مواد زیرلایه می‌گردد. این خاصیت سبب شده است از پلیمرهای سیلیکونی به عنوان یک پوشش محافظ استفاده شود. از جمله می‌توان به پوشش‌های سفید و سیلیکون سیاه که دارای کاربرد فراوان در صنایع فضایی هستند اشاره کرد [۴، ۲].

اثر اکسیژن اتمی بر روی پوشش‌های کنترل حرارتی سفید و سیلیکون سیاه و پلی‌یورتان نشان می‌دهد، پوشش‌های پلی‌یورتان به دلیل حضور پیوندهای C-C با انرژی پیوند ۳۰۶, ۷ KJ/mol پوشش‌های سیلیکونی که دارای پیوند Si-O با انرژی پیوند ۷۹۷, ۵ KJ/mol هستند تخریب می‌گردد [۴].

1- Low Earth Orbit

2-Kapton

3- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

4- X-ray photoelectron spectroscopy

5- Atomic Force Microscopy

۲-۲- روش کار

به منظور ساخت پوشش، ابتدا کربن سیاه Printex xe2 و آنتی ترایو به پلیمر پلی دی متیل سیلوکسان اضافه شده و برای مدت ۲ ساعت فرایند آسیاب با دور آسیاب ۸۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت. لازم به ذکر است کربن سیاه قبل از استفاده به منظور حذف رطوبت به مدت ۲ ساعت در آون با درجه حرارت ۱۰۰ °C خشک شد. مخلوط پلیمر، کربن سیاه و حلal زایلن^۷ که از آسیاب حاصل شده است، با عامل شبکه ساز اکسیم سیلان ترکیب شده و برای ۲۲ ساعت در ۷۰-۸۰ °C به آهستگی تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. سپس کاتالیزور به مخلوط فوق اضافه شده و توسط همزن با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲ دقیقه در کل رزین پراکنده شد. از شبکه ساز، کاتالیزور و کربن سیاه به ترتیب با مقادیر ۸ درصد، ۶، ۰ درصد و ۴ درصد نسبت به وزن پلیمر جهت ساخت پوشش RTV-1 استفاده شد. پس از تهیه رزین به منظور جداسازی کاتالیزور و سایر اجزا، رزین تحت فرایند تقطیر در خلا Torr ۰.۵ قرار گرفت. در شکل ۱ فلوچارت مراحل ساخت این پوشش کنترل حرارتی نشان داده شده است.

زیرآیندهای آلومینیومی مطابق استاندارد ASTM D1730-03 تخت فرایند آندازینگ قرار گرفت. ابتدا آستری DOWCORTING1200 توسط پیستوله بر روی نمونه ها با ضخامت ۷۵ μm ۱-۵ پاشش شده سپس پوشش با ضخامت حدود ۱۰ μm بر روی آن پاشش گردید. نمونه ها با توجه به سازو کار پخت پوشش های سیلیکونی تک جزیی پخت شونده به مدت ۲۰ روز در دمای ۵۰ °C و رطوبت ۷۰ درصد قرار داده شد، تا پوشش کاملاً پخت گردد. پوشش تولید شده با عنوان RTV-MB نام گذاری گردید.

1- Poly Dimethyl Siloxane

2- Methyl Tris (2-Butanone Oxino) Silane

3- DibutylTin Dilaurate

4- Gelest

5- Degussa

6- Dow Corning

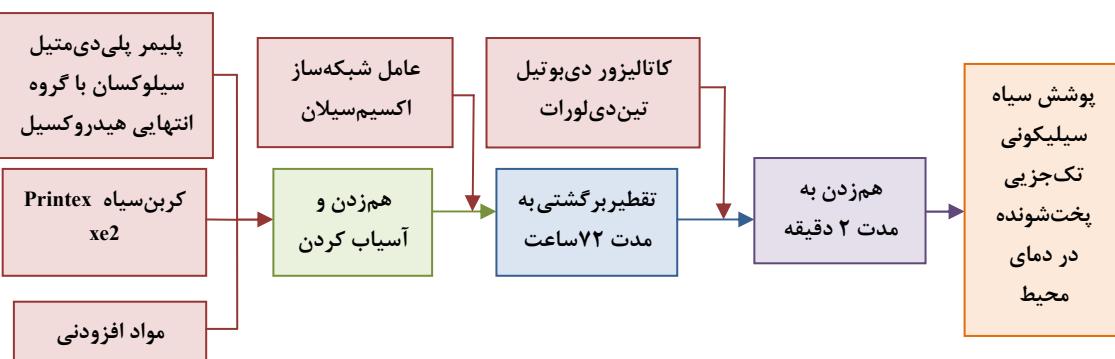
7- Xylene

بار در ایران، در این تحقیق انجام گرفته است. به نظر می رسد تحقیق حاضر، ایران را در بین محدود کشورهای تولید کننده پوشش های کنترل حرارتی برای کاربرد در محیط فضای قرار دهد. هزینه بالا و دسترسی محدود به آزمایشات پرواز، استفاده از آزمون های شبیه سازی محیط فضای را محدود کرده است. تجهیزات شبیه سازی زمینی مختلفی برای مطالعه تخریب مواد تحت تأثیر اکسیژن اتمی شامل منابع پلاسمای DC و RF، منابع انفحار لیزری و فرا صوت استفاده می شود [۲]. در این تحقیق پوشش تولید شده و اثرات اکسیژن اتمی بر روی کاهش جرم، ترکیب شیمیابی، ساختار سطح و خواص نوری پوشش، بررسی شد. نتایج از مقاومت بالای این پوشش در برابر اکسیژن اتمی حکایت دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از پلی دی متیل سیلوکسان^۱ با گروه انتهایی هیدروکسیل با وزن مولکولی ۱۸۰۰۰ ، عامل شبکه ساز اکسیم سیلان متیل تریس (۲- بوتانون اکسینو) سیلان^۲ و کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات^۳ همگی محصول شرکت جیلست^۴ آمریکا، به منظور ساخت رزین RTV-1 به عنوان رنگ پایه پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه استفاده شد. از رنگدانه کربن سیاه با نام تجاری Printex xe2 محصول شرکت دگوسرای^۵ آلمان، آنتی ترایو محصول شرکت بی وای کی آلمان به عنوان ترکننده و پخت کننده رنگدانه و از آستری DOWCORTING1200 محصول شرکت دوکورنیگ^۶ آمریکا به منظور بهبود چسبندگی پوشش سیلیکونی به زیر آیند آلومینیومی در ساخت پوشش استفاده شد.



شکل ۱: فلوچارت مراحل تهیه رنگ سیلیکون سیاه تک جزیی پخت شونده در دمای محیط.

۳- نتایج و بحث

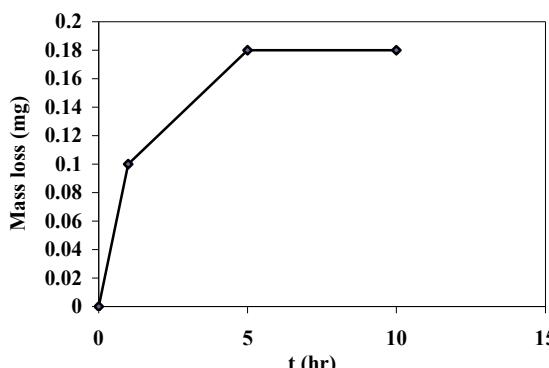
۱- بازده سایش^۱

به منظور تعیین بازده سایش، نمونه‌ها در سه زمان ۱، ۵ و ۱۰ ساعت تحت اکسیژن اتمی قرار گرفت. در هر مرحله کاهش وزن انجام گرفته در نمونه در اثر قرارگیری در معرض اکسیژن اتمی اندازه‌گیری شد. در شکل ۲ نیز تغییرات وزن نمونه‌ها بر حسب مدت زمان قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان قرارگیری ابتداء نرخ سایش بالا است ولی با گذشت زمان تقریباً تغییرات در میزان کاهش جرم ثابت باقی می‌ماند. سایر تحقیقات نیز چنین روند کاهش جرمی را نشان می‌دهند. داو^۹ و همکارانش نشان دادند که کاهش جرم در پوشش پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بدون هیچ‌گونه رنگدانه یا عامل افزودنی دیگر، حدود ۰،۱۸ mg است. از طرفی کاهش جرم در پوشش سیلیکونی در ابتدای آزمون بالاتر بوده در حالی که نرخ کاهش جرم با گذشت زمان کاهش یافته است [۱۱].

در پوشش‌های سیلیکونی، اجزاء آلی در ابتدای قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی، ضمن واکنش با اکسیژن اتمی به صورت گونه‌های فرار CO₂, CO, H₂O و H₂ از سطح نمونه خارج می‌شوند. با افزایش درصد O و La به SiO₂ فشرده در سطح تشکیل می‌گردد [۱۱]. این لایه از سطح و از پلیمر زیرسطح در برابر حمله اکسیژن اتمی محافظت می‌کند [۱۲، ۱۱، ۱۰، ۲، ۵، ۶].

به نظر می‌رسد در پوشش سیلیکونی RTV-MB ابتداء گروه‌های آلی متیل موجود بر روی اتمهای Si با تشکیل گونه‌های فرار CO₂, CO, H₂O و H₂ از سطح پلیمر خارج می‌گردد. سپس با تشکیل لایه SiO₂، این لایه از پوشش محافظت می‌نماید و مانع از انجام واکنش بیشتر بین اجزاء آلی و اکسیژن اتمی می‌گردد. بنابراین نرخ سایش با گذشت زمان کاهش یافته و در ضمن جرم کاهش یافته در کل نیز نسبت به نمونه‌های دیگر بسیار کمتر است.



شکل ۲: تغییرات وزن نمونه‌ها بر حسب مدت زمان قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

8- Erosion Yield
9- Duo

به منظور شبیه‌سازی محیط اکسیژن اتمی از دستگاه پلاسمای DC مجهز به جریان سنج مدل Ossicinc Orobiche ساخت شرکت پونرنيکا^۱ ایتالیا با دقت ۰،۰۱ nL/min استفاده شد. نمونه‌ها در دستگاه پلاسمای DC ساخت شرکت پلاسما فن ایران با بسامد ۱۲۰۰ Hz فشار محفظه Torr^۲، دمای ۲۳-۴۵ °C و جریان گاز اکسیژن ۰،۱ nL/min به مدت زمان ۱، ۵ و ۱۰ ساعت قرار گرفتند. آزمون اکسیژن اتمی مطابق با استاندارد ASTM E 2089-00 و با مشخصاتی شامل انرژی جنبشی ۵،۴ eV و شار در حدود 1.6×10^{21} atom/cm².s انجام گرفت. به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در ترکیب شیمیایی FT/IR (FT-IR) مدل ۶۳۰۰ ساخت شرکت جاسکو ژاپن با پوشح 16 cm^{-1} در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. با توجه به اینکه هر دو نمونه بر روی زیرآیند آلومینیومی پوشش داده شده است و امکان جداسازی پوشش از زیرآیند نیز اصلاً وجود نداشت، بنابراین از ATR-FTIR^۳ به منظور ارزیابی استفاده شد. از دستگاه پراش پرتو X^۴ مدل Advance D8 ساخت شرکت بروکر آلمان به صورت زاویه کم با منبع تابش (40 kV, 40 mA, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) با سرعت ۲ درجه در دقیقه و در گستره $2\theta = 10-60^\circ$ استفاده گردید. برای بررسی ترکیب عناصر موجود بر روی سطح از دستگاه EDS مدل JSM 5410LV با انرژی اولیه ۲۵ کیلو الکترون ولت متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. به منظور بررسی ساختار نمونه‌ها قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی از میکروسکوپ نیروی اتمی DS95-200-E ساخت هلند با سطوح اسکن شده $5000 \times 500 \text{ nm}$ و $1 \times 1 \mu\text{m}$ با حالت اسکن AC، بسامد ۲۵۷ Hz و نیروی ثابت ۴۲ N، XL30 همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM)، مدل ساخت شرکت فیلیپس هلند با ولتاژ تقریباً ۲۰ تا ۲۰ ولت استفاده گردید. پوشش دهنده طلا (قبل از مشاهده زیر میکروسکوپ) نیز به وسیله دستگاه لایه‌گذاری مدل SCD005 ساخت شرکت بالتك سوئیس انجام شد. به منظور وزن کردن نمونه قبل و بعد از آزمون اکسیژن اتمی از ترازوی A&D مدل GR202 دقت پنج رقم اعشار استفاده شد. همچنین از دستگاه‌های اسپکتروفلکتومتر^۶ و رفلکتومتر زیر قرمز^۷ برای بررسی خواص نوری- حرارتی نمونه مطابق استانداردهای ASTM E408-71 و ASTM E903-96 استفاده گردید.

1- Ponernica

2- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

3-Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

4- X-ray Diffraction

5- Scanning Electron Microscopy

6- Spectroreflectometer

7- Infrared Reflectometer

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود؛ شدت پیک‌های مربوط به ارتعاش کششی Si-C و نوسانی CH_3 (rocking) cm^{-1} (۸۰۰ و ۸۶۵,۸) ارتعاش کششی متقارن CH_3 - و تغییر شکل SiCH_3 ($1261,۲\text{ cm}^{-1}$) و ارتعاش کششی غیرمتقارن CH_3 - و تغییر شکل SiCH_3 ($1410,۷\text{ cm}^{-1}$) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی کاهش یافته است. در حالی که شدت پیوندهای متقارن Si-O-Si (1023 cm^{-1}) تغییری نکرده است. پیک‌های جذبی پهن در 3500 cm^{-1} و 1650 cm^{-1} پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی بر روی نمودار ظاهر شده است. که مربوط به پیوندهای Si-OH و H_2O است.

داو و همکارانش طیف FTIR از پوشش PDMS/SiO₂(20%) را قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی بررسی کردند. نتایج بررسی‌های آنها نشان داد که پیک‌های مربوط به پیوندهای CH_3 در پوشش تضعیف و یا حتی ظاهر نشده‌اند. زیرا پیوندهای کربن و هیدروژن در پوشش، با اکسیژن اتمی واکنش داده و گونه‌های فرار CO_2 , H_2O , H_2 و CO تشکیل شده است. پیک‌های پهن OH و Si-OH در طیف FTIR آنها ظاهر گردیده است. همچنین پیک‌های مربوط به پیوندهای غیرمتقارن Si-O-Si کمی جابجا شده‌اند [۱۱]. نتایج آنها مشابه نتایج تحقیق حاضر است.

متون^۱ و همکارانش به بررسی واکنش بین اکسیژن اتمی با اجزای هیدروکربن پرداختند. نتایج تحقیقات آنها نشان می‌دهد که در اثر برخورد اکسیژن اتمی با هیدروکربن هایی نظیر متیل، اتم اکسیژن با اتم کربن واکنش داده و اتم هیدروژن آزاد می‌گردد. در ادامه اکسیدهای فرار نظیر CO_2 و CO تشکیل می‌گردد. اتم‌های هیدروژن با اتم اکسیژن واکنش داده و گروه‌های OH در پیوند با سیلیسیم یا مولکول‌های H_2O را تشکیل می‌دهند [۱۵]. بنابراین حضور پیک‌های پهن با شدت ضعیف در طیف ATR-FTIR مربوط به پوشش بعد از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی دور از انتظار نخواهد بود.

به طور کلی نتایج بررسی طیف ATR-FTIR از پوشش نشان می‌دهد که گروه‌های آلی موجود در پوشش سیلیکونی با اکسیژن اتمی واکنش داده و به گازهای فرار تبدیل شده است. این نتایج با کاهش وزن رخ داده در پوشش که در قسمت قبلی به آن پرداخته شد؛ هم‌خوانی دارد. از طرفی عدم تغییر در پیک مربوط به پیوند Si-O نشان می‌دهد اجزا غیرآلی پوشش سبب کاهش وزن در پوشش نمی‌باشند.

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی عناصر در سطح پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی از آزمون EDS استفاده شد. غلظت هر عنصر قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در سطح پوشش RTV-MB در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد غلظت اتم‌های کربن در پوشش پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی کاهش یافته است. در حالی که غلظت عناصر سیلیسیم و اکسیژن افزایش یافته‌اند.

برای محاسبه بازده سایشی E_s بر حسب cm^3/atom از رابطه ۱ استفاده می‌شود:

$$(1) \quad E_s = \frac{\Delta M_s}{A_s P_s F_k}$$

در این معادله ΔM_s کاهش جرم نمونه بر حسب گرم، A_s سطح در تماس بر حسب cm^2 atom/cm² است [۱۳]. در این تحقیق از کپتون نوع H به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. همچنین از P_s و F_k به ترتیب با مقادیر $1,427\text{ gr/cm}^2$ و 10^{11} atom/cm^2 بهره چشیده اند. هر چقدر E_s کمتر باشد، مقاومت ماده در محیط اکسیژن اتمی بیشتر است [۱۴].

در جدول ۱ بازده سایشی پوشش کنترل حرارتی RTV-MB همراه با بازده سایشی چند نوع پلیمر و پوشش کنترل حرارتی معروف، که کاربرد فضایی فراوانی دارند، مشخص شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد؛ حد سایشی پوشش RTV-MB بسیار کمتر از سایر نمونه‌ها است. بنابراین RTV-MB ضمن مقاومت به اکسیژن اتمی بالا می‌تواند به عنوان پوشش مناسبی جهت محافظت از سایر اجزا در برابر اکسیژن اتمی استفاده گردد.

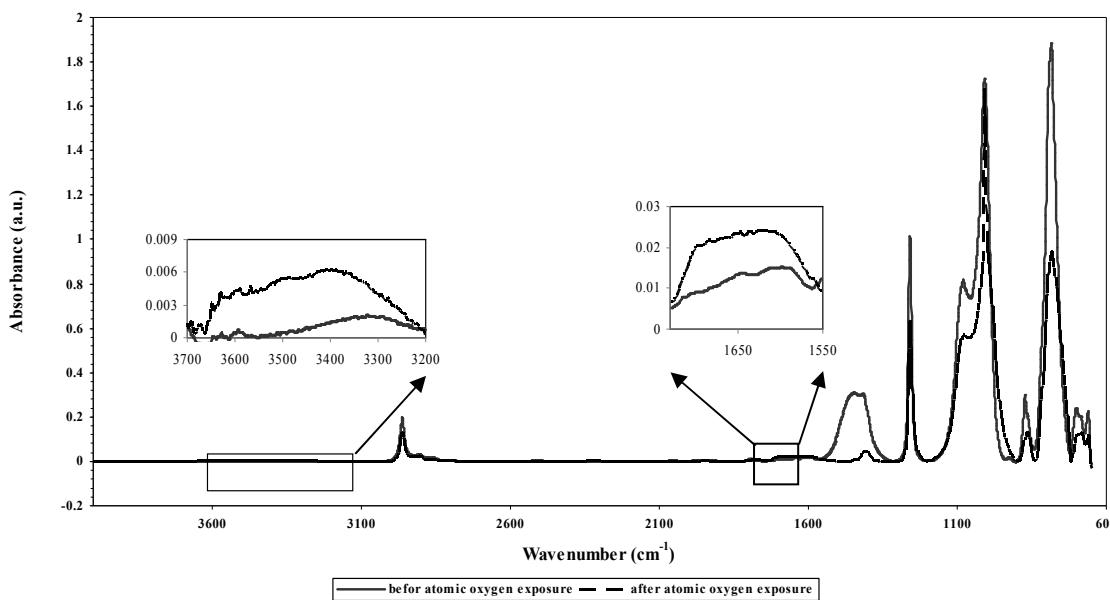
جدول ۱: بازده سایشی پوشش کنترل حرارتی RTV-MB به همراه بازده سایشی چند نوع پلیمر و پوشش کنترل حرارتی در برابر اکسیژن اتمی.

| نوع ماده | بازده سایش (cm^3/atom) | مراجع |
|----------|---------------------------------------------|---------------------|
| RTV-MB3 | 5×10^{-77} | پوشش |
| H | 3×10^{-24} | کپتون |
| NH | $2,8 \times 10^{-24}$ | پلی اتیلن |
| (PE) | $3,97 \times 10^{-24}$ | پروپیلن اتیلن (FEP) |
| S2 | $0,33 \times 10^{-24}$ | پوشش سیلیکونی |
| PGN | 5×10^{-26} | پوشش سیلیکونی 7991 |
| PGN AS | 5×10^{-26} | پوشش سیلیکونی |
| PU1 | $5,8 \times 10^{-25}$ | پوشش پلی‌یورتان |
| PUC | $9,4 \times 10^{-25}$ | پوشش پلی‌یورتان |

۳-۲-۳- اثر اکسیژن اتمی بر ترکیب شیمیایی

به منظور بررسی تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش RTV-MB پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی از آزمون‌های ATR-FTIR و EDS، با زاویه کم استفاده شد. در شکل ۳ طیف جذبی از XRD سطح نمونه قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است.

1- Minton



شکل ۳: طیف جذبی ATR-FTIR از سطح نمونه قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با زاویه ۴۵ درجه، بلور روی سلنیوم با وضوح 16 cm^{-1} در $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

تشکیل عوامل فرار CO و CO_2 است. همچنین کاهش غلظت اتم‌های کربن می‌تواند ناشی از واکنش رنگدانه کربن سیاه به کار رفته در پوشش با اکسیژن اتمی باشد. افزایش غلظت اتم‌های اکسیژن و سیلیسیم نشان دهنده تشکیل اجزاء غیر آلی در سطح پوشش می‌باشد. نتایج به دست آمده از آزمون EDS با نتایج کاهش وزن رخ داده در نمونه و همچنین نتایج ATR-FTIR هم خوانی دارد.

به منظور تشخیص فاز غیرآلی تشکیل شده احتمالی بر روی سطح پوشش RTV-MB از آنالیز پراش پرتو X با زاویه کم استفاده شد. آنالیز پراش پرتو X با زاویه کم به منظور آنالیز فازی لایه سطحی استفاده می‌شود. در شکل‌های ۴ و ۵ نمودارهای پراش پرتو X به ترتیب از سطح نمونه RTV-MB قبل از قرارگیری و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است.

پیک پراش مربوط به رزین سیلیکونی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در $20 = 11,3^\circ$ در هر دو شکل دیده می‌شود. در شکل ۵ پیک پراش در $20 = 2,6^\circ$ دیده می‌شود. در حالی که این پیک در شکل ۴ دیده نمی‌شود. پیک پراش $20 = 2/66^\circ$ مربوط به فاز SiO_2 با ساختار بلوری مکعبی ساده می‌باشد [۱۶]. نتایج آزمون پراش پرتو X با زاویه کم نشان می‌دهد، فاز SiO_2 بر روی سطح پوشش RTV-MB در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی تشکیل شده است. تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح باعث حفاظت از لایه‌های زیرین شده و مقاومت به اکسیژن اتمی افزایش می‌یابد. تشکیل لایه SiO_2 در سطح پوشش بازده سایش و جرم کاهش یافته بسیار پایین پوشش RTV-MB را در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی توجیه می‌نماید.

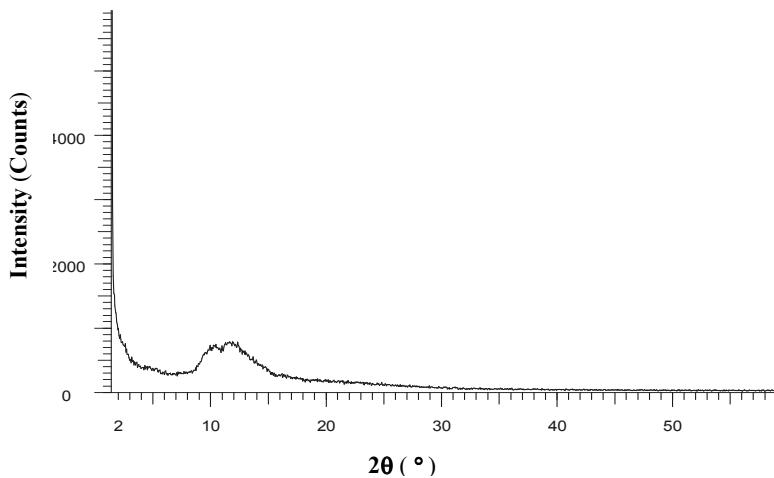
جدول ۲: غلظت هر عنصر قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در سطح پوشش RTV-MB

| O/Si | درصد عناصر (Wt.%) | | | شوابط نمونه |
|------|-------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| | Si | C | O | |
| ۱,۵ | 23 ± 1 | 41 ± 1 | 35 ± 1 | قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی |
| ۱,۸ | 28 ± 1 | 22 ± 1 | 50 ± 1 | پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی |

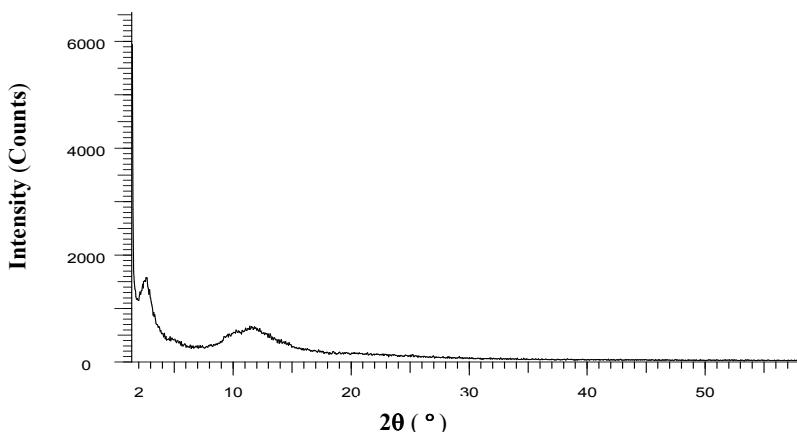
گازمن^۱ و همکارانش به بررسی اثر اکسیژن اتمی بر روی پوشش سیلیکونی سفید SCK5 محصول شرکت مپ فرانسه پرداختند. نتایج آزمون EDS و XPS از سطح این پوشش قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داد که غلظت اتم کربن در این پوشش کاهش یافته است. در حالی که غلظت اکسیژن افزایش یافته و هیچ تغییری در غلظت‌های اتمی Si, Ti, Zn و Sn موجود در پوشش رخ نداده است. مقایسه نتایج EDS و XPS آنها نشان می‌دهد که تغییرات عمده ایجاد شده به وسیله اکسیژن اتمی موضعی و در یک لایه نازک در نزدیک سطح اتفاق افتاده است [۱۲].

به نظر می‌رسد بخشی از کاهش غلظت اتم‌های کربن پس از قرارگیری پوشش RTV-MB در برابر اکسیژن اتمی همانند سایر تحقیقات انجام گرفته ناشی از واکنش گروههای آلی با اکسیژن اتمی و

¹- Gouzman



شکل ۴: نمودار پراش پرتو X از سطح نمونه RTV-MB قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.



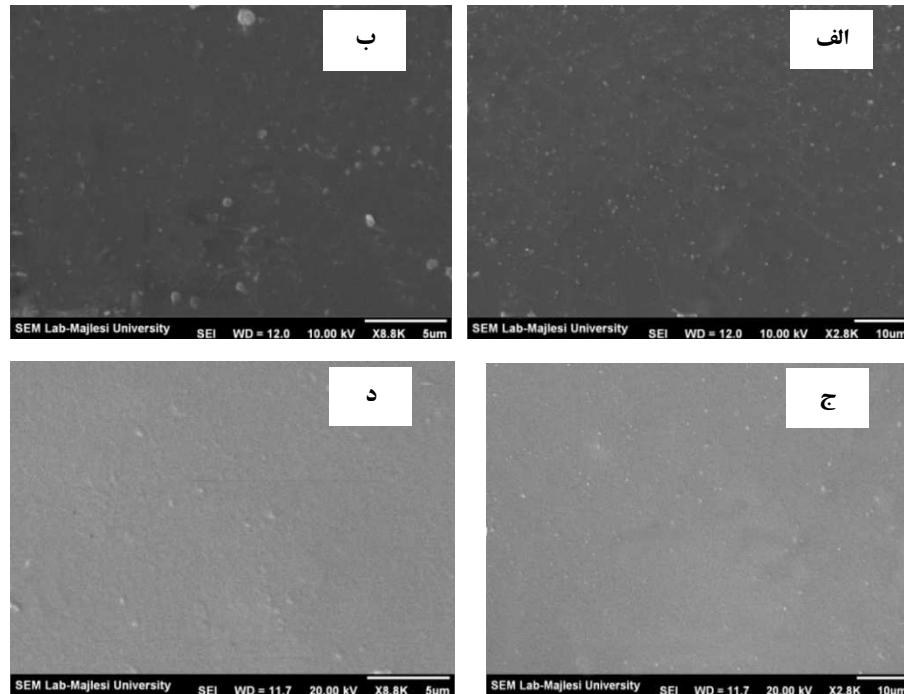
شکل ۵: نمودار پراش پرتو X از سطح نمونه RTV-MB پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

تشکیل شده در سطح این پوشش نشانی از لایه‌لایه شدن یا پوسته شدن پوشش دیده نشد [۱۲]. در پوشش RTV-MB با وجود تشکیل لایه SiO₂ در سطح آن، ترکخوردگی بر روی سطح ظاهر نگردیده است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصاویر با بزرگنمایی‌های مختلف مشخص است، پوشش RTV-MB پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی، در سطح خود دچار فرسایش ظاهری و یا ترک نشده است.

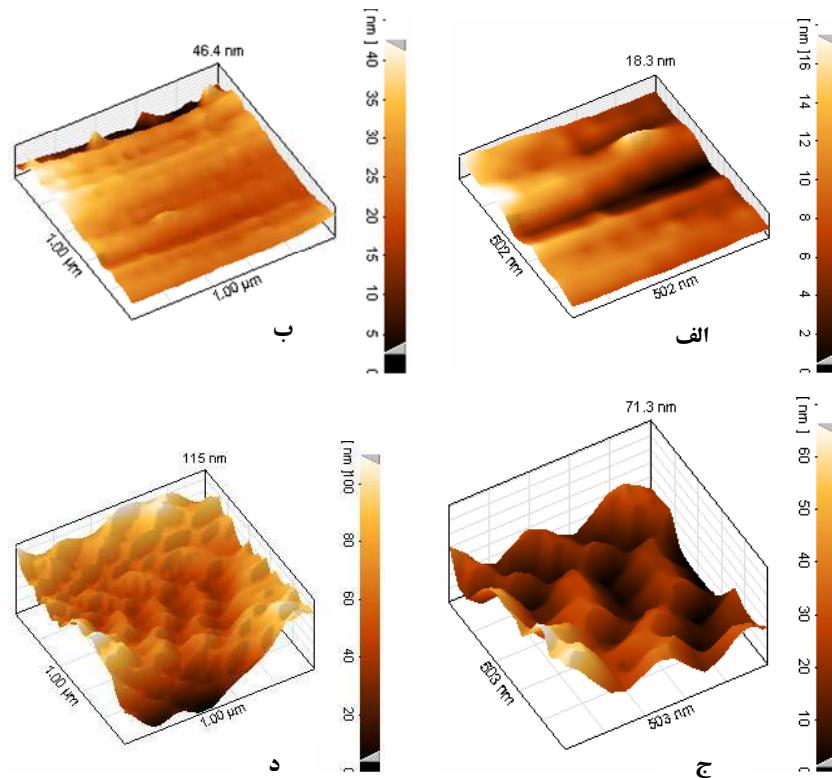
در تحقیقات قبلی دیده شده است که در بعضی موارد پوشش‌های سیلوکسان دچار ترکخوردگی می‌شوند. این ترکخوردگی در اثر تشکیل لایه SiO₂ بر روی سطح آنها می‌باشد [۱۱، ۱۲]. به عنوان نمونه، پوشش کنترل حرارتی سیلیکونی سفید SCK45 پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی دچار ترک‌هایی در سطح خود شده است. این ترک‌ها با چشم غیر مسلح دیده نمی‌شود. در ترک‌های

$$R_q = \left[\sum \frac{(Z_i - Z_{ave})^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

در این رابطه، N تعداد نقاط اطلاعات، i هر نقطه اطلاعات، Z_i بیشینه ارتفاع در نقطه i و Z_{ave} متوسط همه ارتفاعات می‌باشد [۶].



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه پوشش RTV-MB (الف) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۲۸۰۰ برابر، (ب) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۸۸۰۰ برابر، (ج) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۲۸۰۰ برابر و (د) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۸۸۰۰ برابر.



شکل ۷: تصاویر AFM از سطح نمونه پوشش RTV-MB. (الف) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 500×500 nm)، (ب) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 1×1 μm)، (ج) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 500×500 nm) و (د) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 1×1 μm).

ضریب جذب و نشر و تغییرات رخ داده در آنها برای پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی مشخص شده است. نتایج نشان می‌دهد، تغییرات ضریب جذب و نشر بعد از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی ناچیز می‌باشد. این عدم تغییر سبب می‌گردد که دمای تعادلی سازه‌های فضایی حتی با قرارگیری طولانی مدت در محیط اکسیژن اتمی ثابت باقی بماند. به نظر می‌رسد کاهش بسیار اندک در ضریب جذب و نشر ناشی از تغییرات زبری سطح در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی است.

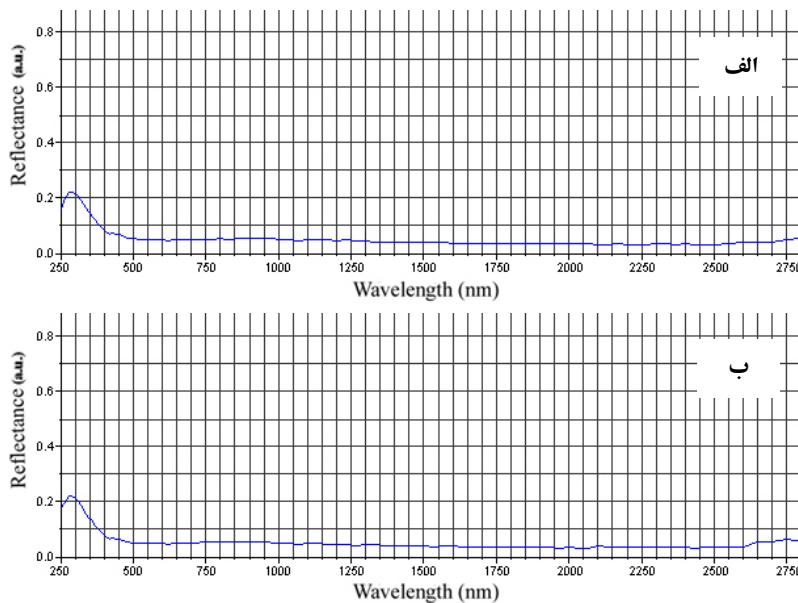
در جدول ۴ ضریب جذب و نشر و تغییرات آنها در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی برای پوشش‌های کنترل حرارتی مختلف ساخته شده توسط شرکت‌های سازنده پوشش‌های کنترل حرارتی مشخص شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌کنید، تغییرات ضریب جذب و نشر در پوشش RTV-MB مشابه با سایر پوشش‌های کنترل حرارتی می‌باشد. تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح پوشش‌های سیلیکونی مانع از تخریب رزین سیلیکونی در این پوشش‌ها گردیده بنابراین ضریب جذب و نشر آنها تنزل نخواهد داشت [۱۷].

جدول ۳: مقادیر ضریب جذب و نشر و تغییرات آنها برای پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

| $\Delta\epsilon$ | $\Delta\alpha_s$ | ϵ | α_s | شرایط نمونه |
|------------------|------------------|------------|------------|-----------------------------------------|
| - | - | ۰,۹۲۰ | ۰,۹۵۵ | قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی |
| -۰,۰۰۲ | -۰,۰۱۱ | ۰,۹۱۸ | ۰,۹۴۴ | پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی |

زبری برای اسکن $1 \times 1 \mu\text{m}$ نمونه، قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی برابر $6,44 \text{ nm}$ است. که بعد از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی به عدد $18,4 \text{ nm}$ افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که زبری سطح نمونه پس از قرارگیری در سطح پوشش با اکسیژن اتمی افزایش یافته است. واکنش اجزاء آلی در سطح پوشش با اکسیژن اتمی سبب تشکیل اجزاء فرار می‌گردد. خروج این اجزاء سبب ایجاد جاهای خالی در سطح نمونه می‌شود [۶]. بنابراین زبری سطح تغییر می‌یابد. با این حال همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تغییرات زبری سطح در پوشش کنترل حرارتی RTV-MB بسیار کم بوده و حدود چند نانومتر می‌باشد، در حالی که تغییر زبری سطح برای سایر مواد پلیمری متداول مانند کپتون بسیار بالا بوده و حدود چند صد نانومتر می‌باشد [۱۱، ۱۶] به نظر می‌رسد در پوشش SiO_2 با تشکیل لایه SiO_2 روی سطح، از واکنش اجزاء آلی با اکسیژن اتمی جلوگیری به عمل می‌آید. بنابراین زبری سطح پس از تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح تغییر محسوسی نخواهد داشت. تغییر زبری سطح بر روی خواص نوری - حرارتی پوشش مؤثر است [۱۶]. تغییرات کم در زبری پوشش RTV-MB، از پایداری بالا و همچنین وجود کمترین تغییر در خواص این پوشش مخصوصاً خواص نوری- حرارتی آن در برابر اکسیژن اتمی حتی برای زمان‌های طولانی قرارگیری حکایت دارد.

۳-۴- اثر اکسیژن اتمی بر خواص نوری- حرارتی
نمودارهای انعکاس بر حسب طول موج برای نمونه‌ها قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در شکل ۸ مشخص شده است. با توجه به این نمودارها ضریب جذب محاسبه می‌شود. در جدول ۳



شکل ۸: نمودارهای انعکاس بر حسب طول موج برای نمونه. (الف) قبل و (ب) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

۴- نتیجه‌گیری

به طور کلی نتایج بررسی اثر اکسیژن اتمی بر روی پوشش کنترل حرارتی RTV-MB نشان می‌دهد این پوشش صرفاً در سطح خود دچار تغییر در ترکیب شیمیایی می‌گردد که این تغییر با تشکیل لایه محافظه SiO_2 همراه است. تشکیل این لایه سبب محافظت از پوشش و در نتیجه باعث ایجاد کمترین تغییرات در ساختار و خواص پوشش نظیر خواص نوری-حرارتی آن می‌گردد. بنابراین می‌توان گفت پوشش کنترل حرارتی RTV-MB از مقاومت بالایی در برابر اثرات مخرب اکسیژن اتمی برخوردار بوده و می‌تواند به عنوان یک پوشش کنترل حرارتی در محیط LEO استفاده گردد و در ضمن ایجاد پایداری حرارتی و کنترل دمای سازه‌های فضایی از آنها در برابر اثرات مخرب اکسیژن اتمی در محیط LEO محافظت نماید.

جدول ۴: مقدار تغییرات ضریب جذب و نشر در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی برای پوشش‌های کنترل حرارتی مختلف ساخته شده توسط شرکت‌های سازنده پوشش‌های کنترل حرارتی.

| مرجع | $\Delta\epsilon$ | $\Delta\alpha_s$ | ترکیب شیمیایی پوشش | نام شرکت سازنده | نام تجاری |
|------|------------------|------------------|----------------------------|-----------------|-----------|
| [۴] | ۰,۰۰ | -۰,۰۱ | رزین سیلیکونی +کربن سیاه | MAP | PNAS |
| [۴] | ۰,۰۰ | -۰,۰۱ | رزین سیلیکونی +کربن سیاه | - | PGN7991 |
| [۴] | -۰,۰۱ | -۰,۰۱ | رزین سیلیکونی +کربن سیاه | - | S2 |
| [۴] | +۰,۰۲ | ۰,۰۰ | رزین پلی‌بورتان +کربن سیاه | MAP | PU1 |
| [۴] | +۰,۰۸ | +۰,۰۲ | رزین پلی‌بورتان +کربن سیاه | MAP | PUC |
| [۱۸] | +۰,۰۲ | -۰,۰۰۸ | اکریلیک+کربن سیاه | - | EKOM-2 |

۵- مراجع

1. A. S. Chambers, I. L. Harris, G. T. Roberts, Reactions of spacecraft materials with fast atomic oxygen. *Mater. Lett.* 20(1996), 121-123.
2. E. Grossman, I. Gouzman, Space environment effects on polymers in low earth orbit. *Nucl. Instrum. Methods. B* 208(2003), 48-57.
3. G. Pippin, Space environments and induced damage mechanisms in materials. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 424-431.
4. S. Remaury, J. C. Guillaumon, P. Nabarra, Behavior thermal control coatings under oxygen and ultraviolet radiation. Protection of materials and structures from space environment. Volume 5, J. I. Kleiman, Z. Iskanderova, Kluwer academic publishers, 1th edition, 2003, 193-201.
5. A. L. Brunsvold, T. K. Minton, I. Gouzman, E. Grossman, R. Gonzalez, An investigation of the resistance of polyhedrad oligomeric silsesquioxane polyimide to atomic oxygen attack. *High. Perform. Polym.* 16(2004), 303-318.
6. I. Gouzman, E. Grossman, G. Lempart, Y. Noter, Y. Althshuler, Y. Lifshitz, Atomic oxygen durability of uncoated and coated high frequency circuit materials. *High. Perform. Polym.* 13(2001), 505-516.
7. K. Yokota, S. Abe, M. Tagawa, Degradation property of commercially available Si-containing polyimide in simulated atomic oxygen environments for low earth orbit. *High. Perform. Polym.* 21(2009), 515-525.
8. L. J. Matienzo, F. D. Egito, Transformation of polydimethylsiloxane thin surface films of SiO_x by UV/ozone treatment. Part II segregation and modification of doped polymer blends. *J. Mater. Sci.* 41(2006), 6374-6384.
9. M. Tagawa, K. Yokota, Atomic oxygen induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments. How do polymer reaction in a complicated space environment?. *Acta Astronaut.* 62(2008), 203-211.
10. A. Houdayer, G. Gerny, J. E. Klemburg, G. Czeremuszkin, M. R. Wertheimer, MeV proton irradiations and atomic oxygen exposure of spacecraft materials with SiO_2 protective coatings. *Nucl. Instrum. Methods. B* 131(1997), 335-340.
11. S. Duo, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou, Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting kapton from atomic oxygen attack. *Mater. Chem. Phys.* 112(2008), 1093-1098.
12. I. Gouzman, E. Grossman, G. Lempart, Y. Noter, Y. Lifshitz, Ground testing of sck5 with silicone paint for LEO applications. Protection of materials and structures from space environment. Volume 5, J. I. Kleiman, Z. Iskanderova, Kluwer academic publishers, 1th edition, 2003, 203-216.
13. Standard practices for ground laboratory atomic oxygen interaction evaluation of materials for space applications, Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 15.03, E 2089-00, 2000.
14. E. Silverman, Space environmental effects on spacecraft : LEO materials selection guide. TRW space electronics croups, NASA contractor report 4661 part 1, California, 1995, 128-486.
15. T. M. Minton, D. J. Garton, H. Kinoshita, Hyperthermal reaction of oxygen atoms with saturated hydrocarbons. Protection of materials and structures from space environment. Volume 5, J. I. Kleiman, Z. Iskanderova, Kluwer academic publishers, 1th edition, 2003, 283-290.
16. J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, J. Schlenker, D. Olson, E. Sheppard, Silicon oxide. JCPDS-00-050-0511 Card, (1994).
17. L. Kauder, Spacecraft thermal control coatings references. NASA, Goddard space flight center, 2005.
18. J. I. Kleiman, Y. Gudimenko, Z. A. Iskanderova, A. Grigorevski, M. Finckenor, D. Edwards, Simulated space environment exposure of surface-modified thermal control coatings. AIAA aerospace sciences meeting and exhibit, Reno, Nevada, 2004.