LEO 原子氧对空间材料侵蚀的数值模拟

王衡禹 李椿萱

(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 提出了吸附作用(包括物理吸附和化学吸附)是引起空间材料原子氧腐蚀的主要机理. 以此为依据,建立了相应的腐蚀量的反应-扩散方程. 应用分子动力学经典碰撞理论的估算表明了方程中的物理作用项对于扩散效应为一小量,从而进一步简化了方程. 在所建立的模型方程中,选用了基于 Eyring 绝对速率理论的扩散系数. 对空间表面材料 Kapton 在近地轨道 LEO(Low Earth Orbit)环境受原子氧侵蚀的过程进行了数值模拟,计算结果与飞行试验数据在误差允许的范围内符合得较好.

关 键 词: 腐蚀; 扩散反应方程; 自由分子流; 原子氧

中图分类号: V 211.25

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2005)03-0293-05

Development of a reaction-diffusion model for erosion and identification of the associated diffusion coefficient

Wang Hengyu Lee Chunhian

(School of Aeronautic Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: It was proposed that the adsorption (including both physical and chemical) was the principal mechanism for AO(atomic oxygen) in LEO(low earth orbit) interacting with surface materials. The remaining secondary physical or chemical mechanisms could be included into the principal mechanism. The reaction-diffusion equation of erosion could thus be constructed. In addition, with the aid of the classical theory of collision dynamics molecules, one could verify that the physical erosion term in the reaction-diffusion equation happened to be higher order and could be neglected. The diffusion coefficient followed from Eyring's theory of absolute rates. Numerical simulations of AO effects over the space material Kapton were conducted to validate the model. The numerical results on thickness losses and a 2-D undercutting of Kapton in LEO environment were presented. The simulation results fit NASA's flight test data well within a proper error range.

Key words: erosion; diffusion-reaction equation; free molecular flow; atomic oxygen

航天飞行器上的表面材料由金属、合金、化合物、聚合物、玻璃、半导体、防热涂层以及光防护膜等多种材料组成. 飞行试验已经证实[1~3],所有这些材料因为长期暴露在空间而受到不同程度的损伤. 这种影响已经严重冲击近地轨道飞行的长寿命航天器计划和设计. 其中,原子氧对表面材料的侵蚀作用是空间环境对航天器表面材料侵蚀的主要因素之一. 在近地轨道 LEO(Low Earth Orbit)环境下,氧分子在太阳紫外光作用下发生光致离解生成原子氧. 在 LEO 高度原子氧非常稀薄,处于自由分子流状态. 在自由分子流中的氧原子之间基本上不出现相互碰撞而复合成分子氧. 因此,在 LEO 环境中空间粒子的主要成分为原子氧,约占 80% 左右. 在 LEO 高度,航天器以约为 8 km/s 的轨道速度运行,使得航天器表面与原子氧之间产生约 4.5 ~ 5eV 的碰撞能量. 该量级的能量足以引发原子氧与航天器表面各类物理和化学变化. 国外理论工作者借助对试验的唯象认识,建立

收稿日期: 2003-08-26

作者简介: 王衡禹(1979-),男,四川成都人,硕士生,cfd-why@sohu.com.

了一些理论模型,如二维掏蚀(undercutting)氧化模型、反应性散射模型、一维键合方向性(bond orientation)模型、物理溅蚀模型(physical sputtering)等;在国内,李与陈建立了原子氧与表面材料相互作用的微观动力学模型[4]. 以上模型基本上是建立在微观力学的基础之上的,部分模型强烈依赖于经验. 而应用分子动力学直接模拟的模型必须耗费巨大的机时,难以直接用于工程实际中. 为建立适用于工程实际的理论模型,本文提出以腐蚀量表征的宏观反应-扩散模型来预估原子氧对航天器表面材料的侵蚀. 以下将首先给出模型的基本形式.

1 腐蚀量的反应-扩散方程

对 LEO 环境原子氧与表面材料相互作用的动态过程的完整描述应该包括自由分子流-边界动态响应-材料腐蚀的耦合迭代过程,文献[4]给出了后 2 过程的微观理论模型. 在此将沿用该文献的基本假设,即吸附(包括物理吸附和化学吸附)是引起腐蚀的主要机理. 在此假设下被吸附的入射粒子的类型、密度分布和速度分布等性质可视为已知,于是可定义入射粒子在靶物质中的浓度 C 为腐蚀量. 若表面(靶)材料的物态性质给定,同时,在自由分子流的假设下,每个入射粒子的入射过程是相互独立互不影响的.

根据上述假设,材料表面的单位时间入射粒子量即为自由分子流在材料表面的吸附量,可采用文献[4]的方法求出. 令 Φ 表示单位时间入射粒子的量,反应-扩散方程可写成

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \nabla(D \cdot \nabla C) + \Phi(t,x)p(t,x) \quad (1)$$

其中,D 为扩散系数张量;$p(t,x)$ 为入射粒子的渗透概率分布函数. 在此,已假设扩散效应遵循 Fick 第一定律,即其扩散通量可写成

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (2)$$

同时,由经典碰撞动力学可知,在上述假设下,$p(t,x)$ 是可确定的[5]. 在给定区域 $\Omega(x)$ 内,由于质量沉积引起的单位时间分子总量的变化为

$$\int_{\Omega} \Phi(t,x)p(t,x)\mathrm{d}\Omega$$

图 1 给出了一维简单反应-扩散问题的示意. 在一般情况下,式(1)为一随机方程,必须与物质的动量与能量守恒方程联立求解. 为验证本文所建立的模型,在此暂仅考虑式(1)中的效应. 可以看到,该效应取决于 D 和 Φ. 为便于探讨,在不失其一般性下,在以下的讨论中,假设靶材料为各向

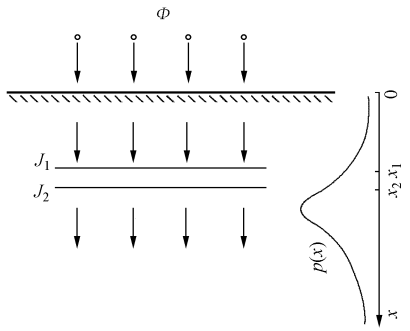

图 1 一维反应-扩散问题

同性. 对于稠密介质中的扩散系数,完全依赖理论来确定在当前是不实际的. 本文引用了 Eyring 绝对速率理论所给出的半经验模型

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

其中,T 为靶材料的绝对温度;R 为其介质常数;E_a 为活化能. D_0 与 E_a 均需通过对实验数据进行拟合来确定.

2 方程的简化模型

式(1)中右侧第二项 $\Phi(t,x)p(t,x)$ 代表无扩散效应时入射粒子在靶材料中的浓度密度(质量沉积密度)分布. 该项表征入射粒子对靶材料的物理侵蚀作用. 若入射粒子和靶材料的物质参数均已给定,应用文献[5]的方法可计算出入射粒子的射程分布,从而确定 $\Phi(t,x)p(t,x)$.

按,入射粒子在靶材料内单位距离上的能量损失可以表示为[5]

$$-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = N[S_n(E) + S_e(E)] \quad (4)$$

其中,E 是入射粒子的能量;N 是靶材料的分子数密度;$S_n(E)$ 和 $S_e(E)$ 分别为核阻止本领和核电子阻止本领. 对(4)式积分可以得到入射粒子的平均射程:

$$R = \frac{1}{N}\int_0^{E_0} \mathrm{d}E/[S_n(E) + S_e(E)] \quad (5)$$

在 LEO 环境中,原子氧对航天飞行器表面材料的平均入射平动能约为 5 eV. 在此低能区,主要的能量损失形式是核阻止本领,即 $S_n(E) \gg S_e(E)$. 此时,电子阻止本领可以忽略不计. 作为估算,可引入核阻止本领的近似公式[5]. 在一级近似下,核阻止本领可以写成

$$S_n^0 = 2.8 \times 10^{-15} \times \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \times \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (\mathrm{eV} \cdot \mathrm{cm}^2) \quad (6)$$

其中,Z_1 与 Z_2 分别为入射粒子与靶材料原子的质子数;M_1 与 M_2 分别为入射粒子与靶材料的分子量. 为验证式(6),本文给出 10 eV 的 Si 原子对 Si 靶的轰击的算例结果. 由式(6)有

$$R = \frac{1}{N}\int_0^{E_0} \mathrm{d}E/S_n^0 = 0.024\ (\mathrm{nm})$$

显示入射粒子的平均射程只有 0.024 nm. 而对同样的算例,国内外采用分子动力学(MD)模拟的工作给出其射程约为 0.1 ~ 0.12 nm[6]. 文献[5]指出,理论解在低能区有较大误差,但式(6)所给出的理论射程估算和 MD 模拟的结果均不超过一个晶格常数,表明具有 10 eV 量级能量的入射粒子只能停留在表层第一、二层原子附近. 因此,可以认为:在 LEO 环境中,在其平动能量范围内的原子氧只能入射到材料的浅表层,不能形成足以影响扩散的质量分布. 控制方程中 $\Phi(t,x)p(t,x)$ 的可忽略不计,于是式(1)可简化为

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \nabla(D \cdot \nabla C) \qquad (7)$$

同时,入射粒子在浅表层的堆积为模型方程确定物面边界条件提供了依据.

3　模型方程的定解条件

除了材料暴露在 LEO 环境下的边界以外,在材料被氧化的部分与未被氧化的部分之间也存在一个界面. 该边界的位置随靶材料的氧化进程而移动,其位置决定了材料被腐蚀的程度. 同时,由于动边界两侧物质的物理和化学特性不同,其两侧也存在对原子氧的不同扩散能力和相应的浓度分布. 另一方面,靶材料的氧化物可以呈现堆积或剥落特性,视靶材料的氧化性质而定. 该特性影响后续入射粒子的扩散与沉积效应.

3.1　外边界条件

航天器的表面材料在 LEO 环境中原子氧的暴露程度由原子氧通量与原子氧累积通量 2 个关键参数来确定. 其中原子氧通量指单位时间内在单位材料面积上通过的原子氧数目;原子氧累积通量定义一定时间内单位面积通过原子氧的总数. 原子氧的通量在低地球轨道上的变化很大. 以 NASA 的 LDEF 飞行试验为例,在飞行的末期,其原子氧通量比初期高了 2 个量级[2]. 同时,由于航天器表面材料位于航天器的不同位置,遮蔽和散射效应都必然影响原子氧通量[2]. 在这些因素的影响下确定原子氧通量需要耦合飞行器外部自由分子流的求解或者单独进行 Monte Carlo 模拟. 本文的工作未涉及精确确定原子氧通量,而假设为已知分布,并不对本文所建立的反应-扩散模型方程的适用性产生任何制约. 在此基础上,记原子氧通量为 F_{AO},则材料表面上原子氧的浓度为

$$C_B(t + \Delta t) = C_B(t) + F_{AO} \cdot \Delta A \cdot \Delta t \qquad (8)$$

其中,C_B 是边界点的浓度;ΔA 是折合表面积.

3.2　动边界的处理

如图 2 所示,在靶材料被氧化的部分与未被氧化的部分之间的界面 τ 上两侧分别取微元控制体 R_1 和 R_2,$R = R_1 \cup R_2$.

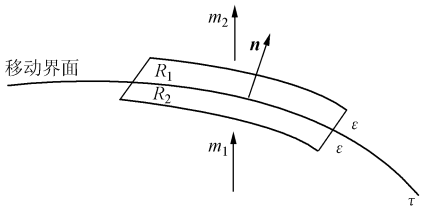

图 2　动边界上的原子氧浓度

图 2 中,$\boldsymbol{n}$ 为界面的单位法向量;C_1 和 C_2 分别表示界面两侧的氧原子的浓度;m_1 和 m_2 分别表示在控制体边界上的质量通量.

定义界面处的浓度阶跃 $[C]$ 和界面的移动速率 V 分别为

$$[C] = \lim_{\substack{x\to\tau \\ x\in R_1}} C_1 - \lim_{\substack{x\to\tau \\ x\in R_2}} C_2 \qquad (9)$$

$$V = \frac{\partial r}{\partial t} \cdot \boldsymbol{n} \qquad (10)$$

界面上存在浓度阶跃的原因是在已发生氧化的部分靶材料中,部分原子氧已与材料结成氧化物,该部分氧不再参与扩散过程并形成新的氧化物,而只有剩余的被称为间隙氧的部分才是形成新的氧化物的有效浓度. $[C]$ 可由材料氧化所需的氧的量来确定.

当 $\varepsilon \to 0$ 时,在界面上存在关系式[7]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{R(\varepsilon)} C\mathrm{d}a = \int [C]V\mathrm{d}s$$

考虑控制体内的质量守恒关系,当 $\varepsilon \to 0$ 时,控制体沿界面切向方向的质量通量可以忽略不计,于是可以得到

$$\int_{R_1} m_1 \cdot \boldsymbol{n}\mathrm{d}s - \int_{R_2} m_2 \cdot \boldsymbol{n}\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_R C\ \mathrm{d}a$$

当 $\varepsilon \to 0$ 时,$R(\varepsilon) \to \tau$,由上 2 式以及通量表达式可得到动边界处的通量条件为

$$D_2(\nabla C_2) \cdot \boldsymbol{n} - D_1(\nabla C_1) \cdot \boldsymbol{n} = [C]\ V \qquad (11)$$

4　LEO 原子氧对 Kapton 腐蚀估算

作为算例,本文给出了应用上述反应-扩散模型估算出的 LEO 环境原子氧对 Kapton 材料的腐蚀量,并与飞行试验的结果进行了对比. 在计算中

假设了反应-扩散模型方程(1)为可确定性方程,其外边界通量 F_{AO} 及材料温度给定,其反应-扩散为一等温过程.

如上所述,在模型中材料被分为已氧化的部分和未氧化的部分. 对某些材料,已氧化的部分在一定的条件下会发生剥离而扩散到空间中或者脱离表面后又在另一处表面堆积. 该现象的描述直接与材料种类、防护层和空间环境等因素有关,需要建立相应的模型进行处理,或者采用 Monte Carlo 模拟. 另一方面,考虑氧化物的脱离和再附在计算时将由于网格的再生成而耗费大量机时. 而本文重点在通过简单算例验证所建立的腐蚀反应-扩散模型,为简化模型及减少计算量,在算例中均假设已氧化的部分附着在材料表面. 此假设并不影响模型方程的实用性.

4.1 数值方法

对反应-扩散方程的数值求解存在 2 个关键难题,其一是所选用的数值格式的数值粘性必须是均匀小量;其二是具有精确处理动边界的能力. 为此,本论文采用了双时间步隐式迭代格式. 为防止动边界上数值解的堆积,引入了强制无反射条件. 对于多维问题,采用了交替方向隐式(ADI)方法. 采用隐式方法离散求解反应-扩散方程(7)时,可将右端项简记为 $R(C)$,则式(7)的简单差分离散为 $(C^{n+1}-C^n)/\Delta t = R(C^{n+1})$. 在方程的左端加上虚拟时间导数项,得到

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{C - C^n}{\Delta t} = R(C) \tag{12}$$

对虚拟时间进行隐式离散可给出式(7)的差分离散格式

$$\frac{C^{p+1} - C^p}{\Delta \tau} + \frac{C^{p+1} - C^n}{\Delta t} = R(C^{p+1}) \tag{13}$$

其中,$\Delta\tau$ 是伪时间推进步长;Δt 是物理时间推进步长;p 是亚迭代指标.

上述方程可以采用任何隐式方法求解. 迭代当 $\Delta C^{p+1} \to 0$ 时,即令 $C^{n+1} = C^{p+1}$. 与显式方法相比,双时间步隐式迭代推进方法的物理时间推进步长 Δt 可以根据物理问题选取而不受稳定性条件的限制.

设表面材料的边界上不断有原子氧注入. 如前所述,入射粒子在浅表层的堆积假设为给定,即给定平均通量 F_{AO}(atoms/(μm^2 · s)). 于是,在计算中暴露在 LEO 环境的边界点上每经过一个物理时间步 Δt,边界点的氧浓度值可由式(8)确定.

4.2 算例 1:Kapton 的厚度损失

本例模拟计算了 NASA 进行的 STS-3,STS-4,STS-5 和 STS-8 飞行试验中 Kapton 的厚度损失. 在计算厚度损失时采用了一维计算模型见图 3.

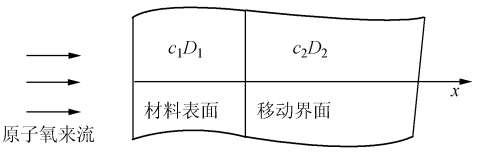

图 3 算例示意图

飞行试验中的原子氧通量约在 $10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/(cm^2 · s)之间. 在本计算中取原子氧通量为 10^{15} atoms/(cm^2 · s). 根据文献[8]的数据,折算成原子氧的累积通量,STS-3 飞行试验为 2.16×10^{20} atoms/cm^2;STS-4 飞行试验为 0.65×10^{20} atoms/cm^2;STS-5 飞行试验为 0.99×10^{20} atoms/cm^2;STS-8 飞行试验为 3.5×10^{20} atoms/cm^2. 本算例的计算至少必须达到相应的累积通量.

由[C]的物理意义可以得知其大小可以由材料氧化所需要氧的量来确定,即

$$[C] = \frac{\rho M}{N_{\text{Kapton}}} N_O \tag{14}$$

其中,ρ 为 Kapton 的密度;N_{Kapton} 是 Kapton 单体的分子量;N_O 是氧的原子量;M 是氧化 1 mol 的 Kapton 单体需要的氧的摩尔数.

Kapton 是一种聚酰亚胺,其分子式为 $[C_{22}N_2O_5H_{28}]_n$,其单体的分子量为 $N = 400$ g/mol. 1mol Kapton 的氧化需要的氧摩尔数为 $M = 33$ mol;Kapton 的密度为 $\rho = 14.2 \times 10^6$ g/μm^3. 可以得到浓度阶跃为. 在 Kapton 未氧化的一侧,需要确定边界上的浓度临界值 C_{cr}. 设

$$C_{cr} = \varepsilon [C] \tag{15}$$

由于缺乏必要的数据和试验测量手段,在本算例中 ε 是从试验数据中拟合的. 对 Kapton,取 $\varepsilon = 0.15$. 原子氧在 Kapton 中的扩散系数由本文采用的绝对速率理论确定. 原子氧与 Kapton 的反应活化能 $E_a = 13.1$ kJ/mol[9];材料温度为 $T = 340$ K[8]. 在模拟中,取 $D_{02} = 0.032$ μm^2/s,可以得到氧在 Kapton 中的扩散系数

$$D_2 = D_{02} \exp(-E_a/RT) = 7.42 \times 10^{-4} (\mu m^2/s)$$

而在已氧化部分的扩散系数取为 $\lambda = D_1/D_2 = 2.0$. 目前,D_{02} 和 λ 的取值需要从试验数据拟合.

在图 4 中给出了 Kapton12.7 μm,25.4 μm,50.8 μm 3 种规格的厚度损失随原子氧通量增加的变化. 数值模拟的结果与飞行试验数据的对比也在图 4 中给出.

需要说明的是,因子 $D_{02} = 0.032$ μm^2/s,$\lambda = 2.0$ 和 $\varepsilon = 0.15$ 是通过与飞行试验的数据拟合反

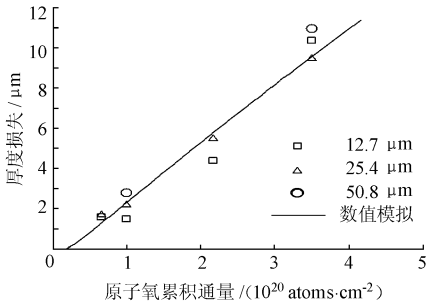

图 4　数值模拟结果与飞行试验的对比

推得到的. 为了对比,对每一个因子又给定了不同值的相关参数进行数值模拟. 计算结果显示,另外几组因子的计算结果差距显著, 本算例给出的因子得到的结果更接近飞行试验的结果. 表明上述 3 个因子是不能任意给定的. 若要估算出更精确的因子,还需要与更多的试验数据进行相关.

4.3　算例 2:带防护涂层的 Kapton 二维基蚀

为了防止原子氧对航天器表面材料的腐蚀,通常可以在材料的表面覆盖防护层. Kapton 常用的防护层是二氧化硅和氧化铝等. 飞行试验表明防护层可以有效地减少原子氧对被保护材料的腐蚀. 但由于材料表面形状不规则、生产工艺不完善以及运输安装过程中的损伤等原因,加之空间微碎片的撞击,导致防护层上不可避免地存在缺陷. 缺陷的形状一般为针孔状或裂缝状. 原子氧可以通过这些缺陷接触到防护层下的材料,引起缺陷下的材料腐蚀,形成空腔. 这种腐蚀称为基蚀. 当基蚀严重时将进一步破坏表面防护层,加大缺陷面积,从而加快材料的氧化.

在本算例中,采用同算例 1 中相同的因子,模拟了 LDEF 飞行试验. 计算通量达到 8.72 × 10^{21} atoms/cm^2;设定防护层上有一宽度为 1.8 μm 的缺陷,并假设防护层不与原子氧发生反应. 计算结果如图 5 所示. 从图中计算结果与飞行试验数据的比较可以看到数值模拟得到的腐蚀程度与飞行试验大致相当. "掏蚀"的形状与飞行试验有差别,其原因是本文中的算例没有采用真实的具有方向性的原子氧来流速度分布,而采用了方向均匀的原子氧来流.

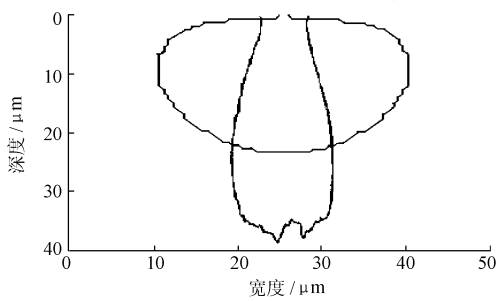

图 5　二维基蚀数值模拟结果

5　结 束 语

本文根据原子氧对航天器表面材料侵蚀效应的物理图像,建立了腐蚀量的反应-扩散模型,并应用所建立的模型对空间材料 Kapton 受原子氧侵蚀造成的厚度损失和基蚀进行了数值模拟. 计算结果与飞行试验数据符合较好,从而验证了本文所建立的以腐蚀量表征的宏观模型具有在工程上的合理性和可靠性.

在 LEO 环境下,原子氧对航天器表面材料的侵蚀作用是影响在轨航天器的寿命和可靠性的一个重要因素. 原子氧侵蚀效应是一个高度复杂的物理化学过程,需要理论机理研究、地面模拟试验和空间飞行试验等手段共同进行不懈的努力才能最终掌握和控制这一现象.

参考文献 (References)

[1] Levine A S. LDEF-69 month in space: first post-retrieval symposium [R]. NASA-CP-3134, 1991

[2] Levine A S. LDEF-69 month in space: second post-retrieval symposium [R]. NASA-CP-3194, 1992

[3] Levine A S. LDEF-69 month in space: third post-retrieval symposium [R]. NASA-CP-3275,1995

[4] Lee C H, Chen L W. Reaction probability of atomic oxygen with material surfaces in low earth orbit [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2000, 37(2): 252 ~ 256

[5] 王广厚. 粒子同固体相互作用物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1988
Wang Guanghou. Physics of interaction between particles and solid[M]. Beijing: Science Press, 1988(in Chinese)

[6] Kitabatake M, Fons P, Greene J E. Molecular dynamics simulations of low-energy particle bombardment effects during vapor-phase crystal growth: 10eV Si atoms incident on Si (001)2×1 surfaces [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1990, 8(5): 3726 ~ 3735

[7] Lagouas D C, Ma X, Miller D A, *et al*. Modeling of oxidation in metal matrix composites [J]. International Journal of Engineering Science, 1995, 33(15): 2327 ~ 2343

[8] Leger L J, Visentine J T, Kuminecz J F. Low earth orbit atomic oxygen effects on surface[R]. AIAA-84-0548, 1984

[9] Whitaker A F, Jang B Z. The mass loss mechanisms of polymers in a radio frequency induced atomic oxygen environment [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 48: 1341 ~ 1367