

УДК 539.612:620.179.4:620.182

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ “СУХИХ” АДГЕЗИВОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

© 2019 г. А. А. Жуков¹, И. П. Смирнов¹, И. Г. Горячева², М. Н. Савватеев²,
Д. Л. Загорский^{2, 3, *}, Т. И. Муравьева², О. О. Щербакова², Н. Н. Болотник²

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
125993 Москва, Россия

²Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526 Москва, Россия

³Университет нефти и газа им. И. М. Губкина, 119991 Москва, Россия

*E-mail: dzagorskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2018 г.

После доработки 08.11.2018 г.

Принята к публикации 15.11.2018 г.

Получен и исследован “сухой” адгезив — полиимид, который обладает повышенной адгезией к материалам, используемым в космической технике. Для оценки его адгезионных свойств применен метод силовых кривых, основанный на использовании функциональных возможностей сканирующего зондового микроскопа. Разработан прием нанесения полиимида на кантилевер-зонд микроскопа с последующим измерением силы “прилипания” методом силовых кривых. Предложенный “сухой” адгезив обладает большой так называемой адгезионной прочностью 60–300 Н/см² по отношению к конструкционным материалам космического аппарата (сплаву АМг6 и экранно-вакуумной теплоизоляции). Это делает возможным его практическое использование в космическом аппарате для фиксации отдельных деталей.

Ключевые слова: адгезионные покрытия, конструкционные материалы, зондовая микроскопия, силовые кривые.

DOI: 10.1134/S0207352819060167

ВВЕДЕНИЕ

Разработка материалов новых типов для применения в космической технике весьма актуальна. Так, для решения задачи обратимого прилипания—отлипания от внешних или внутренних конструкционных материалов космического аппарата эти материалы должны обладать поверхностями с высокими адгезионными свойствами. Также решается важнейшая для условий невесомости задача закрепления тел в определенных точках поверхности. Такие поверхности могут быть созданы путем нанесения так называемых “сухих” адгезивов. Идея эта возникла достаточно давно [1]. В последующие годы был опубликован ряд работ по изучению адгезионного взаимодействия [2–7], однако практическое применение “сухих” адгезивов в космонавтике пока не нашли.

Задачами настоящей работы были: изучение на микроуровне поверхностей материалов, применяемых в космических аппаратах, исследование “сухих” адгезивов различных типов, а также отработка методики измерения силы адгезии. Основной задачей работы было использование разработанной методики для оценки адгезии новых

веществ к материалам, применяемым в космических аппаратах — композитной экранно-вакуумной теплоизоляции [5, 7] и алюминиевому сплаву АМг6 [7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе было исследовано несколько “сухих” адгезивов, из которых был выбран полиимид. Необходимо было изучить адгезию этого материала к характерным поверхностям, используемым в космическом аппарате. В качестве “адгезионной” поверхности применяли материалы внешней обшивки космического аппарата — экранно-вакуумную теплоизоляцию (ЭВТИ) и сплав АМг6. Эти материалы широко применяются в узлах и деталях космических аппаратов.

Предложен новый способ измерения адгезионных свойств на микроуровне — “сухой” адгезив наносили на поверхность иглы кантилевера атомно-силового микроскопа. В рамках этого исследования была отработана методика нанесения

Таблица 1. Химический состав образца справа АМг6

№ образца	№ участка	Концентрация, мас. %			
		Mg	Al	Mn	Fe
АМг6	1	1.60	76.97	7.81	13.62
	2	4.05	83.98	4.38	7.59
	3	6.82	91.92	0.48	0.78
	Весь участок	7.82	91.10	0.62	0.46

Таблица 2. Химический состав образца ЭВТИ

№ образца	№ участка	Концентрация, мас. %			
		C	O	Si	Zn
ЭВТИ	1	18.98	32.64	14.72	33.66
	2	22.94	44.51	21.47	11.08
	3	20.96	31.87	7.89	39.28
	4	19.83	33.94	0.74	45.49
	Весь участок	22.26	32.81	1.36	43.57

слоя адгезива различной толщины на иглу кантилевера. Сила взаимодействия такой модифицированной иглы с исследуемой поверхностью, измеряемая калиброванным методом зондовой микроскопии, характеризовала адгезию. В качестве “зондов” для измерения адгезии применяли промышленные кантилеверы производства компании AIST-NT серий frC01 , frC10 и frN01 с силовыми константами от 0.1 до 10 Н/м [8]. Для создания адгезионных полиимидных слоев кантилеверы покрывали раствором полиамидокислоты в диметилформамиде методом полива. За счет различного разбавления исходного (12–14 мас. %) раствора диметилформамидом (в соотношении 1 : 40 и 1 : 20 объемных частей) формировали полиимидные покрытия различной толщины. Было изготовлено восемь модифицированных кантилеверов с покрытием различной толщины. “Покрытые” кантилеверы затем подвергали двухстадийной термообработке – сушке при температуре 80°C в течение 20 мин и термоимидизации при 150°C в течение 20 мин, образовывалось полиимидное покрытие – полипиромеллитимид [9].

Метод электронной микроскопии применяли для изучения топографии адгезионных поверхностей (ЭВТИ и сплав АМг6) и геометрии кантилеверов (зондов). В работе использован растровый электронный микроскоп (РЭМ) Quanta 650 (режим детектирования вторичных электронов, ускоряющее напряжение 25 кВ). С использованием рентгеноспектрального микроанализатора EDAX оценивали элементный состав адгезионных поверхностей. Для создания проводящего слоя исследуемые поверхности зондов покрывали тонким слоем золота.

Силу адгезии измеряли в сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Smart SPM-1000 (AIST-NT) [10] методом силовых кривых. Сила адгезии определяется как

$$F = kdz,$$

где k – силовая константа кантилевера, а dz – величина “клюва” адгезии при отрыве кантилевера от поверхности. Отметим, что ЭВТИ исследовали со стороны внешней полимерной пленки.

Точное значение силовой константы кантилевера определяли исходя из резонансной частоты и геометрии кантилевера (длины и ширины) методом Садера [11]. Силовые кривые (зависимость силы взаимодействия кантилевера с поверхностью от расстояния до поверхности) измеряли без сканирования поверхности образца, чтобы не повредить модифицированный слой. Измеряли по три–четыре кривые в трех точках, отстоящих друг от друга на несколько микрометров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены электронно-микроскопические исследования поверхностей образцов алюминиевого сплава АМг6 и ЭВТИ. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения этих поверхностей, в табл. 1 и 2 приведен их элементный состав. Из табл. 1 видно, что АМг6 в целом хорошо совпадает по химическому составу (в процентном содержании) с данными ГОСТ 4784-97. Методом РЭМ были также получены изображения кантилеверов (зондов), покрытых полиимидной пленкой различной толщины (рис. 2). Видно, что полиимидное покрытие сплошное, без разрывов. Наличие покрытия приводит к увеличению радиуса кривизны острия кантилевера: зонд с покрытием минимальной толщины (разбавление 1 : 40) имеет радиус закругления 50–55 нм, в то время как зонд с покрытием максимальной толщины (разбавление 1 : 20) имеет радиус около 65 нм. По полученным значениям радиуса можно оценить площадь контакта – она составляет примерно $(1\text{--}1.5) \times 10^{-14} \text{ м}^2$ (для оценки рассчитывали площадь окружности с радиусом, равным радиусу закругления иглы зонда).

Зондовую микроскопию использовали для исследования топографии, шероховатости и адгезии. Для выбора оптимального кантилевера были проведены адгезионные тесты (измерение силовых кривых подвод–отвод для поверхности углерода, использовался свежеччищенный высокоориентированный пиролизический графит). Наиболее подходящими оказались кантилеверы серии frC01 , имеющие жесткость $\sim 0.1 \text{ Н/м}$ – они давали хорошо заметный “клюв” адгезии, существенно превышающий шумы.

Исследования образца алюминиевого сплава АМг6. Перед проведением измерений поверх-

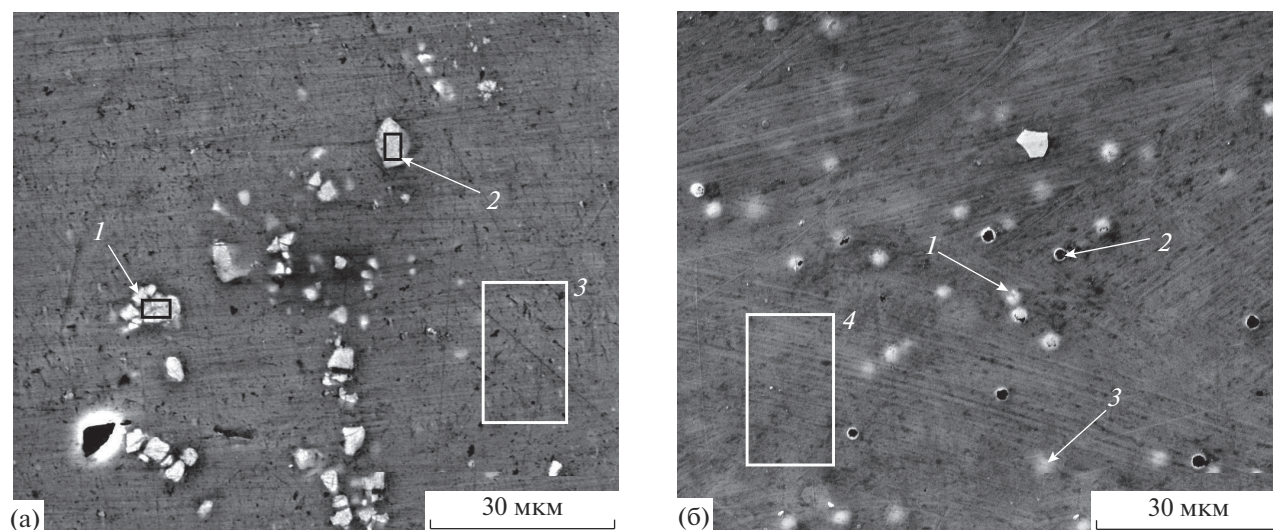


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностей образцов: а — алюминиевого сплава АМгб; б — экранно-вакуумной теплоизоляции.

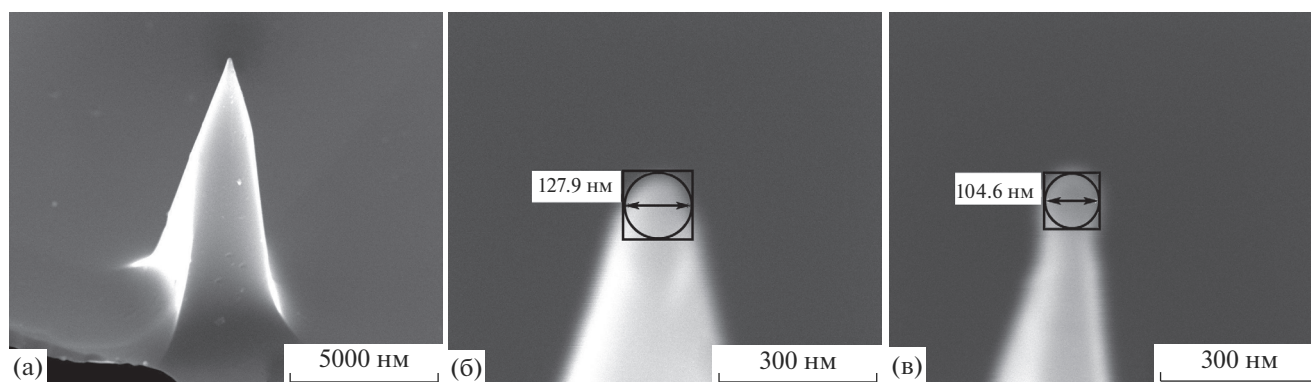


Рис. 2. РЭМ-изображение кантилеверов: а — общий вид; б — минимально тонкое покрытие; в — максимально толстое покрытие.

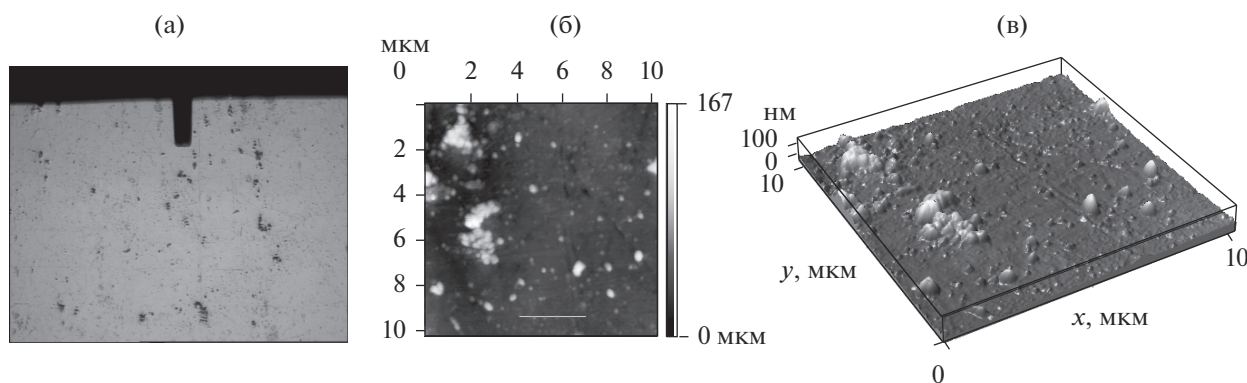


Рис. 3. Поверхность сплава АМгб: а — изображение, полученное с помощью видеокамеры; б — 2D изображение; в — 3D изображение.

ность образца была отшлифована, отполирована и промыта в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. На рис. 3 приведены результаты СЗМ-исследования топографии поверхности, приведен также профиль поверхности, полученный на гладком участке образца. Как видно из рис. 3, поверхность

сплава АМгб обладает достаточно низкой шероховатостью (R_a составляет приблизительно 0.7 нм, что больше, чем в случае ЭВТИ). Несколько повышенное содержание железа можно отнести к остаточным шлифовальным материалам. Результаты адгезионного тестирования образца сплава

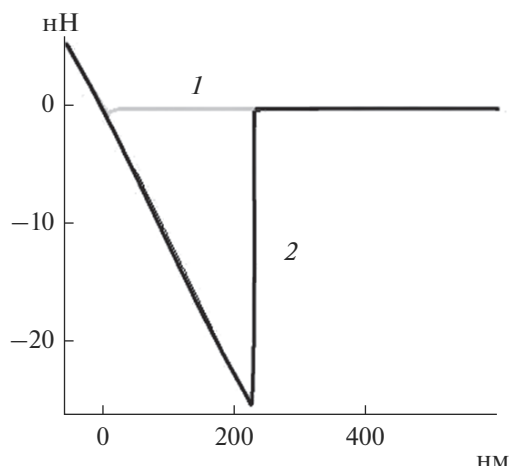


Рис. 4. Измерение силы адгезии кантилеверов к сплаву АМГб: 1 – подвод; 2 – отвод.

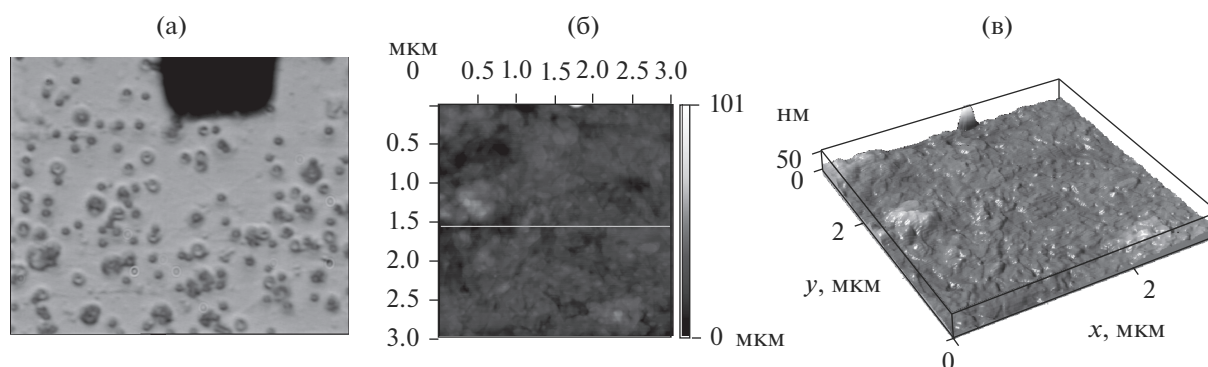


Рис. 5. Поверхность ЭВТИ со стороны пленки: а – изображение, полученное с помощью видеокамеры; б – 2D изображение; в – 3D изображение.

АМГб приведены на рис. 4. Анализ результатов позволил оценить силы адгезии для образцов с покрытиями разной толщины (полученных при различных концентрациях раствора модификатора). Значения адгезии к поверхности сплава АМГб приведены в табл. 3. Видно, что адгезия модифицированных кантилеверов выше, чем немодифицированного. Также видно, что адгезия возрастает с ростом концентрации раствора модификатора.

Исследование образца ЭВТИ. СЗМ-изображение поверхности и параметры ее шероховатости

представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что поверхность образца ЭВТИ достаточно гладкая. Параметры шероховатости меньше, чем у поверхности сплава АМГб, а максимальные перепады волнистости соизмеримы со значениями, характерными для сплава АМГб, и составляют не более 10–15 нм (на рисунке не приведены). Адгезию образца ЭВТИ определяли со стороны пленки. Силловые кривые измеряли на ровных участках. Типичная для этого образца зависимость сила–расстояние представлена на рис. 6. Видно, что отрыв зонда от поверхности происходит не резко, а

Таблица 3. Результаты измерения силы адгезии к покрытиям, полученным при различных концентрациях раствора модификатора

Модификация поверхности	Среднее значение адгезии, нН
Раствор с разбавлением 1 : 20	30.4
Раствор с разбавлением 1 : 40	4.3
Немодифицированный кантилевер	2.5

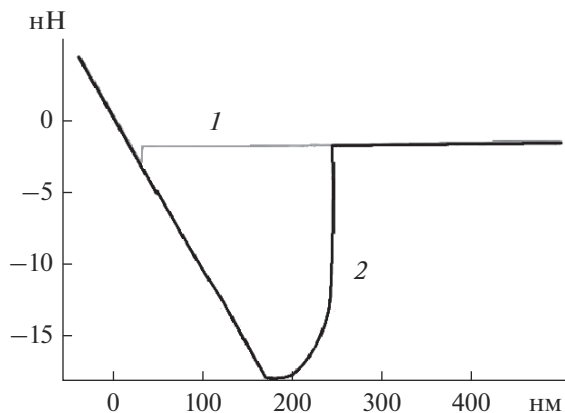


Рис. 6. Измерение силы адгезии кантилеверов к ЭВТИ: 1 — подвод; 2 — отвод.

плавно (невертикальный участок на вершине “клюва”). Возможно, при подводе зонд проникает в поверхность пленки, а затем (при отводе) плавно от нее “отлипает”. Полученные результаты измерения силы адгезии приведены в табл. 4. Видно, что и в этом случае кантилевер, покрытый более толстой пленкой (раствор с большей концентрацией) обладает лучшими адгезионными свойствами.

Учитывая полученные значения силы адгезии от 10 до 30 нН, можно оценить адгезионную прочность, которая растет при увеличении толщины покрытия и составляет 60–300 Н/см². Разброс можно объяснить различием локальных свойств поверхности и ее шероховатостью. В целом же полученные значения примерно на порядок превышают параметры существующих искусственных “сухих” адгезивов (адгезионная прочность составляет около 18 Н/см² [12]), изготовленных для использования в земных условиях. Авторам неизвестно существование “сухих” адгезивов для космической техники, известны лишь упоминания о них [13]. Таким образом, предложенные адгезивы и способ их нанесения дают хорошие результаты и могут иметь практическое применение, например, на поверхности космического аппарата.

Таблица 4. Результаты измерения силы адгезии к поверхности ЭВТИ

Модификация поверхности	Среднее значение, нН
Раствор с разбавлением 1 : 20	16.4
Раствор с разбавлением 1 : 40	12.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ модификации поверхности, обеспечивающий значительное увеличение ее адгезионных свойств — нанесение “сухого” адгезива методом полива полиимидом. Предложена методика измерения адгезионных свойств поверхности на микроуровне с использованием зонда — кантилевера зондового микроскопа. На основе этих подходов кантилевер атомно-силового микроскопа был модифицирован полиимидом и использован как зонд для оценки адгезионной прочности полиимида к наиболее распространенным конструкционным материалам внешней обшивки космических аппаратов — ЭВТИ и сплаву АМг6. Показано, что адгезионная прочность полиимида весьма велика (60–300 Н/см²), что может иметь практическое применение. Полученные результаты исследований являются основанием для разработки конструктивно-технологического варианта “сухого” адгезива космического назначения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа по подготовке образцов выполнена при поддержке РФФИ (проект № 1419-00949). Работа по проведению электронно-микроскопических исследований выполнена в рамках государственного задания “Развитие фундаментальных основ многоуровневой теории трения и изнашивания материалов, обладающих реологическими свойствами и неоднородной структурой” (госрегистрация № АААА-А17-117021310379-5). Работы по зондовой микроскопии выполнены при поддержке Президиума РАН в рамках программы I.16 “Развитие физико-химической механики поверхностных явлений как фундаментальной основы для разработки современных конструкций и технологий”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Dubonos S.V., Grigorieva I.V. et al. // Nature Mater. 2003. V. 2. P. 461. doi 10.1038/nmat917
2. Shapoval S., Geim A., Dubonos S. et al. // Proceed. 12th Intern. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. St. Petersburg, 2004. P. 201.
3. Бабаевский П.Г., Жуков А.А., Шаповал С.Ю., Гринькин Е.А. // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 2. С. 2.
4. Бабаевский П.Г., Жуков А.А., Шаповал С.Ю., Гринькин Е.А. // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 9. С. 13.
5. Мануйлов К.К. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2015. № 53. 16 с. <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2015-53>
6. Модель космоса: научно-информационное издание. Т. 1. Физические условия в космическом про-

- странстве / Ред. Панасюк М.И., Новиков Л.С. М.: КДУ, 2007. 872 с.
7. Модель космоса: научно-информационное издание. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Панасюк М.И., Новиков Л.С. М.: КДУ, 2007. 1145 с.
 8. *Bolotnik N., Gradetsky V., Zhukov A. et al.* // Proceed. 19th Intern. Conf. on Climbing and Walking Robots and the Support Technologies for Mobile Machines. London, 2016. P. 739.
 9. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
 10. www.aist-nt.com
 11. *Sader J.E.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 64.
 12. *Kim S., Sitti M.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 261911.
 13. Patent 2007/0173973 A1 (USA) Sticki-Footed Space Walking Robor@Getting Method / Wagner R. // 26.07.2007.

Interaction between “Dry” Adhesives and the Surface of Spacecraft Materials

A. A. Zhukov, I. P. Smirnov, I. G. Goryacheva, M. N. Savvateev, D. L. Zagorskiy, T. I. Muravyeva,
O. O. Shcherbakova, N. N. Bolotnik

A “dry” adhesive, polyimide, with high adhesion to the materials used in space technology, has been obtained and studied. The method of force-distance curves based on the mode of a scanning probe microscope has been applied to estimate its adhesion properties. A technique has been developed for deposition of the polyimide onto a cantilever tip of the scanning probe microscope with the subsequent measurement of the adhesion strength using force-distance curves. The proposed “dry” adhesive has a large so-called adhesive strength of 60–300 N/cm² with respect to the structural materials of the spacecraft (AMg6 alloy and screen-vacuum thermal insulation). This makes possible its practical use in the spacecraft for fixing separate parts.

Keywords: adhesive coatings, construction materials, probe microscopy, force-distance curves.