Влияние электронного облучения на потерю массы полимерного композита и загрязнение его продуктами газовыделения поверхности оптического стекла

В.К. Мелешко,* И.Б. Винтайкин[†]

Московский государственный технический университет имени Н.Э.Баумана, факультет Фундаментальные науки, кафедра физики Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5, стр. 1 (Поступила в редакцию 14.07.2021; подписана в печать 16.07.2021)

В нашей работе представляются результаты расчетно-экспериментальных исследований осаждения продуктов газовыделения и радиационного распыления полимерного композиционного материала на поверхности образцов покровного стекла элементов солнечных батарей космического аппарата при облучении электронами. На образцы стекла К-208 воздействовали электронами с энергией 30 кэВ и летучими продуктами, выделяющимися из материала ЭКОМ-1 при нагреве или под действием электронов. При этом средняя плотность потока электронов составляла $0.5 \cdot 10^{10}$ см⁻² с⁻¹, а давление в вакуумной камере не превышало 10^{-4} Па. Загрязнения поверхностей стекол контролировались посредством измерений коэффициентов пропускания образцов стекол. Измерения проводились на двулучевом спектрофотометре «Cary 500» в диапазоне от 200 до 3300 нм со спектральным разрешением 2 нм. Результаты измерений показали, что наибольшие снижения спектральных коэффициентов пропускания образцов стекла произошли после одновременного воздействия на них электронного излучения и молекулярных потоков. Экспериментально установлено, что облучение стекла электронами приводит к росту скорости накопления на нем продуктов газовыделения. Это обусловлено электризацией стекла, стимулирующей осаждение на нем ионизованных излучением летучих веществ — продуктов газовыделения и распыления ЭКОМ-1.

РАСS: 66.30.je УДК: 533.6: 629.7.023

Ключевые слова: космический аппарат, композиционный материал, собственная внешняя атмосфера, облучение, газовыделение, распыление, защитное стекло, спектр коэффициента пропускания.

введение

Увеличение сроков активного существования космических аппаратов (КА) и все более широкое использование на них полимерных композиционных материалов (ПКМ) обостряет проблемы, связанные с потерей массы этих материалов в условиях эксплуатации. Современный период развития космической техники характеризуется повышенными требованиями к чистоте внешних, особенно оптических, поверхностей КА, связанными с увеличением длительности активного существования изделий и использованием на них высокоточной оптической аппаратуры [1, 2]. Конденсация на чувствительных к загрязнениям поверхностях КА продуктов собственной внешней атмосферы (СВА) под воздействием электромагнитных и ионизирующих излучений космического пространства может привести к деградации до недопустимого уровня их функциональных характеристик и оптических свойств [3-6]. Увеличение плотности СВА КА может привести к повышению вероятности возникновения электростатических разрядов, негативно влияющих на функционирование КА [6] и разрушающих структуры материалов [7]. Эти явления, в свою очередь, потенциально ограничивает работоспособность отдельных узлов и срок службы КА в целом. Поэтому создание прогностических моделей формирования СВА и осаждения ее

компонентов на отдельных поверхностях КА является актуальными задачами. Для их решения необходимо детально изучить влияния факторов космического пространства (вакуума, температурных режимов, электромагнитного и ионизирующих излучений, остаточной атмосферы Земли и т.д.) на образование в окрестностях КА летучих веществ и их конденсацию на его внешних поверхностях.

СВА КА формируется за счет большого числа разнообразных источников летучих веществ (ЛВ) [8-10]. Плотность потока ЛВ, приходящих в некоторую фиксированную точку в окрестности КА, определяется как интенсивностью источников, так и геометрией их расположения относительно выбранной точки. Таким образом, отдельные поверхности КА находятся не только в разных условиях (температура, освещенность, электризация и т.д.), но и подвергаются воздействию разных факторов, в том числе, и потока ЛВ. Эти условия во многом и определяют динамику образования [11] и осаждения продуктов СВА на конкретной поверхности КА. Известно, что накопление продуктов СВА на чувствительных к загрязнениям поверхностях КА может привести к сбою в работе как отдельной бортовой аппаратуры, так и всего космического изделия. Поэтому определение процессов, влияющих на уровень осаждения ЛВ на оптических поверхностях, остается актуальной задачей.

Одним из основных источников летучих веществ в условиях космоса являются потеря массы терморегулирующих покрытий (ТРП), изготовленных из ПКМ и используемых на внешней поверхности КА. Поэто-

^{*} v.k.meleshko@mail.ru

[†] vintaikin_ivan@mail.ru

му в данной работе проводится исследования потери массы штатного терморегулирующего покрытия КА — ЭКОМ-1 в вакууме 10⁻⁵ Па, загрязнение его продуктами газовыделения оптического стекла К-208, и изучается влияние на эти процессы электронного облучения как образца ЭКОМ-1, так и пластин стекла К-208.

Данная работа посвящена изучению процессов, влияющих на уровень загрязнения оптических поверхностей КА продуктами газовыделения и радиационностимулированного распыления полимерных композиционных материалов.

1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения экспериментов из защитного стекла элементов солнечной батареи КА были изготовлены образцы прямоугольной (10 × 25 мм²) и квадратной $(25 \times 25 \text{ мм}^2)$ формы. Далее из образцов собирались «линейки», которые подвергались воздействию молекулярных потоков (МП) и электронного излучения в вакуумной камере установки УВ-1/2, подробно описанной в работе [12]. Количество ЛВ, осевших на поверхностях стекол, оценивалось как взвешиванием образцов, так и по изменению их коэффициентов пропускания. До и после воздействия образцы взвешивали на микровесах «AUW-220D» фирмы Shimadzu с погрешностью $\pm 10^{-5}$ г. Измерения коэффициентов пропускания образцов стекол проводились на двулучевом спектрофотометре «Cary 500» в диапазоне от 200 до 3300 нм со спектральным разрешением 2 нм. Зондирующее излучение направлялось перпендикулярно к поверхности образца, размер его пятна составлял около $3 \times 5 \,\text{мm}^2$. Фотометрическая погрешность измерений не превышала 0.3%.

Воздействие МП и излучения на образцы стекол проводилось при следующих условиях:

- температура «линеек» со стеклами поддерживалась на уровне 20 ± 1°С;
- 2. давление в камере $p = 1.0 \cdot 10^{-4}$ Па;
- 3. энергия электронов $E_e = 30 \, \text{кэB};$
- 4. средняя плотность потока электронов $\phi_e = 0.5 \cdot 10^{10} \,\mathrm{cm}^{-2} \,\mathrm{c}^{-1};$
- 5. длительность экспозиции образцов в первой серии экспериментов составляла 24 часа, а во второй серии 8 часов.

При проведении первой серии экспериментов исследовалось распределение продуктов радиационностимулированного распыления и газовыделения в окрестности источника ЛВ. В качестве основного источника ЛВ использовался полимерный композиционный материал ЭКОМ-1, нанесенный на алюминиевую подложку квадратной формы размером $60 \times 60 \,\mathrm{mm}^2$. В экспериментах источник ЛВ прикреплялся в центре охлаждаемого столика. Симметрично относительно источника ЛВ располагались две «линейки» с прямоугольными образцами стекол размерами 40 × 15 мм². Каждая линейка состояла из шести стекол. Воздействию излучения подвергался образец материала — источник ЛВ и одна из «линеек» со стеклами, а вторая «линейка» была закрыта от излучения, но доступна для молекулярных потоков, исходящих от источника ЛВ в результате радиационного газовыделения и распыления. Цель этой серии экспериментов заключалась в исследовании влияния электронного облучения на осаждение ЛВ на поверхности стекла.

Зависимость количества продуктов газовыделения, осажденных на поверхностях стекол, от расстояния до источника ЛВ изучалась во второй серии экспериментов. В этих экспериментах «линейка» с прямоугольными образцами 12 стекол размерами $40 \times 15 \text{ мm}^2$ была прикреплена к поверхности охлаждаемого столика так, чтобы каждое отдельное стекло было расположено на заданном расстоянии от геометрического центра источника ЛВ, и, поэтому, на него падал молекулярный поток определенной плотности. Источник ЛВ представлял собой металлический диск диаметром 100 мм, на который был нанесен полимерный композиционный материал ЭКОМ-1. Рабочая температура источника ЛВ составляла $100 \pm 1^{\circ}$ С, что ниже температуры стеклования органической матрицы ЭКОМ-1, составляющей около 106°С. В это серии проводились эксперименты при воздействии на стекла как молекулярного потока, так и при совместном воздействии молекулярного потока и электронов.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На этапе подготовки к проведению экспериментальных исследований или составления программы испытаний материалов на стойкость к воздействию факторов космического пространства часто прибегают к численному эксперименту, который состоит из нескольких этапов. Это формулирование основных законов, управляющих исследуемым процессом, представление этих законов в виде математических уравнений или использование существующей модели. Как правило, математические задачи, описывающие исследуемый процесс, не решаются аналитически, поэтому прибегают к их численному решению. Далее проводится анализ решения на соответствие исследуемому явлению и при необходимости вводятся изменения в исходную математическую или численную модель.

В приведенной ниже модели постулируется, что облучение ПКМ в вакууме сопровождают следующие процессы [13]:

- 1. радиолиз органической составляющей материала;
- выделение в вакуум, образующихся и абсорбированных в материале ЛВ;

- десорбция ЛВ со свободной поверхности материала;
- 4. химические реакции;
- радиационно-стимулированная деструкция потенциальных продуктов газовыделения.

Таким образом, решение задачи о потери массы ПКМ при облучении в вакууме сводится к решению системы уравнений, описывающей изменение концентраций ЛВ $C_i(x,t)$ (i = 1, 2, ..., N) в материале за счет выше перечисленных процессов:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i(x,t) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right) - \left[\sum_{j=1}^M \sigma_{i \to j}^{rad} + \chi_i(x) \right] C_i(x,t) + S_i^{rad}(x,t), \quad x \in (0,h), \quad t > 0,$$
(1)

$$C_i(x,t)|_{t=0} = R_i = const, \quad x \in [0,h],$$
 (2)

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}\bigg|_{x=0} = 0, \quad t > 0, \tag{3}$$

$$\left[D_i\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} + k_iC_i(x,t)\right]_{x=h} = 0, \quad t > 0, \quad (4)$$

где $\sigma_{i \to j}^{rad}$, с⁻¹ — весовой коэффициент радиационностимулированной деструкции *i*-й компоненты по *j*-му каналу; M — число каналов деструкции *i*-й компоненты; χ_i , с⁻¹ — скорость химических реакций с участием *i*-й компоненты; k_i , мкм с⁻¹ — эффективный коэффициент десорбции ЛВ *i*-го типа; $D_i(E,t)$, мкм² с⁻¹ эффективный коэффициент диффузии ЛВ *i*-го типа; R_i , отн. ед. — концентрация ЛВ *i*-го типа в материале до воздействия излучения; $S_i^{rad}(x,t)$, отн. ед. с⁻¹ функция источника ЛВ *i*-го типа; h — толщина образца ПКМ равная 100 мкм.

В общем случае $k_i = k_i(t)$, $D_i = D_i(x, t)$, т.е. эффективные коэффициенты десорбции и диффузии являются функциями от времени. Такая зависимость, например, может быть связана с неравномерностью распределения наполнителя по толщине полимерного композита и (или) радиационно-стимулированными изменениями его свойств.

Данные о функции источника ЛВ *i*-го типа были получены после расчета методом Монте-Карло распределения поглощенной энергии электронов и с использованием справочных данных по радиационному выходу молекул при радиолизе органической связующей материала ЭКОМ-1. При этом профиль функции $S_i^{rad}(x)$ по своей форме приблизительно повторяет распределение поглощенной дозы излучения и зависит от энергии электронов, состава и толщины материала. Можно предположить, что состав модельного ПКМ за время облучения изменяется незначительно, следовательно, функция источника не зависит от времени и за период облучения сохраняет вид, приведенный на рис. 1.



Рис. 1. Распределение поглощенной энергии излучения по толщине образца ЭКОМ-1 при облучении электронами разных энергий: 20 кэВ (линия 1); 30 кэВ (линия 2); 50 кэВ (линия 3)

Решение задачи (1) – (4) $C_i(x,t)$ используется для определения потока ЛВ через единицу поверхности границы материал-вакуум от времени:

$$dF_i/dt(t) = k_i C_i(h, t), \tag{5}$$

где $C_i(h,t)$ — концентрация ЛВ *i*-го типа в приповерхностном слое материала в момент времени t.

При проведении лабораторных исследований кинетики газовыделения материалов обычно наблюдают за суммарным потоком ЛВ:

$$F(t) = \sum_{i=1}^{N} \int_{0}^{t} k_{i} C_{i}(h,\tau) d\tau,$$
 (6)

либо за общей потери массы через единицу поверхности материал-вакуум за время *t*:

$$M(t) = \sum_{i=1}^{N} m_i \, \int_0^t k_i \, C_i(h,\tau) \, d\tau, \tag{7}$$

где m_i — масса молекулы *i*-го типа.

Часть потока ЛВ осаждается на чувствительной поверхности кварцевых микровесов, которые используются для исследования кинетики газовыделения ПКМ, а скорость этого процесса зависит как от состава и энергий отдельных компонентов молекулярного потока, так и от состояния этой поверхности, температуры потока и воздействия внешних факторов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии электронного излучения газовыделение ПКМ является результатом выхода в вакуум существовавших в материале летучих веществ, продуктов радиолиза и, возможно, продуктов термической деструкции. Газовыделению способствует увеличение газовой проницаемости облучаемого приповерхностного слоя материалов-источников ЛВ. На рис. 2 представлены графики газовыделения исходного образца и образцов облученных разными флюенсами. из этого рисунка видно, что при температуре 20°С под действием излучения в материале ЭКОМ-1 происходит накопление продуктов радиолиза, которые начинают интенсивно выделятся в вакуум при температуре 100°С.



Рис. 2. Термостимулированная (при температуре 100°С) потеря массы образцов ЭКОМ-1 облученных разными флюенсами электронов

Для экспериментального определения влияния облучения на кинетику газовыделения образцов материала в вакууме были использованы кварцевые микровесы измерительное автогенераторное устройство, предназначенное для преобразования изменения массы, присоединенной к поверхности кварцевого пьезорезонатора, в приращение выходной частоты автогенератора. Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что скорость газовыделения облученных образцов увеличивается с ростом поглощенной дозы не линейно. Это связано с тем, что при воздействии электронного излучения по всему объему образца материала одновременно протекают конкурирующие процессы: радиационно-стимулированное разложение полимерного связующего и радиационная сшивка, а с поверхности образца происходит десорбция образовавшихся низкомолекулярных продуктов.

Осаждение продуктов газовыделения обусловлено конденсацией высокомоле-кулярных и радиационной полимеризацией низкомолекулярных ЛВ на поверхностях КА. На радиационно-стимулированную адсорбцию, десорбцию ЛВ влияют следующие факторы: радиационные дефекты различной природы, образующиеся на поверхности конденсации ЛВ при облучении; структурные изменения, так и поверхностей конденсации (например, в результате электростатических разрядов); появление электрических полей, обусловленных накоплением объемного заряда в диэлектрических материалах, в частности стеклах.

Результаты первой серии экспериментов, полученные при использовании в качестве источника ЛВ материала ЭКОМ-1, представлены на рис. 3 и рис. 4. На них приведены спектры пропускания исходного (линия 1) стекла и образцов стекол (линия 2, 3 и 4), подвергнутых воздействию МП (рис. 3) и совместному воздействию МП и электронов (рис. 4). При этом линия 4 спектр пропускания самого ближнего к источнику ЛВ стекла, а линии 2 и 3 спектры среднего и самого удаленного от источника ЛВ стекла. Линия под номером 1 на всех приведенных далее графиках соответствует спектру пропускания исходного стекла, относительно которого и рассматривались изменения оптических свойств образцов после действия на них МП или МП и излучения.



Рис. 3. Спектры пропускания T образцов стекол после воздействия МП

Из рис. 3 видно, что спектры пропускания закрытых от излучения стекол изменились существенно меньше, чем спектральные коэффициенты пропускания стекол открытой «линейки» (рис. 4). Следовательно, действие электронного излучения стимулирует осаждение загрязняющей пленки на поверхности стекла.

Спектры исходного стекла (линия 1) и облученного тем же флюенсом электронов, что и ближайшее стекло в открытой «линейке» первой серии экспериментов (линия 2) приведены на рис. 5. Из сравнения этих спектров следует, что разница спектров стекол закрытых и открытых «линеек» не может быть обусловлено



Рис. 4. Спектры пропускания *Т* образцов стекол после воздействия МП и электронов



Рис. 5. Спектры пропускания T образцов образца стекла до и облученного флюенсом $\Phi = 5 \cdot 10^{14} \,\mathrm{cm}^{-2}$

радиационно-наведенными в стекле центрами окраски.

Для сравнения результатов оценочных расчетов с данными, полученными в первой серии экспериментов, на рис. 6 приведены распределения удельной массы (массы, приходящейся на 1 см² поверхности) продуктов радиационно-стимулированного газовыделения и распыления материала ЭКОМ-1, осажденных на поверхностях стекол. Эти функции характеризуют накопление ЛВ в зависимости от расстояния между краем источника и точками, расположенными на поверхности «линейки» со стеклами.

Из рис. 6 видно, что количество ЛВ, осажденных на защищенных от излучения стеклах, значительно меньше, чем на образцах, облученных электронами. Такой результат можно объяснить влиянием электризации облучаемых стекол на скорость осаждения ионизованных под действием излучения ЛВ и их радиационно-стимулированной адсорбцией к поверхности стекла.

Результаты второй серии экспериментов также по-

казали, что облучение стимулирует накопление про- $m_c,\,{}_{\rm MKM/CM^2}$



Рис. 6. Распределения удельной массы ЛВ m_c на поверхности стекол в зависимости от источника ЛВ: 1, 2 (3, 4) — расчетная оценка и экспериментальные данные для открытой «линейки» (для закрытой «линейки»)

дуктов газовыделения на поверхностях стекол. Однако максимальное изменение коэффициента пропускания приходится не на ближайшее к источнику стекло «линейки». Различия между экспериментальными и расчетными данными в массах продуктов газовыделения, осажденных на стеклах, ближайших к нагретому до 125°С образцу ЭКОМ-1 — источнику ЛВ, объясняется тем, что на них падает максимальный поток тепла, что ускоряет десорбцию ЛВ с их поверхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования влияния облучения на накопление продуктов газовыделения и радиационного распыления материала ЭКОМ-1 на поверхностях образцов стекол марки K-208.

Результаты экспериментов показали, что облучение стекла электронами приводит к росту скорости накопления продуктов газовыделения. Это обусловлено электризацией стекла, стимулирующей осаждение на нем ионизованных излучением ЛВ — продуктов газовыделения и распыления ЭКОМ-1.

Анализ полученных результатов показал, что скорость накопления продуктов газовыделения зависит от взаимного расположения источника и поверхностей стекол. Необходимо отметить, что при относительно небольших расстояниях между источником ЛВ и поверхностью стекла, тепловой поток, исходящий от источника, значительно снижает скорость накопления ЛВ на стекле. Полученные результаты рекомендуется учитывать при испытаниях материалов космического назначения и прогнозировании уровней загрязнения оптических поверхностей КА.

- [1] Модель космоса. Научно-информационное издание. Под ред. *Л. С. Новикова.* **2**. 2007.
- [2] Bitetti G. Marchetti M. Mileti S. // J. Acta Astronautica. 2007. 60. P. 166.
- [3] Хасаншин Р. Х., Надирадзе А. Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 3. С. 73.
- [4] Urayama F. // Japan Society the Aeronautical and Space Sciences. 2008. 56. P. 543.
- [5] Chen P. T. Contamination Effects due to Space Environmental Interactions. 39-th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit 8-11 January 2001. Reno, Nevada. In: American Institute of Aeronautics and Astronautics. 2001. P. 2001.
- [6] Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные

исследования. 2016. № 10. С. 14.

- [7] Khasanshin R. H., Novikov L. S. // Advances in Space Research (includes Cospar Information Bulletin). 2016.
 57. N 10. P. 2187.
- [8] Wright W. W. Polymers in aerospace applications. 1991.12. N 4. P. 222.
- [9] McCarthy R.F.J. et al. // J. Composites Manufacturing. 1994. 5. N 2. P.83.
- [10] Bennett C.J. et al. // Astrophys. J. 2007. 660, N 2. P. 1588.
- [11] Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
- [12] Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 7. С. 83.
- [13] *Khassanchine R.H., Grigorevskiy A.V.* // AIAA Journal of Spacecraft and Rockets. 2004. 41, N.3. P. 384.

Influence of electron irradiation on the weight loss of a polymer composite and its contamination by gas release products of the optical glass surface

V. K. Meleshko^a, I. B. Vintaykin^b

Department of fundamental science, Faculty of Physics, The Bauman Moscow State Technical University. Moscow 105005, Russia. E-mail: ^av.k.meleshko@mail.ru, ^bvintaikin_ivan@mail.ru

In our work, we present the results of computational and experimental studies of the deposition of gas release products and radiation sputtering of a polymer composite material on the surface of cover glass samples of solar cell elements of a spacecraft under electron irradiation. K-208 glass samples were exposed to electrons with an energy of 30 keV and volatile products released from the EKOM-1 material when heated or under the action of electrons. The average electron flux density was $0.5 \cdot 10^{10}$ cm⁻² s⁻¹, and the pressure in the vacuum chamber did not exceed 10^{-4} Pa. Contamination of glass surfaces was controlled by measuring the transmittance of glass samples. The measurements were carried out on a «Cary 500» double-beam spectrophotometer in the range from 200 to 3300 nm with a spectral resolution of 2 nm. The measurement results showed that the largest decrease in the spectral transmittance of glass samples occurred after the simultaneous exposure to electron radiation and molecular fluxes. It was founded experimentally that irradiation of glass, which stimulates the deposition of radiation-ionized drugs on it — products of gas release and sputtering of EKOM-1.

PACS: 66.30.je

Keywords: spacecraft, composite material, intrinsic external atmosphere, irradiation, gas evolution, sputtering, protective glass, transmittance spectrum.

Received 14 July 2021.

Сведения об авторах

1. Мелешко Валентина Константиновна — магистрант; e-mail: v.k.meleshko@mail.ru.

2. Винтайкин Иван Борисович — ассистент; e-mail: vintaikin_ivan@mail.ru.