

Деградация материала ЭКОМ-1 при электронном облучении

А.М. Шамаев*

Акционерное общество «Композит»
Россия, 141070, г. Королев Московской области,
ул. Пионерская, д. 4

(Поступила в редакцию 12.04.2023; подписана в печать 14.04.2023)

Воздействие ионизирующих излучений космического пространства на материалы внешних поверхностей космических аппаратов (КА) приводит к деградации их функциональных свойств. В частности, полимерные композиционные материалы, используемые в качестве терморегулирующего покрытия КА, подвергаются большим дозовым нагрузкам. В статье исследуются изменения спектрального коэффициента отражения образцов материала ЭКОМ-1 в результате серии из четырёх этапов облучения в вакууме электронами с энергиями 40 кэВ и выдержки образцов между очередным радиационным воздействием в комнатных условиях. ЭКОМ-1 — это композиционный материал на основе акрилового сополимера, наполненного частицами ZnO, и поэтому одним из каналов его деградации, особенно при облучении частицами средних энергий, является радиационно-стимулированное разложение молекулы ZnO. Для интерпретации результатов экспериментов приводится элементарная модель накопления и отжига радиационных дефектов. В предлагаемой ниже элементарной модели постулируется, что скорость изменения концентрации дефектов $n(x, t)$ пропорциональна нормированной функции энерговыделения $S_{normal}(x)$ в образце ЭКОМ-1 при электронном облучении. Результаты расчетов, демонстрирующие характер изменения концентрации центров окраски при облучении показали, что концентрация дефектов со временем облучения выходит на некоторый уровень насыщения, который зависит от интенсивности облучения. Это связано с тем, что при облучении наряду с образованием дефектов происходит и их аннигиляция, например, за счет взаимодействия с термализованными в материале электронами. Представленная модель требует своего развития, а в настоящее время может служить только для иллюстрации процесса накопления дефектов в облучаемом материале.

PACS: 42.70.-a; 61.72.

УДК: 538.958; 538.913.

Ключевые слова: терморегулирующее покрытие, факторы космического пространства, спектральный коэффициент отражения, математическая модель, дефекты решетки.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях эксплуатации на космический аппарат (КА) воздействует множество факторов космического пространства, такие как глубокий вакуум, электромагнитное излучение Солнца, корпускулярное излучение, состоящее в основном из электронов и протонов различных энергий, а на околоземных орбитах высотой до 600 км существенное воздействие может оказывать атомарный кислород [1–3]. Воздействие ионизирующих излучений космического пространства на материалы внешних поверхностей КА, к которым относятся и терморегулирующие покрытия (ТРП), приводит к деградации их функциональных свойств. В частности, полимерные композиционные материалы, используемые в качестве ТРП высокоорбитальных КА, также подвергаются большим дозовым нагрузкам. Помимо деградации их оптических свойств [4] это сопровождается радиационно-стимулированной десорбцией адсорбированных на поверхности покрытия веществ, радиолизом органической составляющей ТРП, что способствует росту плотности собственной атмосферы КА. Последнее обстоятельство, в свою очередь, может привести к загрязнению поверхностей оптиче-

ской бортовой аппаратуры продуктами собственной атмосферы [5–9] и увеличить вероятность возникновения электростатических разрядов в приповерхностной области КА [10–12], которые в настоящее время считаются основными индуцированными факторами, повреждающими бортовую аппаратуру [11].

В данной работе исследуются изменения коэффициента отражения образцов материала ЭКОМ-1 в результате серии экспериментов, состоящих из четырех этапов облучения в вакууме электронами с энергиями 40 кэВ и выдержки образцов между очередным радиационным воздействием в комнатных условиях.

1. ОБЪЕКТЫ

Для проведения экспериментов использовались образцы материалов эмали ЭКОМ-1 белая, представляющей собой суспензию оксида цинка в растворе акриловой смолы АС с соотношением 5:1 в смеси органических растворителей. Эмаль предназначена для окраски металлических и неметаллических поверхностей с целью придания окрашиваемой поверхности оптических характеристик и снятия статического электричества. Эмаль ЭКОМ-1 белая наносилась толщиной 100 мкм (характерная толщина ТРП) на металлические подложки из АМг6 диаметром 30 мм.

* info@kompozit-mv.ru

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Облучение образцов проводилось в вакуумной камере установки «УВ-1/2» АО «Композит» при следующих условиях:

- температура столика с образцами составляла (20–25)°С;
- давление в камере составляло 10^{-4} Па;
- энергия электронов (E_e)=40 кэВ;
- плотность потока электронов (φ) составляла около 10^{11} см $^{-2}$ с $^{-1}$;
- флюенс облучения варьировался в диапазоне $(2.0\text{--}7.5)\times 10^{15}$ см $^{-2}$.

Измерения спектральных коэффициентов отражения образцов до и после облучения, а также после их выдержки в комнатных условиях, проводились на двухлучевом спектрофотометре. Фотометрическая погрешность измерений спектрального коэффициента отражения не превышала ± 0.02 .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Эксперименты проводились с партией из 20 образцов, которая была разбита на группы по 5 штук, с максимально близкой толщиной покрытия на металлической подложке. В табл. 1 представлены значения флюенсов облучения на каждом этапе и суммарное значение флюенса после каждого этапа, а также характерные значения коэффициента поглощения солнечного излучения образцов после каждого облучения. В статье приводится только часть полученных экспериментальных результатов.

В качестве информации на рис. 1 показан спектр отражения одного из образцов (образца № 17) перед первым этапом облучения.

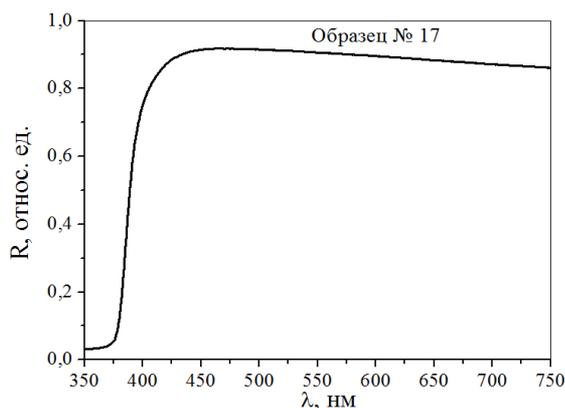


Рис. 1. Исходный спектр коэффициента отражения образца ЭКОМ-1 № 17

ЭКОМ-1 — это композиционный материал на основе акрилового сополимера, наполненного частицами ZnO, и поэтому одним из каналов его деградации, особенно при облучении частицами средних энергий, является радиационно-стимулированное разложение молекулы ZnO, приводящее к образованию центра окраски. После облучения образцов в вакуумной камере при давлении 10^{-4} Па сразу проводилось измерение спектра отражения и определялось его изменение.

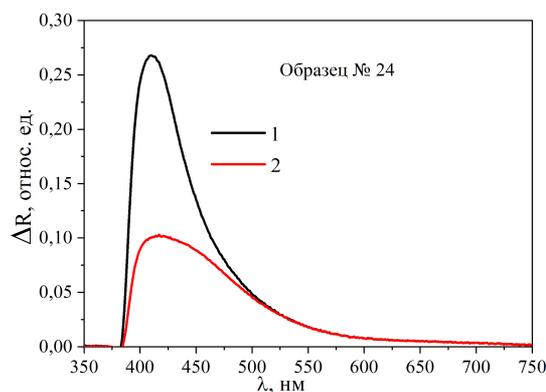


Рис. 2. Изменение спектра коэффициента отражения образца ЭКОМ-1 № 24 относительно исходного спектра после: 1 — облучения $\Phi_e=7.1 \times 10^{15}$ см $^{-2}$; 2 — выдержки на воздухе в течение 75 суток образца, облученного $\Phi_e=7.1 \times 10^{15}$ см $^{-2}$

В качестве примера на рис. 2 представлены изменения спектра отражения в результате суммарного электронного воздействия за четыре этапа (черная линия 1) и после выдержки облученного образца в течение 75 суток в комнатных условиях (красная линия). Из этого рисунка видно, что после выдержки спектральный коэффициент отражения облученного образца частично восстановился за счет процесса «отбеливания» на воздухе. Механизм восстановления отражательной способности образца подробно описан в [13–15].

На рис. 3 представлена более подробная картина изменения оптических свойств образца ЭКОМ-1 за три последовательных этапа облучения и последующей выдержки на воздухе. В течение первых трех этапов исследований образец подвергался радиационному воздействию флюенсами, указанными в табл. 1.

Из представленных на рис. 3 результатов следует, что с увеличением дозы облучения изменение ΔR коэффициента отражения заметно возрастает на первых двух этапах облучения. В дальнейшем происходит квазинасыщение в росте величины ΔR . Выдержка образцов на воздухе привела к частичному восстановлению коэффициента отражения за счет процесса отбеливания. Таким образом установлена обратимость данных процессов, обусловленных десорбцией атомов и молекул кислорода с поверхности кристаллов ZnO [16].

Оксид цинка ZnO — широкозонный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны ($E_g =$

Таблица 1. Значения флюенсов облучения и коэффициента поглощения солнечного излучения образцов

№ этапа	Значение флюенса $\Phi \times 10^{-15}, \text{см}^{-2}$		Значения As 0.250 (исх.)
	На этапе	Суммарное	
1	2.6	2.6	0.264
2	1.5	4.1	0.2711
3	1.5	5.6	0.2736
4	1.5	7.1	0.2769

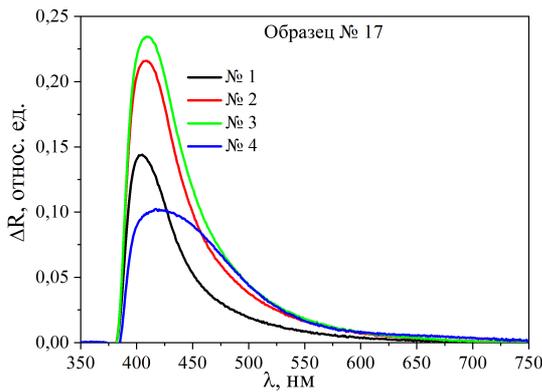


Рис. 3. Изменение спектра коэффициента отражения образца ЭКОМ-1 №17 относительно исходного спектра после: 1 — облучения $\Phi_e=2.6 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$; 2 — облучения $\Phi_e=4.1 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$; 3 — облучения $\Phi_e=5.6 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$; 4 — выдержки на воздухе в течение 75 суток образца, облучённого $\Phi_e=5.6 \times 10^{15} \text{см}^{-2}$

3.37 эВ). При облучении электронами образование радиационных дефектов в ZnO обусловлено в основном двумя процессами: смещением атомов решетки из узлов и ионизационными потерями [17–19]. Облучение сопровождается образованием положительно или отрицательно заряженных атомов решетки в междоузлии в результате многократной ионизации нейтральных атомов и электростатического выталкивания этих заряженных ионов в междоузлие, с последующей их нейтрализацией.

Собственными дефектами в необлученном ZnO, дающими основной вклад в поглощение, являются дефекты катионной подрешетки — вакансии цинка V_{Zn}^{2-}, V_{Zn}^- и вакансии междоузельных ионов цинка Zn_i^{2+}, Zn_i^+ . При облучении электронами помимо указанных вакансий могут появиться следующие вакансии O_i^{2-}, O_i^- , Vo_i^{2+} и Vo_i^+ — междоузельные ионы, вакансии кислорода в различном зарядовом состоянии [19, 20].

На изменение зарядового состояния дефектов влияет наличие в материале термализованных электронов, в результате взаимодействия с которыми дефекты меняют свои зарядовые состояния. Часть атомов кислорода мигрируют в материале и после выхода на по-

верхность покидают ее в результате десорбции. После облучения образцы при комнатной температуре выдерживали на воздухе, что способствовало обратному процессу — возвращению атмосферного кислорода в материал, что частично восстанавливало спектральные коэффициенты отражения образцов.

Для интерпретации результатов экспериментов проводится элементарная модель накопления и отжига радиационных дефектов. Математическое моделирование позволяет каждому аспекту исследуемого физико-химического процесса поставить в соответствие определённый математический символ, в результате чего становится более наглядной взаимосвязь, существующая между различными явлениями, определяющими эволюцию этого процесса. Кроме того, математическая модель даёт основу для численного анализа, с помощью которого могут быть получены данные не только описательного, но и прогностического характера. В предлагаемой ниже элементарной модели постулируется, что скорость изменения концентрации центров окраски пропорциональна нормированной функции энерговыделения $S_{normal}(x)$ в образце ЭКОМ-1 при электронном облучении.

$$\frac{dn(x,t)}{dt} = A S_{normal}(x) \cdot [n_{total}(x,t) - n(x,t)] - c(x)n(x,t), \quad (1)$$

где $n(x,t)$ — концентрация центров окраски; $c(x,t)$ — вероятность аннигиляции центров окраски; $n_{total}(x,t)$ — максимально возможное количество центров окраски; $S_{normal}(x)$ — нормированная функция энерговыделения; A — коэффициент пропорциональности между вероятностью рождения центра окраски и распределением энерговыделения (при $E_e = 40 \text{кэВ}$ $A = 4.462$; $B = 0.03367$; $C = 4.3906$); B и C — константы функции распределения энерговыделения.

Решение уравнения для S_{normal} имеет вид:

$$n(x,t) = \left(\frac{AS_{normal}(x)n_{total}}{AS_{normal}(x) + c} \right) \times [1 - \exp(-(AS_{normal}(x) + c)t)]. \quad (2)$$

На рис. 4 показаны результаты расчетов, демонстрирующие характер изменения концентрации центров окраски при облучении для двух значений ам-

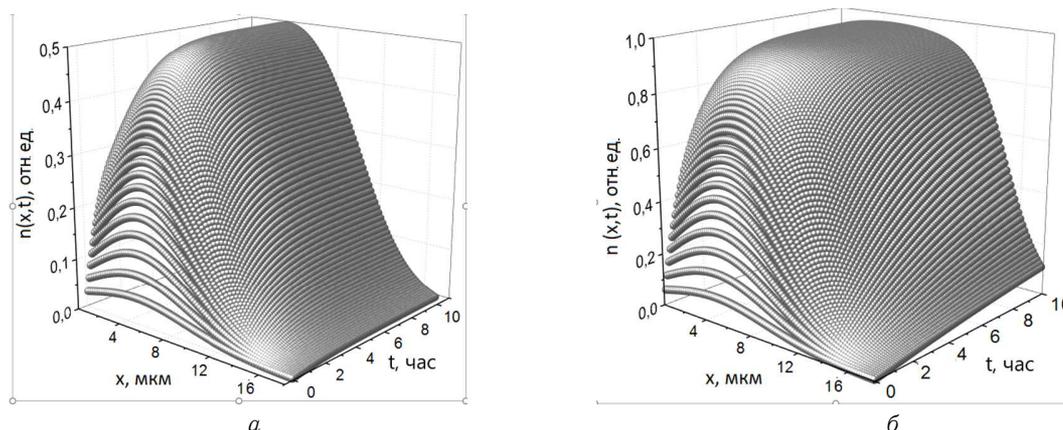


Рис. 4. Распределение концентрации центров окраски в ЭКОМ-1 при значениях амплитуды воздействия $a - A=0.5$, $b - A=5.0$

плитуды воздействия (коэффициента A), равных соответственно 0.5 и 5.

Результаты расчетов показали, что концентрация центров окраски со временем облучения выходит на некоторый уровень насыщения, который зависит от интенсивности облучения. Это связано с тем, что при облучении наряду с образованием дефектов происходит и их аннигиляция. Представленная модель требует своего развития, а в настоящее время может служить только для качественной интерпретации и иллюстрации процесса накопления центров окраски в облучаемом материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа полученных экспериментальных результатов можно утверждать следующее:

1. В условиях проведенных экспериментов основной вклад в изменения спектрального коэффициента отражения при электронном облучении в вакууме вносит радиационно-стимулированная диссоциация молекулы ZnO.
2. При выдержке облученных образцов на воздухе при комнатной температуре происходит частичное восстановление спектрального коэффициента отражения за счет процесса «отбеливания». Таким образом, показана обратимость процессов, обусловленных диссоциацией молекул ZnO и десорбцией атомов и молекул кислорода с поверхности облучаемого материала.
3. Установлено, что при значениях флюенсов электронов ($2.6 \times 10^{15} - 7.1 \times 10^{15}$) см^{-2} с ростом дозы облучения, спектральный коэффициент отражения ТРП ЭКОМ-1 снижается в основном в диапазоне длин волн 370–500 нм.

-
- [1] Модель космоса. Научно-информационное издание. / Под ред. Л. С. Новикова. М.: КДУ, 2007.
 - [2] Ferguson D.C., Wimberly S.C. // 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, 2013. Nashville, Tennessee. AIAA 2013-0810. doi: 10.2514/6.2013-810.
 - [3] Roussel J.-F., Alet I., Faye D., Pereira A. // Journal of Spacecraft and Rockets. **41**, N 5. 812. (2004).
 - [4] Хасанишин Р.Х., Надирадзе А.Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 3. 73. (2013).
 - [5] Urayama F. // Japan Society for Aeronautical and Space Sciences. **56**. 543. (2008).
 - [6] Костюк В.И., Хасанишин Р.Х. // Космонавтика и Ракетостроение. **28**, вып. 3. 155. (2002).
 - [7] Zhao Xiaohu, Shen Zhigang, Xing Yushan, Ma Shulin // J. Acta Aeronautical and Astronautic Sinica. **30**, N 1. 159. (2009).
 - [8] Stewart T.B., Arnold G.S., Hall D.F., Marten H.D // J. Phys. Chem. **93**. 2393. (1989).
 - [9] Pereira A., Roussel J.-F., Van Eesbeek M., Schmeitzsky O., Faye D. // Journal of Spacecraft and Rockets. **43**, N 2. 402. (2006).
 - [10] Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. №10. 14. (2016).
 - [11] Coons, J. E. Mazur, R. S. Selesnick, et al. // Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Conference. November 2-6, 1998. AFRL Science Center, Hanscom AFB, MA, USA., p. 7-11.
 - [12] Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С., Гаценко Л.С., Волкова Я.Б. // Перспективные материалы. № 1. 22. (2015).
 - [13] Михайлов М.М., Дворецкий М.И. // АН СССР. Физическая химия. **58**, № 5. 1174. (1984).

- [14] Михайлов М.М., Дворецкий М.М. // АН СССР, АН УзССР Гелиотехника. № 3. 31. (1981).
- [15] Михайлов М.М. // Журнал физической химии. АН СССР. **54**, № 10. 2592. (1980).
- [16] Михайлов М.М., Дворецкий М.И. Радиационно-стимулированные явления в твёрдых телах. Межвузовский сборник научных трудов. Свердловск: Изд-во УПИ, вып. 6, 27. (1984).
- [17] Нешищенко В.В. // Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 // В.В. Нешищенко. ФГБОУ ВО ТУСУР. Томск. 2016.
- [18] Михайлов М.М., Шарафутдинова В.В. // Изв. Вузов. Физика. № 6. 83. (1998).
- [19] Mikhailov M.M. // Journal of Advanced Materials. **2**, N 3. 200. (1995).
- [20] Верхотурова И.В., Нищенко В.В. и др. // Вестник АмГУ. вып. **97. 28.** (2022).
- [21] Михайлов М.М., Шарафутдинова В.В. // Изв. Вузов. Физика. № 5. 70. (1999).

Degradation of ECOM-1 material under electron irradiation

A. M. Shamaev

JSC "Composite" Korolev, 141070, Russia
E-mail: info@kompozit-mv.ru

The impact of ionizing radiation from outer space on the materials of the outer surfaces of spacecraft (SC) leads to the degradation of their functional properties. In particular, polymer composite materials used as a thermoregulatory coating for spacecraft are subjected to high dose loads. The article investigates the changes in the spectral reflectance of samples of the ECOM-1 material as a result of a series of four stages of irradiation in vacuum with electrons with energies of 40 keV and exposure of the samples between the next radiation exposure in room conditions. ECOM-1 is a composite material based on an acrylic copolymer filled with ZnO particles, and therefore one of the channels for its degradation, especially when irradiated with medium-energy particles, is the radiation-stimulated decomposition of the ZnO molecule. To interpret the experimental results, an elementary model of accumulation and annealing of radiation defects is presented. In the elementary model proposed below, it is postulated that the rate of change in the defect concentration $n(x,t)$ is proportional to the normalized energy release function $S_{\text{normal}}(x)$ in the ECOM-1 sample under electron irradiation. The calculation results, which demonstrate the nature of the change in the concentration of color centers during irradiation, showed that the concentration of defects with the time of irradiation reaches a certain level of saturation, which depends on the intensity of irradiation. This is due to the fact that during irradiation, along with the formation of defects, their annihilation occurs, for example, due to interaction with electrons thermalized in the material. The presented model requires its development, and at present can only serve to illustrate the process of accumulation of defects in the irradiated material.

PACS: 42.70.-a; 61.72.J

Keywords: thermal control coating, space factors, spectral reflection coefficient, mathematical model, lattice defects.

Received 12 April 2023.

Сведения об авторах

Шамаев Алексей Михайлович — инженер АО Композит; тел.: (495) 513-23-49, e-mail: hrizant28@rambler.ru.