

Комплексные
свойства
космических
и
космического
исследования
материалов
аппаратов
под
воздействием
пространства
физико-механических
светопоглощающих
проектов
факторов
покрытий
«Марс-96»

В. В. Абраимов¹, Н. Н. Агашкова¹, Л. Боне³, И. В. Будняк¹,
Н. И. Величко¹, А. В. Кревсун¹, В. И. Костенко², Ф. Лура³, А. М. Маркус¹

¹Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків

²Інститут космічних досліджень РАН, Москва

³Інститут космічної сенсорики DLR, Берлін

Надійшла до редакції 02.01.95

В работе проведено комплексное исследование физико-механических свойств четырех типов перспективных композиционных материалов светопоглощающих покрытий в условиях, максимально приближенных к условиям открытого космического пространства. Показано, что физико-химические процессы, протекающие в облученных материалах различны для разных видов излучения, и зависят от типа излучения и его энергии, дозы облучения, а также структурного и химического строения полимера. На основании анализа большого объема экспериментальных фактов сделан вывод о том, что наиболее перспективным материалом в качестве основы для светопоглощающих покрытий, а также других композиционных материалов, предназначенных для применения в условиях космического пространства, при воздействии излучения Солнца ВУФ-излучения, излучений протонов и электронов радиационных поясов Земли, является полиимид, который наряду с максимальной радиационной стойкостью обладает также пластичностью при температурах 4.2 К, в отличие от большинства других полимерных материалов. Высказано предположение о возможном квантовом характере пластичности полиимида при $T \sim 4.2$ К.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие космической техники поставило целый ряд сложных и комплексных задач перед космическим материаловедением (Вернов, 1983; Фойербахер и др., 1989) по созданию новых перспективных конструкционных материалов с заданными свойствами, исследованию их физико-механических свойств, выдаче научно обоснованных рекомендаций по применению этих материалов в элементах конструкций космических аппаратов, изучению их работоспособности в весьма «жестких» и экстремальных условиях при воздействии на них факторов космического пространства, а

также по прогнозированию поведения материалов в космосе при их длительной эксплуатации (5–10 лет). Основными факторами космического пространства (ФКП) являются:

- глубокий вакуум (10^{-6} – 10^{-7} торр);
- электромагнитное излучение Солнца (ЭМИС), включая вакуумное ультрафиолетовое излучение (ВУФ) в интервале длин волн 5–2500 нм;
- воздействие на материалы протонов и электронов искусственных и естественных радиационных поясов Земли;
- воздействие многократного изменения температуры в широком интервале (4.2–400 К) и др.

В этой связи применяемые в настоящее время в

космической технике новые конструкционные материалы, а также изделия из них, не всегда позволяют достичь требуемого уровня стабильности их механических, оптических, диэлектрических, адгезионных и других физических свойств при эксплуатации этих материалов в условиях воздействия перечисленных выше факторов космического пространства.

Особенно остро указанная проблема надежности и долговечности новых конструкционных материалов встает в связи с их применением в космических аппаратах (КА) нового поколения, разрабатываемых в настоящее время в рамках ряда международных проектов: «Марс-96» (см. «Марс-94», 1992), «Регата» и др. В данных КА предполагается широкое использование новых типов композиционных материалов, в частности — черных светопоглощающих покрытий (ЧП) с высокими коэффициентами поглощения ($\varepsilon^* = 0.95—0.97$) в видимом и ИК-диапазонах спектра ($\lambda = 0.4—25$ мкм). Данные материалы предполагается изготавливать на основе полимерных пленок (майлар, фторопласт, полимиид и их композиции). В качестве покрытий предполагается использовать пленки из органических (клей, лаки и т. п.) и неорганических (например, низковакуумный конденсат алюминия) материалов. К данным материалам предъявляются жесткие требования по их работоспособности в условиях открытого космоса, основные из которых следующие: высокая стабильность механических свойств после воздействия радиации; стабильность оптических параметров покрытий; высокая стабильность адгезионных свойств покрытий к полимерной основе; потеря массы материалов за время эксплуатации не должна превышать 1.5 %.

Дополнительный интерес к данному классу материалов (композитам) обусловлен тем обстоятельством, что ранее авторами (Абраимов и др., 1992; Абраимов и др., 1993; Abraimov et al., 1993; Бочаров и др., 1976) проводились исследования влияния комплекса ФКП на ряд физико-механических свойств однофазных систем (чистых полимерных материалов). В данной же работе предпринята попытка проследить особенности поведения под влиянием ФКП более сложных объектов, состоящих из двух и более фаз, — металл-полимерных и полимер-полимерных слоистых структур. Естественно предположить, что межфазные границы в таких объектах могут оказывать влияние на радиационно-физические и другие процессы, происходящие в материалах под воздействием ФКП, и, как следствие этого, на результирующие изменения физико-механических свойств.

В работе проведены комплексные исследования

влияния ряда сильнодействующих ФКП на физико-механические свойства перспективных композиционных материалов: механических, оптических, структурных в широком интервале температур 4.2—340 К. На основании проведенных исследований высказаны предположения о возможных механизмах деградации материалов под воздействием ФКП и выданы научно-обоснованные рекомендации по применению данных материалов в космических аппаратах нового поколения. Именно это и составило цель настоящих исследований и их новизну.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных задач реализован ряд методик по наземной ускоренной имитации следующих основных ФКП:

1. *Воздействие на материалы ЭМИС и ВУФ-излучения в диапазоне длин волн 5—2500 нм эквивалентными дозами 1 год.* Данная имитация отсутствует в странах СНГ и ESA (Вернов, 1983). Имитатор позволяет проводить одновременное облучение образцов ЭМИС ($\lambda = 200—2500$ нм) и ВУФ-излучением ($\lambda = 5—200$ нм). Его особенностью является возможность исследования ряда физико-механических свойств материалов непосредственно под пучком в вакууме (*in situ*): механических, электрофизическých свойств, потери массы, процессов газовыделения. На рис. 1 приведен общий вид имитатора, состоящего из следующих основных систем: имитатора излучения Солнца 1; источника ВУФ-излучения 7; вакуумной камеры 3; системы предварительной откачки 9, криогенной системы откачки 8, 11; деформационного устройства 2, 6 для получения кривых упрочнения $\sigma(\varepsilon)$ непосредственно под пучком; системы подачи образцов 10; масс-спектрометра РОМС-4 (5). В качестве источника излучения в области длин волн от ИК до ближнего УФ (200—2500 нм) использовали аппарат «Искусственное Солнце» ИС-160 с ксеноновой лампой типа ДКСШРБ-3000, спектр излучения которой близок к спектру Солнца. Измерение освещенности производилось с помощью люксметра Ю-16; УФ-часть спектра контролировали фотоэлементом Ф-7. Световой поток на облучаемые материалы составлял 14 Вт/см², что соответствует единичной солнечной интенсивности.

Для имитации солнечного излучения в области вакуумного ультрафиолета (5—200 нм) в ФТИНТ НАНУ модернизирован имитатор ВУФ-излучения, созданный на базе газоструйного источника света

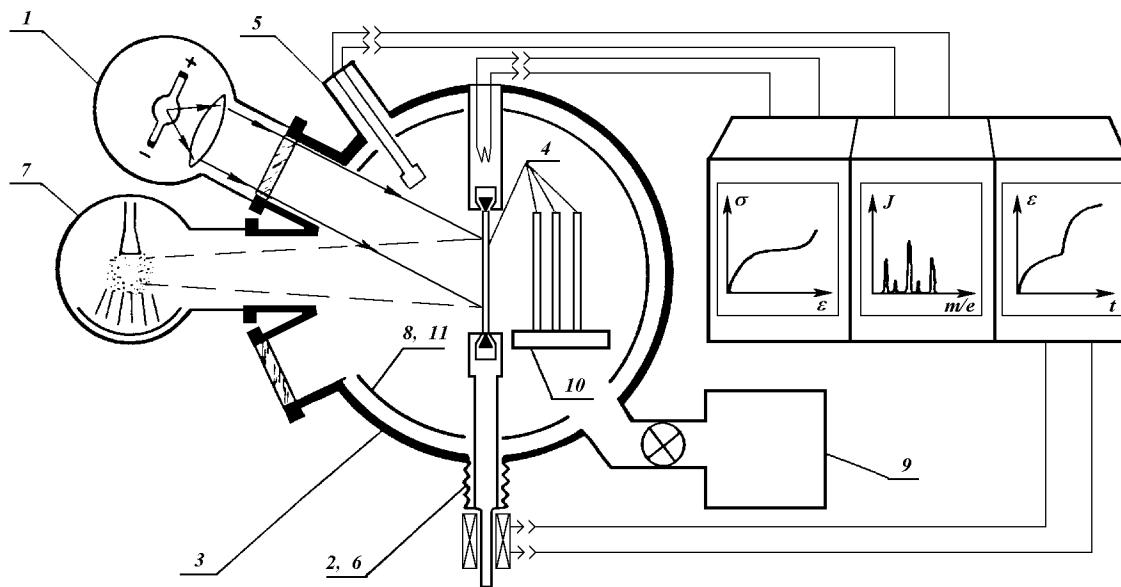


Рис. 1. Схема имитатора для одновременного облучения образцов ЭМИС и ВУФ-излучением: 1 — имитатор Солнца ИС-160; 2 — деформационное устройство; 3 — вакуумная камера; 4 — образец; 5 — масс-спектрометр РОМС-4; 6 — приставка для изучения ползучести материалов; 7 — источник ВУФ-излучения ГИС1 в интервале 5—200 нм; 8 — криогенная система откачки; 9 — система откачки (форвакуум, высокий вакуум); 10 — механизм подачи образцов; 11 — холодный экран (77—4.2 К)

(рис. 2), подробно описанный в работе Абраимова и др. (1993), с параметрами:

- интенсивность ВУФ-излучения в интервале длин волн 5—200 нм $I = (1-4) \cdot 10^{-2}$ Вт/см²;
- спектр излучения ВУФ-имитатора максимально приближен к спектру Солнца.

Имитатор оснащен рядом физических методик, позволяющих измерять следующие свойства материалов:

- комплекс деформационных машин МРК-1 и Э-71 для исследования механических свойств материалов в условиях активной деформации и ползучести в интервале температур 4.2—300 К. Подробное описание этих методик содержится в работе Бочарова и др. (1976);
- методики по исследованию электрофизических и резистивных свойств материалов.

Для исследования структуры поверхности материалов методами оптической и растровой микроскопии в работе использовали микроскопы МИМ-8, МБС-9, РЭМ-200У. Для изучения оптических и терморадиационных характеристик использовали термометр ТРМ-И и спектрофотометры ФМ-59 и ФО-1 (Абраимов и др., 1992).

2. Облучение материалов протонами (p^+) и электронами (e^-) искусственных и естественных

радиационных поясов Земли с энергиями 160 кэВ эквивалентными дозами до одного года, т. е. с полным флюенсом частиц $D = 10^{16}$ част/см². Для этой цели использовали протонно-электронный инжектор ПЭИ-1 (Маркус и др. 1986). Облучение производили раздельно и совместно в вакууме 10^{-6} торр.

3. Термоциклизование объектов исследований производилось по методике, описанной Абраимовым и др. (1989), в вакууме 10^{-6} торр в интервалах температур 4.2—300 К; 77—300 К в зависимости от использования жидкого гелия или азота.

Объектами исследования являлись четыре типа композиционных материалов со светопоглощающими покрытиями, схемы которых представлены на рис. 3 (а также чистые пленки полиимида ПМ-А толщиной 40 мкм).

Композит 1: Полиимида пленка из материала ПМ-20 толщиной 20—40 мкм с двусторонним неорганическим покрытием низковакуумного конденсата алюминия (НВК Al) толщиной 2 мкм, представляющего собой смесь чистого алюминия и оксида Al_2O_3 с развитой пористой поверхностью, обеспечивающей высокий коэффициент поглощения в видимой области ($A_s = 0.97-0.98$);

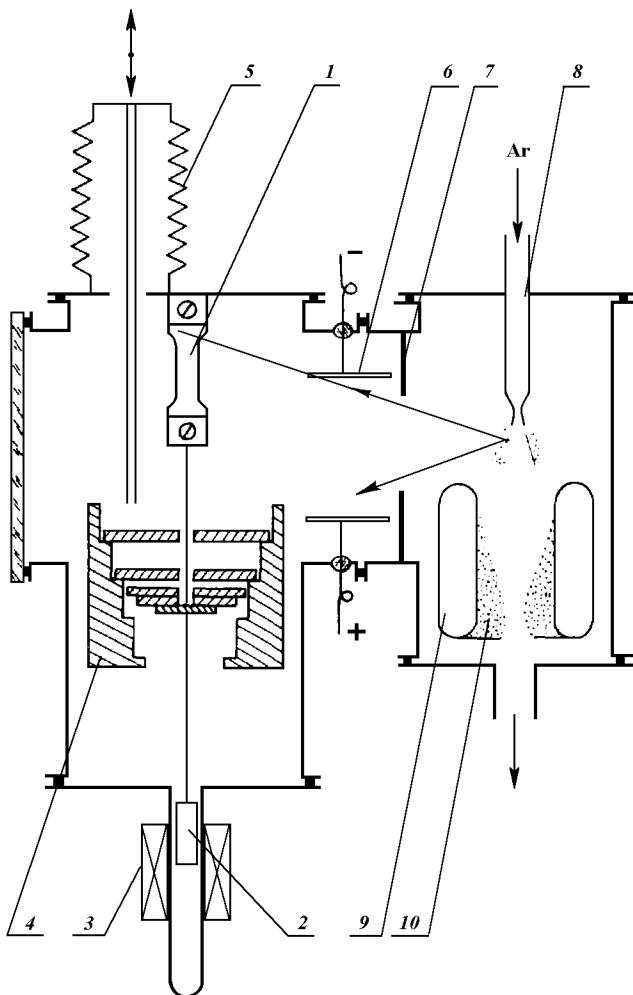


Рис. 2. Схема модернизированного имитатора ВУФ-излучения: 1 — образец; 2 — сердечник индуктивного датчика; 3 — катушка индуктивности; 4 — нагружающее устройство; 5 — сильфон; 6 — конденсатор; 7 — заслонка; 8 — сопло Лаваля

Композит 2: Пленка из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 20 мкм с двусторонним черным покрытием на основе композиции: мелкодисперсный углерод + клей, толщиной 5 мкм;

Композит 3: Полиимидная пленка ПМ-1-ЭА, армированная аримидной тканью с двусторонним покрытием типа (мелкодисперсный углерод + клей);

Композит 4: Полиимидная пленка ПМ-А толщиной 40 мкм с покрытием: около 30 % мелкодисперсного углерода в полиимидном лаке ПАК-1 толщиной 10 мкм.

Данные материалы подвергались воздействию вы-

Тип	СХЕМА ПОКРЫТИЙ	A_s	ε
1	 1, 3 — черное покрытие $Al + Al_2O_3$ (2–3 мкм) 2 — полимерная пленка ПМ-20 (20–40 мкм)	0.97 – 0.98	0.79 – 0.84
2	 1, 3 — черное покрытие (сажа + клей) 2 — пленка ПЭТФ (20 мкм)	0.96	0.76 – 0.78
3	 1, 4 — черное покрытие (сажа + клей) 2 — ПМ-1-ЭА 3 — аримидная ткань	0.95 – 0.96	0.81 – 0.83
4	 1, 3 — черное покрытие (30 % сажи в лаке ПАК-1) $d = 10$ мкм 2 — полимерная пленка (40 мкм)	0.97	0.83 – 0.84

Рис. 3. Схемы исследованных композиционных материалов

шеперечисленных сильнодействующих ФКП; до и после воздействия контролировались следующие физические свойства.

- Механические:** в работе регистрировали кривые деформационного упрочнения материалов $\sigma(\varepsilon)$, в результате обработки которых получены данные о влиянии ФКП на основные параметры пластической деформации: σ_t — предел текучести; σ_p — предел прочности; ε_Σ — деформационная способность (максимальная степень деформации материала, за которой следует его разрушение); E — модуль Юнга материалов.
- Оптические:** до и после воздействия ФКП измеряли коэффициент черноты ε^* и коэффициент поглощения в видимой области A_s ;
- Структурные:** методами оптической и растровой электронной микроскопии изучались изменения структуры поверхности покрытий под влиянием ФКП.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4—9 приведены типичные кривые деформационного упрочнения исследованных материалов при температурах 4.2 К, 77 К, 300 К и 340 К (рабочая температура). Каждая кривая построена по данным измерений на 4—5 образцах. Температуры измерения, вид облучения и доза (время) облучения обозначены на рисунках. На рис. 4—6 также указана ориентация образцов перпендикулярно (\perp) и параллельно (\parallel) текстуре пленки.

В таблице приведены результаты измерения оптических (A_s — коэффициент поглощения в видимой области) и терморадиационных (ε^* — коэффициент черноты) характеристик и потери массы светопоглощающих покрытий.

Проанализируем данные результаты последовательно для каждого из исследованных материалов.

Композит 1

Сравнение кривых 1, 2 и 3 рис. 4 показывает, что облучение данного материала электромагнитным излучением привело к его разупрочнению, что проявилось в снижении предела текучести σ_t и уменьшении деформирующих напряжений вдоль всей кривой $\sigma(\varepsilon)$. Заметим, что деформационная способность ε_Σ после воздействия ЭМИС и ВУФ увеличивается, т. е. данный вид облучения, а возможно, и отжиг при нагреве, пластифицирует пленку полииамида. Изменяется также и характер кривых упрочнения $\sigma(\varepsilon)$. Одностадийная кривая упрочнения $\sigma(\varepsilon)$ полииамида, характерная для частично кристаллических полимеров, переходит в S-образную кривую после облучения образцов, характерную для аморфных полимеров. Это дает основание высказать предположение, что электромагнитное излучение (ЭМИС+ВУФ) увеличивает концентрацию аморфной фазы материала, т. е. приводит к аморфизации структуры полииамида.

Сравнение кривых 6 и 7 показывает, что увеличение дозы протонно-электронного облучения от 10^{15} част./см 2 до 10^{16} част./см 2 приводит к упрочнению данного материала (увеличению σ_t , σ_p , E), что указывает на происходящую сшивку полииамида (Залюбовский и др., 1988). При этом деформационная способность ε_Σ резко уменьшается, что свидетельствует о значительном охрупчивании полииамида после корпускулярного облучения, происходящем, по-видимому, вследствие деструкции полимера. Видно также, что деформационная способность изменяется после облучения сильнее, чем предел прочности. Более высокая чувствительность параметра ε_Σ к облучению может объясняться тем, что

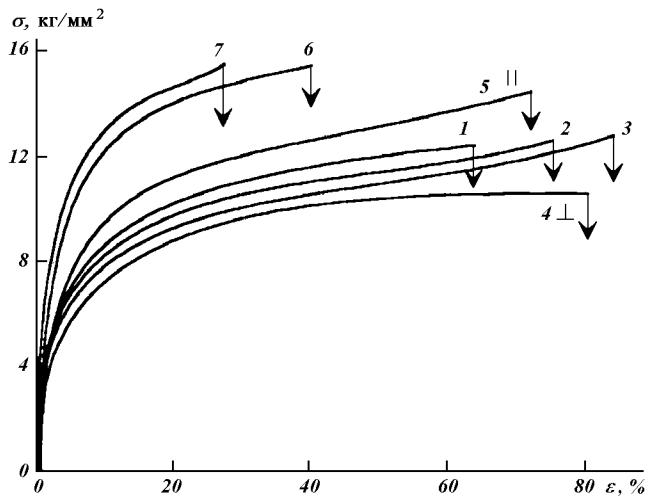


Рис. 4. Кривые деформационного упрочнения Композита 1 при $T = 300$ К и $T = 340$ К до и после воздействия ФКП: 1 — исходный материал параллельной ориентации; $T = 340$ К; 2 — образец, облученный годичной дозой ВУФ-излучения; $T = 340$ К; 3 — образец, облученный ЭМИС и ВУФ в течение 100 ч; $T = 340$ К; 4 — исходный образец перпендикулярной ориентации; $T = 290$ К; 5 — исходный образец параллельной ориентации; $T = 290$ К; 6 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{-15} ч/см 2 ; 7 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{-16} ч/см 2

оба процесса, происходящих при облучении — разрыв цепей и их сшивание — приводят к снижению эластичности полимера, в то время как на прочность они влияют противоположным образом: распад снижает, а сшивание увеличивает прочность. Этот результат находится в качественном согласии с литературными данными (Залюбовский и др., 1988; Иванов, 1988).

Отметим особенности поведения черного покрытия на полииамидной пленке в процессе деформации. Для пленок $d = 40$ мкм при степени деформации 10—12 % и для пленок $d = 20$ мкм — при 25—30 % наблюдалось начало отслоения покрытий от основы. Это наблюдалось как на исходных, так и на облученных образцах. По нашему мнению, возможны две причины отслоения покрытий. Первая — упругое отслоение покрытия от поверхности пленки ввиду потери адгезионной прочности; вторая — дополнительный механизм, обусловленный силами электростатического взаимодействия между полярной полииамидной пленкой (доменная структура которой, т. е. распределение векторов поляризации $P = qL$, где q — суммарный заряд, L — размер домена, в процессе деформации существенно изменяется) и наэлектризованными частицами

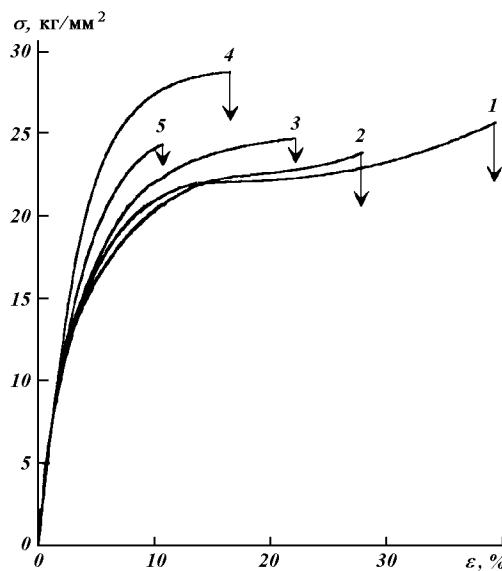


Рис. 5. Кривые деформационного упрочнения Композита 1 при $T = 77$ К до и после воздействия ФКП: 1 — исходный материал; 2 — образец, облученный годичной дозой ВУФ-излучения; 3 — образец, облученный ЭМИС и ВУФ в течение 100 ч; 4 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{15} ч/см 2 ; 5 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{16} ч/см 2

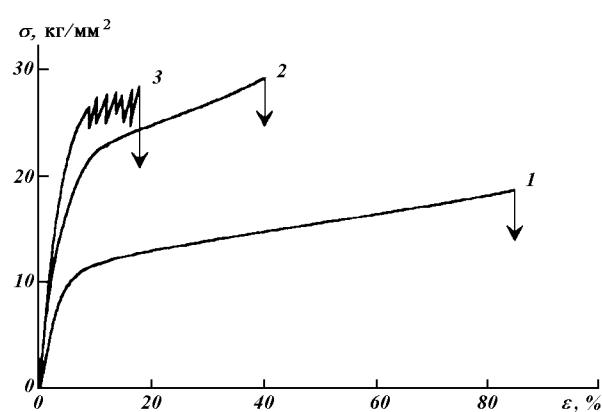


Рис. 6. Кривые деформационного упрочнения полииамида ПМ-А при температурах: 1 — 300 К; 2 — 77 К; 3 — 4.2 К

покрытия. Это приводит к сильному кулоновскому отталкиванию отслаиваемых частиц от образца. Однако следует отметить, что поскольку режим эксплуатации материала не предполагает больших степеней деформации (реально ε не превышает 5 %), данная особенность не мешает рекомендовать этот композит к применению в космических аппаратах нового поколения.

На рис. 5 приведены кривые упрочнения этого материала при азотной температуре. Сравнение кривых указывает на заметное упрочнение (и одновременное охрупчивание) полииамида с увеличением дозы облучения при $T = 77$ К. Особо подчеркнем, что одно из главных свойств, отличающих полииамид от других полимерных материалов — это наличие пластичности при низких температурах. Как видно из кривых рис. 5 деформационная способность достигает величин 8—40 % в зависимости от дозы предварительного облучения, в то время как абсолютное большинство полимеров уже при азотной температуре не обнаруживает пластичности, и демонстрирует хрупкое разрушение.

Аналогичные результаты получены и на пленках чистого полииамида. На рис. 6 приведены кривые деформационного упрочнения полииамида марки ПМА толщиной 20 мкм при температурах 300, 77

и 4.2 К. Как видно из кривой 3, даже при гелиевой температуре у полииамида наблюдается участок пластической деформации. Сравнение величины пределов текучести ПМА при $T = 77$ К и $T = 4.2$ К показывает, что σ_t при этих температурах отличаются несущественно, и в несколько раз превышают σ_t при $T = 300$ К ($\sigma_{77} \approx 20$ кг/мм 2 и $\sigma_{4.2} \approx 22$ кг/мм 2 против $\sigma_{300} \approx 6$ кг/мм 2), т. е. имеет место тенденция выхода σ_t на плато при $T \rightarrow 0$. Это дает основание предположить, что пластичность данного полимерного материала при низких температурах может контролироваться квантовыми механизмами. В литературе (Startsev et al., 1980; Кауфман, 1983) имеются данные о квантовых эффектах в низкотемпературной пластичности металлов и их соединений, а также критерии проявления квантового характера пластической деформации для металлов. Данная работа представляет собой первую попытку обнаружения аналогичных механизмов пластичности и для полимерных материалов.

При переходе к гелиевой температуре обращает на себя внимание также изменение характера кривой $\sigma(\varepsilon)$: как видно из кривой 3 рис. 6 при $T = 4.2$ К наблюдается скачкообразный характер деформации, что свидетельствует об изменении механизмов деформационного процесса. Из теории пластичности металлов (Startsev et al., 1983) известно, что этими механизмами могут быть двойникование, отрыв дислокаций от облаков Коттрелла, а также структурные перестройки (разворот межкристаллитных границ). В нашем случае, для частично кристаллического полимера, каким является полииамид (аморфная и кристаллическая фазы со-

Влияние излучений на оптические характеристики и потерю массы композитов

Тип материала	Воздействие	* ε	A_s	$\Delta m/m$, %
Композит 1 (ПМ+НВК Al)	исходный	0.82	0.97	0
	ОС+ВУФ (100 ч)	0.82	0.97	0
	ВУФ (1 год)	0.82	0.97	0
	$p^+ + e^- (10^{16} \text{ ч}/\text{см}^2)$	0.82	0.97	0
Композит 2 (ПЭТФ + углерод)	исходный	0.82	0.96	0
	ОС+ВУФ (100 ч)	0.82	0.96	0
	ВУФ (1 год)	0.84	0.96	0
	$p^+ + e^- (10^{16} \text{ ч}/\text{см}^2)$	0.82	0.96	0
Композит 3 (ПМ + аримид.ткань +углерод)	исходный	0.81	0.96	0
	ОС+ВУФ (100 ч)	0.85	0.96	2.60
	ВУФ (1 год)	0.88	0.96	0.26
	$p^+ + e^- (10^{16} \text{ ч}/\text{см}^2)$	0.77	0.96	2.01
Композит 4 (ПМ + углерод)	исходный	0.88	0.96	0
	ОС+ВУФ (100 ч)	0.91	0.96	0
	ВУФ (1 год)	0.93	0.96	0
	$p^+ + e^- (10^{16} \text{ ч}/\text{см}^2)$	0.88	0.96	0

ставляют ~ по 50 %), наиболее вероятными механизмами являются развороты отдельных кристаллических областей относительно оси деформации, относительно друг друга и относительно областей аморфной фазы. Для окончательного выяснения этого вопроса требуются дополнительные структурные исследования.

Как видно из таблицы, ни один из видов воздействия не привел к изменению коэффициентов ε^* , A_s и потере массы покрытий. Структура поверхности образцов также не обнаружила заметных изменений в результате облучения.

Композит 2

Как видно из рис. 7, *a* (кривые 2 и 3), облучение электромагнитным излучением (ВУФ, ЭМИС) приводит к резкому уменьшению степени деформации образцов (100 ч облучения полным спектром Солнца уменьшило ε_Σ в 3 раза) и некоторому их упрочнению (повышению σ_p). При понижении температуры и увеличении дозы облучения меняется характер разрушения пленок ПЭТФ: от вязкого к хрупкому. Корпускулярное облучение (p^+ и e^-) дозой $D = 10^{16}$ част./ см^2 привело к полной потере механической устойчивости материала, т. е. к хрупкому его разрушению при нулевой нагрузке (точка 5 рис. 7, *a*).

Сравнение кривых 1—3 показывает также, что

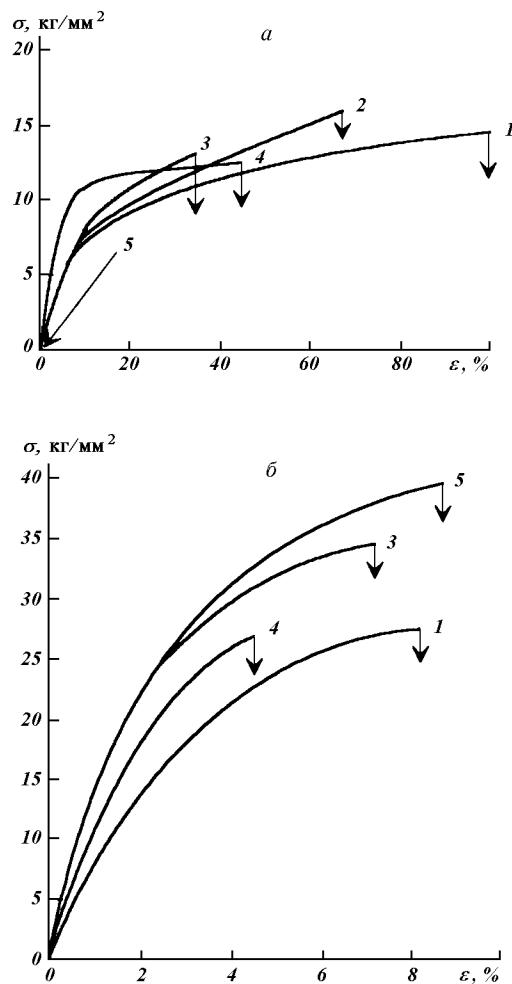


Рис. 7. Кривые деформационного упрочнения Композита 2 при $T = 300$ К; 340 К (*а*) и $T = 77$ К (*б*) до и после воздействия ФКП: 1 — исходный материал ($T = 340$ К); 2 — образец, облученный годичной дозой ВУФ-излучения ($T = 340$ К); 3 — образец, облученный ЭМИС и ВУФ в течение 100 ч ($T = 340$ К); 4 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{-15} ч/ см^2 ; 5 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{-16} ч/ см^2

совместное облучение материала ЭМИС и ВУФ-излучениями приводит к существенному неаддитивному (по энергетическому вкладу) снижению его деформационной способности. Это согласуется с ранее полученными нами данными о нелинейном изменении физико-механических свойств чистых полимерных материалов (в том числе и ПЭТФ) при облучении их несколькими видами излучений (Abraimov et al., 1993). Данный эффект может объясняться появлением дополнительных каналов поглощения оптического излучения (ЭМИС), обра-

зующихся в результате облучения материала более жестким ВУФ-излучением. Поглощение молекулярными системами энергии ВУФ-излучения, энергия квантов которого (5—180 эВ) значительно превышает энергию связи $\sigma_{\text{св}} \sim 5$ эВ основных цепей в полимерных материалах, сопровождается появлением большого числа новых образований: промежуточных активных частиц — возбужденных состояний молекул (синглетные, триплетные, экзитоны и др.); заряженных частиц (электрон-катионные пары, свободные и захваченные электроны и др.); свободных радикалов, а также стабильных продуктов. Положения максимумов поглощения новых образований, как показано в работе Милинчука, Тупикова (1986), находится в УФ-, в видимой и в ближней ИК-области, благодаря чему полимерный материал приобретает оптическое поглощение в широкой спектральной области. Это означает, что при действии ВУФ-излучения в полимерах открываются новые каналы, по которым может поступать более низковолновое излучение (УФ, свет), вызывая в них новые фотохимические процессы (Милинчук, Тупиков 1986; Хлапова, 1992).

Снижения оптических характеристик и потери массы покрытий в результате облучения не наблюдалось (таблица). Однако произошли некоторые изменения топологии поверхности под воздействием ВУФ-излучения: она стала более развитой, шероховатой, что является, по-видимому, следствием травления поверхности покрытий в поле ВУФ-излучения. Из данных, приведенных в таблице, видно, что наблюдается корреляция между изменением структуры поверхности и коэффициентом черноты покрытий, который в результате облучения увеличился от 0.82 до 0.84. Как известно, ε^* зависит от двух факторов: фундаментального поглощения материала в ИК-диапазоне и от рельефа (степени развитости) поверхности покрытия. Облучение модифицировало рельеф поверхности в сторону его большей неоднородности, что, в свою очередь, привело к повышению степени черноты покрытия (см. также работу Абрамова и др., 1992). Этот результат можно интерпретировать как наблюдаемое при облучении радиационное модифицирование терморадиационных свойств покрытия.

Композит 3

На рис. 8 приведены типичные кривые деформационного упрочнения данного материала при комнатной и азотной температурах. Как видно из рисунков, закономерности процесса деформации данного материала существенно различаются для этих двух

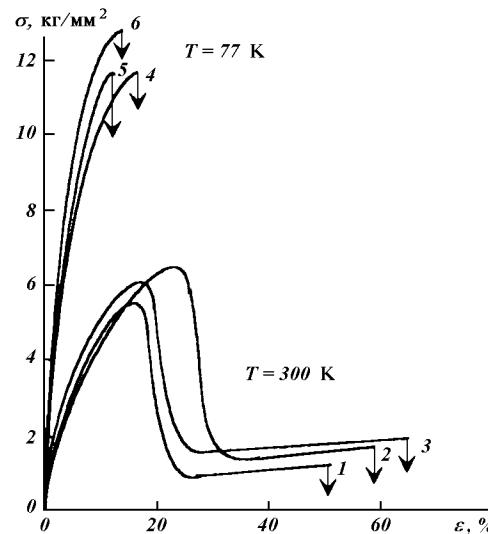


Рис. 8. Кривые деформационного упрочнения Композита 3 при $T = 300$ К и $T = 77$ К до и после воздействия ФКП: 1, 4 — исходный материал; 2, 5 — образец, облученный годичной дозой ВУФ-излучения; 3, 6 — образец, облученный ЭМИС и ВУФ в течение 100 ч.

температур. Исследования механических свойств и анализ структуры образцов после деформации показали, что при температуре 300 К до деформаций, соответствующих максимуму напряжений ($\varepsilon = 20$ —30 %), происходит деформация двух компонентов композита: ткани и, по всей видимости, полиимидной пленки. После прохождения максимума напряжения ткань начинает разрушаться, а пленка продолжает деформироваться до $\varepsilon = 60$ —100 %. Понижение температуры до азотной приводит к резкому увеличению предела текучести и уровня деформирующих напряжений. Из рис. 8 видно, что при $T = 77$ К значительно уменьшилась деформационная способность образцов ($\varepsilon_{\Sigma} \leq 20$ %).

Подчеркнем также, что одновременное изучение механических и структурных свойств в процессе деформации показало, что черное покрытие на образцах, облученных протонами и электронами, обнаруживает растрескивание уже при 5 % деформации. С увеличением деформации количество трещин интенсивно увеличивается.

Измерение оптических характеристик данного материала (таблица) до и после облучения показало, что облучение электромагнитным излучением (ЭМИС и особенно ВУФ) приводит к заметному увеличению коэффициента ε^* (от 0.81 до 0.85—0.88), а корпускулярное облучение — напротив к

его снижению до 0.77. Произошла также потеря массы покрытий на 2–2.6 %. Заметных изменений рельефа поверхности образцов не наблюдалось.

Композит 4

Как видно из кривых рис. 9, характер влияния облучения на механические свойства данного материала зависит от температуры измерений. При $T = 300$ К наблюдается некоторое упрочнение образцов композита, облученных ВУФ и ЭМИС-излучением: увеличиваются σ_t , σ_p и несколько снижается деформационная способность ε_{Σ} (при облучении p^+ и e^- снижается существенно, приблизительно на 40 %). При азотной же температуре образцы, облученные электромагнитным излучением, демонстрируют разупрочнение, т. е. снижение σ_t , σ_p , и общее уменьшение деформирующих напряжений вдоль всей кривой $\sigma(\varepsilon)$. Однако и в том, и в другом случае изменения незначительны, и нет оснований говорить о существенной деградации механических свойств материала в результате облучения ЭМИС и ВУФ. Подчеркнем, что для этого материала, как и для Композита 1, сохраняется пластичность полиимидной основы при $T = 77$ К.

Оптические свойства данного покрытия не обнаружили деградации в результате облучения. Напротив, электромагнитное облучение привело к увеличению ε^* от 0.88 до 0.93 (после ВУФ-воздействия

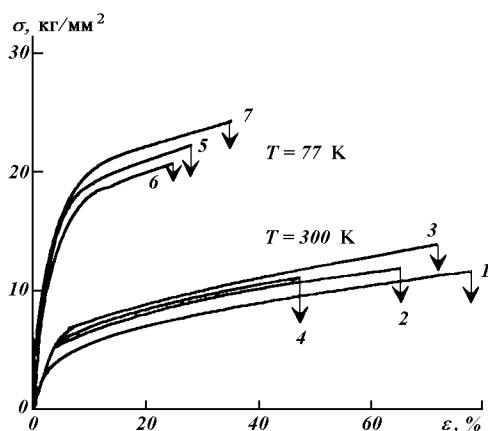


Рис. 9. Кривые деформационного упрочнения Композита 4 при $T = 300$ К и $T = 77$ К до и после воздействия ФКП: 1 — исходный материал ($T = 300$ К); 2 — образец, облученный годичной дозой ВУФ-излучения ($T = 300$ К); 3 — образец, облученный ЭМИС и ВУФ в течение 100 ч ($T = 300$ К); 4 — образец, облученный протонами и электронами дозой 10^{16} ч/см² ($T = 300$ К); 5 — исходный материал ($T = 77$ К); 6 — образец, облученный годичной дозой ВУФ-излучения ($T = 77$ К); 7 — образец, облученный ЭМИС и ВУФ в течение 100 ч ($T = 77$ К).

ствия). Это может свидетельствовать о незначительном радиационном модифицировании поверхности покрытий, хотя изменений структуры поверхности методом оптической микроскопии выявить не удалось. Данные электронномикроскопических исследований при больших увеличениях свидетельствуют о появлении на поверхности облученных ЭМИС покрытий кратероподобных образований и пор с характеристическими размерами 40—80 мкм

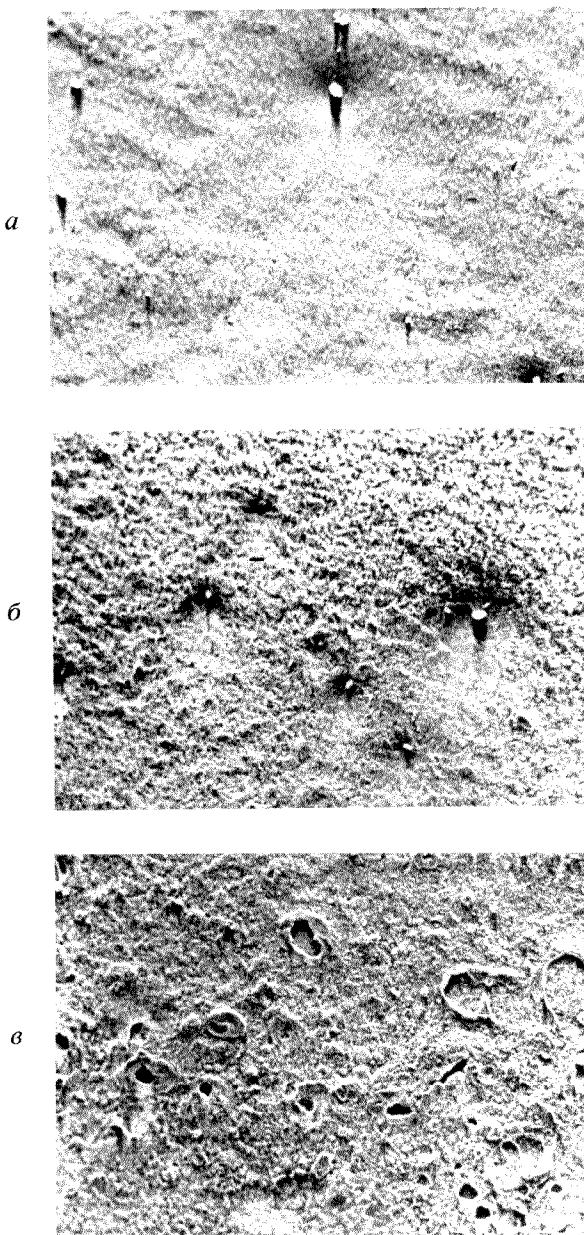


Рис. 10. Структура поверхности Композита 4 в исходном состоянии (а), после воздействия годичной дозы ВУФ-излучения (б) и после совместного облучения ЭМИС и ВУФ (100 ч) (в).

(рис. 10); т. е. рельеф действительно становится более развитым, что может являться причиной увеличения ε^* .

Обсудим полученные результаты с точки зрения современных представлений о взаимодействии излучений с веществом.

Сравнительное исследование изменений механических свойств композиционных материалов при облучении их электромагнитным (ВУФ, ЭМИС) излучением и тяжелыми заряженными частицами (p^+) показывает, что параметры пластической деформации материалов более чувствительны к корпускулярному излучению. Этот результат хорошо согласуется с полученными ранее нами (Абраимов и др., 1989; Веркин и др., 1988; Абраимов и др., 1991) и другими авторами (Залюбовский и др., 1988; Милинчук, Тупиков, 1986; Хлапова, 1992) данными о радиационной стойкости чистых материалов (ПЭТФ, полиимид ПМ-А). Это обусловлено, по-видимому, специфическими процессами, протекающими в треках или вблизи треков тяжелых частиц, где за счет локального поглощения энергии создаются повышенные концентрации первичных химически активных частиц.

Сравнивая результаты по воздействию излучений на композиты, полученные в настоящей работе, с полученными ранее (Залюбовский и др., 1988; Милинчук, Тупиков, 1986; Хлапова, 1992; Абраимов и др., 1989; Веркин и др., 1988; Абраимов и др., 1991) экспериментальными данными о радиационных изменениях чистых материалов, можно сделать вывод об аналогичном характере закономерностей радиационной деградации для этих двух классов материалов. Это очень важный результат, т. к. поглощение протонов и ВУФ-излучения происходит в тонком приповерхностном слое композита на длинах $\xi = 1-2$ мкм, т. е. в покрытии. Тем не менее, зарождение радиационных дефектов в приповерхностном слое композитов и их миграция вглубь вещества оказывает влияние на макросвойства всего образца в целом. Иными словами, межфазная граница: покрытие-полимерная основа не оказывает существенного влияния на процесс миграции энергии излучения, т. е. на накопление необратимых радиационных дефектов с большими временами релаксации (стабильных продуктов радиолиза) и их диффузию вглубь вещества.

Как отмечалось выше, из всех видов излучений наиболее сильное воздействие на все исследованные материалы оказало корпускулярное излучение протонов и электронов. Это вполне закономерно, учитывая более высокие энергии корпускул (160 кэВ) в сравнении с электромагнитным излучением (10 эВ для ВУФ), а также то, что поглощен-

ная доза в этом случае в два раза превышает поглощенную дозу при облучении ЭМИС и ВУФ. Действительно, расчет дозы по известному соотношению

$$D = I \cdot \Delta t / m = I \cdot \Delta t / \xi \rho S, \quad (1)$$

где I — интенсивность, Δt — время облучения, ρ — плотность вещества, S — площадь облучаемой поверхности, ξ — глубина проникновения излучения в вещество ($\xi_p = 2$ мкм; $\xi_e = 100$ мкм; $\xi_{\text{ВУФ}} = 1$ мкм), показывает, что при $I_{p,e} = 30$ эрг/см²с (что соответствует энергии 100—200 кэВ при данной плотности пучка) годовая доза $D_{p,e} = 10^{11}$ рад, а $D_{\text{ВУФ}} = 5 \cdot 10^{10}$ рад; таким образом, доза корпускулярного излучения вдвое больше, чем электромагнитного.

Кроме того, следует учитывать различия физико-химических механизмов взаимодействия с веществом низкоэнергетического (с длиной волны больше 200 нм) и высокоэнергетического излучений. Как известно из литературы (Гиллет, 1988), излучение в интервале длин волн 200—750 нм (что соответствует диапазону имитатора ЭМИС) возбуждает валентные электроны или электроны, принадлежащие к внешним оболочкам молекул, и преобладающими являются фотохимические процессы. При длинах волн менее 200 нм (ВУФ и корпускулярное излучение) на первый план выходит фотоионизация, т. е. радиационно-химические процессы. Наиболее существенное отличие радиационно-химических процессов от фотохимических состоит в неизбирательности поглощения ионизирующего излучения. Поэтому параметры энергетической прочности химических связей в этих соединениях не являются надежными критериями для предсказания направления радиационно-химических превращений (Иванов, 1988). В зависимости от энергии квантов и атомного номера облучаемого элемента, может преобладать один из трех механизмов взаимодействия: фотоэлектрический эффект, эффект Комptonа или эффект образования пар. Для нашего диапазона энергий наиболее вероятен первый механизм (Иванов, 1988). Таким образом, возможны различные механизмы деградации материалов под действием разных видов излучения.

Анализ экспериментальных данных показывает, что из всех исследованных материалов наиболее стойкими к воздействию всех видов радиации являются композиционные материалы на основе полиимида (Композит 1, Композит 4), в то время как материал на основе ПЭТФ (Композит 2) обнаружил полную деградацию механических свойств после годичной дозы корпускулярного излучения. Это объясняется различиями химического строения

этих полимерных материалов. Как известно, полимеры, содержащие ароматические циклы (полиимид, полистирол и др.), обладают большой радиационной стойкостью. Это, по-видимому, объясняется быстрой диссипацией поглощенной энергии резонансными структурами ароматических циклов ($t = 10^{-15}$ с). Данные структурные элементы обладают большим набором энергетических уровней, и поглощенная энергия не локализуется, а распределяется вдоль полимерной молекулы, не вызывая разрывов химических связей, т. е. не приводя к необратимым изменениям физико-механических свойств полииамида.

ВЫВОДЫ

В работе проведено комплексное исследование физико-механических свойств четырех типов перспективных композиционных материалов светопоглощающих покрытий в условиях, максимально приближенных к условиям открытого космического пространства. Показано, что физико-химические процессы, протекающие в облученных материалах различны для разных видов излучения, и зависят от типа излучения и его энергии, дозы облучения, а также структурного и химического строения полимера.

Сравнительный анализ результатов, полученных для композитов на основе полииамида и ПЭТФ в настоящей работе и данных о радиационной стойкости чистых материалов, полученных ранее, свидетельствует о том, что в обоих случаях влияние излучений на физико-механические свойства аналогично, несмотря на то, что для композитов излучение поглощается покрытием, а не полимерной основой. Таким образом, межфазная граница полимер-покрытие не оказывает существенного влияния на процесс миграции энергии вглубь вещества.

Исследование процесса деформации полииамида и композитов на его основе при $T = 4.2$ К показало, что данный полимерный материал сохраняет пластические свойства вплоть до гелиевых температур. При этом прослеживается тенденция выхода на плато температурной зависимости предела текучести при $T \rightarrow 0$ К, что свидетельствует о возможной квантовой пластичности полииамида. Скачкообразный характер деформации при больших ε может быть объяснен переориентацией кристаллических областей относительно оси деформации и относительно областей аморфной фазы.

На основании анализа большого объема экспериментальных фактов сделан вывод о том, что наиболее перспективным материалом в качестве основы

для светопоглощающих покрытий, а также других композиционных материалов, предназначенных для применения в условиях космического пространства, при воздействии излучения Солнца ВУФ-излучения, излучений протонов и электронов радиационных поясов Земли, является полииамид, который наряду с максимальной радиационной стойкостью обладает также пластичностью при температурах ~ 4.2 К, в отличие от большинства других полимерных материалов.

Сравнительный анализ четырех типов композиционных материалов со светопоглощающими покрытиями показал, что Композит 4 (полииамидная пленка с покрытием на основе полииамидного лака с добавлением мелкодисперсного углерода) является лучшим по критериям оптических и механических свойств, и его можно рекомендовать к применению при создании космической аппаратуры нового поколения.

Абраимов В. В., Агашкова Н. Н., Будняк И. В. и др. Влияние низких температур, радиации и глубокого вакуума на физико-механические свойства полимерных светопоглощающих покрытий // ФизХОМ.—1992.—№ 2.—С. 26—29.

Абраимов В. В., Агашкова Н. Н., Соловьев В. Н. и др. Термостойкость светопоглощающих покрытий в интервале температур 4.2—300 К // ФизХОМ.—1989.—№ 6.—С. 83—87.

Абраимов В. В., Бочаров К. Ш., Будняк И. В., Дановский В. В. Стимулированная вакуумным ультрафиолетовым излучением ползучесть некоторых полимерных материалов // ФизХОМ.—1993.—№ 1.—С. 39—45.

Абраимов В. В., Бочаров К. Ш., Галузя А. И., Удовенко В. Ф. Влияние электромагнитного излучения в области 5—2500 нм на механические и оптические свойства некоторых полимерных материалов // Радиационная стойкость органических материалов в условиях космоса. — М.: НИИТЭХИМ, 1989.—С. 23—30.

Абраимов В. В., Бочаров К. Ш., Дановский В. В., Удовенко В. Ф. Исследование воздействия электромагнитного излучения в области 5—2500 нм на физико-механические свойства полимерных материалов // Прикладное криогенное и вакуумное материаловедение. — Киев: Наук. думка, 1991.—С. 103—108.

Бочаров К. Ш., Строилов Ю. С., Удовенко В. Ф. и др. Деформационная установка МРВ-1М для испытания полимерных материалов в вакууме и газовых средах // Проблемы прочности.—1976.—№ 11.—С. 108—110.

Веркин Б. И., Удовенко В. Ф., Абраимов В. В., Бочаров К. Ш. Влияние электромагнитного излучения в области 0.01—25 мкм на механические свойства некоторых полимерных материалов // Космическая наука и техника.—1988.—Вып. 3.—С. 54—57.

Вернов С. Н. (ред.). Модель космического пространства // Моделирование воздействия космической среды на материалы и оборудование космических летательных аппаратов. — М.: НИИЯФ МГУ, 1983.—Т. 2.—771 с.

Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. — М.: Мир, 1988.—435 с.

Залюбовский И. И., Хлапова Н. П., Сидякин П. В., Саюшкина О. Д. Действие ускоренных протонов на механическую прочность полиэтилентерефталатной пленки // Радиацион-

- ная стойкость полимерных и полимерсодержащих материалов в условиях космоса. — М.: НИИТЭХИМ, 1988.— С. 115—122.
- Иванов В. С. Радиационная химия полимеров. — Л.: Химия, 1988.—320 с.
- Кауфман Х. Й., Лубенец С. В., Абраймов В. В. Ползучесть кристаллов LiF при малой степени деформации в интервале температур 1. 6—300 К. // ФТТ.—1983.—25, № 2.— С. 321—327.
- Маркус А. М., Удовенко В. Ф. и др. Установка для комплексных работ по радиационной физике твердого тела // ПТЭ.— 1986.—№ 3.—С. 211—213.
- «Марс-94». Экспедиция автоматического космического аппарата к Марсу. — М.: ИКИ РАН, 1992.—54 с.
- Милинчук В. К., Тупиков В. И. (ред.) Радиационная стойкость органических материалов: Справочник/ М.: Энергоатомиздат, 1986.—272 с.
- Фойербахер Б., Хамахер Г., Науман Р. Й. (ред.) Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989.—478 с.
- Хлапова Н. П. Изменение структуры и свойств аморфно-кристаллических полимеров под воздействием излучений высокой энергии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Харьков, 1992.—Машинопись.
- Abraimov V. V., Lura F., Bohne L., Budniak I., Danovski V. Untersuchung von Erscheinungen nichtlinearen Degradation der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Materialien unter dem Einfluss Kosmischer Umgebungs faktor // Deutscher Luft und Raumfart Kongress DGLR. — Berlin, 1993.—P. 80—91.
- Startsev V. I., Natsik V. D., Abraimov V. V. Dislocations and Strength in Metals at Very Low Temperatures // Dislocation in Solids. — Amsterdam etc.: North-Holland publ. co., 1983.
- Startsev V. I., Soldatov V. P., Natsik V. D., Abraimov V. V. Role of Quantum Mechanisms and Thermal Heating in Low-Temperature Creep of Metals // Phys. Stat. Solidi.—1980.—59(a).— P. 377—388.