

08

Исследование свойств поверхности при ее загрязнении продуктами газовой выделенной полимерных композиционных материалов в вакуумных условиях

© Е.В. Калашников, С.Н. Калашникова, К.А. Томеев

ОАО НИИ оптико-электронного приборостроения,
188540 Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия
e-mail: evk5577@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 23 апреля 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств и химического состава поверхности при воздействии на нее загрязняющих молекулярных потоков из продуктов газовой выделенной полимерных композиционных материалов (на примере эмали ЭКОМ-2), облученных коротковолновым источником с яркостью $6 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2\text{sr}$ в диапазоне 90–320 нм в вакуумной камере с откачкой до 10^{-4} – 10^{-3} Па. Предложено аналитическое решение задачи определения потоков излучения в рассеивающей и поглощающей среде осадка на зеркальной поверхности, показана связь модельных коэффициентов поглощения и рассеяния оптического излучения в такой среде с транспортными коэффициентами теории Гуревича для мутных сред.

Введение

На околоземной орбите около космического аппарата существует облако частиц и газа — так называемая собственная внешняя атмосфера космического аппарата (СВА КА) [1]. Возможными источниками происхождения такого облака из газа и даже частиц в космосе могут быть все материалы, употребляемые в конструкции КА, которые испаряются, сублимируются или обезгаживаются. Возвращающиеся молекулы могут ударяться о поверхность КА и отлагаться в виде адсорбата или конденсата, загрязняя тем самым критические поверхности оборудования КА, в частности оптические поверхности оптико-электронной аппаратуры КА.

При загрязнении оптической поверхности ОЭА легко конденсирующимися веществами (ЛКВ) из СВА КА часто прямое солнечное излучение, облучая продукты в СВА, не попадает на саму оптическую поверхность (например, ОЭА снабжена солнцезащитными устройствами — блендами). Однако ЛКВ из СВА КА, облученные коротковолновым солнечным излучением, значительно отличаются от необлученных как по ионизационному, так и по химическому составу и при их массопереносе с освещенного участка поверхности на затененный могут также конденсироваться на поверхности оптических систем КА, изменяя оптические свойства этой поверхности.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования изменения отражательных свойств типового зеркального покрытия (слоя алюминия толщиной около 150 нм с защитным слоем из SiO_2 толщиной 160 ± 0.5 нм на подложке из ситалла) при моделировании воздействия коротковолнового излучения Солнца на загрязняющие потоки из продуктов газовой выделенной полимерных композиционных материалов элементов КА

(на примере эмали ЭКОМ-2 — одного из распространенных лакокрасочных терморегулирующих покрытий для КА). По результатам измерений отраженного потока излучения и химического состава осадка сделана попытка в общем виде решения задачи расчета потоков в среде осадка и определения коэффициентов поглощения и рассеяния оптического излучения в осадке.

Экспериментальная установка

На этапе получения осадков на образце оптической поверхности оптико-электронной аппаратуры в условиях, соответствующих массопереносу облученных продуктов газовой выделенной полимерных композиционных материалов, использовалась экспериментальная установка с ВУФ-модулем 7620 [2] (рис. 1).

Комплект оборудования установки с ВУФ-модулем 7620 позволял, не облучая сам образец, проводить экспонирование газообразных продуктов испарения материалов перед их конденсацией на поверхности образца оптического элемента с покрытием.

В качестве источников загрязнения в вакуумной камере использовались материалы, применяемые в изделиях космической техники, которые нагревались до температуры, соответствующей температуре внешней поверхности КА, с помощью электронагревателя, встроенного в столик с образцами материала-загрязнителя. В настоящей работе таким образцом для исследований был выбран полимерный композиционный материал светозащитных устройств оптической системы — терморегулирующее покрытие эмаль ЭКОМ-2 черная ТУ2313-394-56897835-2005 на подложке из сплава АМг 6Б.М.2 ГОСТ 21631-76.

С помощью ВУФ-модуля 7620 проводилась имитация электромагнитного излучения Солнца в области вакуум-

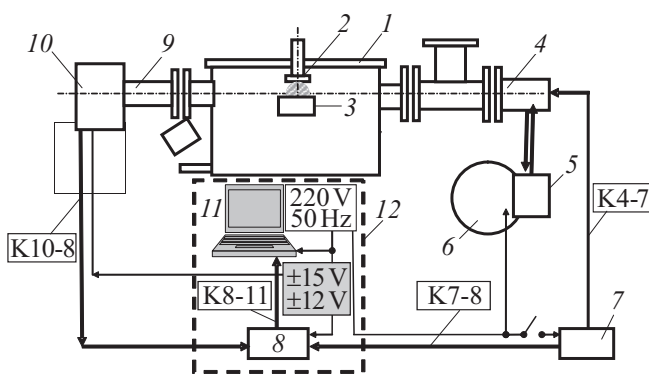


Рис. 1. Схема оборудования установки с ВУФ модулем 7620: 1 — рабочий модуль вакуумной камеры, 2 — образец, 3 — электронагреватель с материалом загрязнителем, 4 — фланцевый узел с ВУФ-лампой, 5 — вентилятор блока воздушного охлаждения для лампы ВМФ-25, 6 — блок водяного охлаждения для лампы L1845, 7 — источник питания ВУФ-ламп, 8 — блок обработки сигналов и сопряжения с РС, 9 — фланцевый узел с фотоприемником, 10 — высоковольтный источник питания фотоприемника и схема согласования, 11 — компьютер РС, 12 — экран, „К4-7“ — кабель питания ВУФ-ламп, „К7-8“ — кабель контроля работы источника питания ВУФ-ламп, „К8-11“ — кабель модуля ввода-вывода на шину USB2.0, „К10-8“ — сигнальный кабель от фотоприемника.

ного ультрафиолетового излучения (ВУФ) с длиной волны λ от 115 до 190 nm, при этом характеристики этой области излучения соответствовали излучению Солнца по ГОСТ 25645.149. В качестве источников ВУФ-излучения применяли водородные и дейтериевые разрядные лампы требуемой мощности (ВМФ-25 и L1835).

При проведении испытаний контролировали силу излучения I [W/sg] в интервале 115–320 nm, остаточное давление в вакуумной камере p_{vac} , температуру образца материала-загрязнителя T_{zagr} , температуру образца T_{obr} с исследуемой оптической поверхностью и газовый состав облучаемой области над образцом оптического покрытия [3].

Для регистрации процесса облучения в спектральном диапазоне 115–320 nm объема с продуктами имитации СВА КА в вакуумной камере вблизи столика, где размещался образец испытуемого оптического покрытия, использовался измерительный узел с ФЭУ R6836. Графическая визуализация процесса работы ВУФ-модуля проводилась на персональном компьютере с помощью разработанного для этой цели программного обеспечения UVRegistrator в среде ОС Windows7/XP [2].

Экспериментальное определение отражательных свойств конденсата на образцах зеркальных покрытий проводилось спектрофотометрическими методами с использованием ИК-фурье-спектрометра ФСМ 1201 с приставками диффузного и зеркального отражения на фиксированных углах, а также вакуумного монохрома-

тора ВМР-2 и спектрофотометра СФ-2000 с приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000.

Методика эксперимента

На этапе получения осадка на образце испытуемого покрытия мерой воздействия ВУФ-излучения на область с продуктами газовой выделенной у образца являлась облученность E_e . Норма облучения определялась как $H_e = E_e \tau = \Phi_e \tau / s$, где Φ_e — поток излучения [W], s — площадь облучения [m²], τ — время облучения [s]. Плотность потока Φ_e / s на околоземных орбитах в космическом пространстве для ВУФ-области спектра составляет величину порядка 7.5–10 μ W на 1 cm² [4]. ВУФ-модуль 7620 позволял получать плотность потока излучения на месте облучения ($L = 200$ мм от окна излучателя) до 180 μ W/cm² для спектрального диапазона 115–320 nm, что соответствовало ускорению световых испытаний в 24 раза и давало в принципе возможность 1 h испытаний приравнять к 1 суткам солнечного облучения. При использовании ослабляющих фильтров с пропусканием T_{sf} или источника ВУФ-излучения меньшей мощности, плотность потока уменьшали до требуемой величины Φ_e / s .

Поток излучения Φ на заданном расстоянии L от выходного окна излучателя ВУФ-модуля в вакуумных условиях контролировали в соответствии с выражением

$$\Phi = b U_s, \text{ W}, \quad (1)$$

где U_s — измеренное значение сигнала с выхода фотоприемника ФП при расстоянии L между ВУФ-источником и фотокатодом фотоприемника ФП, $V(a)$; b — калибровочный коэффициент фотоприемника ФП установки, W/V.

При проведении спектрофотометрических исследований влияния на отражательные свойства поверхности степени ее загрязнений продуктами газовой выделенной от выбранного материала-загрязнителя с помощью спектрофотометрической аппаратуры измеряли спектральные коэффициенты отражения $R_s(\lambda)$ при заданных углах падения ψ и наблюдения θ потока излучения.

При этом в экспериментах определение коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ образцов покрытия в ВУФ-спектральном диапазоне (115–190 nm) осуществлялось на вакуумном монохроматоре ВМР-2 для углов падения излучения 12°, 30°, 45° и 70° дважды: до и после проведения испытаний на установке с ВУФ-модулем 7620 с использованием метода сравнения. В качестве образцового зеркала использовалось плоское зеркало, изготовленное прецизионным точением из сплава АМГ5 с покрытием из золота на подслое хрома.

Определение коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ образцов покрытия зеркала в видимом спектральном диапазоне излучения 400–800 nm осуществлялось на спектрофотометре СФ-2000-01 с приставкой зеркального и диффузного отражения СФО-2000 с фиксированными

углами падения 30° и 45° до и после проведения испытаний на установке с ВУФ-модулем 7620 также методом сравнения.

Определение коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ образцов покрытия зеркала в ИК спектральном диапазоне $2\text{--}15\ \mu\text{m}$ осуществлялось на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201. Измерения проводились с зеркальной приставкой при углах падения излучения 30° и 45° до и после проведения испытаний на установке с ВУФ-модулем 7620 с использованием метода сравнения с тем же образцовым плоским зеркалом, что был указан выше. Кроме того, приставка диффузного отражения ИК фурье-спектрометре ФСМ 1201 позволяла получать спектр диффузного отражения осадка $R_s^{KM}(\lambda) = R_\infty(\lambda)$ относительно непоглощающего образца сравнения из порошка КВг.

Для определения толщины слоя осадка использовался оптический метод с использованием микроскопа МИИ-4, а также методы оценки толщины осадков, описанные в [3].

После измерений спектральных коэффициентов отражения $R_s(\lambda)$ покрытия без осадка (до испытаний) и с загрязняющим осадком (после испытаний) проводился анализ транспортных оптических свойств осадка. С этой целью определяли прошедший Φ_{out}^+ и обратно рассеянный Φ_{out}^- потоки излучения на границах мутной среды через задаваемые модельные оптико-физические параметры (исходные параметры двухпотоковой фотометрической модели) среды — погонный транспортный коэффициент поглощения K , коэффициент обратного отражения (рассеяния) излучения на единичной неоднородности g и погонную плотность этих неоднородностей (рассеивателей) μ , которые являлись исходными параметрами описанной ниже фотометрической модели.

При определении значений транспортных коэффициентов ослабления и обратного рассеяния среды осадка использовали также понятия фотометрической модели стопы Стокса авторов [5,6], соотношения теории М.М. Гуревича [7] и модели Кубелки–Мунка [8].

При определении химического состава осадка на поверхности образца полученные коэффициенты отражения $R_s(\lambda)$ излучения прошедшего через слой осадка сравнивались с известными табличными значениями спектральных коэффициентов пропускания и поглощения различных модельных образцов химических соединений. Для идентификации химических соединений в осадке использовали спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$, приведенные в базах данных NIST, например, в [9], которые, в свою очередь, были получены на основе точных методов лабораторной спектрофотометрии. В этих базах большинство данных по $T(\lambda)$ и $k(\lambda)$ были получены при помещении образцов химических соединений в фотометрическую кювету, и по результатам измерений в определенных условиях оценивали показатель поглощения k света в экспонен-

циальном законе Бугера

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-kx), \quad (2)$$

где $\Phi(x)$ — регистрируемый поток излучения, прошедший кювету, Φ_0 — исходный, освещающий кювету поток излучения; k — показатель поглощения света средой, x — длина пути света в кювете.

Следует особо подчеркнуть, что в лабораторной спектрофотометрии рассеянием обычно пренебрегают вследствие малых концентраций поглощающих и рассеивающих веществ в образцах-эталонах. Это дает возможность использовать (2) для определения k образца-эталона. При измерениях реальных мутных сред пренебрегать рассеянием света в осадке принципиально нельзя. Соответственно усложняется процедура восстановления k и возникает необходимость использования или разработки более сложных расчетных алгоритмов, например, описанных в [10] с помощью представлений теории Кубелки–Мунка.

Экспериментальные результаты

Спектральный коэффициент отражения в ВУФ-области спектра

При облучении в течение времени $\tau = 8$ h час от ВУФ-модуля в спектральном диапазоне $115\text{--}320$ nm объема с продуктами над столиком в вакуумной камере была обеспечена плотность мощности E_e в объеме над образцом — $10 \pm 1.5\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$; стабильность потока ВУФ не хуже $\pm 15\%$ за период испытаний; равномерность облучения объема с поперечным размером 10×10 mm над образцом — не хуже $\pm 15\%$. При этом остаточное давление в испытательной камере составляло в диапазоне $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Pa, температура образца-загрязнителя $T_{\text{anti}} = 170^\circ\text{C}$, температура подложки с зеркальным покрытием $T_{\text{sub}} = 20^\circ\text{C}$. Состав газов остаточной атмосферы в вакуумной камере контролировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра Extorr XT200M.

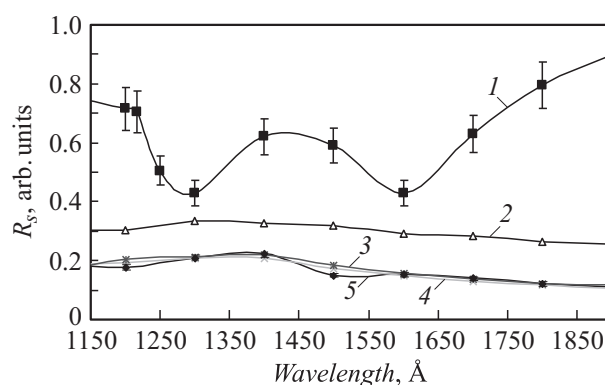


Рис. 2. Спектральный коэффициент отражения $R_s(\lambda)$ в ВУФ-области спектра для углов падения/отражения: 1 — $45^\circ/45^\circ$, без осадка; 2 — $70^\circ/70^\circ$, с осадком; 3 — $45^\circ/45^\circ$, с осадком; 4 — $30^\circ/30^\circ$, с осадком; 5 — $12^\circ/12^\circ$, с осадком.

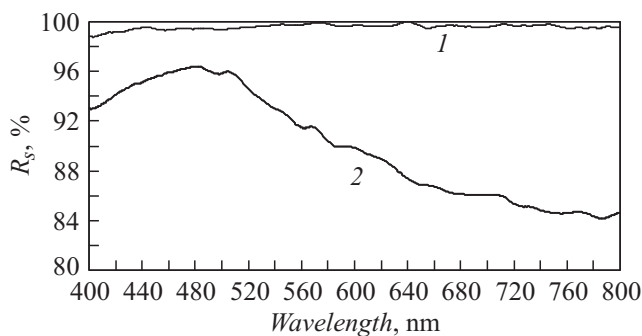


Рис. 3. Спектральный коэффициент отражения $R_s(\lambda)$ в видимой области спектра для углов падения/отражения $45^\circ/45^\circ$: 1 — образец без осадка, 2 — образец с осадком.

Результаты измерений спектрального коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ в области 115–190 nm для образца зеркального покрытия до и после испытаний приведены на рис. 2.

За результат измерений принималось среднее арифметическое результатов наблюдений $R_s(\lambda)$, в которые предварительно введены поправки для исключения систематических погрешностей.

Спектральный коэффициент отражения в видимой области спектра

Результаты измерений спектрального коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ в области 400–800 nm для того же образца зеркального покрытия до и после испытаний приведены на рис. 3. С учетом поправок за результат измерений принималось среднее арифметическое результатов наблюдений $R_s(\lambda)$

$(R_V \pm 4.2)\%$, $P = 0.95$ для угла падения 45° ,
 $(R_V \pm 1.7)\%$, $P = 0.95$ для угла падения 30° .

Спектральный коэффициент отражения в ИК-области спектра

Результаты измерений спектрального коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ в диапазоне 2–15 μm для того же

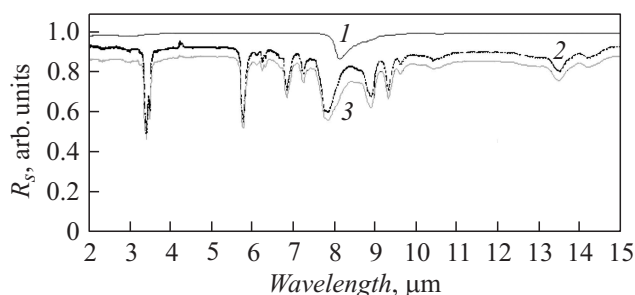


Рис. 4. Эксперимент: спектральный коэффициент отражения $R_s(\lambda)$ образца зеркального покрытия до загрязнения (спектр 1) и после загрязнения (спектр 3 — угол падения $\psi = 45^\circ$; спектр 2 — угол падения $\psi = 30^\circ$).

образца зеркального покрытия для углов падения 30° и 45° приведены на рис. 4.

За результат измерений здесь также принималось среднее арифметическое результатов наблюдений $R_s(\lambda)$, в которые предварительно введены поправки для исключения систематических погрешностей. Среднее квадратическое отклонение σ результата измерения оценивалось для длины волны спектра $\lambda = 2.6 \mu\text{m}$ и оценка составляла $S(R_s) = \pm 2\%$ для угла падения 45° и $S(R_s) = \pm 0.8\%$ для угла падения 30° и результаты измерений спектрального коэффициента отражения имеют вид

$(R_s \pm 5.6)\%$, $P = 0.95$ для угла падения 45° ,
 $(R_s \pm 2.2)\%$, $P = 0.95$ для угла падения 30° .

Для области спектра ($\Delta\lambda = 2.0 \mu\text{m} - 15.0 \mu\text{m}$) из рис. 4 следует, что для исследуемого образца покрытия зеркала спектральный коэффициент отражения уменьшается с 97.5% (без осадка) до 50% (с осадком) на отдельных участках спектра в сильных полосах поглощения.

При рассмотрении результатов эксперимента для спектров отражения образца зеркального **покрытия без осадка** в ВУФ-области (от $\lambda = 115$ до $\lambda = 190$ nm) обнаружено наличие волнообразной картины изменения спектральной кривой отражения с двумя минимумами, расстояние между которыми зависит от угла падения излучения ψ на покрытие (рис. 2, спектр 1). Такой характер изменения коэффициента отражения $R_s(\lambda)$ обусловлен интерференционными эффектами в тонком защитном слое из чистого кварца SiO_2 (толщиной около 160 nm). Соответствующие положения минимумов на спектральной зависимости $R_s(\lambda)$ при изменении угла падения ψ можно рассчитать, используя соотношение для разности хода интерферирующих пучков, отраженных от тонкого прозрачного слоя [11]:

$$\lambda_1/\lambda_2 = [(n^2 - \sin^2 \psi_1)/(n^2 - \sin^2 \psi_2)]^{1/2}, \quad (3)$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн падающего излучения, ψ_1 и ψ_2 — углы падения излучения на слой соответственно. Подобный расчет для слоя осадка был подтвержден экспериментально.

Для спектров отражения образца зеркальной поверхности **с осадком** в ВУФ-области, наоборот, характерно отсутствие волнообразной картины изменения спектральной кривой отражения (рис. 2, спектры 2–5). Это можно объяснить диффузным характером отражения от среды, которая образовалась в результате конденсации облученных продуктов газовой выделенной из эмали ЭКОМ-2 в вакуумных условиях. Значения коэффициента $R_s(\lambda)$ для углов падения $\psi = 12^\circ$, 30° и 45° практически совпадают во всей области от $\lambda = 115$ до $\lambda = 190$ nm и составляют величину порядка 10–22%, значения коэффициента $R_s(\lambda)$ для угла падения $\psi = 70^\circ$ несколько выше — до 34%.

Для спектров отражения образца зеркальной поверхности **с осадком** в видимой области наблюдается максимум около 96% вблизи 480 nm с плавным спадом до 84% в длинноволновую область (рис. 3).

Для спектров отражения образца зеркальной поверхности **без осадка** в ИК-области обнаружены два значительных провала на спектральной кривой отражения для всех измеренных углов падения ψ (рис. 4, спектр 1: вблизи $\lambda_{\min} = 2.9 \mu\text{m}$ ($\nu = 3364 \text{ cm}^{-1}$); $\lambda_{\min} = 8.1 \mu\text{m}$ ($\nu = 1230 \text{ cm}^{-1}$). Минимум отражения вблизи $\nu = 3364 \text{ cm}^{-1}$ обусловлен присутствием в кварцевом защитном слое молекул воды: $\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

Для спектров отражения образца зеркальной поверхности с осадком в ИК-области (рис. 4, спектры 2 и 3) обнаружено большое количество полос поглощения, принадлежащих сложному по химическому составу конденсату на поверхности зеркального покрытия — 14 характеристических полос в диапазоне от 2.3 до $15.3 \mu\text{m}$. Полоса на рис. 4 вблизи $\lambda_1 = 2.39 \mu\text{m}$ ($\nu_1 = 4182 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_1 = 74\%$ не идентифицирована (принадлежность ее к изоциклопропану C_6H_{12} маловероятна). Полоса вблизи $\lambda_2 = 2.96 \mu\text{m}$ ($\nu_1 = 4182 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_2 = 69\%$ обусловлена валентными колебаниями группы О–Н (возможно, эта полоса принадлежит группе спиртов). Полоса вблизи $\lambda_3 = 3.4 \mu\text{m}$ ($\nu_3 = 2928 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_3 = 36\%$ — это валентные колебания $-\text{CH}_2-$, которые характерны почти для всех органических соединений. Полоса вблизи $\lambda_4 = 5.77 \mu\text{m}$ ($\nu_4 = 1732 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_4 = 37\%$ — это колебания карбонильной группы $-\text{CO}-\text{CO}-$ и валентные колебания двойной связи $\text{C}=\text{O}$, являющиеся характеристическими полосами эфира акриловой кислоты и ее сополимеров. Полоса вблизи $\lambda_5 = 6.26 \mu\text{m}$ ($\nu_5 = 1597 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_5 = 61\%$ — деформационные колебания связи Н–О–Н, колебание изгиба водородной связи (молекула воды H_2O). Полоса вблизи $\lambda_6 = 6.84 \mu\text{m}$ ($\nu_6 = 1462 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_6 = 52\%$ — это может быть ксилол C_8H_{10} ; амид метакриловой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$; бутилметакрилат $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Полоса вблизи $\lambda_7 = 7.24 \mu\text{m}$ ($\nu_7 = 1381 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_7 = 59\%$ — возможно, это бутилметакрилат $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ или бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Полоса вблизи $\lambda_8 = 7.83 \mu\text{m}$ ($\nu_8 = 1277 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_8 = 41\%$ — это амид метакриловой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$. Полоса вблизи $\lambda_9 = 8.91 \mu\text{m}$ ($\nu_9 = 1123 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_9 = 46\%$ — возможно, это бутилметакрилат $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, ксилол C_8H_{10} , амид метакриловой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$. Полоса вблизи $\lambda_{10} = 9.32 \mu\text{m}$ ($\nu_{10} = 1073 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_{10} = 50\%$ — возможно, относится к бутиловому спирту $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; амиду метакриловой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$. Полоса вблизи $\lambda_{11} = 10.41 \mu\text{m}$ ($\nu_{11} = 961 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_{11} = 66\%$ — амид метакриловой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$, бутилметакрилат $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Полоса вблизи $\lambda_{12} = 13.50 \mu\text{m}$ ($\nu_{12} = 741 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_{12} = 59\%$ не идентифицирована. Полоса вблизи $\lambda_{13} = 14.24 \mu\text{m}$

($\nu_{13} = 702 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_{13} = 68\%$ — бутилметакрилат $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Полоса вблизи $\lambda_{14} = 15.34 \mu\text{m}$ ($\nu_{14} = 652 \text{ cm}^{-1}$) с падением коэффициента отражения до $R_{14} = 72\%$ — возможно, это бутилметакрилат $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, амид метакриловой кислоты $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$.

Таким образом, качественно химический состав осадка, по нашей оценке, в основном определяется продуктами газовой выделения из состава материала–загрязнителя — такими как метакриламид $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$, амидосодержащая акриловая смола $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ксилол C_8H_{10} и вода H_2O .

Анализ полученных результатов

В классической теории диффузного отражения Кубелки–Мунка [8,10] для описания мутной среды используют уравнение $F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = K/S$, где R_∞ — относительное диффузное отражение бесконечно толстого и непрозрачного слоя исследуемой среды, отнесенное к непоглощающему стандарту (в качестве которого может быть использован, например, порошок КВг или пластинка матированного алюминия), K — коэффициент поглощения среды в теории Кубелки–Мунка, S — коэффициент рассеяния среды в теории Кубелки–Мунка. Указанная функция $F(R_\infty)$ была использована для определения величины коэффициента поглощения среды осадка K по методике, которая приведена в [10]. При этом была учтена зависимость отклика аппаратуры от длины волны. На рис. 5 приведена полученная спектральная зависимость $K(\lambda)$, которая в дальнейшем была использована в расчетах для определения потоков излучения в среде осадка и на его границах.

Для получения решения задачи нахождения потока излучения в рамках двухпоточковой теории, проходящего через среду осадка на зеркальной поверхности насквозь $\Phi_{\Sigma\Sigma}^+$ с отражением от зеркального слоя и обратно-рассеянного излучения $\Phi_{\Sigma\Sigma}^-$, выходящего назад из среды, как функции оптико-физических параметров

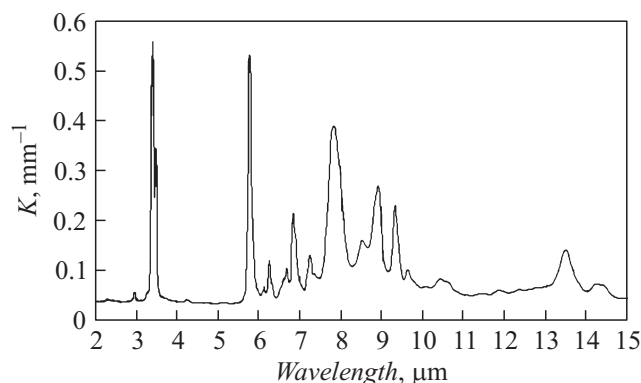


Рис. 5. Спектральное распределение значений функции $K(\lambda)$ для осадка.

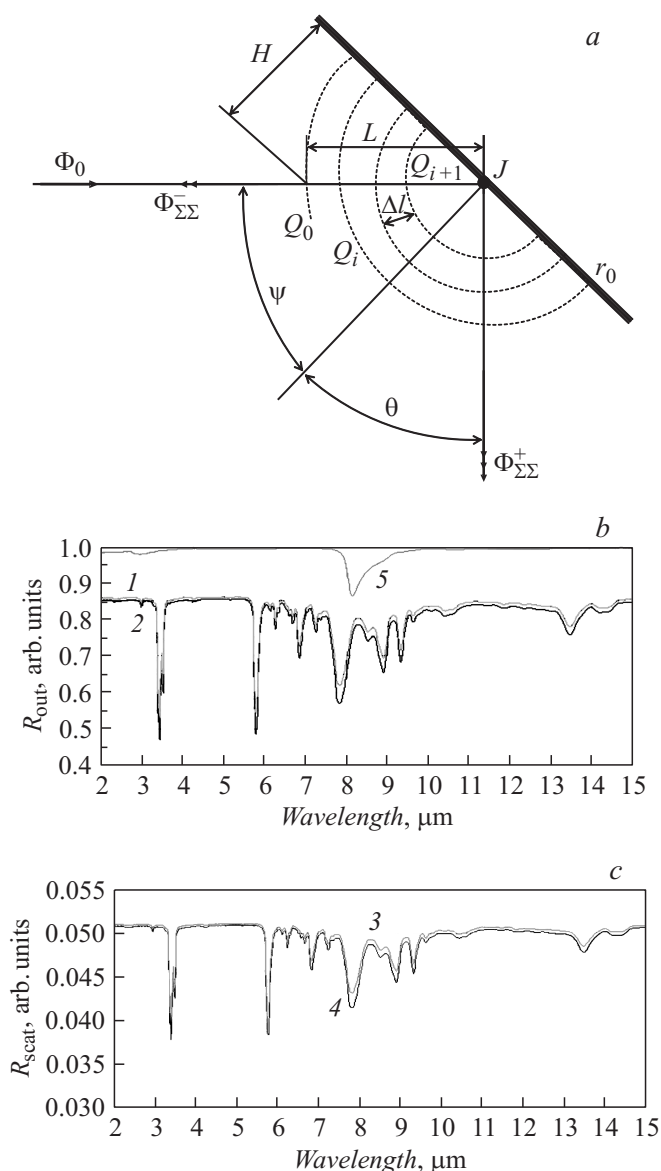


Рис. 6. Расчет: *a* — модель искривленной стопы отражающих границ, *b* — спектральный коэффициент отражения $R_{out}(\lambda)$ образца от слоя загрязнения на зеркальном покрытии (спектр 1 — угол падения $\psi = 30^\circ$; спектр 2 — угол падения $\psi = 45^\circ$), спектр 5 — для чистой поверхности $r_0(\lambda)$; *c* — спектральный коэффициент обратно-рассеянного излучения $R_{scat}(\lambda)$ образца от слоя загрязнения на зеркальной поверхности (спектр 3 — угол падения $\psi = 30^\circ$, спектр 4 — угол падения $\psi = 45^\circ$).

среды осадка ниже приведено описание нового варианта модели стопы Стокса — модель искривленной стопы отражающих границ (рис. 6, *a*).

Слой осадка толщиной H освещен внешним потоком диффузного излучения Φ_0 . Вещество среды осадка обладает погонным коэффициентом поглощения излучения K с размерностью длина^{-1} . Рассеивающие свойства среды определяются включением в нее, как

и в работах [5,6], совокупностью бесконечно тонких отражающих границ — неоднородностей Q_i , которые отражают падающее на них излучение с коэффициентом отражения r и пропускают сквозь себя с коэффициентом $(1 - r)$. Для простоты расчетов, все неоднородности распределены в среде равномерно на расстоянии ΔL друг от друга. При достаточном числе отражающих неоднородностей такое представление среды будет являться хорошей моделью осадка, в которой реализуется режим многократного рассеяния и которая моделирует любые микронезоднородности осадков, рассеивающие свет за счет скачкообразного изменения коэффициента преломления излучения на границах неоднородностей [5,6].

Отличительными особенностями рассматриваемой модели от известных модельных представлений [5,8] будут следующие. Во-первых, мутная (поглощающая и рассеивающая) среда осадка для каждого падающего луча из потока Φ_0 по направлению в точку J на зеркальной поверхности представляет собой совокупность бесконечно тонких отражающих границ — неоднородностей Q_i в виде концентрических окружностей с центром в этой точке J . Таким образом, каждый падающий луч и отраженный луч от зеркала всегда ортогональны отражающим границам неоднородностей $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_{n-1}, Q_n$. Во-вторых, коэффициент отражения каждого луча, прошедшего через слой осадка к поверхности зеркала, в точке J равен коэффициенту зеркального отражения r_0 . В-третьих, нормаль к поверхности зеркала наклонена под углом ψ к падающему потоку Φ_0 .

Для простоты расчетов предположим, что падающий поток Φ_0 проходит внешнюю границу Q_0 осадка без изменения, т. е. не учитывается шероховатость поверхности осадка, ее отражающие и преломляющие свойства. Кроме того, никакие волновые свойства излучения в данной модели в виду ее фотометрической (энергетической) формулировки и одномерности расчетной схемы во внимание не принимаются. Заметим, что рассеяние излучения в одномерной задаче с точки зрения физики явлений может происходить лишь вследствие френелевского отражения излучения от границ встречающихся неоднородностей. Дифракция излучения в модели не рассматривается. Прямой и обратные потоки могут считаться не интерферирующими между собой и распространяющимися независимо друг от друга, так как феноменология теории переноса не учитывает волновые свойства света. Не учитывается также и вторичное рассеяние обратного потока на неоднородностях в среде по мере его распространения назад к фронтальной поверхности. Не принимаются во внимание процессы многократного переотражения излучения между любыми двумя неоднородностями внутри среды (т. е. используется приближение однократного рассеяния на одной неоднородности).

В такой модели искривленной стопы для проходящего излучения Φ_i^+ от наружной границы осадка Q_0 до N -й

неоднородности $Q_{i=N}$ будут справедливы следующие соотношения. Для первой неоднородности Q_1 (при $i = 1$):

$$\begin{aligned} \Phi_1^+(l_1) &= \Phi_0, \\ \Phi_2^+(l_1) &= \Phi_1^+(l_1) \exp(-K\Delta l), \\ \Phi_3^+(l_1) &= \Phi_2^+(l_1)(1-r), \\ \Phi_4^-(l_1) &= \Phi_3^+(l_1)r, \\ \Phi_5^-(l_1) &= \Phi_4^-(l_1) \exp(-K\Delta l), \end{aligned}$$

где $\Phi_1^+(l_1)$ — поток, прошедший наружную границу осадка Q_0 ; $\Phi_2^+(l_1)$ — падающий поток излучения перед Q_1 ; $\Phi_3^+(l_1)$ — поток, прошедший Q_1 ; $\Phi_4^-(l_1)$ — поток, отраженный обратно от Q_1 ; $\Phi_5^-(l_1)$ — поток, отраженный от Q_1 и прошедший обратно расстояние Δl до внешней границы осадка Q_0 .

Аналогично, при $i = N$, для Q_N :

$$\Phi_{2(2N-1)}^+(l_N) = \Phi_{4N-5}^+(l_{N-1}) \exp(-K\Delta l), \quad (4)$$

$$\Phi_{4N-1}^+(l_N) = \Phi_{2(2N-1)}^+(l_N)(1-r), \quad (5)$$

$$\Phi_{4N}^-(l_N) = \Phi_{2(2N-1)}^+(l_N)r, \quad (6)$$

$$\Phi_{4N+1}^-(l_N) = \Phi_{4N}^-(l_N) \exp(-K\Delta l). \quad (7)$$

Таким образом, прямой поток излучения, прошедший среду с числом неоднородностей Q_N будет равен $\Phi_{4N-1}^+(l_N) = \Phi_{2(2N-1)}^+(l_N)(1-r)$, а дошедший до зеркальной поверхности перед отражением от нее Φ_{Σ}^+ будет

$$\begin{aligned} \Phi_{\Sigma}^+ &= \Phi_{j=2(2N-1)}^+(l_N)(1-r) \exp(-K\Delta l) \\ &= \Phi_0(1-r)^{N+1} \exp[-(N+1)K\Delta l], \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Delta l = H/(N \cos \psi) = \mu^{-1}$, H — толщина осадка, ψ — угол падения излучения, $\mu = N/L$ — средняя плотность неоднородностей внутри среды, N — количество неоднородностей на пути распространения излучения.

Для прямого потока, выходящего из среды под углом $\theta = \psi$ после отражения от зеркальной поверхности $\Phi_{\Sigma\Sigma}^+$, можно записать

$$\Phi_{\Sigma\Sigma}^+ = \Phi_0(1-r)^{2(N+1)} \exp[-2(N+1)K\Delta l]r_0, \quad (9)$$

где r_0 — коэффициент отражения излучения от зеркального покрытия.

В то же время с учетом поглощения излучения K на интервалах между неоднородностями внутри среды обратный поток излучения $\Phi_{\Sigma}^-(L)$, прошедшего расстояние L в слое мутной среды с поглощением и рассеянием до зеркальной поверхности, составит

$$\Phi_{\Sigma}^-(L) = \Phi_0 r \exp[-2K\Delta l]Z, \quad (10)$$

где

$$Z = \sum_{m=1}^{m=N} (1-r)^{m-1} \exp[-2(m-1)K\Delta l].$$

Далее, учитывая коэффициент отражения потока r_0 на поверхности зеркала, можно в общем случае записать величину обратного потока $\Phi_{\Sigma\Sigma}^-(2L)$ на выходе из среды в виде

$$\Phi_{\Sigma\Sigma}^-(2L) = (1+r_0)^2 \Phi_0 r \exp[-2K\Delta l]Z, \quad (11)$$

где

$$Z = \sum_{m=1}^{m=N} (1-r)^{m-1} \exp[-2(m-1)K\Delta l].$$

В частном случае, когда угол падения ψ и отражения θ потока излучения равны $\psi = \theta = 0^\circ$, вышедший поток из осадка будет:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{out}}^0 &= \Phi_{\Sigma\Sigma}^+ + \Phi_{\Sigma\Sigma}^-(2L) = \Phi_0(1-r)^{2(N+1)} \\ &\times \exp[-2(N+1)K\Delta l]r_0 + (1+r_0)^2 \Phi_0 r \exp[-2K\Delta l]Z, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$Z = \sum_{m=1}^{m=N} (1+r)^{m-1} \exp[-2(m-1)K\Delta l].$$

Найденное в результате расчетов распределение поля излучения внутри и на внешних границах стопы на основе исходных коэффициентов среды r , K и μ позволяет в дальнейшем использовать его для сравнения с полученными экспериментальными результатами измерений спектральных коэффициентов отражения $R_s(\lambda)$ под различными углами падения ψ падающего потока Φ_0 . Для этого необходимо вычислить $R_{\text{out}}(\lambda) = \Phi_{\Sigma\Sigma}^+/\Phi_0$ (если $\psi \neq 0^\circ$) и $R_{\text{out}}^0/\Phi_0 = [\Phi_{\Sigma\Sigma}^+ + \Phi_{\Sigma\Sigma}^-(2L)]/\Phi_0$ (если $\psi = 0^\circ$).

В работах М.М. Гуревича [7] было показано, что вне зависимости от толщины рассматриваемого слоя H и величины внешнего потока Φ_0 параметр G , равный

$$G = [1 + (\phi^-/\phi_0)^2 - (\phi^+/\phi_0)^2]/2(\phi^-/\phi_0) = \text{const}, \quad (13)$$

представляет собой фотометрический инвариант, характеризующий только оптические свойства элемента Δl мутной среды. Здесь ϕ^+/ϕ_0 — коэффициент пропускания на элементе Δl среды, (ϕ^-/ϕ_0) — коэффициент отражения на элементе Δl среды.

В общем виде связь коэффициентов отражения $\rho(\Delta l)$, пропускания $\tau(\Delta l)$ и поглощения $\alpha(\Delta l)$ в теории М.М. Гуревича [7] с коэффициентами используемой здесь фотометрической модели искривленной стопы при условии выполнения баланса энергии излучения на элементе среды Δl , а именно $\tau(\Delta l) + \rho(\Delta l) + \alpha(\Delta l) = 1$, можно записать в виде

$$\tau(\Delta l) = \phi^+/\phi_0 = (1-r) \exp[-K\Delta l], \quad (14)$$

$$\rho(\Delta l) = \phi^-/\phi_0 = r \exp[-K\Delta l], \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \alpha(\Delta l) &= 1 - \tau(\Delta l) - \rho(\Delta l) \\ &= 1 - \phi^+/\phi_0 - \phi^-/\phi_0 = 1 - \exp(-K\Delta l). \end{aligned} \quad (16)$$

С другой стороны, в среде с сильным рассеянием и поглощением излучения (мутной среде) справедливы следующие соотношения [7]:

$$\tau(\Delta l) = 1 - \beta_2 \Delta l, \quad (17)$$

$$\rho(\Delta l) = \beta_1 \Delta l, \quad (18)$$

$$\alpha(\Delta l) = \beta_3 \Delta l = (\beta_2 - \beta_1) \Delta l, \quad (19)$$

где β_1 , β_2 и β_3 — положительные постоянные с размерностью длина^{-1} , характеризующие оптические свойства мутной среды по отношению к проходящему через нее диффузному потоку в модели М.М. Гуревича.

Приравняв правые части уравнений (14)–(16) и (17)–(19) соответственно, получаем связь коэффициентов нашей фотометрической модели стопы для мутных сред с коэффициентами уравнений модели М.М. Гуревича:

$$\beta_2 = [1 - (1 - r) \exp(-K\Delta l)] / \Delta l = \mu [1 - (1 - r) \exp(-K/\mu)], \quad (20)$$

$$\beta_1 = [r \exp(-K\Delta l)] / \Delta l = r\mu \exp(-K/\mu), \quad (21)$$

$$\beta_3 = [1 - \exp(-K\Delta l)] / \Delta l = \mu [1 - \exp(-K/\mu)]. \quad (22)$$

Транспортное альbedo $W = 1/G$, введенное здесь, как и в [6], через фотометрический инвариант G и которое физически характеризует соотношение процессов обратного рассеяния и ослабления излучения при взаимодействии излучения с мутной средой, будет определяться через модельные коэффициенты предложенной модели искривленной стопы следующим соотношением:

$$W = 1/G = [r \exp(-K\Delta l)] / [1 - (1 - r) \exp(-K\Delta l)] = r \exp(-K/\mu) / [1 - (1 - r) \exp(-K/\mu)]. \quad (23)$$

На рис. 6, *b* приведены результаты расчета спектрального коэффициента отражения зеркальной поверхности с осадком, используя предложенную выше модель искривленной стопы по формуле

$$R_{\text{out}}(\lambda) = \Phi_{\Sigma\Sigma}^+ / \Phi_0 \quad (\text{для } \psi = 30^\circ, 45^\circ). \quad (24)$$

Результаты модельных расчетов $R_{\text{out}}(\lambda)$ в спектральном диапазоне $\Delta\lambda = 2\text{--}15 \mu\text{m}$ для углов падения $\psi = 45^\circ$ и 30° выполнены при использовании функции $K(\lambda)$, полученной ранее экспериментально с помощью методики Кубелки–Мунка [10] и приведенной на рис. 5.

Расчетные спектры $R_{\text{out}}(\lambda)$ для углов падения $\psi = 30^\circ$ и 45° (рис. 6, *b*, спектры 1 и 2) хорошо воспроизводят характерный вид экспериментальных спектров отражения $R_s(\lambda)$ загрязненной поверхности во всем ИК спектральном диапазоне. При модельных коэффициентах $r = 0.01$; $K(\lambda)$, $H = 400 \mu\text{m}$ и значения $R_{\text{out}}(\lambda)$ по формуле (24) близки к $R_s(\lambda)$ для спектральных диапазонов вдали от полос поглощения ($\Delta\lambda = 2\text{--}3, 4\text{--}5, 11\text{--}13 \mu\text{m}$).

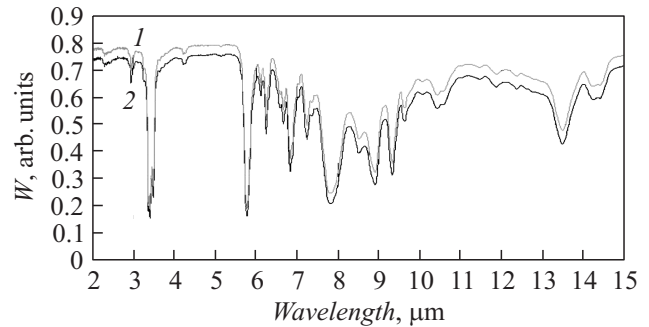


Рис. 7. Транспортное альbedo $W(\lambda)$ (спектр 1 — угол падения $\psi = 30^\circ$; спектр 2 — угол падения $\psi = 45^\circ$).

Расчетные спектры $R_{\text{scat}}(\lambda) = \Phi_{\Sigma\Sigma}^- / \Phi_0$ для обратного потока на выходе из осадка под углами падения $\psi = 30^\circ$ и 45° (рис. 6, *c*, спектры 3 и 4) (для $r = 0.01$; $K(\lambda)$, $H = 400 \mu\text{m}$) определяют величину рассеянного излучения при освещении осадка на зеркальной поверхности.

Расчетные значения транспортного альbedo $W(\lambda)$, введенного в модель стопы через фотометрический инвариант, дают возможность оценки отражательных свойств вещества осадка как одновременно светорассеивающей и поглощающей свет среды. Спектральная зависимость параметра $W(\lambda)$ (рис. 7), рассчитанная по (23) по модельным параметрам среды осадка, дает более сильную степень изменения отражательных свойств зеркальной поверхности при ее загрязнении — снижение отраженного потока в спектральных интервалах вдали от сильных полос поглощения среды осадка больше на 8–10% по сравнению с экспериментальной зависимостью $R_s(\lambda)$. Возможно, это связано с неучтенными в модели стопы эффектами ослабления падающего потока Φ_0 на шероховатости наружной поверхности осадка Q_0 .

Выводы

1. Разработана методика экспериментального исследования свойств загрязненной поверхности продуктами газовой выделения из материалов-загрязнителей в вакууме. Методика опробована на примере имитационного эксперимента с физическим моделированием условий собственной внешней атмосферы КА при получении осадка на поверхности образца типового зеркального покрытия. Измерены спектральные характеристики отражения зеркального покрытия с осадком в широком спектральном диапазоне, включая ВУФ, видимую и среднюю ИК-области спектра. Приведен качественный химический состав осадка на оптической поверхности образца, полученного на основе анализа отраженного излучения.

2. Предложены расчетные зависимости для определения отраженных и рассеянных потоков от загрязненной поверхности с помощью простого фотометрического подхода с использованием понятий двухпоточного

вых моделей переноса излучения через мутные среды. Сделаны расчеты спектральных коэффициентов отражения, обратного рассеяния и транспортного альбедо от загрязненной зеркальной поверхности, сделана оценка изменения отражательных свойств вещества осадка как одновременно рассеивающей и поглощающей среды.

Список литературы

- [1] *Акишин А.И.* Космическое материаловедение. М.: НИИЯФ МГУ, 2007. 209 с.
- [2] *Бубнов И.А., Калашиков Е.В., Калашикова С.Н., Береговский В.В., Комаров Н.В., Подлесная Г.В., Волков А.Г., Дюгаева Н.А., Сушков А.А.* Сб. трудов. VIII Международной конференции „Прикладная оптика-2012“. СПб. Т. 2. С. 152–156.
- [3] *Калашиков Е.В., Калашикова С.Н.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 11. С. 111–115.
- [4] ГОСТ Р 25645.338-96 Материалы полимерные для космической техники. Требования к испытаниям на стойкость к воздействию вакуумного ультрафиолетового излучения.
- [5] *Рогаткин Д.А.* // Опт. и спектр. 1999. Т. 87. № 1. С. 109–113.
- [6] *Rogatkin D.A.* // Biomedical Engineering. 2007. Vol. 41. N 2. P. 59–65.
- [7] *Гуревич М.М.* Фотометрия. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 272 с.
- [8] *Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.* // УФН. 1965. Т. 85. Вып. 2. С. 365–380.
- [9] NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [10] *Judd D.B., Wyszecki G.* Color in business, science and industry. NY: John Wiley & Sons, 1975. 592 p.
- [11] *Матвеев А.Н.* Оптика. М.: Высш. школа, 1985. 351 с.