

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУЧКОВ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПОЛИМЕРНЫЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ

В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, О.Д. Едаменко, Д.Г. Тарасов

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: www.bstu.ru, тел./факс (4722)54-96-04

Исследовано влияние пучков быстрых электронов на структуру и свойства радиационно-защитных композиционных материалов, капсулированных в полимерные термопластичные оболочки. Представлены результаты теоретических расчетов пробега быстрых электронов в полимерном композите, оценка защитных характеристик и экспериментальные результаты по изменению мощности дозы электронного излучения за слоями полимерного композита с объемным электрическим зарядом. Исследована аморфно-кристаллическая структура, макросвойства и деструкция полимерного композита.

Одной из важнейших проблем радиационной физики и химии полимеров является выяснение специфики радиационных процессов, протекающих в веществе при воздействии различных видов ионизирующих излучений. В то же время при проведении радиационных испытаний полимерных материалов остро стоит проблема имитации одного вида излучения другим, более технически "удобным".

Имеющаяся в данной области информация ограничена и противоречива. Основное внимание исследователей обращено на радиационную стойкость чистых полимеров, а также композитов на их основе с металлическими, кварцевыми, углеродными наполнителями [1]. Практически отсутствует информация о радиационной стойкости полимерных композитов, наполненных металлоолигомерами. Влияние ионизирующих излучений часто рассматривается в отдельности для физической, физико-химической и химической стадии радиолитического разложения, а также макросвойств полимерных материалов.

Одним из перспективных энергетических видов воздействия на материалы является обработка их пучком ускоренных электронов. Электронный пучок является экологически чистым энергоносителем, дающим возможность вводить в объем обрабатываемого материала большое количество энергии за малое время, резко меняя его состояние.

В работе представлены результаты теоретических расчетов пробега быстрых электронов в полимерных композитах, наполненных высокодисперсным металлоолигомером на основе полиэтилсилоксоната свинца (85 мас. %), даны оценка защитных характеристик и экспериментальные результаты по изменению мощности дозы электронного излучения за слоями композитов с объемным электрическим зарядом.

Композиционные материалы получали смешением порошкообразного полистирола и металлоолигомерного наполнителя в смесителе, их механоактивацией в струйной мельнице,

последующим смешением композиции с пластифицирующей добавкой синтетической жирной кислотой на вальцах при температуре 468...473 К. В качестве полимерной матрицы использован жесткий аморфный ударопрочный полистирол с молекулярной массой $M = 300000$ и элементарным составом, мас. %: С - 92.31; Н - 7.69. Полимерный композит с плотностью 4280 кг/м³ получен методом горячего прессования при удельном давлении прессования 500 МПа.

Используемая технология получения композиционного материала на основе порошкообразных полимерных связующих позволяет осуществить электростатическое взаимодействие компонентов, обеспечивающее высокую стабильность полимерного связующего в наполненных полимерных матрицах.

Образцы полимерных композитов, изготовленные в форме дисков диаметром 50 мм и толщиной 1...20 мм, устанавливали на пути электронного пучка перпендикулярно падающего на плоскую поверхность диска. За облучаемым образцом вплотную к его внешней поверхности закрепляли дозиметр, который был экранирован от попадания электронов, рассеянных в конструкции ускорителя. Чувствительным элементом дозиметра служил алмазный детектор, представляющий собой пластину площадью 0.25 см² и толщиной 300 мкм с напылением на плоской поверхности диска запирающим и инжектирующим контактами. Детектор позволял проводить длительное (несколько часов) облучение полимерного композита без заметной деградации параметров чувствительного элемента.

ГЛУБИНА ПРОНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

При выборе наиболее приемлемых вариантов и соответствующих параметров облучения необходимо определить распределение поля поглощенных доз в плоскости поперечного сечения материала. Экспериментальное распределение мощности дозы по глубине полимерного композита (ПК) вдоль направления облучения приведено на

рис. 1. При облучении электронами различной энергии одинаковая доза достигается на глубине, которая в приближении прямо пропорциональна энергии электронов в области 0.5...5 МэВ.

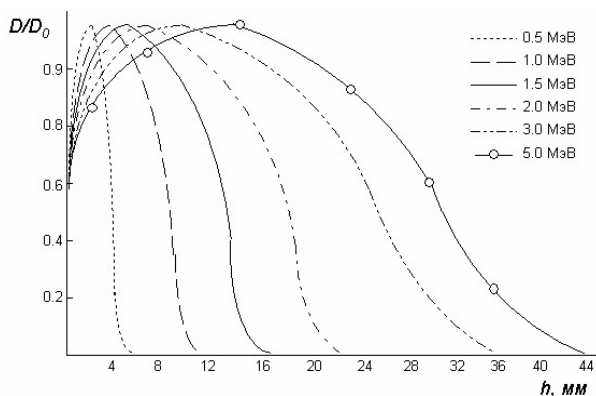


Рис. 1. Относительное распределение поглощенной дозы D/D_0 по глубине h полимерного композита для быстрых электронов с энергией 0.5...5 МэВ

Наблюдается экстремальный характер распределения поглощенной дозы по толщине образца. Для пучка электронов с энергией 3...5 МэВ полоса максимума уширяется и охватывает более глубокие слои ПК. Появление максимума связано с развитием процесса ионизации в массе композита, вызываемого падающими электронами и повышением плотности ионизации среды за счет обратного рассеяния вторичных электронов на больших глубинах. Это приводит к росту поглощенной дозы излучения. Спад на кривой распределения объясняется поглощением и рассеянием электронов.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с теоретически рассчитанными по методу Монте-Карло. Расчетные результаты распределения дозы $D(h)$ по глубине полимерного композита приведены для электронного пучка с $E = 5$ МэВ на рис. 2. Двустороннее облучение образцов выполнено для создания большей равномерности облучения по толщине.

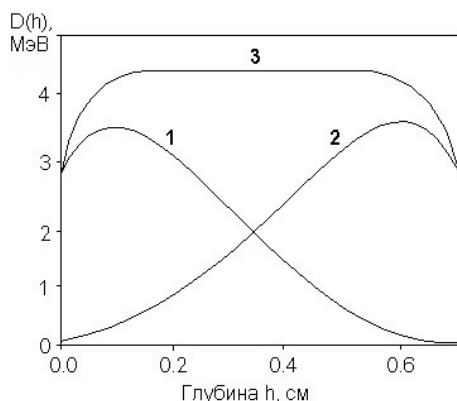


Рис. 2. Распределение электронов в глубине полимерного композита, облученного с одной (1), с другой (2) и с обеих сторон (3)

Некоторое представление о распределении электронов по глубине полимерного композита и стали марки СТ-3 приведено на рис. 3. Расчет

выполнен по методу Монте-Карло при числе траекторий частиц, равных 500.

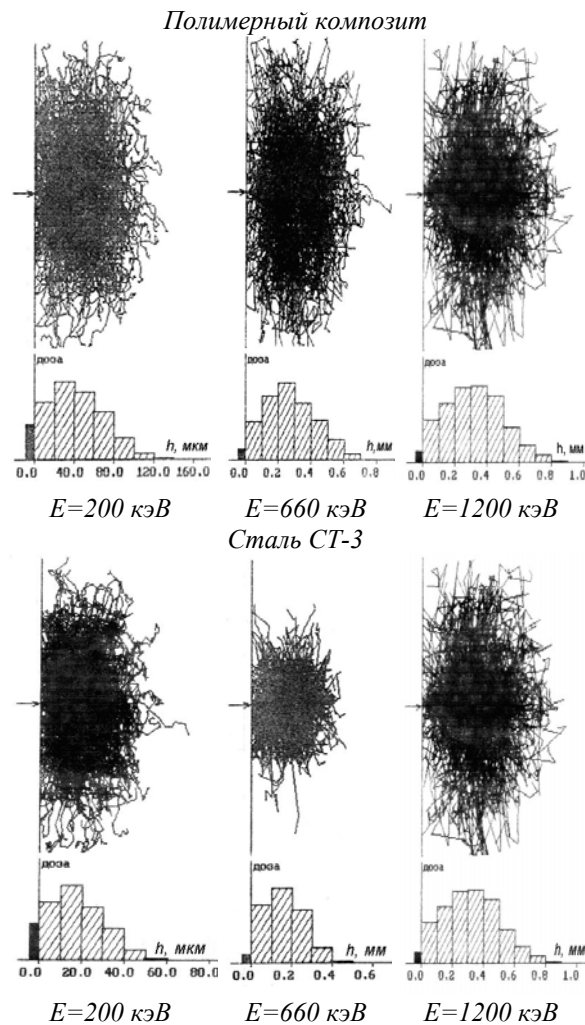


Рис. 3. Расчетное распределение электронов в полимерном композите и стали СТ-3

ПРОХОЖДЕНИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ

Прохождение электронов через слой вещества в присутствии электрического поля рассчитано с использованием численного метода, описанного в [2]. В этом методе принято, что путь электрона состоит из отрезков, определяемых расстоянием между двумя последовательными актами упругого рассеяния при атомном столкновении. Вероятный процесс рассеяния электрона кулоновским полем ядра и атомных электронов вещества рассчитан по методу Монте-Карло. Результаты математических расчетов изменения коэффициентов отражения, поглощения электронов разной энергии и глубины их проникновения в полимерном композите приведены в табл. 1. Анализ коэффициентов отражения и поглощения электронов в композите показывает, что в широком энергетическом спектре электронов 73...91% энергетических частиц приходится на поглощение в материале. Однако при $E > 1$ МэВ заметно возрастает эффект отражения электронов.

Таблица 1
Расчетные параметры распределения электронов
в поверхностных слоях полимерного композита

Энергия электронов, кэВ	Глубина концентрации максимальной дозы, мм	Коэффициенты			
		отражения		поглощения	
		по энергии	по частицам	по энергии	по частицам
40	0.01	0.133	0.190	0.867	0.810
80	0.01	0.202	0.302	0.798	0.738
140	0.01	0.223	0.328	0.777	0.782
200	0.02	0.241	0.354	0.759	0.884
660	0.02	0.096	0.180	0.904	1.036
1000	0.3	0.086	0.162	0.914	1.282
1200	0.4	0.095	0.188	0.904	1.316
2000	0.9	0.111	0.190	0.889	0.810
3000	1.3	0.123	0.231	0.877	0.769

ОЦЕНКА ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА, ОБУСЛОВЛЕННОГО НАЛИЧИЕМ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В КОМПОЗИТЕ

При непрерывном облучении полимерного композита пучком быстрых электронов с $E = 2.5$ МэВ наблюдался постепенный спад мощности дозы до достижения некоторого минимального значения. Мощность дозы на внешней поверхности образца зависит от его относительной толщины d/R (где d - толщина образца, R - расчетный ионизационный пробег электронов с заданной энергией). Мощность дозы за образцом D отнесена к начальной мощности дозы D_0 . За образцом толщиной $0.5 R$ (рис.4, кривая 1) мощность дозы снижается на 10 % и практически не изменяется уже через 100 с с начала облучения. За образцами полимерного композита большей толщины снижение мощности дозы до устойчивого минимального значения протекало с меньшей скоростью (см. рис.4, кривая 2). При этом мощность дозы на внешней поверхности образца с увеличением его толщины непрерывно снижается до толщины $(0.85...0.9)R$. При толщине образца $(0.85...0.9)R$ мощность дозы за образцом снижается в 5 раз.

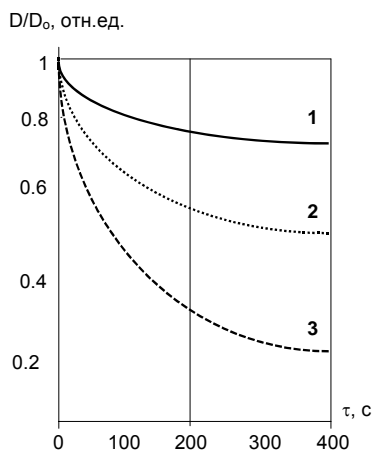


Рис. 4. Кинетика изменения мощности дозы электронного излучения ($E=2$ МэВ) на внешней поверхности композита разной толщины: 1 - $0.5R$; 2 - $1.5R$; 3 - $0.85R$

Из рис. 5 следует, что влияние электрического поля на поглощенную дозу D заметно сказывается при $d > 0.5 R$. При $d = 0.85 R$ отношение D/D_0 достигает минимального устойчивого значения. При увеличении напряженности электрического поля (E) на внутренней стороне поверхности образца полимерного композита защитный эффект заряженного диэлектрика выражен сильнее. Согласно [3] подобный эффект связан как с сокращением пробега электронов, так и со спадом коэффициента прохождения электрона в веществе, вызванным торможением и отклонением частиц в тормозящем электрическом поле в поверхностных слоях диэлектрика.

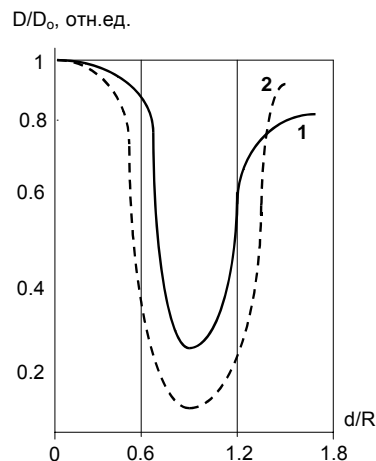


Рис. 5. Зависимость поглощенной дозы пучка быстрых электронов ($E=2$ МэВ) от толщины слоя и напряженности поля (E , кВ/м): 1 - 1.0; 2 - 2.0

При проведении расчетов поглощенной дозы, коэффициентов прохождения частиц и энергии, а также энергетических спектров электронов за плоским защитным слоем глубинное распределение напряженности электрического поля задавалось формулой:

$$E(x) = E_0[1 - 2(x/d)],$$

где x - направленная по нормали к слою координата плоскости внутри слоя; $E_0 = \rho/2e$ - напряженность электрического поля на внутренней стороне поверхности слоя; ρ - плотность объемного заряда, постоянная по глубине слоя; e - диэлектрическая проницаемость диэлектрика; d - толщина слоя.

Распределение напряженности по этой формуле получено при решении уравнения Пуассона в предположении, что плотность создана и сохраняется в результате захвата на ловушке термализованных электронов первичного пучка и при условии короткозамкнутости электрического поля в слое [4], т.е. при равенстве нулю электрического потенциала на поверхности слоя.

Выбранное равномерное распределение плотности объемного заряда в слое является упрощенным представлением конфигурации поля, реализующейся в эксперименте, при котором падающий пучок электронов подвергается вначале тормозящему, а после прохождения плоскости

нулевого поля в середине слоя ускоряющему действию электрического поля объемного заряда [4].

Согласно представлениям [3], мощность поглощенной дозы за образцом толщиной 0.45...0.8 R обусловлена преимущественно электронами, прошедшими через образцы толщиной 1.6 R, тормозным излучением, генерируемым пучком электронов в поверхностных слоях и внутри образца.

Доза тормозного излучения за образцом полимерного композита снижается из-за уменьшения выхода генерации тормозного излучения в первых слоях диэлектрика, поглотивших электроны и дающих наибольший вклад в поглощенную дозу D. Следовательно, снижение D в более глубоких слоях композита будет тем сильнее, чем быстрее уменьшается энергия электрона в поверхностных облучаемых слоях. Защитная роль глубинных слоев полимерного композита состоит в подавлении тормозного излучения за счет высокой концентрации атомов свинца (до 73 %) и плотности композита (4280 кг/м³).

Таким образом, на исследованных диэлектрических образцах полимерных композитов подтверждается тот факт, что электрическое поле объемного заряда, нарастающее во времени при электронном облучении полимерного композита, резко снижает мощность поглощенной дозы за образцом, включая тормозное излучение.

По данным электронно-микроскопического анализа (рис. 6) структура поверхности полимерного композита, подвергнутого обработке в пучке быстрых электронов, зависит не столько от энергии электронов, сколько от накопленной дозы. Наиболее сильное влияние электронного пучка на структуру поверхностного слоя композита проявляется для высокоэнергетического излучения электронов с $E > 2$ МэВ и накопленной интегральной дозы $D = 2$ МГр.

На фотографиях микроструктуры видно, что при облучении электронами с $E = 6.2$ МэВ при $D = 0.2$ МГр на поверхности полимерного композита происходит формирование микротрещин с размером 5...10 мкм. Происходит также образование крупных конгломератов полимерных молекул с размером частиц до 25 мкм. Увеличение дозы облучения до 0.66 МГр способствует развитию микротрещин, их размер увеличивается до 50 мкм.

При дозе в 1.0 МГр структура поверхностного слоя полимерного композита резко перестраивается, крупные каналы практически исчезают и происходит формирование замкнутых пороподобных структур, размером примерно 4...20 мкм, заполненные коксом - продуктом термодеструкции полимерного композита. Наряду с мелкодисперсными фазами наблюдается также образование большого количества дислокаций и дислокационных петель.

Особый интерес вызывает характер поверхности полимерного композита при поглощенной дозе

2 МГр. Радиационные точечные дефекты стекают в устье трещин, что приводит к их росту. Вновь происходит образование микротрещин размером 15...25 мкм, но обращает внимание их направленный характер. Расстояние между соседними микротрещинами достигает 110...120 мкм. Поверхность участков между микротрещинами сплошная и плотная с отдельными конгломератами небольших размеров (до 10 мкм).

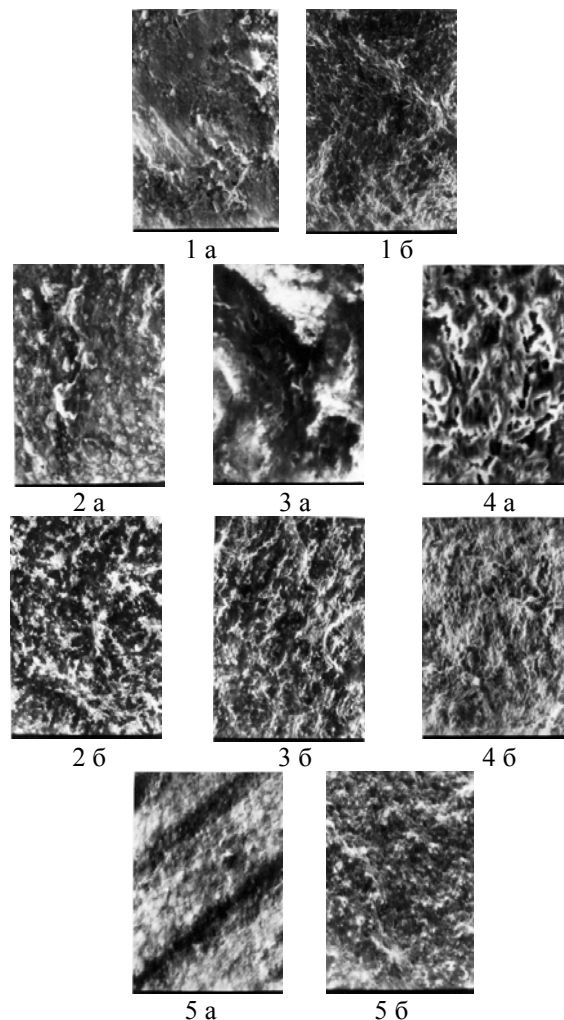


Рис. 6. Электронные фотографии микроструктуры ($\times 6250$) исходного (1) полимерного композита и подвергнутого облучению быстрыми электронами с энергией 6.2 МэВ и накопленной дозой: 2 - 0.2 МГр; 3 - 0.66 МГр; 4 - 1.0 МГр; 5 - 2.0 МГр; а - поверхность, б - скол при поверхностном слое

При облучении дозой от 0.2 до 2 МГр тонких (5 мм) дисков из полимерных композитов на фотографиях микроструктуры поперечного среза отчетливо видны две области, разделенные резкой границей (см. рис. 6). Темная область - полистирольная матрица, подвергнутая термоокислительной деструкции, а внутри расположена более светлая область в виде свилей неокисленного термопласта, сшитого с олигомерным полиэтилсиликонатом свинца. С увеличением дозы от 0.2 до 0.66 МГр межфазная

граница становится более резкой и ее характер непрерывно меняется, что свидетельствует о нестационарном характере протекающих процессов.

При дозе в 2 МГр структура среза резко изменяется, граница между фазами сглаживается, что может быть результатом образования оплавленного слоя. Наиболее высокая однородность полимерного композита достигается при двустороннем облучении образца с дозой по 2 МГр.

Глубина образующихся трещин на поверхности композита (практически совпадает с толщиной окисленного слоя полимера) пропорциональна корню квадратному поглощенной дозы и при дозе 2 МГр достигает 400 мкм (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость глубины поверхностных трещин от поглощенной дозы облучения полистирольного композита быстрыми электронами ($E=6.2$ МэВ)

Поглощенная доза, МГр	Глубина трещины, мкм	Глубина окисленного слоя, мкм
0.2	-	100
0.66	225	250
1.4	310	320
2.0	400	430

Можно предположить образование локальных фигур Лихтенберга на поверхности радиационно-заряженного композита при поглощенной дозе 2 МГр. Как известно [5], возникновение самопроизвольного электрического пробоя диэлектриков в процессе электронного облучения наблюдается при флюенсе частиц выше 10^{13} см⁻², плотности тока порядка нескольких наноампер на 1 см⁻², независимо от энергии инжектированных электронов. В выполненном эксперименте параметры по флюенсу электронов и плотности тока на 2-3 порядка выше, что дает основание образующиеся трещины в виде каналов принимать за фигуры, аналогичные фигурам Лихтенберга и образующиеся в результате электрического разряда.

В результате высокоскоростного удара частицы о твердую мишень образуется плазмод, состоящий из частично ионизированного вещества и мишени, и наблюдается эмиссия электронов и ионов [6]. Оценка вклада эмиссии заряда, накопленного в полимерном композите при облучении электронами с $E=6.2$ МэВ, флюенсе 10^{16} эл./см² и плотности тока 0.33 мкА/см², не определялась. Однако по полученным экспериментальным результатам на основании [2] можно сделать предположение, что инициирование электрического разряда может быть вызвано снижением электрической прочности диэлектриков под действием импульсной механической нагрузки и образованием локальной ударной волны при ударе частиц о поверхность мишени. При наличии в объеме диэлектрика сильного электрического поля ионизация на фронте ударной волны и генерация тока приводят к формированию лавины и развитию заряда.

Косвенным подтверждением образования ударной волны в поверхностных слоях полимерного композита в процессе его облучения на быстрых

электронах является повышение в 2 раза микротвердости (до 40...44 HV) полимерного композита на глубине материала 4...5 мм от поверхности, подвергнутой электронному облучению. На данную глубину электроны не проникают, возможно, лишь их косвенное воздействие при тепловом ударе и возникающем тормозном фотонном излучении. Можно предположить, что радиационное упрочнение полимерного композита происходит как вследствие радиационной полимеризации полимерной матрицы с олигомером, так и в результате расслоения твердого раствора с образованием новых структурных состояний. При рассмотрении твердого раствора в материале должно появиться множество межфазных границ, которые препятствуют скольжению дислокаций и вызывают упрочнение полимерного композита. В результате и происходит возрастание микротвердости материала (табл. 3).

Таблица 3

Изменение микротвердости полимерного композита на глубине 4...5 мм в результате облучения быстрыми электронами ($E=6.2$ МэВ, $D=2$ МГр)

Микротвердость HV, кгс/мм ²		
до облучения	в процессе облучения	после облучения и отжига ($T=423$ К, $\tau=0.5$ ч)
19.7	40.1	33.5
23.4	44.7	42.7

В процессе пострadiационного отжига композита при температуре 423 К наблюдается восстановление первоначальной (до электронной обработки) микротвердости (примерно на 70%). Поэтому следует считать, что при облучении полимерного композита быстрыми электронами ($D=2$ МГр) происходит прежде всего образование новых структурных состояний, которые являются следствием расслоения твердого раствора.

ВЫВОДЫ

1. В широком энергетическом спектре быстрых электронов 73...92% энергетических частиц приходится на поглощение в полимерном композите. При $E_e \geq 1$ МэВ возрастает эффект отражения электронов в диэлектрическом композите. Наблюдается экстремальный характер распределения поглощенной дозы электронного облучения по толщине композита.

2. Оценка защитного эффекта в полимерном композите от воздействия пучка быстрых электронов обусловлена накоплением объемного электрического заряда в композите, а мощность накопленной дозы на внешней поверхности композита зависит от его относительной толщины (по отношению к расчетному ионизационному пробегу (R) электронов с заданной энергией). Электрическое поле объемного заряда, нарастающее во времени при электронном облучении полимерного композита, резко снижает мощность поглощенной дозы за образцом, включая

тормозное излучение. Мощность дозы на внешней поверхности композита с увеличением его толщины непрерывно снижается до толщины композита 0.85...0.90 R.

3. Наиболее сильное влияние электронного пучка на структуру поверхностного слоя композитов проявляется при $E > 2$ МэВ и накопленной интегральной дозе 2 МГр. Происходит образование микротрещин размером 15...25 мкм. Глубина образующихся микротрещин практически соответствует толщине окисленного слоя полимеров и пропорциональна корню квадратному поглощенной дозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Милинчук, В.И. Тупиков. *Радиационная стойкость органических материалов*: Справочник. М.: «Энергоатомиздат», 1986, 42 с.
2. В.В. Цетлин, В.А. Шуршаков, З.Ю. Метлицкая. *Прохождение быстрых электронов в*

веществе в присутствии внутреннего электрического поля: Деп. рук. №985-В90, ВИНТИ, 1990, 110 с.

3. В.В. Цетлин, Т.К. Павлушкина, В.И. Редько. Снижение мощности дозы электронного излучения за слоями заряжающихся диэлектриков // *Атомная энергия*. 1993, т.74, №2, с. 163-165.

4. В.В. Цетлин, О.А. Мазницина, В.А. Шуршаков. Радиационные свойства слоев диэлектриков с объемным электрическим зарядом // *Атомная энергия*. 1993, т.74, №2, с. 150-153.

5. А.И. Акишин, Л.С. Новиков. *Методы имитации воздействия окружающей среды на материалы космических аппаратов*. М.: Изд-во МГУ, 1986, 93 с.

6. О.Б. Евдокимов, Б.А. Кононов, Н.И. Ягушкин. Пробег быстрых электронов в диэлектрических материалах // *Атомная энергия*. 1976, т.41, №4, с. 282-283.

Статья поступила в редакцию 16.03.2009 г.

ДІЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ПУЧКІВ ШВИДКИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА ПОЛІМЕРНІ РАДІАЦІЙНО-ЗАХИСНІ КОМПОЗИТИ

В.І. Павленко, Р.Н. Ястребинський, О.Д. Єдаменко, Д.Г. Тарасов

Досліджено вплив пучків швидких електронів на структуру і властивості радіаційно-захисних композиційних матеріалів, капсулірованих в полімерні термопластичні оболонки. Представлено результати теоретичних розрахунків пробігу швидких електронів в полімерному композиті, оцінка захисних характеристик і експериментальні результати по зміні потужності дози електронного випромінювання за шарами полімерного композиту з об'ємним електричним зарядом. Досліджена аморфно-кристалічна структура, макровластивості та деструкція полімерного композиту.

AFFECTING OF HIGH-POWER BUNCHES OF RAPID ELECTRONS POLYMERIC RADIATION-PROTECTIVE KOMPOZITY

V.I. Pavlenko, R.N. Yastrebinskiy, O.D. Edamenko, D.G. Tarasov

In work influence of bunches of rapid electrons is explored on a structure and properties of radiation-protective materials of compositions, kapsulirovannykh in polymeric termoplastichnye shells. The results of theoretical calculations of run of rapid electrons are presented in polymeric kompozite, estimation of protective descriptions and experimental results on a change power of dose of electronic radiation after the layers of polymeric kompozita with a by volume electric charge. An amorphously-crystalline structure and destruction of polymeric kompozita, is explored.