

## ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПЛАЗМЕННО-ПЫЛЕВОГО СЛОЯ НА ИЛЛЮМИНАТОРАХ СПУСКАЕМЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ВО ВРЕМЯ ПРОХОЖДЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

© 2021 г. В. Ю. Тугаенко<sup>а, \*</sup>, Д. С. Овчинников<sup>а</sup>, М. Г. Исаенкова<sup>б</sup>, Н. И. Каргин<sup>б</sup>,  
О. А. Крымская<sup>б</sup>, А. А. Тимофеев<sup>б</sup>, Я. А. Бабич<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Ракетно-космическая корпорация “Энергия” им. С.П. Королёва,  
ул. Ленина, 4-а, Королёв, Московской обл., 141070 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,  
Каширское шоссе, д. 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: [vjatcheslav.tugaenko@rsce.ru](mailto:vjatcheslav.tugaenko@rsce.ru)

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 23.02.2020 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

Электронно-микроскопическими исследованиями впервые обнаружены на поверхности спускаемого космического аппарата (СА) различные по форме и размерам огранные частицы, образующиеся при прохождении СА атмосферы Земли с гиперзвуковой скоростью. Максимальные размеры частиц не превышают 5 мкм. Анализ фазового состава налёта на иллюминаторах приземлившихся СА, проведенный методом рентгеновской дифракции показал, что в составе исследуемых проб присутствуют минералы: кварц ( $\text{SiO}_2$ ), криптогалит ( $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ ), минеральный нашатырь ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и другие, редко встречающиеся в природе. Приводятся результаты электронно-микроскопических и рентгеновских исследований образцов с 4-х спускаемых аппаратов.

**Ключевые слова:** космический аппарат, плазменно-турбулентный слой, огранные частицы, минералы

**DOI:** 10.31857/S0016752521010118

### ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно регистрируются десятки болидов, вызываемых падением достаточно крупных метеороидов, и оставляющих в небе ярко светящиеся следы, возникающие в результате взаимодействия этих космических тел, двигающихся с гиперзвуковыми скоростями, с верхней атмосферой Земли (Colonna et al., 2019; Стулов и др., 1995). Схожие физико-химические процессы происходят и со спускаемыми космическими аппаратами, возвращающими людей и грузы с низкой околоземной орбиты (Союз, Dragon, Starliner, Orion, Шэньчжоу), а также с возвращаемыми посадочными капсулами миссий из дальнего космоса (Genesis, Stardust, Hayabusa).

При проведении исследований оптической прозрачности иллюминаторов спускаемого космического аппарата (СА) транспортного пилотируемого корабля “Союз” изучался состав налёта, формирующегося на поверхности иллюминатора при прохождении СА атмосферы Земли с гиперзвуковой скоростью. В процессе взаимодействия

набегающего потока воздуха с теплозащитным покрытием (ТЗП) вокруг СА образуется газоплазменно-пылевой слой, химический состав которого определяется процессами термодеструкции материалов ТЗП (Vruse, 2013). Процессы адсорбции на поверхность иллюминатора, расположенного с подветренной стороны СА, в основном определяются параметрами турбулентного потока, образующегося в зоне нахождения иллюминатора. Для изучения процессов, влияющих на прозрачность иллюминаторов с их поверхности после приземления собирался налёт, элементный состав и морфология частиц которого исследовались электронно-микроскопическими методами, а измерения фазового состава проводились методом рентгеновской дифракции.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 приведены фотографии иллюминаторов нескольких СА, снятые практически сразу после посадки. Можно отметить следующие закономерности осаждения налёта на поверхности:

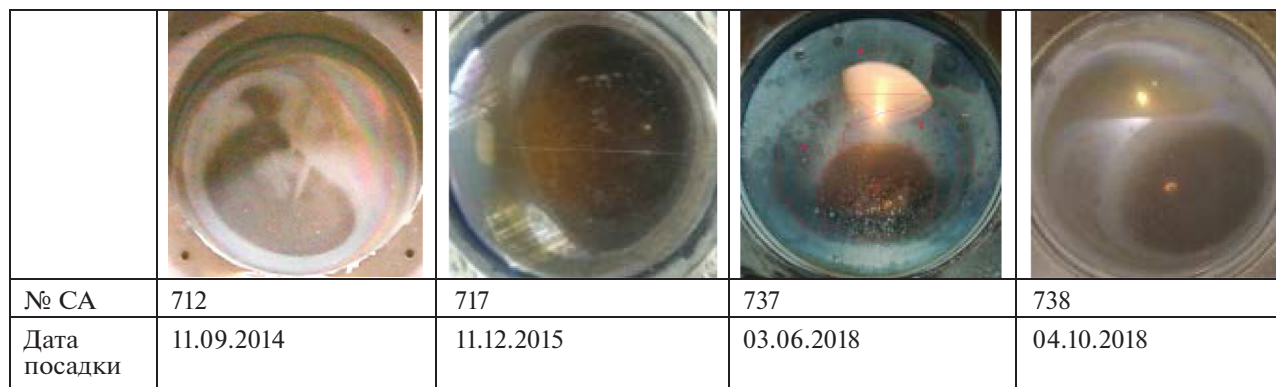


Рис. 1. Фотографии налёта на иллиминаторе спускаемых аппаратов.

неравномерность осаждения, концентрация загрязнения в верхней (по отношению к направлению полета) части иллиминатора, разнообразие форм и положения основного пятна загрязнения. Все эти закономерности связаны с условиями движения СА в атмосфере: углом атаки, режимом маневрирования для обеспечения посадки в установленном месте, возможно с состоянием верхней атмосферы (температура, сезон и т.п.).

После приземления СА на иллиминатор устанавливалась крышка, защищающая его от загрязнения во время транспортировки на предприятие-изготовитель, где после проведения штатных операций, включающих фотографирование, крышка снималась. Затем налёт собирался методом соскребания, взвешивался и поступал в лабораторию для проведения исследований его элементного и фазового состава. Образцы были получены с 4-х СА (712, 717, 737 и 738). Масса полученных образцов в виде порошка составляла 20–40 мг.

Для проведения электронно-микроскопического анализа специально изготавливали держатель из иодидно-рафинированного циркония, присутствие которого в пробах маловероятно. Порошок наносили на проводящий двухсторонний углеродный скотч, предварительно приклеенный на циркониевый держатель. Далее для уменьшения эффекта “зарядки”, связанного с электризацией исследуемого образца, при помощи магнетрона на него наносилось покрытие из золота толщиной около 20 нм.

Работы по-исследованию морфологии проб проводились на сканирующем электронном микроскопе с интегрированной ионной колонной (SEM/FIB) LYRA3 GMU фирмы TESCAN. В микроскопе в качестве источников электронов используется катод с термополевой эмиссией (катод Шоттки), что позволяет получать изображения поверхности образцов высокого разрешения, высокой контрастности и с низким уровнем шумов (Гоулдстейн и др., 1984). Разрешение микро-

скопа в режиме сканирования “Resolution” при 30 кВ (во вторичных электронах составляет 1.2 нм. Микроскоп оснащен энергодисперсионным спектрометром X-Max 80 с программными системами микроанализа AZtec 2.0 и INCA Energy+. Ширина  $MnK_{\alpha}$ -линии при максимальном разрешении детектора составляет 125 эВ. В качестве аналитических сигналов выбирались  $K\alpha$ - или  $L\alpha$ -линии определяемых элементов. Для проведения анализа элементного состава использовали программную систему микроанализа AZtec 2.0, которая позволяет последовательно и автоматически выполнять процесс анализа. Для обнаружения элементов, составляющих образец, применялся критерий  $3\sigma$  и чувствительность метода для элементов с атомным номером больше 10 составила примерно 0.01–0.02%. Важной особенностью проведения измерений являлась неоднородность распределения фаз анализируемого материала. Для отдельных образцов результаты измерения концентрации элементов сильно изменялись от точки к точке. На рис. 2 приведена фотография одного из образцов с указанием мест проведения измерений и соответствующие результаты. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что содержание углерода в точке 1 примерно в два раза меньше, чем в точках 3 и 5. Поэтому, для корректного установления элементного состава пробы, в данной работе определение состава порошков проводилось в пределах области размером  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ . В некоторых случаях, с целью уменьшения влияния геометрии образца анализ элементного состава одной и той же области проводился под разными азимутальными углами и концентрацию элемента в этой области находили как среднеарифметическую величину содержания определяемого элемента, полученного под разными углами. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ порошков следует рассматривать как полуколичественный, по причине существенной шероховатости изучаемой поверхности пробы.

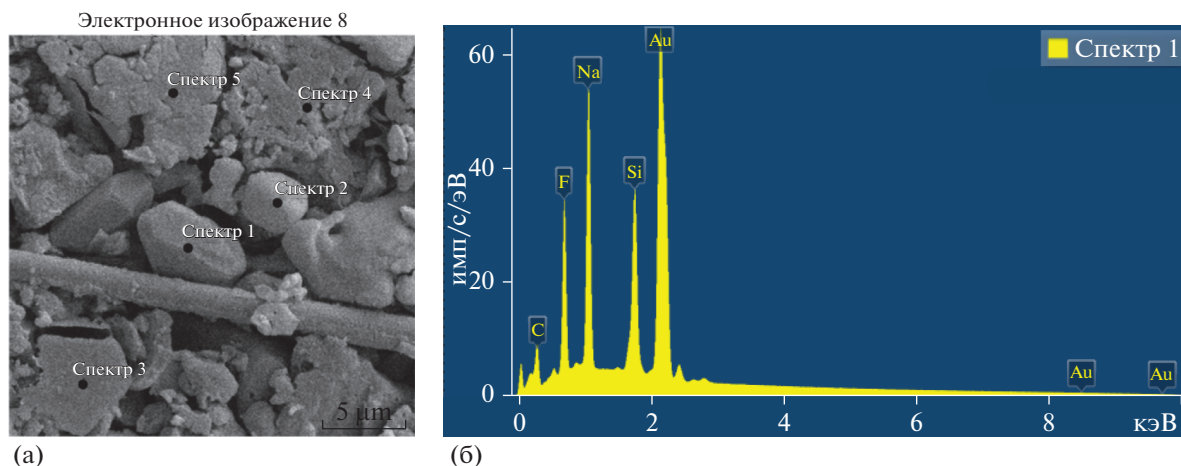


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок (а), полученный во вторичных электронах и энергетический спектр в точке 1 (б) одного из исследованных образцов.

Одним из современных методов визуализации распределения химических элементов по поверхности образцов с неравномерным составом является элементное картирование поверхности (Sugihara et al., 2000). В сочетании с другими, например, с рентгенофлуоресцентным анализом, этот метод предоставляет возможность установить фазовый состав в микрообъеме объекта.

Определение фазового состава образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker, Германия) в фокусировке по Брэггу-Брентано с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Идентификация фаз осуществлялась в специализированном программном обеспечении Bruker DIFFRAC.EVA (версия 4.2) с международной базой рентгенографических данных ICDD PDF-2. Исследуемый порошок без дополнительной обработки засыпался в кювету диаметром 7 мм и глубиной 1 мм из плексигласовой пластины, которая затем устанавливалась на гониометрическую приставку таким образом, что плоскость кюветы располагалась горизонтально.

### МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Загрязнение иллюминаторов определяется химическим составом продуктов термодеструкции материала лобового экрана и боковой поверхности спускаемого аппарата, взаимодействующими с набегающим потоком атмосферного воздуха с гиперзвуковой скоростью (8–6 км/с). Традиционно для тепловой защиты спускаемых аппаратов космических кораблей “Союз” используется теплозащитный материал ПКТ-11-К-ФЛ, а боковая поверхность в зоне максимальной тепловой нагрузки дополнительно покрывается теплозащитным высокоэнтальпийным покрытием с низкой

температурой разложения марки ФТ, который представляет собой пластик, получаемый спеканием ткани фторлон. На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок пробы из образца ПКТ и типичный для него энергетический спектр. Концентрация элементов, измеренная по площади  $100 \times 100 \text{ мкм}^2$  образца, представлена в табл. 2. На фотографии отчетливо видны элементы тканей и нитей, составляющих основу теплозащитного материала. Линии энергетического спектра без указания элемента соответствуют линиям золота: 9.735 кЭв  $L\alpha$  и 2.1205 кЭв  $M\alpha$ .

В результате сложных физико-химических взаимодействий компонентов ТЗП СА и атмосферы в турбулентной газо-плазменно-пылевой среде, образующейся с подветренной стороны космического аппарата в течение приблизительно 9 мин на сравнительно холодный кварцевый иллюминатор (температура поверхности не превышает  $200^\circ\text{C}$ ) с высокочистой поверхностью (оптическая система, закрывающая иллюминатор с наружной

Таблица 1. Концентрация элементов в разных точках образца

Хим. элемент	Концентрация, атомные %				
	1 точка	2 точка	3 точка	4 точка	5 точка
C	40.8	79.5	80.7	72.2	88.1
O	—	6.7	8.	6.2	—
F	25.5	6.9	4.4	11.0	—
Na	21.6	1.6	0.3	4.5	0.7
Si	12.1	1.3	1.6	3.3	—
Al	—	—	0.6	—	—
Cl	—	4.0	3.5	0.9	11.2
Mo	—	—	—	1.9	—

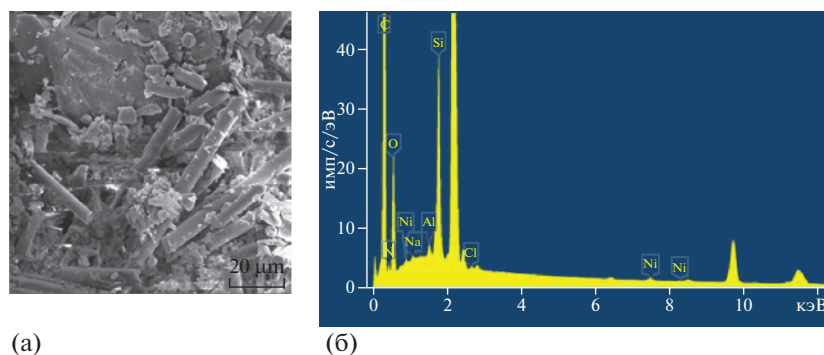


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок, полученный во вторичных электронах (а), и энергетический спектр (б) пробы теплозащитного материала ПКТ.

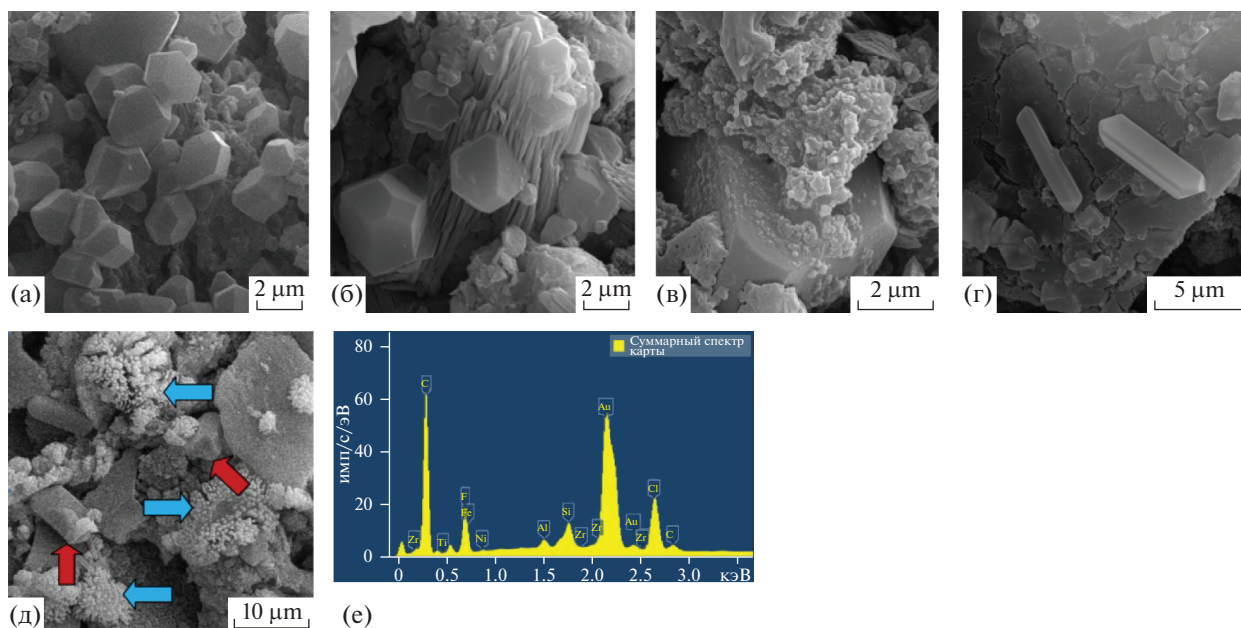


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки различных ограненных частиц, обнаруженных в налете на иллюминаторе спускаемых космических аппаратов (а–д), и энергетический спектр (е) области, представленной на фотографии (г).

стороны отделяется непосредственно перед входом в атмосферу Земли) осаждается слой налёта с максимальной толщиной  $\sim 3$  мкм, содержащий большое количество мелких частиц разнообразных форм и размеров. Исследованы образцы, полученные с иллюминаторов 4-х спускаемых аппаратов, совершивших посадку в период с 2014 по 2018 г. На основе проведенных исследований можно констатировать наличие в пробах всех исследованных иллюминаторов частиц с огранкой. На рис. 4 приведены электронно-микроскопиче-

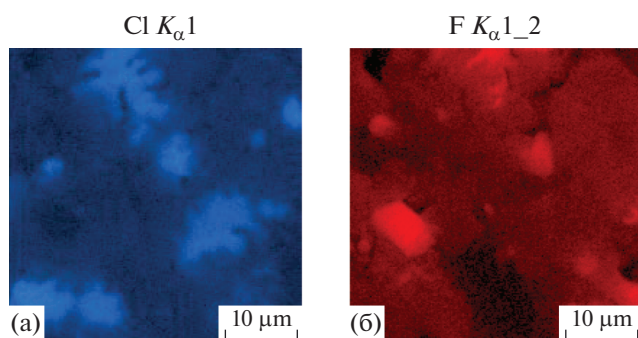
ские снимки образцов с частицами различной морфологии, а также энергетический спектр, используемый для оценки элементного состава для одного из образцов.

На рис. 4а видны скопления из нескольких десятков ограненных частиц примерно одинакового размера 1–4 мкм, что предположительно определяется сравнительно постоянными условиями их роста. Плотность их можно оценить, как 20–30 частиц на  $100 \text{ мкм}^2$ . Видно также, что часть частиц “связаны” между собой по граням, что может привести к появлению дендритных кристаллов, которые наблюдались в одном из случаев. Более крупные ограненные частицы представлены на фотографиях 4в, 4г.

Для пробы, представленной на рис. 4д, было выполнено картирование областей с некоторыми

Таблица 2. Концентрация элементов в образце ТЗП лобового экрана

Хим.элемент	C	N	O	F	Na	Al	Si	Cl	Ni
Мас. конц., %	69.8	3.7	21.6	—	0.13	0.34	3.9	0.1	0.4



**Рис. 5.** Мультиспектральные рентгеновские карты распределения элементов Cl (а) и F (б) в пробе, представленной на рис. 4д.

особенностями структурных единиц. Сравнение электронно-микроскопических снимков и карт распределения элементов позволило определить, что ограниченные частицы (на снимке указаны красными стрелками) состоят из таких элементов как N, Si и F, а кораллоподобные образования (на снимке указаны синими стрелками) — из N и Cl. Построенные линейные профили интенсивностей элементов так же подтверждают данный факт. На рис. 5 представлены примеры мультиспектральных рентгеновских карт таких областей. Полученные результаты дают возможность предположить о том, что ограниченные частицы относятся к фазе криптогалит, а кораллоподобные об-

разования — к фазе минеральный нашатырь (см. далее результаты рентгеновских исследований).

### ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В соответствии с морфологическими особенностями налёта на иллюминаторе (рис. 6) пробы были собраны с 4-х различных областей и для каждой из них проведены рентгеновские исследования. На рис. 7 представлены полученные дифракционные спектры. Для удобства восприятия на рисунке спектры смещены по оси ординат. Принципы фазового анализа описаны в работах (Pecharsky, Zavalij, 2009; Горелик и др., 2002).

Основными фазами, присутствующими в различных количествах в образцах, являются:

- криптогалит с химической формулой  $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$  — гексафторсиликата аммония;
- минеральный нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
- кварц  $\text{SiO}_2$ .

Кроме того, в некоторых пробах обнаружены различные алюмосиликаты, в т.ч. альбит —  $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  и андалузит  $(\text{Al}_2\text{SiO}_5)$ , однако учитывая малое содержание фаз и близость параметров решетки андалузита с другими полиморфными модификациями  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , определить соединение с высокой степенью точности не представляется возможным на данных образцах. Также в некоторых образцах присутствуют следы оксинитридов алю-



**Рис. 6.** Фотография налёта на иллюминаторе и области сбора проб для рентгеновского дифракционного исследования.

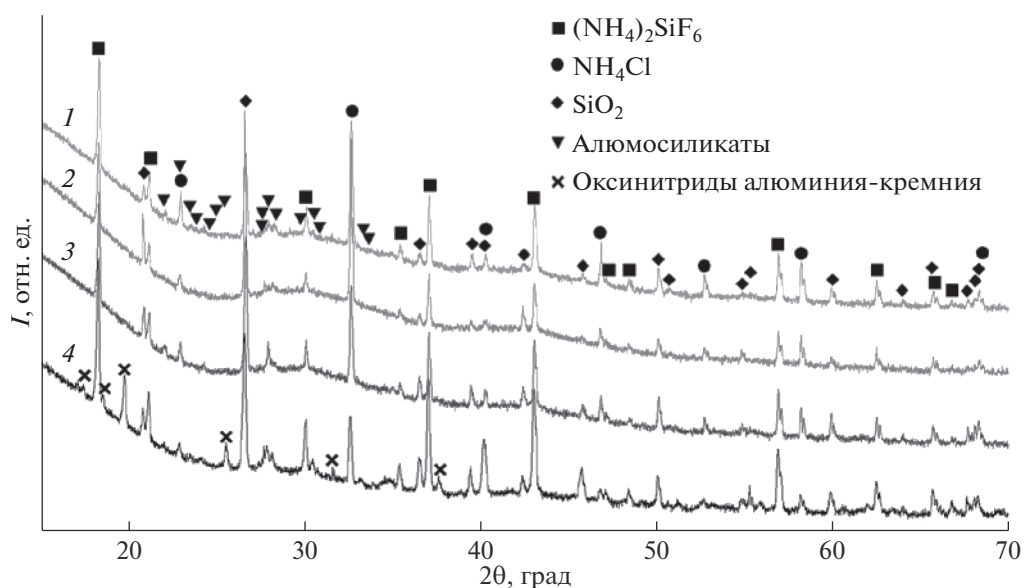


Рис. 7. Рентгеновские дифракционные спектры образцов с иллюминатора СА Союз МС-07 (приземлившегося 03.06.2018).

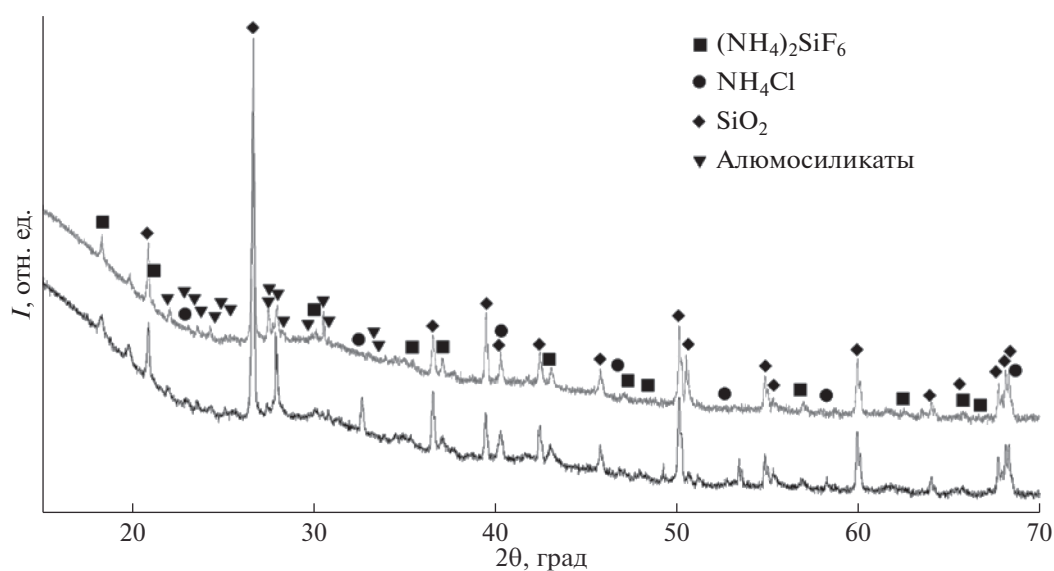


Рис. 8. Рентгеновские дифракционные спектры образцов с иллюминатора СА Союз МС-08 (приземлившегося 04.10.2018).

миния-кремния с орторомбической кристаллической решеткой, представляющих собой твердые растворы переменного состава, образующиеся на основе  $\alpha$ - $\text{Si}_2\text{N}_3$  при замещении атомов Si на Al и N на O ( $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ ).

Присутствующие в пробах различные модификации  $\text{SiO}_2$  обнаружены в исходном материале тепловой защиты, по-видимому, в составе кремнеземной нити, используемой для прошивки ткани, составляющей основу ТЗП, а также могли образоваться на поверхности спускаемого космического аппарата под воздействием температур или

давления, т.к. диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (кремнезем) обладает сложным полиморфизмом и может менять кристаллическую структуру при изменении внешних  $P$ – $T$  условий. Остальные фазы присутствуют в небольшом количестве (следы фаз), которого недостаточно для определения их структурных характеристик. Также отмечено присутствие углерода в виде сажи.

На другом иллюминаторе, пробы были собраны с площадки с максимальным загрязнением и остальной части и результаты представлены на рис. 8.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности иллюминатора спускаемых космических аппаратов (СА) транспортного пилотируемого корабля “Союз” обнаружены различные по форме и размерам оgranенные частицы, образующиеся при прохождении СА атмосферы Земли с гиперзвуковой скоростью. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что химический состав налета на иллюминаторе в основном (до 90% по массе) состоит из углерода, кислорода и кремния. В зависимости от положения исследуемой области на поверхности иллюминатора концентрация этих элементов могла изменяться в несколько раз. В составе исследуемых проб (12 проб на иллюминаторе 4-х СА) азот и фтор присутствовали в разной степени, от малой доли до десяти весовых процентов. Почти все исследуемые пробы содержали элементы железо и никель от нескольких весовых процентов и меньше. В качестве примесных элементов в образцах присутствовали натрий, магний, алюминий, хлор, калий, кальций, кобальт и другие, но в некоторых образцах содержание элемента из перечисленных доходило до 2–3 весовых процентов. Наблюдаемая значительная неоднородность химического состава налета на поверхности иллюминатора может быть связана с тем, что большая часть исследуемых образцов представляла собой конгломераты из частиц размерами от долей до десятков мкм, а состав крупных частиц, попадающих в упоминаемую выше зону измерений  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup> мог в значительной степени определять результат измерений.

В составе исследуемых образцов налета на иллюминаторе обнаружены разнообразные по фор-

ме и размерам оgranенные частицы. Рентгеноструктурный анализ выявил, что в составе исследуемых проб находятся минералы криптогалит, минеральный нашатырь, муллит, андалузит и другие минералы, по-видимому, образовавшиеся в плазменно-турбулентном слое вокруг спускаемого аппарата космического корабля во время прохождения атмосферы с гиперзвуковой скоростью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. (2002) *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 358 с.
- Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др. (1984) *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х книгах, пер. с английского*. М., Мир.
- Стулов В.П., Мирский В.Н., Вислый А.И. (1995) *Аэродинамика болидов*. Издательство: Наука. Физматлит. 240 стр. ISBN: 5-02-015178-5.
- Bruce A. Davis (2013) International Space Station Soyuz Vehicle Descent Module Evaluation of Thermal Protection System Penetration Characteristics. NASA Lyndon B. Johnson Space Center, JSC-66527, Houston, Texas, USA.
- Colonna G., Capitelli M., Laricchiuta A. (2019) *Hypersonic Meteoroid Entry Physics. IOP Series in Plasma Physics*. IOP Publishing, Bristol, UK.
- Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. (2009) *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Second Edition. Springer, 741 pp.
- Sugihara K., Satoh M., Hayakawa Y., Saito A., Sasaki T. (2000). Applications of Micro XRF for the Analysis of Traditional Japanese “Ainu” Glass Beads and other Artifacts. *Advances in X-ray Analysis*. **42**. 161-170.