

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ,
МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ

УДК 533.95

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА ИОНОСФЕРЫ ЗЕМЛИ
НА ПОЛИМЕРЫ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

© 2021 г. В. А. Шувалов^{а,*}, Н. А. Токмак^а, Н. И. Письменный^а, Г. С. Кочубей^а

^а Институт технической механики Национальной академии наук Украины
Украина, 49600, Днепр-5, ул. Лешко-Попеля, 15

*e-mail: vashuvalov@ukr.net

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Разработана процедура физического (стендового) моделирования длительного взаимодействия полимерных конструкционных материалов космических аппаратов с атомарным кислородом в ионосфере Земли с применением высокоэнергичных ионов атомарного кислорода потоков разреженной плазмы и эталонного полимера полиимида kapton-H. В качестве условия эквивалентности физического взаимодействия атомарного кислорода с полимерами используется равенство потерь массы материала в ионосфере и на стенде. Показано, что при облучении полимера kapton-H потоками атомарного кислорода с энергиями 30–80 эВ деградацию полимера определяет химическое травление. При этом флюенс атомарного кислорода и коэффициент ускорения стендовых испытаний практически на два порядка больше, чем коэффициент ускорения при облучении полиимида kapton-H потоками атомарного кислорода с энергией 5 эВ.

DOI: 10.31857/S0032816221040108

Околоспутниковая среда на высотах 200–700 км агрессивна по отношению к полимерным материалам космического аппарата (к.а.). Экспозиция полимеров на орбитальных станциях МКС, “Мир”, на к.а. Space Shuttle и др. на высотах ~350 км [1–3] показала, что коэффициенты эрозии материалов (унос массы, уменьшение толщины пленок) пропорциональны флюенсу атомарного кислорода (АК). Появился термин “полиимидный эквивалентный флюенс АК”. В качестве эталонного к воздействию АК полимера принят полиимид kapton-H.

Атомарный кислород на высотах 200–700 км ионизован; степень ионизации изменяется от 10^{-4} до 10^{-1} [4]. Физико-химическое воздействие АК на полимерные материалы и покрытия к.а. в атмосфере Земли характеризуют взаимосвязанные процессы обмена энергией, массой и зарядом между частицами окружающей среды и поверхностью при бесстолкновительном обтекании к.а. частично ионизованным газом. Положительные ионы АК с энергией ~5–10 эВ выполняют роль радиационного химического активатора поверхности материала к.а. Природа такого воздействия связана с нейтрализацией ионов, приводящей к возбуждению в полупроводниках и диэлектриках электронно-дырочных пар, сохраняющихся до-

статочно долго в поверхностном слое толщиной ~10 атомарных монослоев [4–6].

В условиях бесстолкновительного обтекания к.а. потоком частично ионизованного диссоциированного кислорода в атмосфере Земли с вероятностью, близкой к единице, непосредственно с поверхностью к.а. взаимодействует нейтральный атом кислорода с кинетической энергией иона в момент нейтрализации. Близость процессов физико-химического взаимодействия в системах “ион – твердое тело” и “нейтрал – твердое тело” подтверждается близостью значений коэффициентов аккомодации импульса и энергии, коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов и атомарных ионов кислорода, азота и водорода на бомбардируемых поверхностях [7].

Исследования кинетики процесса взаимодействия плазмы атомарно-молекулярного кислорода с полиимидом kapton-H [5, 8] свидетельствуют о том, что молекулярный кислород инертен и участия в химических реакциях не принимает. Определяющим является процесс окислительной деградации полимеров с участием АК. Соотношение скоростей газовыделения продуктов химического травления CO, CO₂, H₂O и H₂ остается постоянным и в диапазоне 290–400 К не зависит от температуры материала и параметров разряда: вид

частиц, химически воздействующий на пленку, не изменяется.

Механизм разрушения полимерных материалов — покрытий наружных поверхностей к.а. связан, как минимум, с двумя видами воздействия: физическим (кинетическим) распылением и химическим травлением. Следствием воздействия АК на полимеры являются: унос массы, изменение термооптических свойств поверхности, ухудшение физико-механических свойств из-за эрозии поверхности (снижение прочности полимеров).

Информация об изменениях свойств полимерных материалов наружных поверхностей к.а. под воздействием АК при длительной эксплуатации в ионосфере Земли может быть получена только экспериментально — по результатам летных или стендовых испытаний. Одним из путей решения задачи является физическое моделирование или имитация воздействия потоков АК на материалы в специализированных стендах.

Условиям экспозиции полимеров в ионосфере Земли на высотах 700–200 км при среднем уровне солнечной активности соответствуют следующие значения параметров АК [4, 9, 10]:

– энергия частиц $E_{AK} \approx 4.7–5.0$ эВ (на круговой орбите скорость $U_{к.а.} \approx 7.5–7.8$ км/с);

– концентрация атомов $N_{AK} \approx 1 \cdot 10^6–4 \cdot 10^9$ см⁻³;

– поток частиц $\Phi_{AK} = N_{AK}U_{к.а.} \approx 8 \cdot 10^{11}–3 \cdot 10^{15}$ атомовО/(см² · с);

– годовой флюенс $F_{AK} = N_{AK}U_{к.а.}t \approx 2.5 \cdot 10^{19}–9 \cdot 10^{22}$ атомовО/см², где t — время экспозиции.

На специализированных стендах генераторы, использующие лазерную детонацию, электронно-циклотронный резонанс, высокочастотный разряд и др. генерируют, как правило, импульсные и стационарные потоки АК с энергией частиц $E_{AK} \approx 5–10$ эВ и $\Phi_{AK} \approx 10^{15}–10^{16}$ атомовО/(см² · с) [4, 11, 12].

Натурные исследования [10, 13] показали, что химическая деградация полимеров продолжается в течение всего времени экспозиции на орбите.

Стендовые исследования деградации полимеров при длительном воздействии АК должны соответствовать времени экспозиции и орбитальным флюенсам АК. Реализация таких условий в импульсных и стационарных потоках АК при $E_{AK} \approx 5$ эВ на специализированных стендах затруднительна.

Для решения задачи физического моделирования длительного воздействия потоков АК на полимерные материалы к.а. могут быть использованы потоки плазмы атомарно-молекулярного кислорода с повышенной ($N_{iAK} \approx 10^9–10^{10}$ см⁻³) концентрацией частиц при энергиях ионов $E_{iAK} \approx 5$ эВ

или потоки плазмы с энергией ионов АК $E_{iAK} \approx 30–80$ эВ и $\Phi_{iAK} \geq 10^{16}$ атомовО/см² с.

Целью данной работы является разработка процедуры физического моделирования длительного взаимодействия полимерных конструктивных материалов к.а. при высоких флюенсах АК в ионосфере Земли путем облучения их на стенде высокоэнергичными ионами потоков разреженной плазмы атомарно-молекулярного кислорода ($E_{iAK} \approx 5–80$ эВ).

УСЛОВИЯ ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКОВ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К.А.

В качестве критерия эквивалентности при физическом (стендовом) моделировании длительного воздействия высокоскоростных потоков АК принято условие равенства уноса массы ΔM_W или уменьшения толщины полимерной пленки δx_W при экспозиции ее в ионосфере Земли и на специализированном стенде

$$\Delta M_W^{(N)} = \Delta M_W^{(M)} \quad \text{или} \quad \delta x_W^{(N)} = \delta x_W^{(M)}, \quad (1)$$

где индекс “N” соответствует натурным условиям ионосферы Земли; “M” — условиям стендовых испытаний. Так как $\Delta M_W = \rho_W R_e F_{AK} = \rho_W \delta x_W$ (ρ_W и R_e — плотность и объемный коэффициент потери массы тестируемого материала), то из (1) следует соотношение, устанавливающее связь между параметрами, характеризующими условия эксплуатации материалов в ионосфере Земли, с их значениями при тестировании образца материала на стенде

$$F_{AK}^{(N)}(E_{AK}^{(N)}) = F_{AK}^{(M)}(E_{iAK}^{(M)})R_e(E_{iAK}^{(M)})/R_e(E_{AK}^{(N)}), \quad (2)$$

где $E_{AK}^{(N)} = 5$ эВ, $E_{iAK}^{(M)}$ — энергия ионов АК в потоке плазмы атомарно-молекулярного кислорода на стенде.

Из (2) следуют условия для коэффициента ускорения испытаний на стенде

$$k_y = \frac{t^{(N)}}{t^{(M)}} = \frac{N_{iAK}^{(M)} \left(\frac{E_{iAK}^{(M)}}{E_{AK}^{(N)}} \right)^{0.5} R_e(E_{iAK}^{(M)})}{N_{AK}^{(N)} R_e(E_{AK}^{(N)})}. \quad (3)$$

Режимы испытаний:

$$1. E_{iAK}^{(M)} = E_{AK}^{(N)} = 5 \text{ эВ и } R_e(E_{iAK}^{(M)}) = R_e(E_{AK}^{(N)}),$$

тогда

$$k_{ly} = \frac{t^{(N)}}{t^{(M)}} = \frac{N_{iAK}^{(M)}}{N_{AK}^{(N)}} > 1; \quad (4)$$

$$2. E_{iAK}^{(M)} > E_{AK}^{(N)} \text{ и } R_e(E_{iAK}^{(M)}) > R_e(E_{AK}^{(N)}),$$

тогда

$$k_{2y} = \frac{t^{(N)}}{t^{(M)}} = k_{1y} \xi, \quad (5)$$

где $\xi = \left(\frac{E_{iAK}^{(M)}}{E_{iAK}^{(N)}} \right)^{0.5} \frac{R_e(E_{iAK}^{(M)})}{R_e(E_{iAK}^{(N)})} \gg 1$.

Из (4), (5) следует $k_{2y} \gg k_{1y}$, т.е. процесс испытаний в режиме 1 “ускоряется” пропорционально ξ . При стендовых испытаниях полимерного материала по результатам измерения потери массы $\Delta M_W(E_{iAK}^{(M)})$ и (или) уменьшения толщины $\delta x_W(E_{iAK}^{(M)})$ для известных значений параметров, характеризующих условия тестирования $F_{iAK}^{(M)}$, $E_{iAK}^{(M)}$, $t^{(M)}$, вычисляется объемный коэффициент потери массы полимера

$$R_{eW}(E_{iAK}^{(M)}) = \frac{\Delta M_W^{(M)}}{\rho_W F_{iAK}^{(M)}} = \frac{\delta x_W}{F_{iAK}^{(M)}}. \quad (6)$$

Для оценки значений параметров $F_{AK}(E_{AK}^{(N)})$ и $R_e(E_{AK}^{(N)})$, характеризующих условия эксплуатации материала в ионосфере, в соотношении (2) может быть использован полиимид картон-Н в качестве эталонного материала. Из отношения $\Delta M_W / \Delta M_k = \rho_W R_{eW} F_W / \rho_k R_{ek} F_k = \rho_W \delta x_W / \rho_k \delta x_k$ следует

$$R_{eW}(E_{iAK}) = R_{ek}(E_{iAK}) \times \frac{\delta x_W(E_{iAK}) F_k(E_{iAK})}{\delta x_k(E_{iAK}) F_W(E_{iAK})}, \quad (7)$$

где индекс “W” – тестируемый материал, “k” – полиимид картон-Н.

Для фиксированных значений флюенса AK соотношение (7) запишется в виде

$$R_{eW}(E_{AK}^{(N)}) = R_{ek}(E_{AK}^{(N)}) \frac{\delta x_W(E_{iAK})}{\delta x_k(E_{iAK})}. \quad (8)$$

Величина флюенса $F_{AK}(E_{AK}^{(N)})$ для условий эксплуатации тестируемого полимера в ионосфере, соответствующих условиям стендовых испытаний, определится из (2) после подстановки $R_e(E_{iAK})$ и $R_e(E_{AK}^{(N)})$ из (6), (8).

Область допустимых нагрузок при ускоренных испытаниях определяется условием для плотностей потока AK $\Phi_{AK}^{(N)} \leq \Phi_{AK}^{(M)} \leq \Phi_{AK}^{(max)}$ [14]. При физическом стендовом моделировании длительного взаимодействия потока AK с материалами к.а. это условие соответствует требованию: процессы на поверхности тестируемого материала, инициированные одним соударением, не должны перекрываться во времени. На стенде для концентрации и плотности потока должны выполняться условия $N_{AK}^{(M)} \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $\Phi_{AK}^{(M)} \leq 10^{18} \text{ атомовО}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Эти условия приемлемы для большинства материалов к.а.: для полимеров $\Phi_{AK}^{(max)} \leq 10^{20} \text{ атомовО}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, для металлов – $\Phi_{AK}^{(max)} \leq 10^{27} \text{ атомовО}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ [14].

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводились на стенде Института технической механики НАН Украины. Стенд относится к классу плазменных газодинамических труб. Безмасляная откачивающая система производительностью по воздуху до 50 м³/с (вакуумный электроразрядный агрегат и система турбомолекулярных насосов), наличие криопанелей, охлаждаемых жидким азотом, дают возможность создавать в вакуумной камере стенда – цилиндре Ø1.2 м и длиной 3.5 м – статическое разрежение ~1 · 10⁻⁵ Па, а при натекании газа ~1 · 10⁻³ Па.

Образцы испытуемых материалов и диагностические средства стенда размещены на подвижных платформах (верхней и нижней) с четырьмя степенями свободы каждая. Платформы обеспечивают угловые и поперечные перемещения в горизонтальной плоскости, перемещения в вертикальной плоскости и вращение вокруг вертикальной оси. Точность отсчета для линейных перемещений – 0.5 мм, для угловых – 0.5°. В ходе эксперимента образцы испытуемых материалов и диагностические зонды могут перемещаться практически в любую точку потока плазмы и объема вакуумной камеры стенда.

В качестве испытуемых материалов использовались полимерные пленки толщиной $x_W \approx 50.7 \text{ мкм}$: полиимид картон-Н (C₂H₁₀O₅N₂, объемная плотность $\rho_W \approx 1.42 \text{ г}/\text{см}^3$) и тефлон FEP-100A ((C₂F₄)_n, $\rho_W \approx 2.15 \text{ г}/\text{см}^3$). Образцы изготовлены в виде дисков Ø50 мм с диаметром облучаемой поверхности пленки ~45 мм. Испытуемые материалы размещены на подложке – диске из алюминий-магниевого сплава АМг-6М толщиной 3 мм, который выполняет роль термостата. Образцы испытуемых материалов в потоке плазмы показаны на рис. 1. Диаметр рабочей зоны струи на расстоянии 60 см от среза источника плазмы равен ~20 см. Рабочая зона струи плазмы – область с равномерным распределением концентраций и скорости ионов AK. Измерение и контроль температуры пленки и подложки осуществлялись миниатюрными термопарами Ø0.1 мм. В ходе экспериментов температура пленок не превышала ~350 К.

Для измерения весовых характеристик тестируемых материалов использовались аналитические весы с погрешностью не более 1 · 10⁻⁴ г. Унесенная масса – разность показаний весов за 1 ч до и через 1 ч после экспозиции в потоке плазмы. Такое взвешивание вне вакуумной камеры с интервалом 1 ч до и после вакуумирования и облучения плазмой обеспечивает идентичные условия определения массы. Доля адсорбированного газа при экспозиции образца в воздухе при атмосферном давлении составляет 10–15% от потери массы

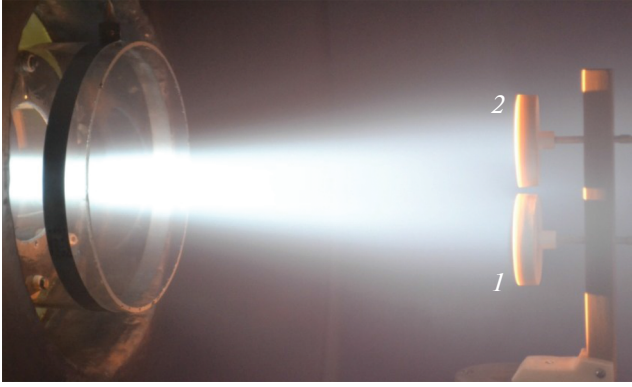


Рис. 1. Образцы испытуемых материалов в потоке плазмы, генерируемом газоразрядным ускорителем на стенде. 1 – картон-Н, 2 – тефлон FEP-100А.

полиимида картон-Н при облучении его в течение 1 ч ионами АК с энергией $E_{iAK} = 5$ эВ.

В качестве источника высокоэнергичных ионов потоков плазмы атомарно-молекулярного кислорода ($O^+ + O_2^+$) использовался газоразрядный ускоритель с “саморазгоном” плазмы (с ионизацией рабочего тела O_2 электронным ударом и осцилляцией электронов во внешнем магнитном поле). Применение ускорителя плазмы позволяет получать в рабочей части вакуумной камеры стенда (области с равномерным распределением плотности, скорости ионів и индукции внешнего магнитного поля) потоки АК с концентрацией $N_{iAK} \approx 10^8 - 10^{10}$ см⁻³ и энергией ионов $E_{iAK} \approx 5 - 100$ эВ. Энергия направленного движения потока ионов E_{iAK} контролируется многоэлектродным зондом. Разброс измеренных значений E_{iAK} не превосходит $\pm 4.5\%$.

На образцы воздействуют ионы и быстрые нейтральные атомы АК. Суммарный флюенс АК в месте расположения образцов полимерных материалов может быть представлен в виде суммы флюенса ионов F_{O^+} и флюенса F_O быстрых нейтральных атомов

$$F_{AK} \approx F_{O^+} + F_O = N_{O^+} U_{O^+} t + N_O U_O t \approx \xi_{di} N_{i\Sigma} U_{O^+} t \left(1 + \frac{N_O U_O}{N_{O^+} U_{O^+}} \right), \quad (9)$$

где N_O и U_O – концентрация и скорость быстрых нейтральных атомов кислорода.

ИОНЫ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА В ПОТОКЕ ПЛАЗМЫ

Для определения концентрации ионов в потоке разреженной плазмы на стенде используется система электрических зондов [15]. Регистрация

вольт-амперных характеристик зондов производится в автоматическом режиме. Погрешность измерения зондового тока не более $\pm 2\%$. Потенциал плазмы измеряется по точке расхождения характеристик холодного и нагретого зонда. Разброс значений потенциала плазмы не превосходит $\pm 4\%$. Пик ионного тока насыщения, регистрируемый зондом при вращении в горизонтальной плоскости (вокруг вертикальной оси), соответствует ориентации оси зонда вдоль по потоку, а полуширина пика ионного тока насыщения пропорциональна степени неизотермичности разреженной плазмы – отношению температуры ионов к температуре электронов T_i/T_e .

Электрический цилиндрический зонд используется и для определения степени диссоциации ξ_{di} ионного компонента потока плазмы атомарно-молекулярного кислорода непосредственно в рабочей части струи у поверхности испытуемых образцов. Степень диссоциации ионного компонента плазмы атомарно-молекулярного кислорода можно представить в виде

$$\frac{N_{ia}}{N_{i\Sigma}} = \frac{N_{ia}}{N_{ia} + N_{im}} = \xi_{di},$$

а ионный ток насыщения $I_{i\Sigma}$ на цилиндрический зонд, ориентированный перпендикулярно вектору скорости потока плазмы, равен

$$I_{i\Sigma} = I_{ia} + I_{im} = \frac{(1 + 0.4\xi_{di})A_p}{\pi} e N_{i\Sigma} U_{im} \sqrt{1 + \frac{2e\phi_W}{M_i U_{im}^2}},$$

степень диссоциации ионного компонента определится по формуле

$$\xi_{di} \approx 2.5 \left[I_{i\Sigma} / \left(I_{0i} \sqrt{1 + \frac{2e\phi_W}{M_i U_{im}^2}} \right) - 1 \right].$$

Здесь $N_{i\Sigma} = N_{ia} + N_{im}$ (индекс “a” соответствует атомарным, “m” – молекулярным ионам кислорода); I_{ia} , I_{im} – ионный ток насыщения атомарных и молекулярных ионов; A_p – площадь поверхности зонда; e – заряд электрона; U_{im} , M_i – скорость и масса молекулярных ионов; $\phi_W = \phi_p - \phi_0$ – потенциал зонда ϕ_p относительно потенциала плазмы ϕ_0 ; $I_{0i} = (A_p/\pi) N_{i\Sigma} U_{im}$ – ионный ток на зонд при $\phi_W = 0$.

Параллельно с электрическими зондами для определения концентрации заряженных частиц в потоке плазмы служит микроволновый интерферометр, работающий на частоте 5.45 ГГц. Равенство значений концентраций заряженных частиц по результатам зондовых и микроволновых измерений позволяет, с использованием условия квазинейтральности плазмы, оценить:

Таблица 1. Параметры, характеризующие образование быстрых нейтральных атомов АК при столкновительных реакциях в потоке плазмы атомарно-молекулярного кислорода на стенде

Реакции	Коэффициенты рекомбинации β , см ³ /с	Количество актов рекомбинации n , см ⁻³ · с ⁻¹	Концентрация быстрых нейтральных атомов кислорода N_O , см ⁻³
Радиационная и ударно-радиационная рекомбинация	$2.2 \cdot 10^{-13}$	$5.3 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^2$
Диссоциативная рекомбинация	$4 \cdot (10^{-11} - 10^{-10})$	$5.6 \cdot (10^7 - 10^8)$	$10^3 - 10^4$
Ионно-молекулярные обменные реакции	$(0.3 - 4) \cdot 10^{-11}$	$(0.24 - 3.2) \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^7 - 2.4 \cdot 10^5$

– наличие отрицательных ионов в потоке плазмы атомарно-молекулярного кислорода, $(N_e + N_i^-)_{\text{probe}} \approx N_{\text{microwave}}$, где N_e – концентрации электронов, N_i^- – концентрация отрицательных ионов;

– суммарную концентрацию положительных атомарных и молекулярных ионов $N_e \approx N_{i\Sigma} = N_{ia} + N_{im}$.

Такой подход оправдан, так как микроволновая диагностика основана на рассеянии электромагнитного излучения на свободных электронах ионизированной среды.

Состав остаточного газа в вакуумной камере стенда контролируется масс-спектрометром МХ 7307 [16]. По результатам масс-спектроскопического анализа при статическом давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Па в остаточном газе в вакуумной камере стенда преобладают СО + N₂ и Н₂ с концентрацией нейтральных молекул $N_n \approx 4.8 \cdot 10^9$ см⁻³. При рабочем давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па в плазменной струе основными компонентами являются быстрые ионы O⁺ и O₂⁺. В камере ионизации и на срезе ускорителя плазма практически полностью ионизована $N_{O^+ + O_2^+} \approx N_{i\Sigma} \approx N_e$. В рабочем сечении струи суммарная концентрация ионов $N_{i\Sigma} \approx 6 \cdot 10^9$ см³. Концентрация ионов O⁺ атомарного кислорода при $\xi_{di} \approx 0.7$ равна $N_{O^+} \approx 4 \cdot 10^9$ см⁻³, а ионов O₂⁺ молекулярного кислорода – $N_{O_2^+} \approx 2 \cdot 10^9$ см⁻³. Приведенные оценки позволяют определить флюенс ионов АК $F_{AK} \approx N_{O^+} U_{O^+} t$, воздействующих на полимеры в потоке плазмы атомарно-молекулярного кислорода.

БЫСТРЫЕ НЕЙТРАЛЬНЫЕ АТОМЫ В ПОТОКЕ ПЛАЗМЫ

Концентрация N_O быстрых ($U_O \approx U_{O^+}$) нейтральных атомов АК, возникших при соударениях частиц, пропорциональна коэффициентам:

– радиационной и ударно-радиационной рекомбинаций β_r при захвате свободных электронов быстрыми ионами АК ($O^+ + e^- \rightarrow O + h\nu$; $h\nu$ – электромагнитное излучение);

– диссоциативной рекомбинации β_{dis} электронов плазмы с молекулярными ионами ($O_2^+ + e^- \rightarrow O + O$);

– ионно-молекулярных обменных реакций β_{im} (перезарядка ионов O⁺ при столкновениях с нейтральными молекулами остаточного газа и кислорода).

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов радиационной и ударно-радиационной β_r рекомбинации свободных электронов при столкновениях с положительными ионами от температуры T_e электронов в потоке разреженной плазмы.

При этом принято [17]: сечение $\sigma_{O^+}^r$ радиационного захвата электронов положительными ионами O⁺ на уровни атомов АК с главным квантовым числом $q = 1, 2, 3, \dots, 12$ равно сечению $\sigma_{H^+}^r$ захвата электронов протонами H⁺ с $q = 1, 2, 3, \dots, 12$, т.е. для высоких уровней энергии захвата электрона положительным ионом $\beta_r(O^+) \approx \beta_r(H^+)$. Для температуры электронов плазмы $T_e \approx 3$ эВ (стенд) значения коэффициента β_r и количество актов рекомбинации в одну секунду: $n_r \approx \beta_r N_{O^+} N_e$ приведены в табл. 1. Этим значениям соответствует максимальная концентрация образовавшихся быстрых нейтральных атомов кислорода $N_O^r \approx n_r / v_{ei}$ (v_{ei} – частота соударения “ион АК – электрон”).

Для коэффициента диссоциативной рекомбинации β_{dis} в ионосферной плазме на высотах ~200–500 км при температурах электронов $T_e \sim 1300$ –2500 К [19, 23] приняты наиболее вероятные значения $\beta_{dis} \approx 10^{-9}$ – 10^{-8} см³/с. С учетом температурной зависимости $\beta_{dis} \sim T_e^{-3/2}$ [21, 23, 24]

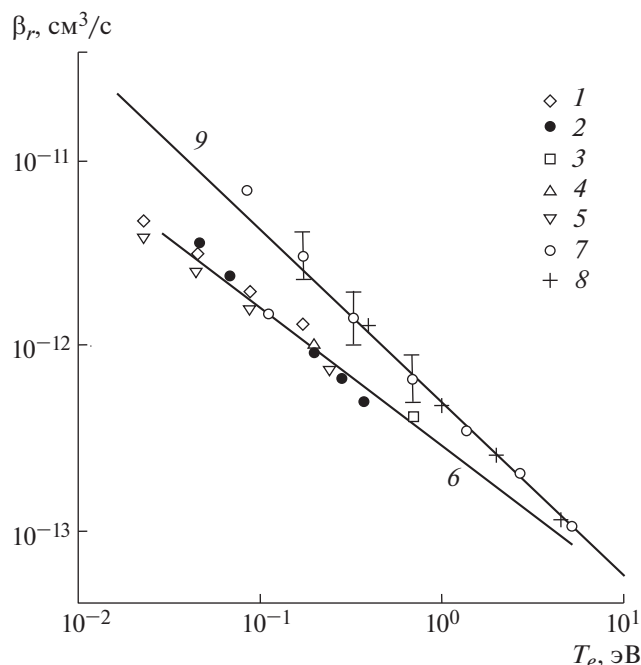


Рис. 2. Зависимости коэффициентов радиационной и ударно-радиационной β_r рекомбинации при столкновениях свободных электронов с положительными ионами от температуры T_e электронов: 1 – данные [18] для H^+ ; 2 – значения из [19] для O^+ ; 3 – расчетные значения [20], H^+ при $10^8 \leq N_e \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$; 4 – [19], H^+ ; 5 – значение коэффициента $\beta_r(O^+)$ из [18]; 6 – аппроксимация $\beta_r \approx 2.7 \cdot 10^{-13} T_e^{-0.75}$ из [21]; 7 и 8 – расчетные значения β_r в плазме H^+ , [18] и [22] для $10^9 \leq N_e \leq 10^{11} \text{ см}^{-3}$ соответственно (7 – показан разброс значений для диапазона $10^{10} \leq N_e \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$); 9 – аппроксимация авторов $\beta_r \approx 4.8 \cdot 10^{-13} T_e^{-0.95}$.

для оценки величины коэффициента β_{dis} может быть использована аппроксимация $\beta_{dis} \approx \beta_{0dis} (T_e/T_{0e})^{-3/2}$, где $T_{0e} \approx 2000 \text{ К}$ и $\beta_{0dis} \approx 10^{-9} - 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$. Для температуры электронов на стенде $T_e \approx 3.5 \cdot 10^4 \text{ К}$ (3 эВ) значение β_{dis} приведено в табл. 1. Табличное значение β_{dis} согласуется с измеренным при температуре $T_e \approx 1 \cdot 10^4 \text{ К}$ значением коэффициента, приведенным в [25, 26]. Число актов рекомбинации $n_{dis} \approx \beta_{dis} N_{O_2^+} N_e$ и диапазон значений концентрации $N_{O}^{dis} \approx n_{dis}/v_{ei}$ быстрых нейтральных атомов АК для стенда приведено в табл. 1.

Быстрые нейтральные атомы АК в плазме атомарно-молекулярного кислорода образуются и в результате ионно-молекулярной обменной реак-

ции $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$. Расчетные и экспериментальные значения коэффициента β_{im} для этой реакции из [19, 23], а также количества актов рекомбинации $n_{im} \approx \beta_{im} N_{O_2^+} N_{O_2}$ с образованием нейтральных атомов АК на стенде, соответствующих этому диапазону значений коэффициента β_{im} , приведены в табл. 1. Если $N_{O_2} \approx N_{O_2^+}$, то для частиц с энергией $\sim 5 - 100 \text{ эВ}$ частота столкновений ионов O^+ с молекулами O_2 соответствует диапазону значений $v_{im} \approx 2 \cdot 10^1 - 1 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ [18, 27]. Количество быстрых нейтральных атомов, образовавшихся при ионно-молекулярной обменной реакции, на стенде равно $N_{O}^{im} = n_{im}/v_{im}$ (табл. 1).

Часть быстрых атомов O, образовавшихся в результате реакций рекомбинации с заряженными частицами плазмы, исчезает из объема в результате реакций рекомбинации при столкновениях с молекулами остаточного газа – CO, N_2 и H_2 [26, 28]. Концентрация остаточных газов (без расхода газа) $N_n \approx 4.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Максимальные значения коэффициентов рекомбинации атомов O с молекулами CO, N_2 и H_2 при тепловых скоростях не превосходят константы скорости упругого (газодинамического) столкновения $\beta_{am} \sim 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [28]. При высоких энергиях константа скорости рекомбинации приближается к газодинамическим значениям [28].

Средние значения коэффициентов рекомбинации $\beta_{am} [\text{см}^3 \text{ с}^{-1}]$ при столкновениях атомов АК с молекулами остаточного газа: $H_2 - 6 \cdot 10^{-16} - 2 \cdot 10^{-10}$, $N_2 - 3 \cdot 10^{-17} - 6 \cdot 10^{-11}$, CO – $2 \cdot 10^{-14} - 7 \cdot 10^{-11}$ [26, 28]. С использованием этих данных и данных табл. 1 для концентрации быстрых нейтральных атомов, образующихся в результате обменно-столкновительных реакций на стенде, получим:

– радиационная и ударно-радиационная рекомбинация $N_{O}^r/N_{O^+} \approx 4 \cdot 10^{-8}$;

– диссоциативная рекомбинация $N_{O}^{dis}/N_{O^+} \approx 2.5 \cdot (10^{-7} - 10^{-6})$;

– ионно-обменные столкновения $N_{O}^{im}/N_{O^+} \approx 6 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$;

– столкновения с остаточными газами $N_{O}^{am}/N_{O^+} \approx 10^{-1} - 10^{-5}$.

Таким образом, с учетом столкновительных реакций для быстрых атомов АК и ионов АК с высокой точностью выполняется условие $N_{O} U_{O}/N_{O^+} U_{O^+} \ll 1$.

При облучении испытываемых образцов потоком плазмы атомарно-молекулярного кислорода определяющим является воздействие ионов АК, и формула (9) может быть представлена в виде

$$F_{AK} \approx F_{O^+} \approx \xi_{di} N_i \Sigma U_{O^+} t. \quad (10)$$

ПОТЕРЯ МАССЫ ПОЛИМЕРАМИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГИЧНЫМИ ИОНАМИ АК

На рис. 3 приведены зависимости уноса массы ΔM_W полиимида kardon-H и тефлона FER-100A от флюенса F_{AK} (энергия частиц 5 эВ).

Приведенные рис. 3 зависимости свидетельствуют о том, что при фиксированных значениях флюенса АК для полимерных пленок полиимид kardon-H и тефлон FER-100A при $E_{AK} \approx 5$ эВ отношения $\Delta M_k / \Delta M_{FER} \approx \text{const}$ и $\delta x_k / \delta x_{FER} \approx \text{const}$. Аналогичное соотношение имеет место и для других полиимидных пленок ПМ-1Э, ПМ-А и полиэтилена [16].

Зависимость объемного коэффициента потери массы R_e полиимида kardon-H и тефлона FER-100A от энергии ионов АК представлены на рис. 4.

Для фиксированных значений энергии ионов АК и флюенса F_{AK} из приведенных на рис. 3 и 4 зависимостей $\Delta M_W(F_{AK})$ и $R_e(E_{iAK})$ следует $\Delta M_W / \Delta M_k = \text{const}$ и $R_{eW} / R_{ek} = \text{const}$. Аналогичные данные при $E_{AK} = 5$ эВ (спутниковые измерения) и $E_{iAK} = 20$ эВ (стендовые испытания) для широкого ряда полимеров: $\Delta M_W / \Delta M_k \approx \text{const}$ и $\rho_W R_{eW} / \rho_k R_{ek} = \text{const}$ приведены в [41].

На рис. 5 приведены зависимости потери массы полиимида kardon-H от флюенса высокоэнергичных ионов O^+ , Ne^+ , He^+ и $N^+ + N_2^+$.

Унос массы полиимида при облучении ионами $O^+ + O_2^+$ определяют два механизма: кинетическое распыление и химическое травление. При облучении полимера ионами Ne^+ , He^+ и $N^+ + N_2^+$ унос массы определяет только кинетическое распыление. Приведенные на рис. 5 данные свидетельствуют о том, что при одинаковых энергиях ионов унос массы полиимида kardon-H за счет кинетического распыления практически на порядок меньше ΔM_k из-за химического травления.

При проведении испытаний в потоке АК отношение измеренной величины δx_W полимера к рассчитанной δx_k для фиксированных значений E_{iAK} и F_{iAK} $\delta x_W(E_{iAK}) / \delta x_k(E_{iAK}) = \delta x_W(5\text{эВ}) / \delta x_k(5\text{эВ})$ позволяет оценить величину объемного коэффициента уноса массы испытываемого полимера: $R_{eW}(5\text{эВ}) = R_{ek}(5\text{эВ}) \delta x_W / \delta x_k = R_{ek}(5\text{эВ}) \Delta M_W \rho_k / \Delta M_k \rho_W$.

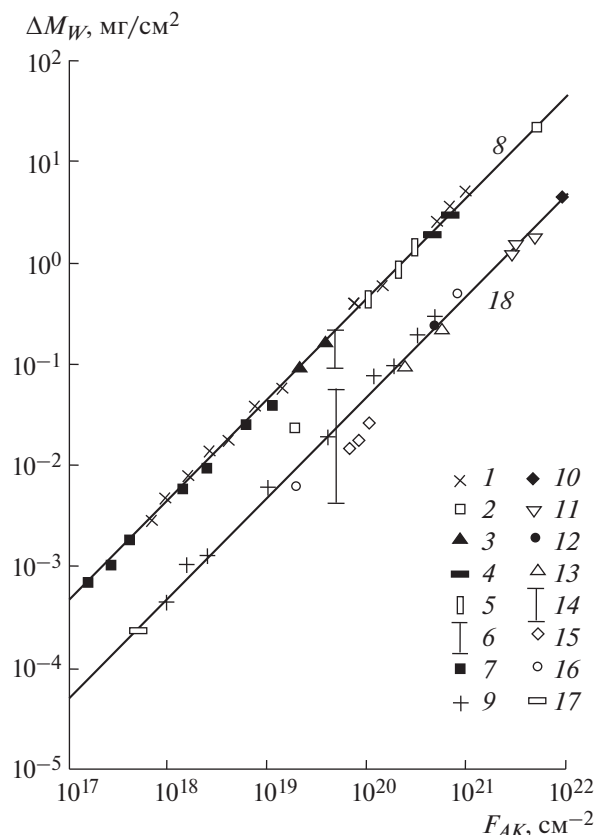


Рис. 3. Зависимости уноса массы ΔM_W полимеров kardon-H (1–8) и тефлон FER-100A (9–18) от флюенса F_{AK} (энергия частиц 5 эВ): 1 – измерения авторов в потоке ионов АК; 2 – к.а. Space Shuttle (миссия STS-41G [1]; 3 – данные [29]; 4 – измерение на орбитальной станции (о.с.) “Мир” (программа “Компласт”) [2, 3, 6]; 5 – [10]; 6 – расчеты по программе АТОМОХ [9]; 7 – измерения [30]; 8 – расчет авторов для $R_{ek} = 3.07 \cdot 10^{-24}$ см³/атомовО; 9 – измерение авторов; 10 – данные [31, 32]; 11 – Lockheed FER [33]; 12 – [34]; 13 – эксперимент “Компласт” на о.с. “Мир” [2, 3]; 14 – расчеты по программе АТОМОХ [9]; 15 – измерения [35]; 16 – данные [36]; 17 – стендовые измерения [30]; 18 – расчет авторов для $R_{ek} = 0.23 \cdot 10^{-24}$ см³/атомовО.

Искомые величинами при проведении испытаний полимерных конструкционных материалов космических аппаратов при облучении их высокоэнергичными ионами АК являются объемный коэффициент уноса массы R_{eW} и флюенс F_{AK} , соответствующие условиям эксплуатации полимера в ионосфере Земли при энергиях атомов кислорода $E_{AK}^{(N)} \approx 5$ эВ. Процедура определения $R_{eW}(E_{AK}^{(N)} \approx 5\text{эВ})$ и $F_{AK}^{(N)}(E_{AK}^{(N)})$ включает несколько последовательных операций:

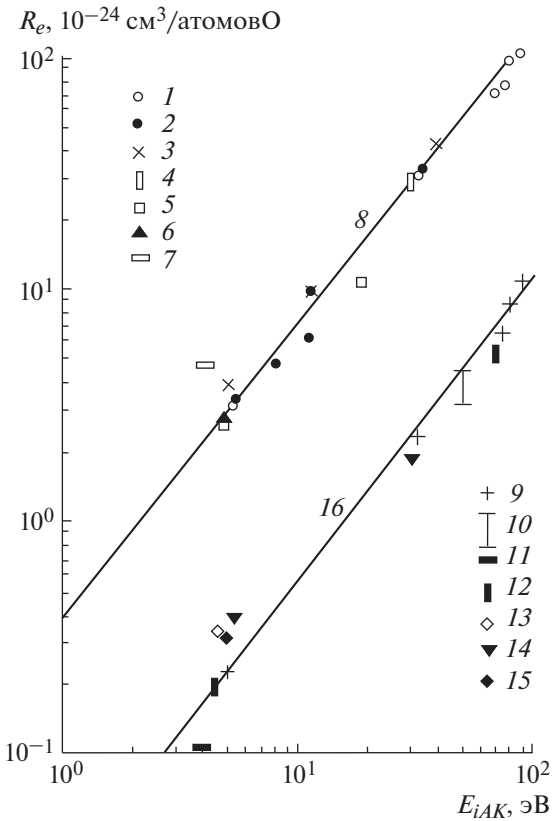


Рис. 4. Зависимость объемного коэффициента потери массы R_e полимеров картон-Н (1–8) и тефлон FEP-100А (9–16) от энергии ионов АК: 1 – измерения авторов в потоках ионов АК с энергиями $E_{iAK} \approx 5; 31.6; 70; 75; 80$ и 90 эВ; 2, 3, 5 – данные [4]; 4 – [12], $E_{iAK} \approx 30$ эВ; 6 – о.с. “Мир” [2, 6, 10]; 7 – [35]; 8 – аппроксимация авторов $R_{eK} = 0.4(\alpha_i E_{iAK})^{1.268} \cdot 10^{-24}$ см³/атомовО, где $\alpha_i \approx 1$ эВ⁻¹; 9 – измерения авторов; 10 – данные [37]; 11 – ЦАГИ [35]; 12 – [38]; 13 – [39]; 14 – о.с. “Мир” [2]; 15 – измерения [40]; 16 – аппроксимация авторов $R_{eFEP} \approx 0.3(\alpha_i E_{iAK})^{1.268} \cdot 10^{-25}$ см³/атомовО.

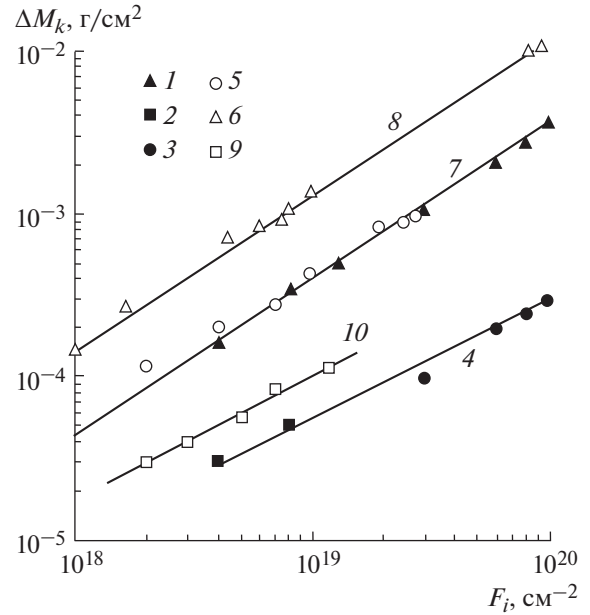


Рис. 5. Зависимости потери массы полиимида картон-Н от флюенса высокоэнергичных ионов O^+ , Ne^+ , Xe^+ и $N^+ + N_2^+$. 1–3 – данные [12]: 1 – облучение ионами АК с энергией $E_{iAK} = 30$ эВ, 2 – ионы Ne^+ ($E_{iNe^+} = 30$ эВ), 3 – ионы Xe^+ ($E_{iXe^+} = 150$ эВ); 4 – усредненная кривая при облучении полиимида ионами Ne^+ ($E_{iNe^+} = 30$ эВ; $V_{iNe^+} = 1.7 \cdot 10^4$ м/с) и ионами Xe^+ ($E_{iXe^+} = 150$ эВ; $V_{iXe^+} = 1.7 \cdot 10^4$ м/с); 5, 6 – измерения авторов в потоках ионов АК ($E_{iAK} \approx 31.6$ эВ и 80 эВ); 7, 8 – расчетные значения $R_{eK} = 0.4(\alpha_i E_{iAK})^{1.268} \cdot 10^{-24}$ см³/атомовО для $E_{iAK} \approx 31.6$ эВ и 80 эВ; 9 – измерения авторов в потоке ионов $N^+ + N_2^+$ с энергией $E_i \approx 80$ эВ (потоки кислорода и азота – плазма со степенью диссоциации ионного компонента $\xi_{di} \approx 0.63$); 10 – усредняющая зависимость для измеренных значений ΔM_k в потоке $N^+ + N_2^+$.

1) на стенде в потоке ионов АК энергией E_{iAK} и флюенсом $F_{iAK}(E_{iAK})$ измеряется потеря массы $\Delta M_W(E_{iAK}, F_{iAK})$ материала или соответствующее уменьшение толщины полимерной пленки $\delta x_W(E_{iAK}, F_{iAK})$;

2) величина объемного коэффициента потери ионов полимера вычисляется по формуле $R_{eW}(E_{iAK}) = \delta x_W(E_{iAK})/F_{iAK}(E_{iAK})$;

3) для объемного коэффициента потери массы эталонного полимера картон-Н используется соотношение $R_{eK}(F_{iAK}) = 0.4(\alpha_i E_{iAK})^{1.268} \cdot 10^{-24}$ см³/атомовО;

4) при фиксированном F_{iAK} флюенсе $\delta x_W(E_{iAK})/\delta x_K(E_{iAK}) = R_{eW}(E_{iAK})/R_{eK}(E_{iAK}) = const$

искомая величина объемного коэффициента потери массы определяется по формуле $R_{eW}(5 \text{ эВ}) = R_{eK}(E_N = 5 \text{ эВ})R_{eW}(E_{iAK})/R_{eK}(E_{iAK})$, а искомый флюенс АК – из соотношения $F_{iAK}^{(N)}(E_{iAK}^{(N)}) = F_{iAK}^{(M)}(E_{iAK}^{(M)})R_{eK}(E_{iAK}^{(M)})/R_{eK}(E_{iAK}^{(N)})$.

При стендовых испытаниях $E_{iAK} = 80$ эВ, $N_{iAK} \approx 4 \cdot 10^9$ см⁻³ и времени экспозиции полимера в потоке плазмы АК $t^{(M)} \approx 3 \text{ ч} = 1.08 \cdot 10^4$ с и флюенсе $F_{iAK}^{(M)}(E_{iAK}^{(M)}) = 1.34 \cdot 10^{20}$ см⁻² следует $R_{eK}(E_{iAK}^{(M)}) \approx 1.04 \cdot 10^{-22}$ см³/атомовО, а $F_{iAK}^{(N)}(E_{iAK}^{(N)}) \approx 4.5 \cdot 10^{21}$ см⁻². В ионосфере при $E_{iAK}^{(N)} = 5$ эВ и

среднем уровне солнечной активности флюенс $F_{AK}^{(N)} = 4.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ соответствует годовой экспозиции полимера на высоте $h \approx 380 \text{ км}$ (МКС). При $E_{iAK} = 80 \text{ эВ}$ коэффициент ускорения стендовых испытаний полиимида karton-N по формуле (5) равен $k_{2y} \approx 3000$, в то время как при облучении полимера потоком АК с энергией ионов $E_{iAK} = 5 \text{ эВ}$ коэффициент ускорения $k_{1y} \approx 20$ – формула (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана процедура проведения стендовых испытаний полимерных материалов на стойкость к длительному воздействию атомарного кислорода в ионосфере Земли. Процедура включает облучение полимеров высокоэнергичными (30–80 эВ) ионами АК потока разреженной плазмы и использование полиимида karton-N в качестве эталонного материала. Критерием эквивалентности условий физического моделирования длительно-го взаимодействия “полимер – АК” в ионосфере и экспозиции “полимер – поток ионов” на стенде служит равенство потери массы материала. Для обоснования процедуры используются зависимости уноса массы и объемного коэффициента потери массы полиимида karton-N и тефлона FER-100A от флюенса и энергии ионов АК.

Установлено:

– при облучении полиимида karton-N ионами АК с энергией 30–80 эВ унос массы за счет химического травления практически на порядок больше, чем потери, обусловленные кинетическим распылением;

– коэффициент ускорения стендовых испытаний при облучении полимера высокоэнергичными ионами $k_{2y} \approx 3000$ на два порядка больше, чем коэффициент ускорения $k_{1y} \approx 20$ в потоке АК с энергией частиц 5 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zimcik D.G., Maag C.R.* // J. Spacecraft and Rockets. 1988. V. 25. № 2. P. 162. <https://doi.org/10.2514/3.25965>
2. *Мильничук В.К., Клишипонт Э.Р., Пасевич О.Ф., Ананьева О.В.* // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 6. С. 442. <https://doi.org/10.7868/S0023119713060069>
3. *Allegri G., Corradi S., Marchetti M., Milinchuk V.K.* // Proc. 9th ISMSE, ESA, SP-540. Netherlands, Noordwijk. 2003. P. 255.
4. *Гужова С.К., Новиков Л.С., Черник В.Н., Скурат В.Е.* // Модель космоса (научно-информационное издание). Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Под ред. М.И. Панасюка, Л.С. Новикова. М.: КДУ, 2007. С. 171.
5. *Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В.* // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 5. С. 475.
6. *Ананьева О.А., Милинчук В.К., Загорский Д.Л.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С. 445. <https://doi.org/1134/S001814390706001X>
7. *Шувалов В.А.* Моделирование взаимодействия тел с ионосферой. Киев: Наукова думка, 1995.
8. *Yokota K., Tagawa M.* // J. Spacecraft and Rockets. 2007. V. 4. № 2. P. 434. <https://doi.org/10.2514/1.15038>
9. ECSS-E-10-04A. Space Engineering: Space Environment. Noordwijk: ESTEC, 2000.
10. *Pippin H.G., Normand E., Woll S.L.B.* // J. Spacecraft and Rockets. 2004. V. 41. № 3. P. 322. <https://doi.org/10/2514/1.10725>
11. *Kleiman J., Iskanderava Z., Duminenko Y., Horodetsky S.* // Proc. 9th ISMSE. ESTEC. Noordwijk. 2003. P. 313.
12. Научные технологии в технике. Т. 17. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Под ред. К.С. Кацаева. М.: ЗАО НИИ ЭНЦИТЕХ, 2000.
13. *Gonzalez R.I., Tomczak S.J., Milton T.K., Garton D.G.* // Proc. 9th ISMSE. Noordwijk: ESTEC, 2003. P. 113.
14. *Войцень В.С., Гужова С.К., Тумов В.И.* Воздействие низкотемпературной плазмы и электромагнитного излучения на материалы. М.: Энергоатомиздат, 1991.
15. *Шувалов В.А., Письменный Н.И., Лазуценков Д.Н., Кочубей Г.С.* // ПТЭ. 2013. № 4. С. 98. <https://doi.org/10.7868/S0032816213040125>
16. *Шувалов В.А., Токмак Н.А., Резниченко Н.П.* // ПТЭ. 2016. № 3. С. 114. <https://doi.org/10.7868/S0032816216020269>
17. *Грановский В.А.* Электрический ток в газе. Общие вопросы электродинамики. М.–Л.: Гостехиздат, 1952.
18. *Мак-Даниель И.* Процессы столкновений в ионизированных газах. М.: Мир, 1967.
19. *Альперт Я.Л.* Распространение электромагнитных волн в ионосфере. М.: Наука, 1972.
20. *Митчнер М., Кругер И.* Частично ионизированные газы. М.: Мир, 1976.
21. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
22. *Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е.* Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977.
23. *Смирнов Б.М.* Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968.
24. *Бонд Дж., Уотсон К., Уэли Дж.* Физическая теория газовой динамики. М.: Мир, 1968.
25. *Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.* Химия высоких температур. М.: Химия, 1988.
26. *Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б.* Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
27. *Гинзбург В.А.* Распространение электромагнитных волн в плазме. М.: Наука, 1967.
28. *Смирнов Б.В.* Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982.

29. *Tagawa M., Yokota K.* // Acta Astronautica. 2008. V. 62. № 2–3. P. 203.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2006.12.043>
30. *Grossman E., Gouzman I., Lempert G., Noter Y., Lifshitz Y.* // J. Spacecraft and Rockets. 2004. V. 41. № 3. P. 356.
<https://doi.org/10.2514/1.10890>
31. *Banks B.A., Backus J.A., Manno M.V., Waters D.L., Cameron K.C., De Groh K.K.* // J. Spacecraft and Rockets. 2011. V. 48. № 1. P. 14.
<https://doi.org/10.2514/1.48849>
32. *Скурят В.Е.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 6. С. 503.
<https://doi.org/10.7868/S0023119316060188>
33. *De Groh K., Smith D.C.* // Proc. 7th ISME ESA. SP-390. Toulouse, France. 1997. Noordwijk: ESTEC, 2997. P. 255.
34. *Miller S., Banks B., Waters D.* // Proc. 10th ISMSE and 8th ICPMSE. Collioure, France. 2006. Noordwijk: ESTEC, 2006. P. 120.
35. *Никифоров А.П., Терновой А.Н., Самсонов П.В., Скурят В.Е.* // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 5. С. 73.
36. *Reddy M.R.* // J. Materials Science. 1995. V. 2. P. 281.
<https://doi.org/10.1007/BF00354389>
37. *Grossman E., Gouzman I.* // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. 2003. V. B208. P. 48.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00640-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00640-2)
38. *Banks B.A., Waters D.L., Thorson S.F., De Groh K.K., Snyder A. Miller S.* // Proc. 10th ISMSE and 8th ICPMSE. 2006. Collioure, France. ESA. SP-616.
39. *Cazanbon B., Paillous A., Siffre J., Thomas R.* // J. Spacecraft and Rockets. 1998. V. 35. № 6. P. 797.
<https://doi.org/10.2514/2.3402>
40. *Vered R., Lempert G.D., Grossman E., Haruvy Y., Marom G., Singer G., Lifshitz Y.* // Proc. 6th ISMSE. ESA. Noordwijk: Netherlands, 1994. P. 175.
41. *Chernik V.N., Novikov L.S., Akiskin A.I.* // Proc. 10th ISMSE and 8th ICPMSE. Collioure, France. 2006. P. 127.