

Séparation et identification des espèces chimiques contaminantes lors de missions spatiales : application à la prédiction des taux de dégazage à long terme

5^{ème} école technologique du RT Vide
19-22 juin 2023

Contexte

Sur un satellite, nombreux matériaux polymériques → dégazage dû au vide spatial et aux températures qui peuvent être élevées

Molécules dégazées = contaminants → déposition incontrôlée sur d'autres surfaces du satellite



MLI Kapton/polyester



Jaunissement
peinture blanche



Formation de
particules sur
un miroir

Contexte

Propriétés potentiellement modifiées :

- Jaunissement → absorptivité solaire (α_S) \equiv fraction de l'énergie radiative issue du Soleil effectivement absorbée par le matériau $\alpha_S = \frac{\int_0^\infty A(\lambda)I_S(\lambda)d\lambda}{\int_0^\infty I_S(\lambda)d\lambda}$ → modification de la température d'équilibre d'un système dans lequel les échanges thermiques sont essentiellement radiatifs (cas de certains matériaux d'un satellite en orbite)
car $T_{eq} = \left(\frac{\alpha_S \times \Phi_S}{\epsilon_{IR} \times 4 \sigma}\right)^{\frac{1}{4}}$
- Formation de gouttelettes → propriétés optiques : diffusion de la lumière

Contexte

Pour éviter les problèmes mentionnés, il faut choisir des matériaux adaptés :

- Des polymères qui dégazent peu (TML – CVCM)
- Des surfaces dont la contamination n'est pas forcément problématique.

Problèmes :

- La contamination est un processus potentiellement très lent à TA (diffusion des contaminants dans les polymères) ~ plusieurs années
- Impossibilité de tester les matériaux sur une telle durée → besoin d'accélérer les processus

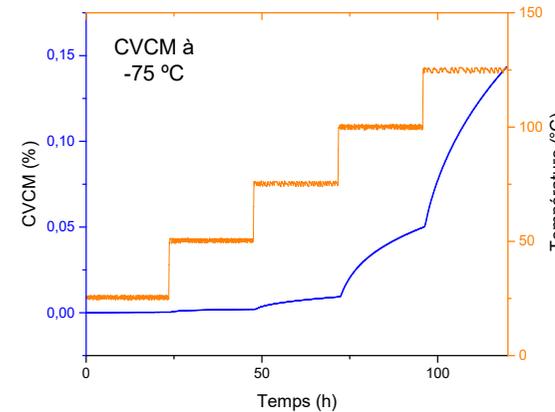
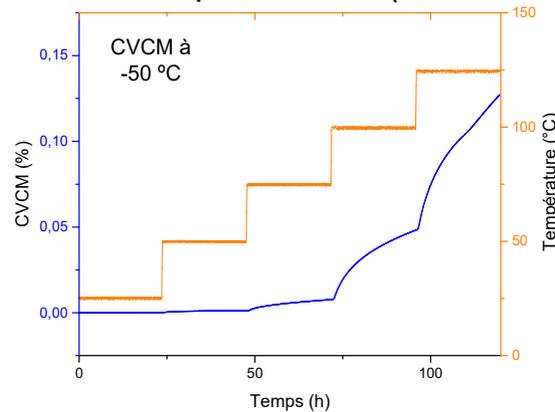
Solution :

- Processus thermoactivés → accélération par élévation de la température

Comment prédire des niveaux de contamination ?

- Tests de dégazage (normes EU ECSS-Q-TM-70-52A ou USA ASTM-E-1559) :
 - Mesure de masses déposées sur des microbalances à quartz (QCM) refroidies
 - Spectrométrie de masse en parallèle
- Les mesures sont soit le TML (total mass loss, QCM cryogénique → tout colle) soit les CVCM (collected volatile condensable material, autres températures plus élevées)
 - Les QCM mesurent un dépôt cumulé (somme des masses de tous les contaminants collectés)

Exemples :



Comment prédire des niveaux de contamination ?

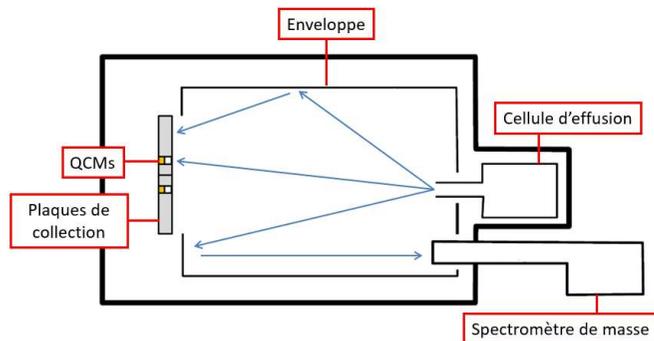
- Le but du jeu est de fitter les courbes précédentes avec des lois de puissance empiriques ou des lois physiques (diffusion, désorption etc.) et d'extrapoler aux temps longs

Problème : le fit est réalisé sur des données de masse totale → on peut toujours le faire à condition d'utiliser assez d'espèces chimiques « virtuelles »

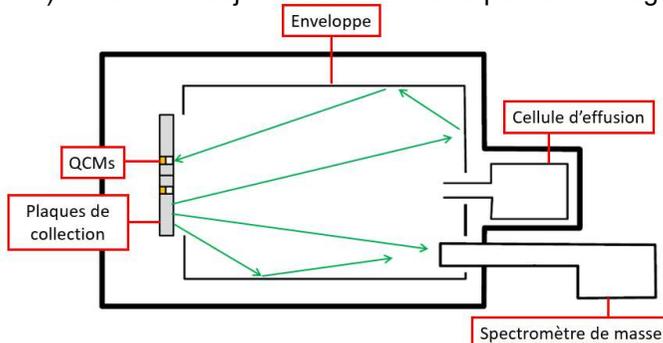
Solution : on cherche un modèle qui prend en compte les espèces réelles grâce aux données de spectrométrie de masse → prédiction aux temps longs bien plus précise

On cherche donc à **séparer et identifier** les espèces chimiques dégazées et à analyser les lois physiques qui régissent leur dégazage

Dispositif ONERA - COPHOS



a) Schéma du trajet des contaminants pendant le dégazage



b) Schéma du trajet des contaminants pendant la réémission

Matériau source de contaminants → cellule d'effusion, chauffé.

L'enveloppe est maintenue à température élevée ($\approx 180\text{ °C}$) → temps de résidence des contaminants très court devant les autres temps caractéristiques (**rebonds instantanés**).

Dégazage ou réémission → répartition des contaminants sur les puits :

- Surfaces froides (QCM, plaques de collection)
- Orifices de pompage
- Spectromètre de masse

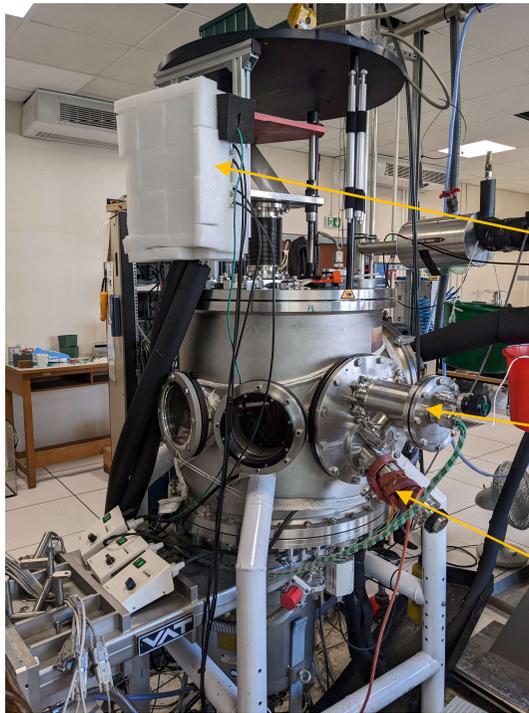
Lors du dégazage :

- QCM et plaques de collection maintenues à -80 °C

Lors de la réémission :

- QCM et plaques portées successivement à 150 °C suivant une rampe de température déterminée ($2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) → Analyse thermogravimétrique (TGA)

Dispositif ONERA - COPHOS

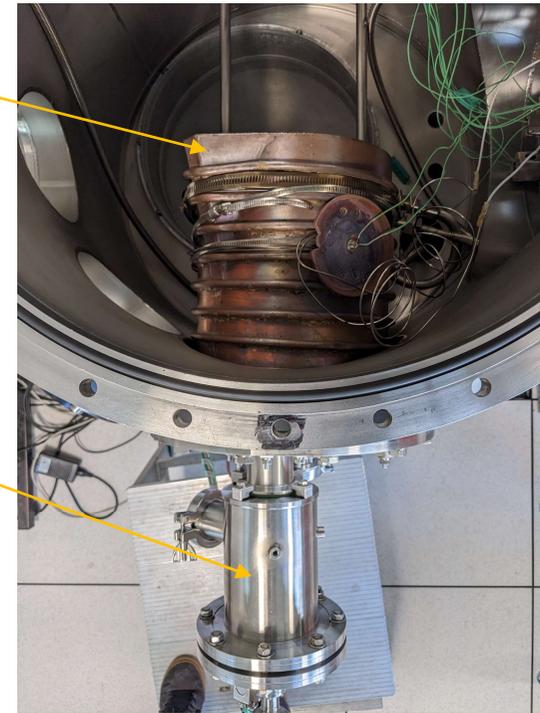


Enveloppe
(shroud)

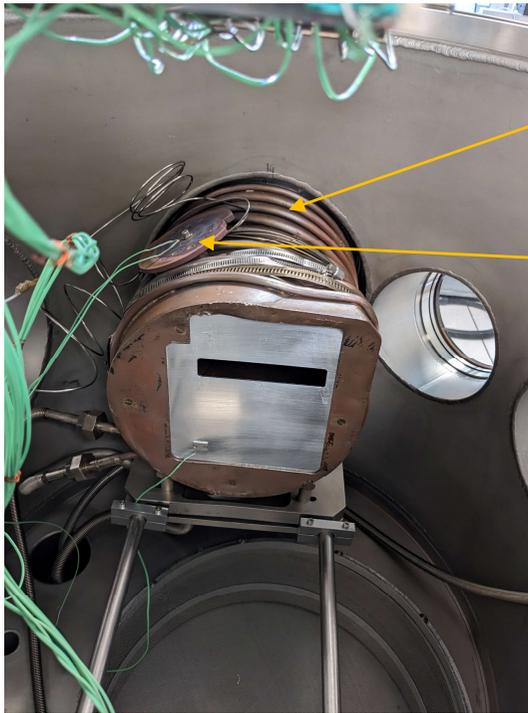
Oscillateurs
microbalances

Cellule d'effusion

Spectromètre
de masse



Dispositif ONERA - COPHOS



Enveloppe
(shroud)

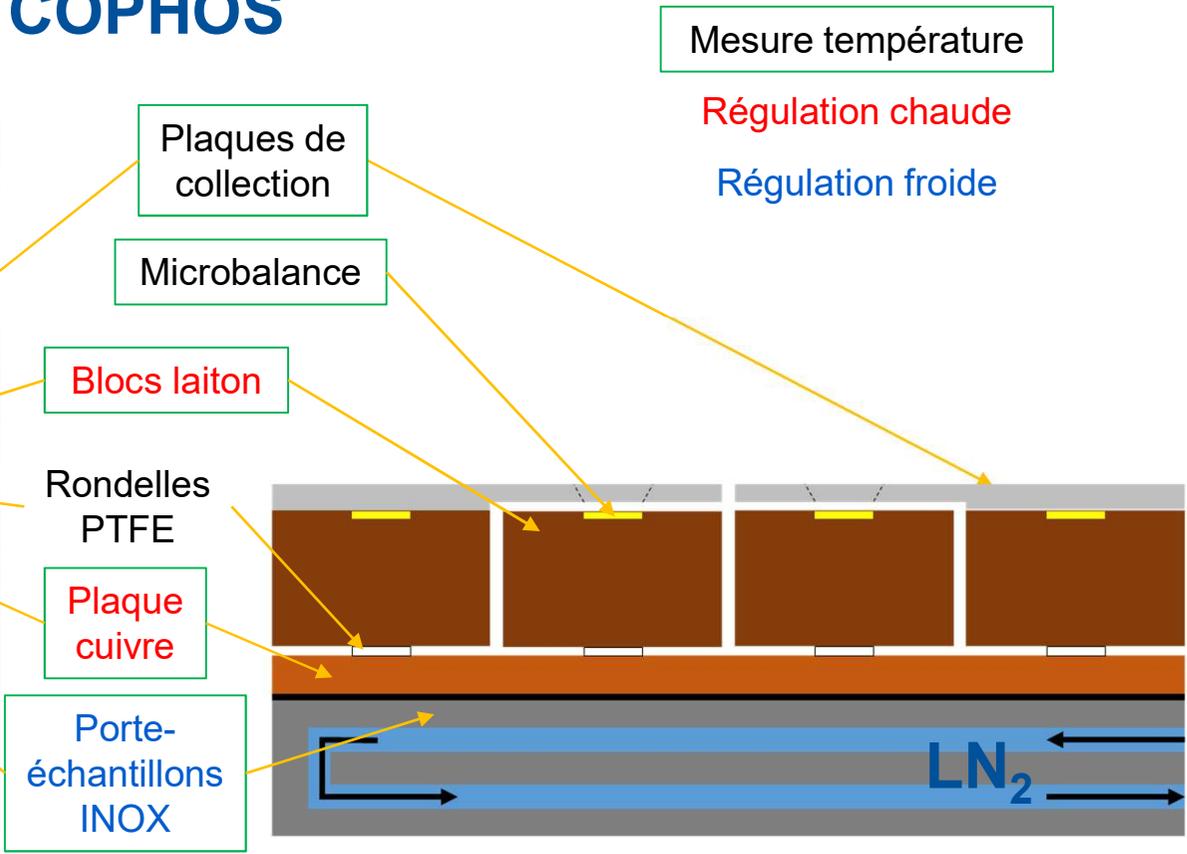
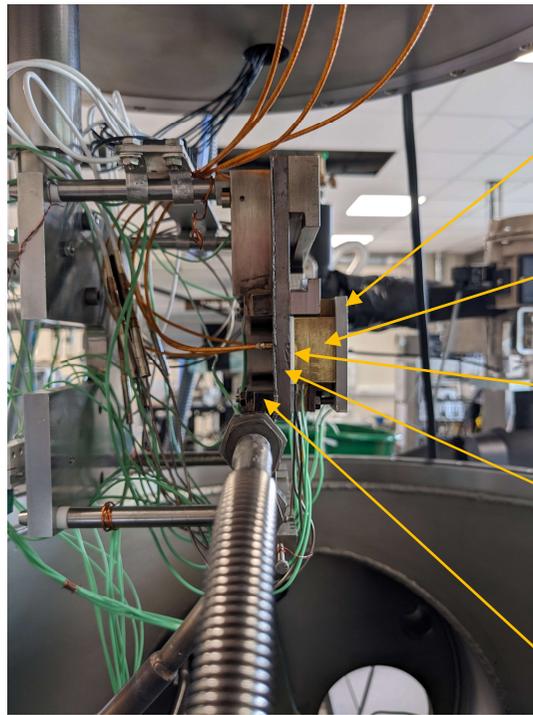
Résistance
chauffante

Microbalances

Plaques de
collection

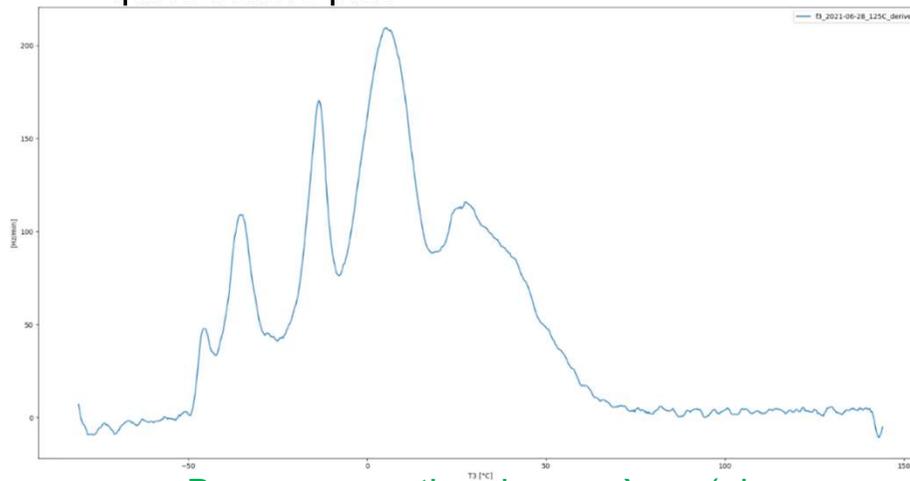


Dispositif ONERA - COPHOS

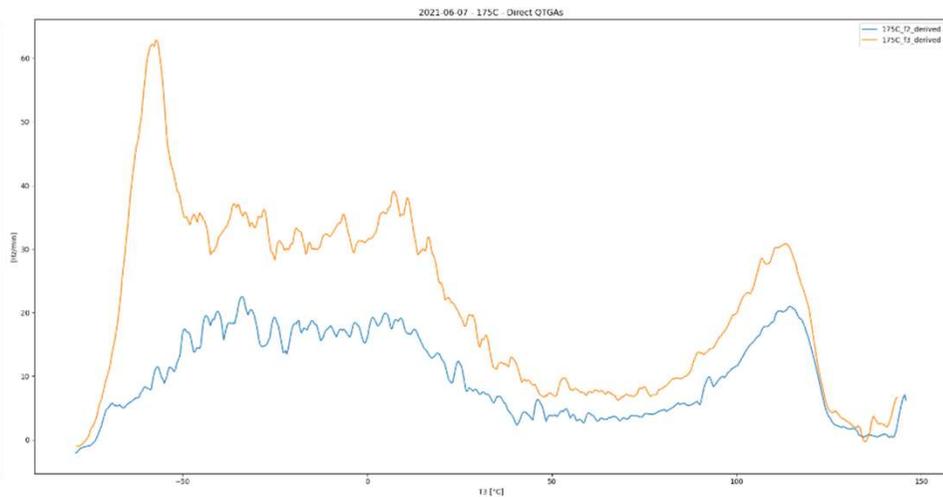


Séparation des espèces par TGA

- Dépôt de la contamination sur des QCM froides (dégazage de la source)
- Réchauffage des QCM suivant une rampe (1 or 2 K.min⁻¹) ← TGA
- Si elle est pure, chaque espèce a sa propre température de réémission. Sans effet de mélange, la TGA doit séparer les espèces efficacement. **C'est souvent le cas (voir plus bas)**
- **Parfois** : importants effets de mélange, on pense que les espèces les moins volatiles emprisonnent celles qui le sont le plus



Bonne separation des espèces (pics de reémission étroits)

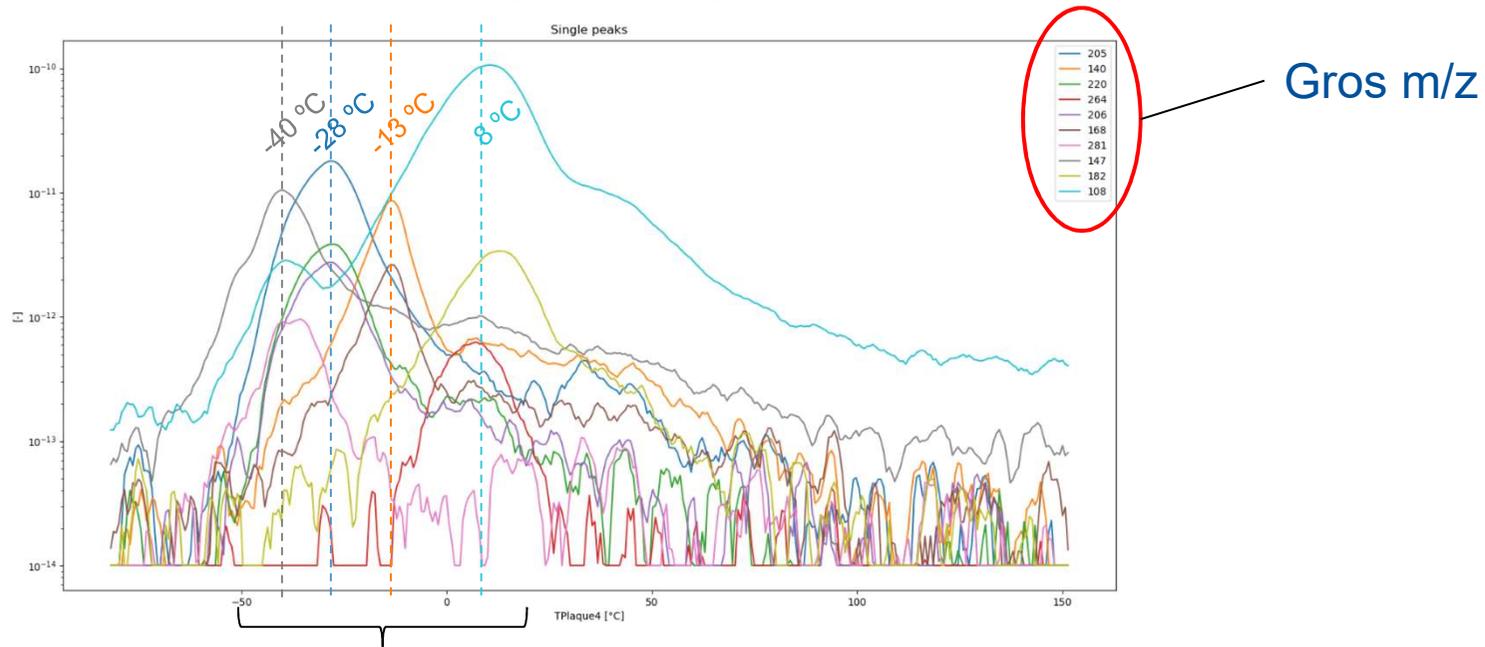


Mauvaise separation (pics larges + continuum)

Identification des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

1. Trouver des fragments avec de gros m/z qui semblent ne présenter qu'un seul pic en TGA → des chances de ne provenir que d'une seule molécule

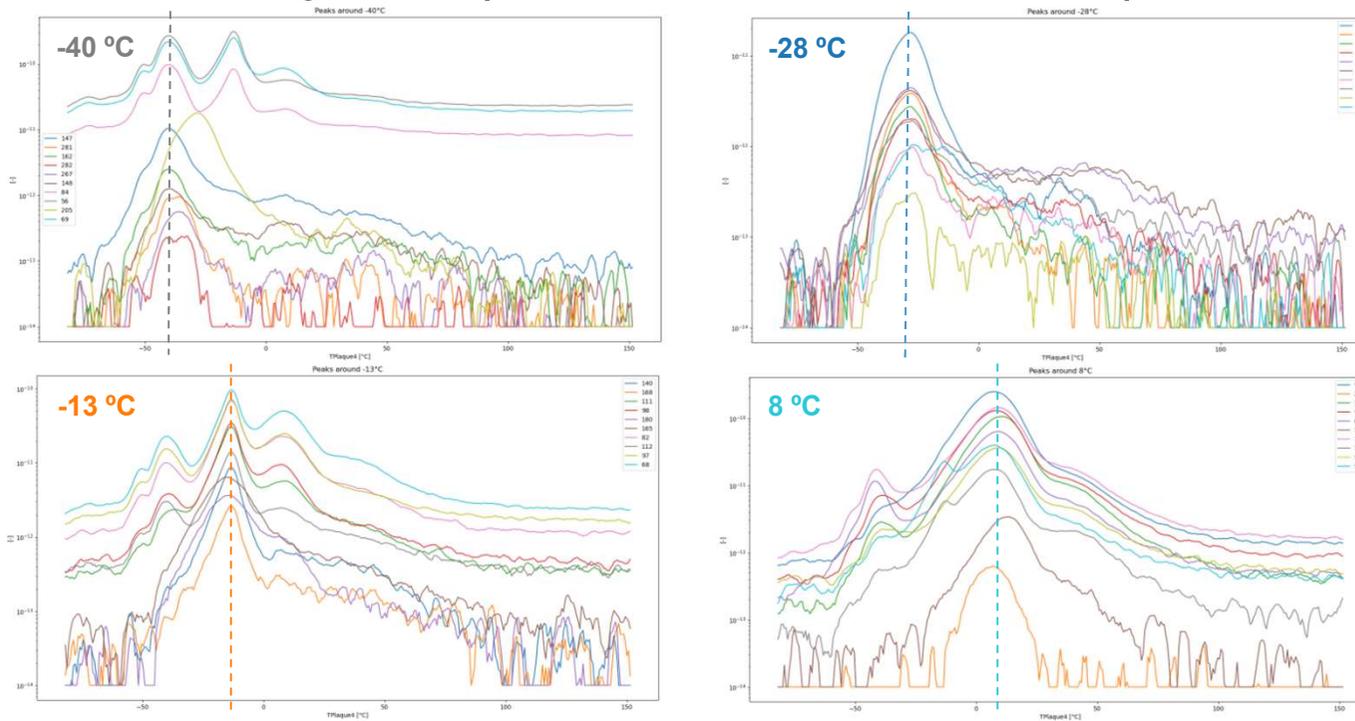


Tous ces pics ont l'air d'être des pics simples avec différentes températures de réémission

Identification des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

2. En connaissant les températures de reémission des fragments précédents, on cherche d'autres fragments qui sont réemis à la même température

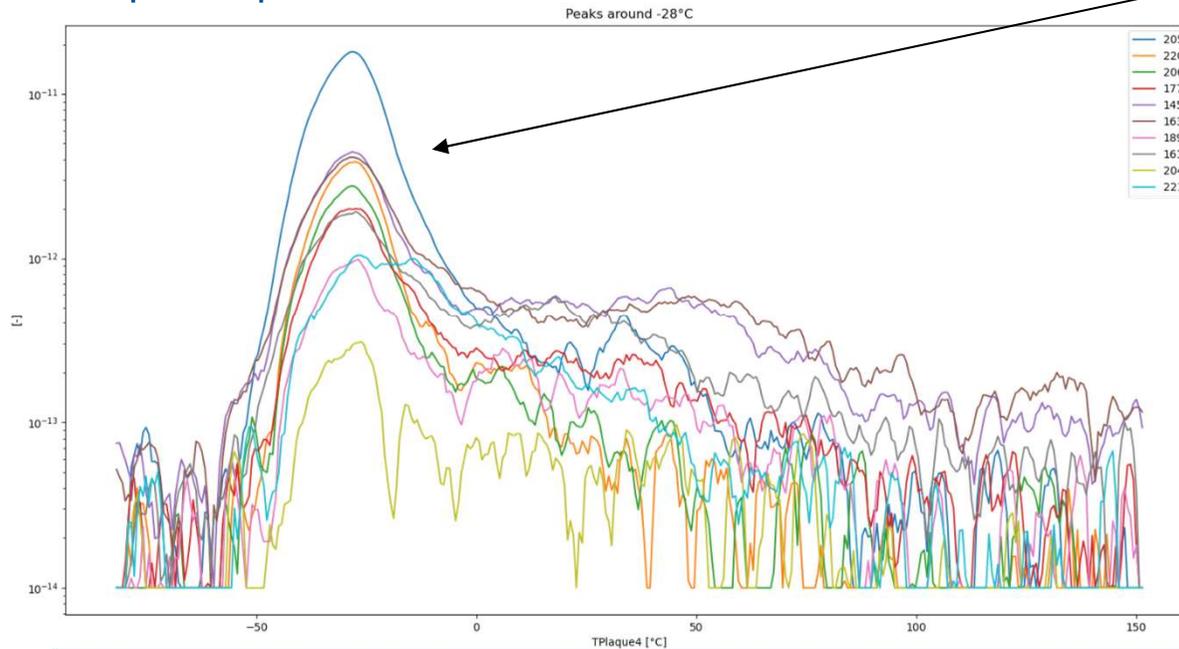


Identification des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

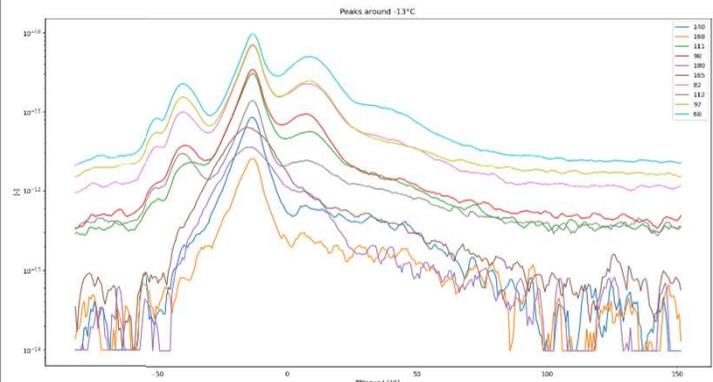
- 3. Vérifier que l'allure des courbes en echelle log est compatible avec une même origine moléculaire → elles doivent être parallèles

Exemple 1 : pics vers -28 °C



// en echelle log

Exemple 2 : pics vers -13°C

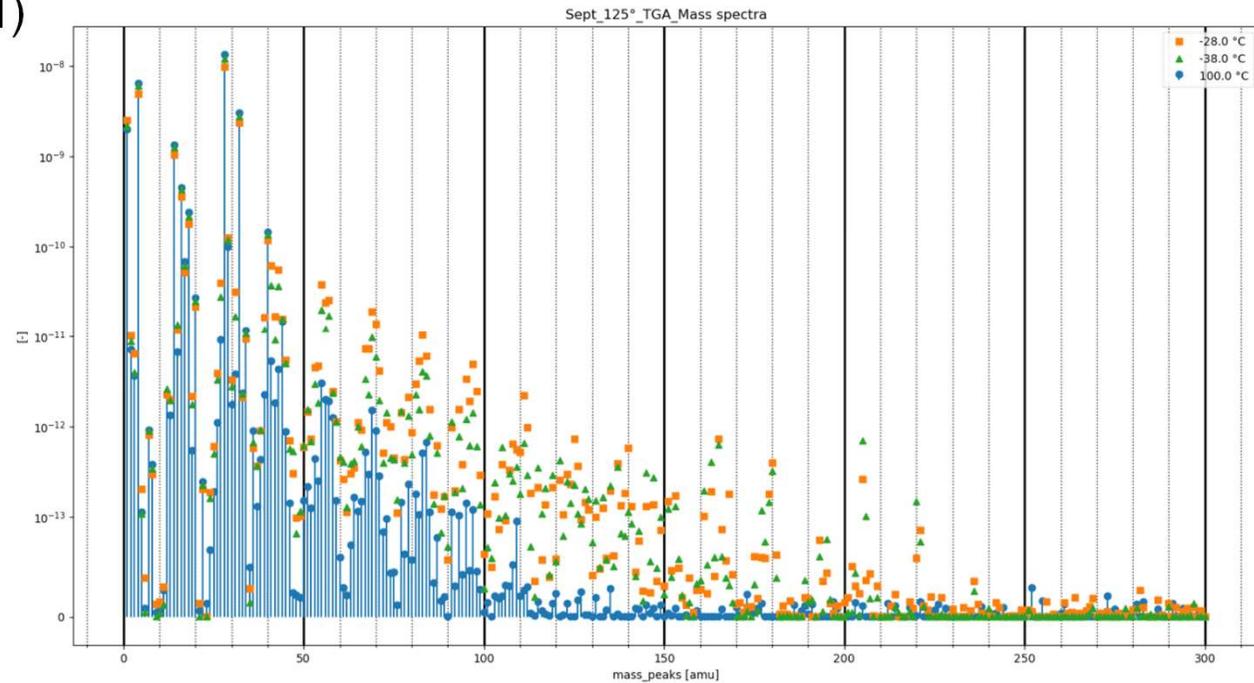
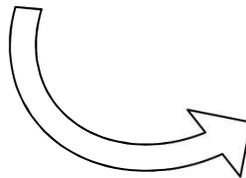
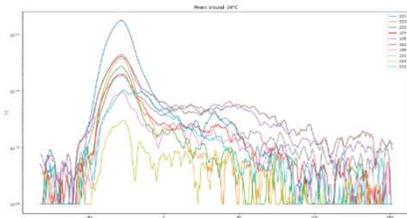


En fait au moins deux espèces sont réémises à la même température !

Identification des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

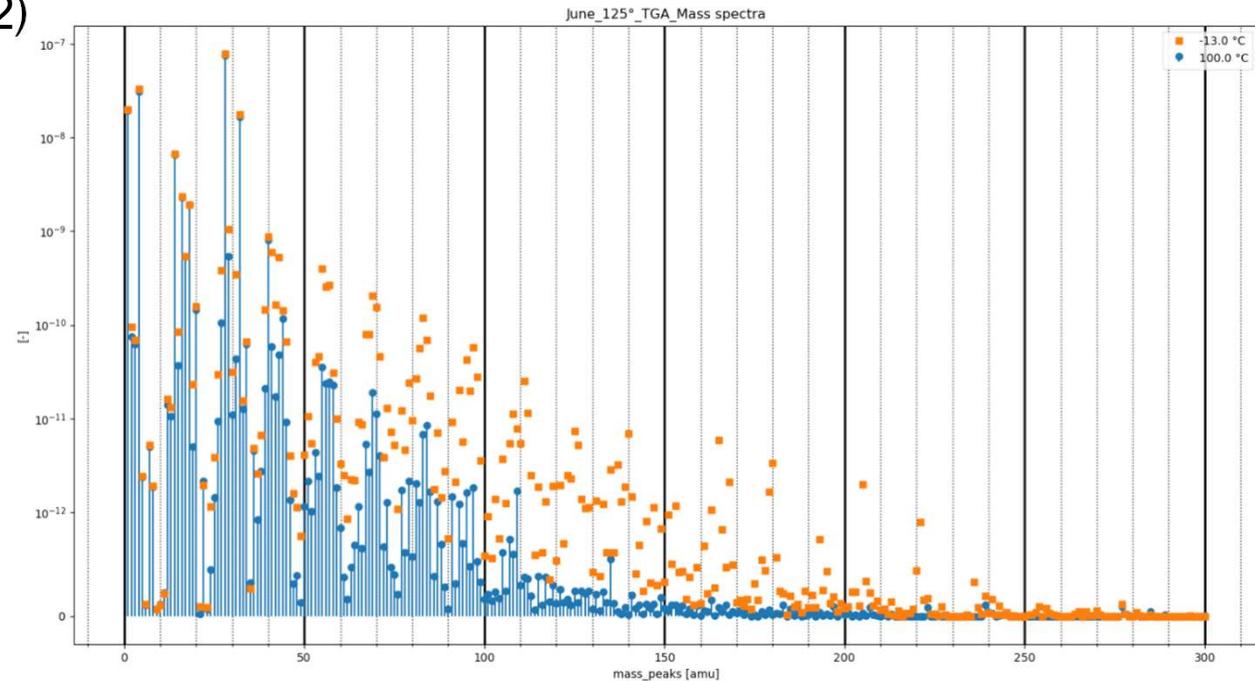
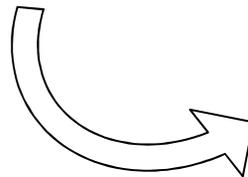
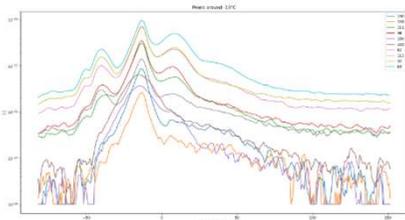
- 4. Un empilement de fragments parallèles ayant un maximum à la même température est ce qu'il y a de plus proche d'un spectre de masse → on le reconstruit (Exemple 1)



Identification des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

- 4. Un empilement de fragments parallèles ayant un maximum à la même température est ce qu'il y a de plus proche d'un spectre de masse → on le reconstruit (Exemple 2)



Identification des espèces

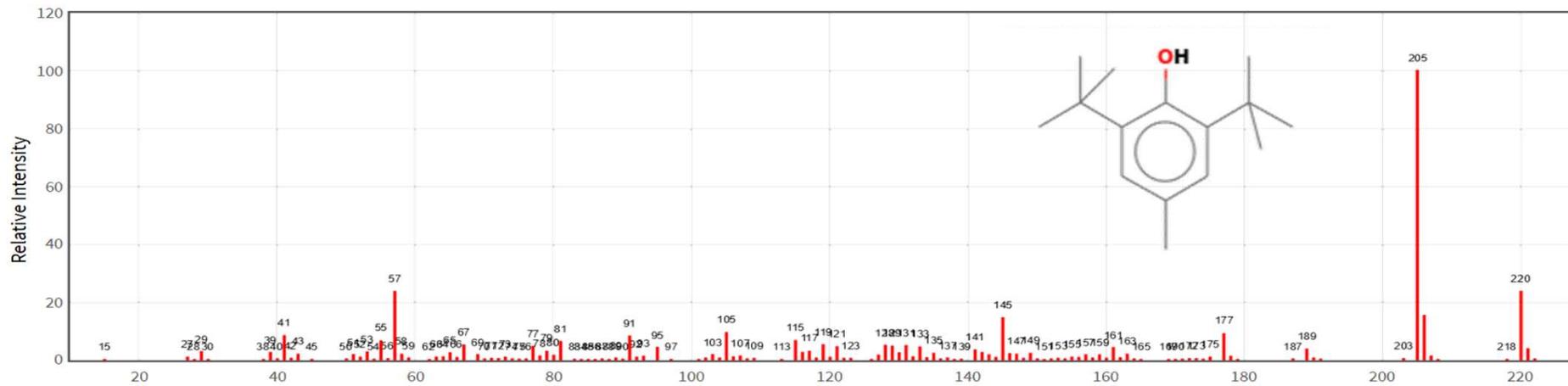
Illustration avec l'époxy EC-9323-2

- 5. La comparaison des spectres reconstruits avec des bases de données et/ou des expériences précédentes (typiquement GC/MS faites au CNES) permet l'identification avec une assez bonne certitude (Exemple 1)

À -28 °C on a identifié l'hydroxytoluène butylé

Butylated Hydroxytoluene
Mass Spectrum

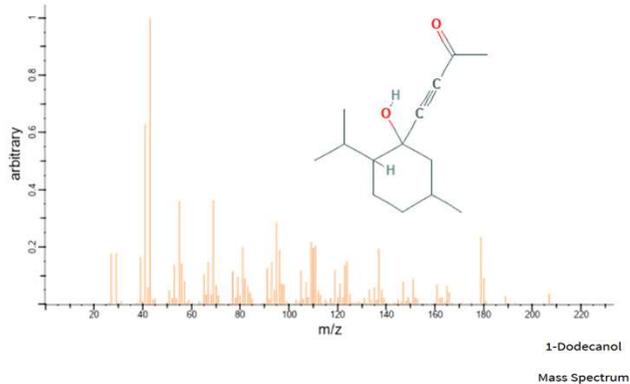
Présence confirmée par GC/MS



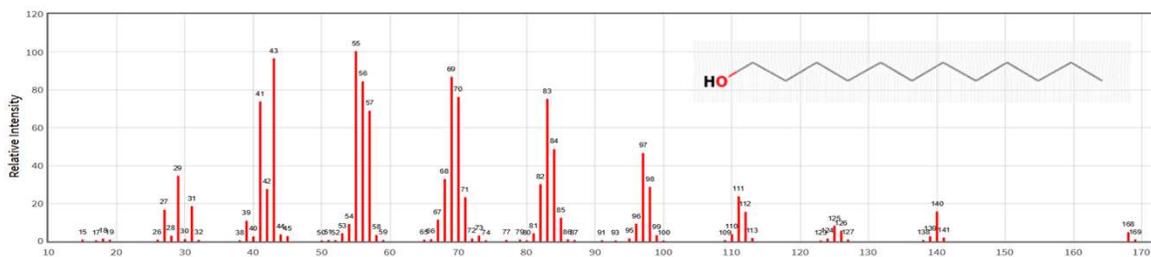
Identification des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

5. La comparaison des spectres reconstruits avec des bases de données et/ou des expériences précédentes (typiquement GC/MS faites au CNES) permet l'identification avec une assez bonne certitude (Exemple 2)



À -13 °C on a identifié 2 molécules :
Dodécanol ainsi qu'un dérivé du menthol



Là encore leur présence est confirmée par GC/MS

Utilisation des espèces

Une fois l'essentiel des espèces dégazées identifiées, on peut repérer des fragments qui sont spécifiques de certaines d'entre elles.

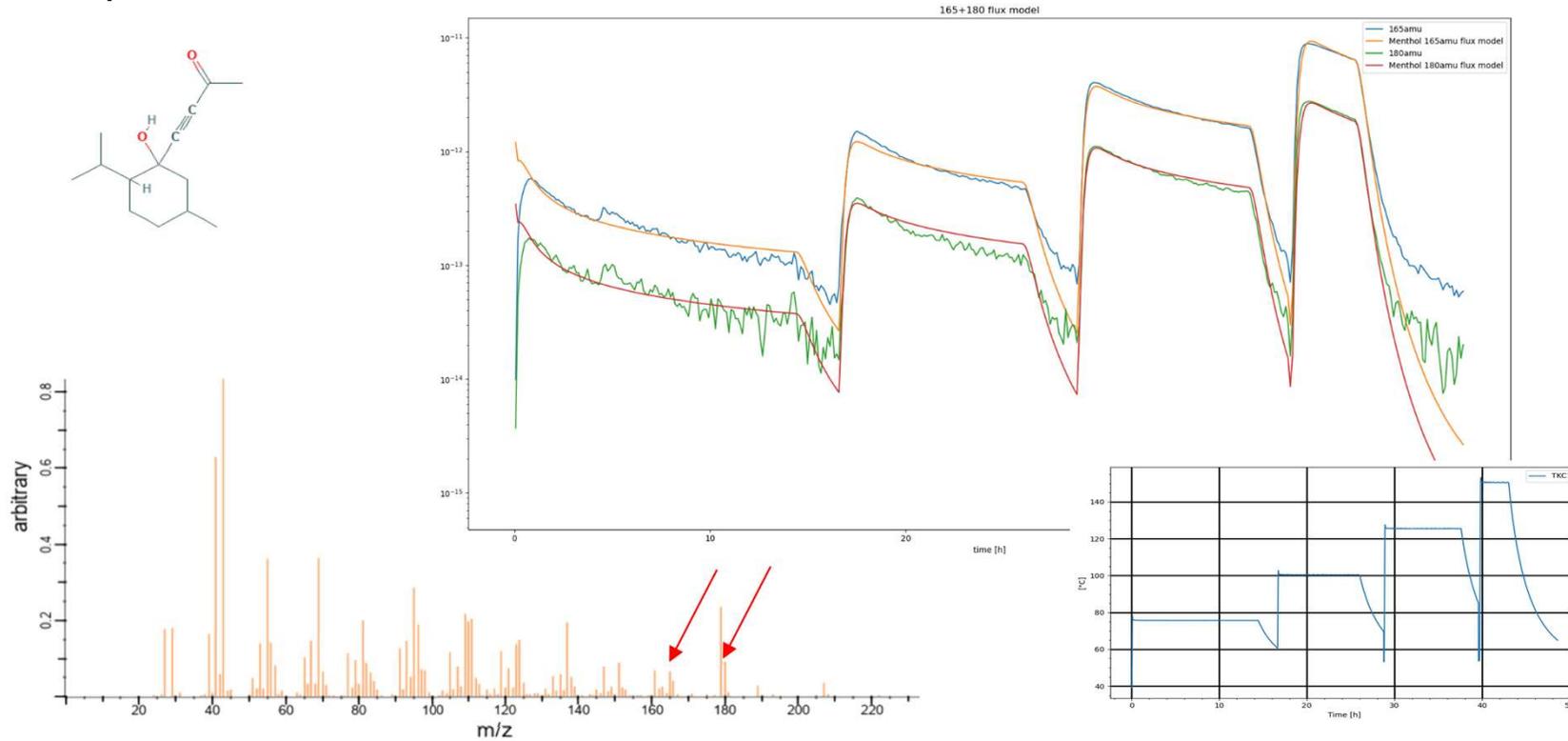
Le spectromètre de masse fonctionne pendant le dégazage → suivi des espèces principales et comparaison aux lois de diffusion usuelles, en particulier loi de Fick :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad D = D_0 e^{-E_a/kT}$$

Utilisation des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

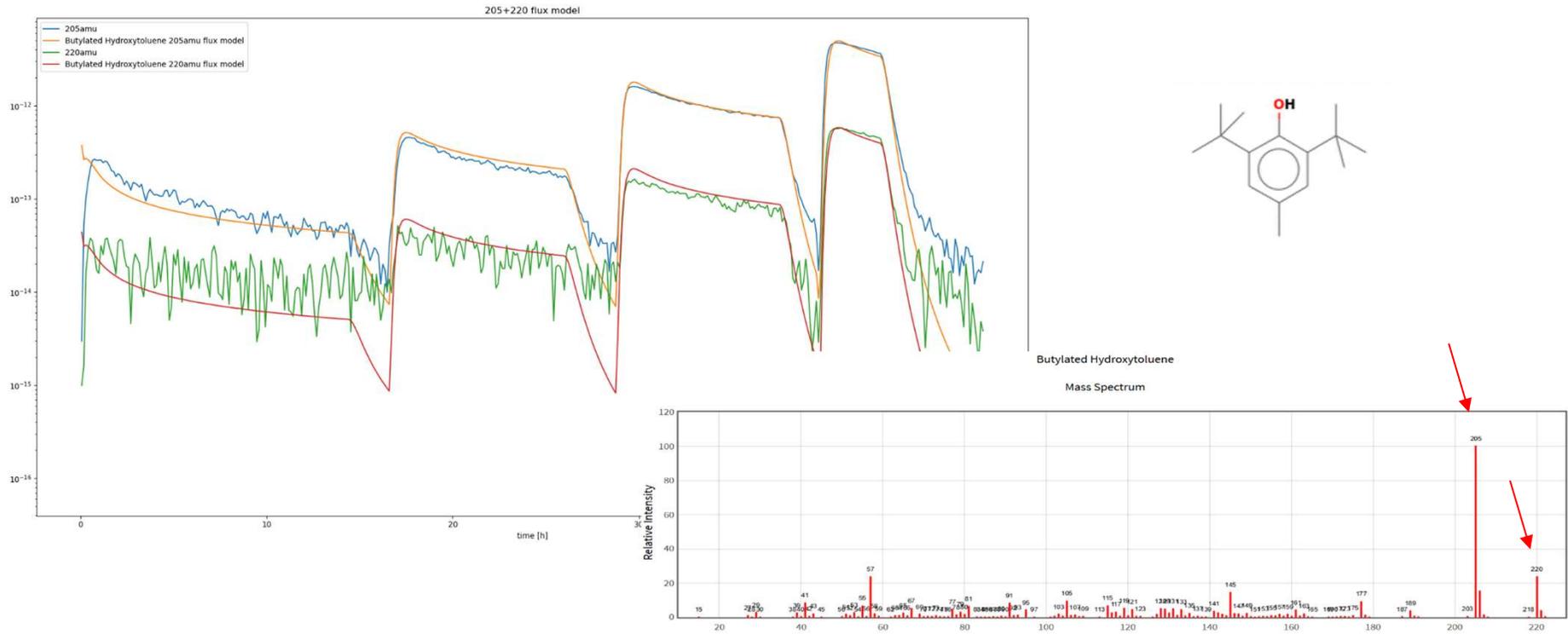
Exemple du dérivé mentholé avec un fit sur une loi de Fick :



Utilisation des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

Exemple de l'hydroxytoluène butylé avec de nouveau un fit sur une loi de Fick :



Utilisation des espèces

Illustration avec l'époxy EC-9323-2

On a pu séparer et identifier dans cette résine environ 6-7 espèces chimiques.

Leur suivi lors du dégazage permet d'extraire les paramètres de leur coefficient de diffusion (D_0 et E_a).

Si toutes les espèces sont identifiées : on peut faire la somme des dégazages de toutes les espèces et extrapoler sur un temps long → on peut faire de la prévision sur le temps d'une mission spatiale (~10-15 ans).

Attention toutefois, l'eau est responsable de la très grande majorité du flux dégazé et pour l'instant on ne la condense pas (~135 K) → il faut descendre encore en température

Conclusion et perspectives

Réalisations importantes :

- Séparation et identification des espèces par TGA/MS
- Possibilité de suivre des fragments pertinents pendant le dégazage
- Permet de retrouver des paramètres crédibles de lois de diffusion pour chaque espèce
- Cette étape est fondamentale pour la modélisation de la contamination

Encore du travail :

- De nombreux matériaux différents doivent être testés : généralisation de la méthode et gestion des cas difficiles (assez nombreux)
- Mesures plus performantes (nouveau bâti PICOMAX en conception)
- Meilleure exploitation des données : automatisation, fragments multi-espèces...
- Applications de la séparation des espèces :
 - Dégazage des matériaux espèce par espèce (voir cette présentation)
 - Physique du dépôt de contamination (connaissant sa composition) : réémission, photopolymérisation, photolyse etc.