

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

Relazione per la prova finale

Erosione da ossigeno atomico nei polimeri usati in ambiente aerospaziale

Tutor universitario: *Professoressa Roberta Bertani*

Laureando: *Cappellari Leonardo*

Padova, 12/07/2024

L'ambiente spaziale, per via delle sue caratteristiche, risulta essere particolarmente ostile ai veicoli spaziali. Per quanto riguarda la corrosione delle componenti, la prossimità di un pianeta aggiunge fattori non presenti nel vuoto interplanetario, come l'interferenza atmosferica, che possono influenzare molto la missione di un satellite.

Per poter meglio modellare e prevedere il comportamento dei materiali usati o si ricreano le condizioni ambientali in laboratorio o si testano campioni di materiale in orbita, per esempio tramite varie missioni dello Space Shuttle, tramite satelliti tipo il LDEF (Long Duration Exposure Facility), rilasciato dallo Space Shuttle nel 1984 in orbita bassa per testare materiali esposti a differenti condizioni ambientali, e tramite installazioni montate sulle stazioni orbitanti come la Mir e la ISS.

In particolare per le orbite terrestri basse (LEO), il principale fattore atmosferico di corrosione risulta essere l'ossigeno atomico.

In questo elaborato evidenzieremo la zona di presenza dell'ossigeno atomico e i pericoli che tale elemento rappresenta per i materiali polimerici usati in ambito aerospaziale.

1. **L'ambiente LEO**
2. **Concentrazione di ossigeno atomico in atmosfera**
3. **Quantificare l'erosione**
 - **Variabili del sistema**
 - **Resa di erosione**
4. **L'erosione da ossigeno atomico nei polimeri**
5. **Come si presentano le superfici erose**
6. **Erosione nei fluoropolimeri**
7. **Protezioni applicate ai polimeri**
8. **Scattering dell'ossigeno**
9. **Bibliografia**

Identifichiamo come LEO (Low Earth Orbit) le orbite terrestri con altezza compresa **tra i 160 km (per le più basse) e i 1000 km.**

I pericoli principali per i satelliti in orbite basse sono:

- **radiazioni (raggi cosmici, raggi UV, particelle α e β ,...).**
- **micrometeoriti e detriti spaziali.**
- **cicli termici e temperature importanti.**
- **ossigeno atomico (indicato come OA).**

L'effetto combinato di queste condizioni ambientali può portare a una riduzione drastica delle prestazioni e della vita operativa di un satellite.

Sono quindi richieste particolari attenzioni durante la progettazione, proteggendo le componenti tramite schermature apposite e ridondanza dove possibile.

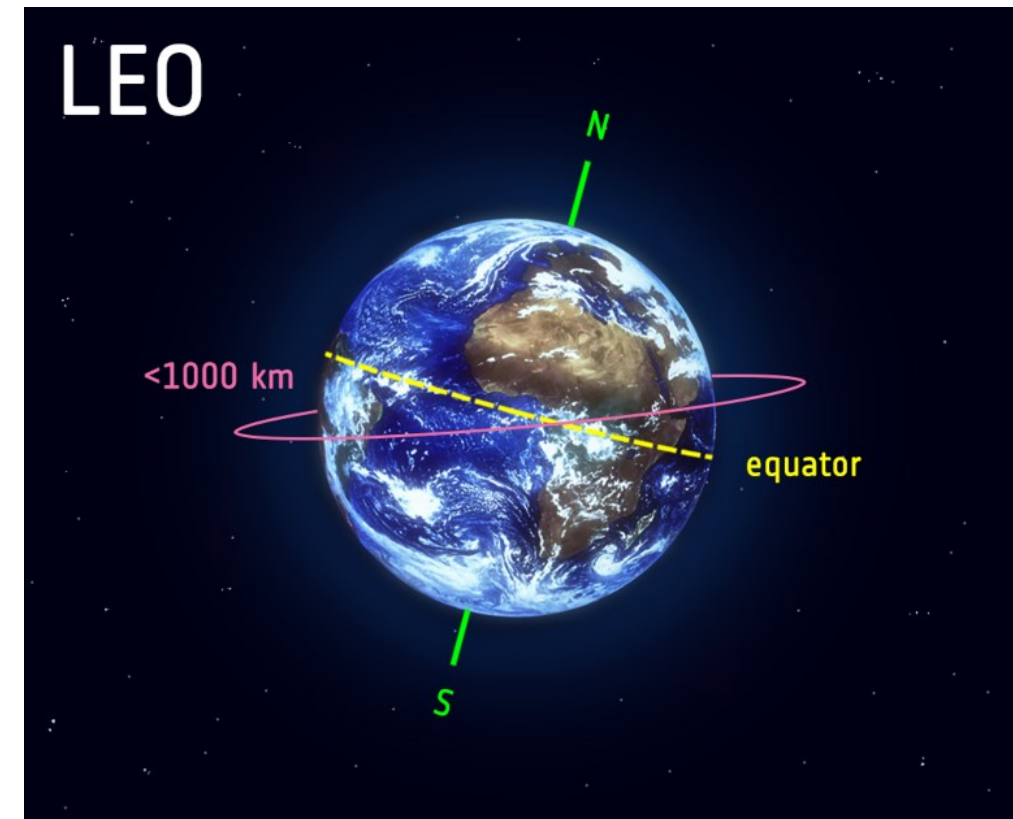


Figura 1 – Orbite LEO in relazione alla Terra

Esso risulta prodotto dalla dissociazione fotochimica delle molecole di ossigeno (O_2) presenti nella stratosfera. La radiazione solare con $\lambda < 243 \text{ nm}$ presenta abbastanza energia (494 kJ/mol equivalenti a $5,12 \text{ eV}$) da rompere il doppio legame nelle molecole di ossigeno.



Sopra i 100 km di altitudine l'ossigeno si trova quasi totalmente in forma atomica.

In particolare, tra i 180 km e i 650 km di altezza, l'ossigeno atomico risulta essere la specie più abbondante.

OA risulta fortemente reattivo per la sua elevate elettronegatività e per la presenza di un elettrone spaiato

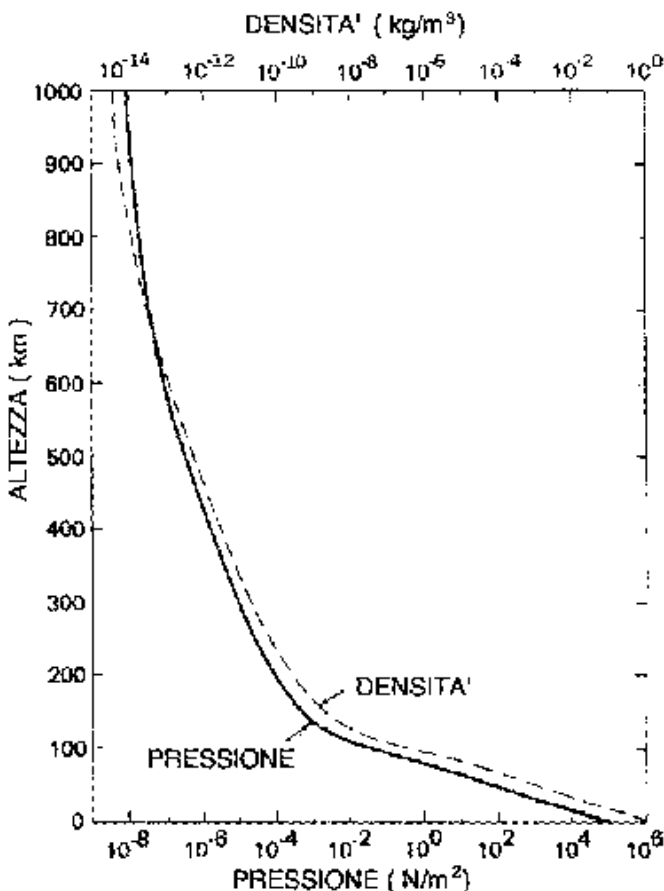


Figura 2 – Variazione della densità e della pressione dell'aria con l'aumentare dell'altitudine

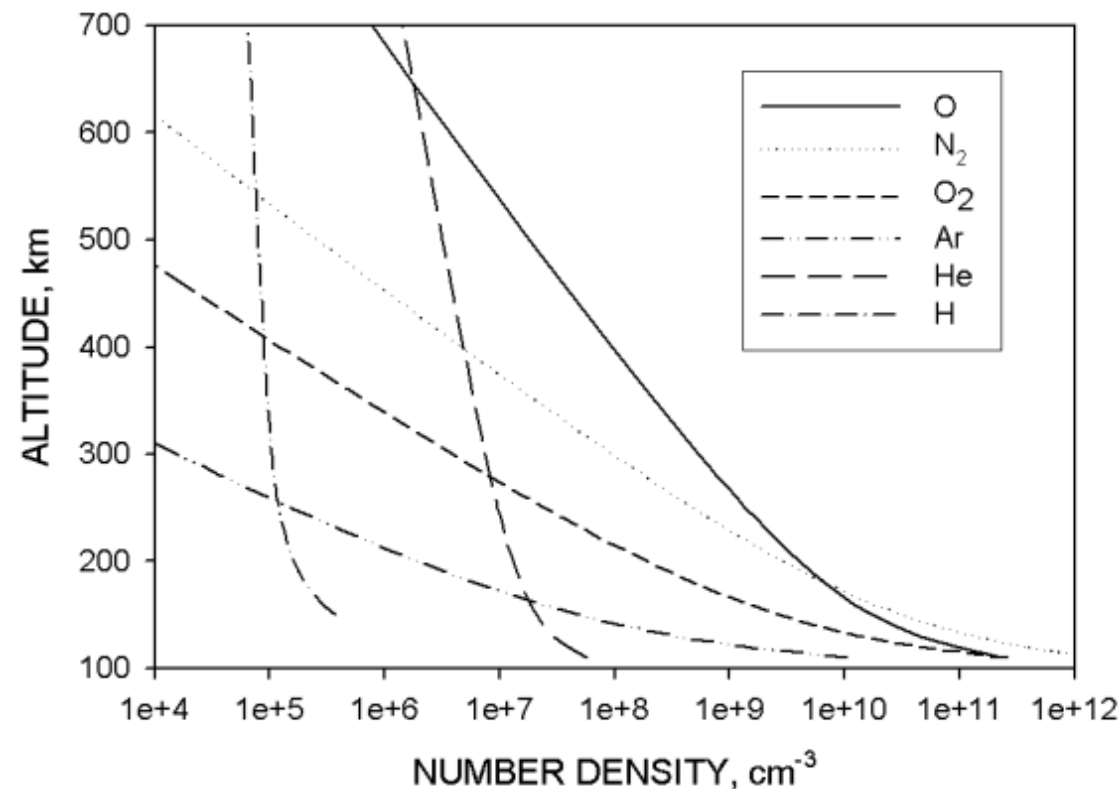


Figura 3 – Densità dei costituenti atmosferici in funzione dell'altitudine

L'erosione delle superfici causata dal flusso di ossigeno atomico dipende da diversi fattori:

- **Altitudine del satellite** - ad altezze maggiori ci sarà una minore concentrazione di OA.
- **Attività solare** - la densità atmosferica e la concentrazione di ossigeno atomico variano durante il ciclo solare.
- **Inclinazione dell'orbita** - inclinazioni differenti daranno una diversa esposizione a raggi cosmici che potranno sommarsi agli effetti della radiazione solare.
- **Durata della missione** - maggiore la vita operativa del satellite, maggiore sarà l'esposizione.
- **Assetto del satellite** - superfici non nella direzione di volo risulteranno meno esposte.

Un particolare importante da quantificare è l'erosione con la **resa di erosione** dell'OA, E_y . Essa rappresenta *il volume di materiale perso per atomo incidente* [$cm^3 / \text{atomo OA}$]. Solitamente è calcolato tramite la massa disidratata prima e dopo il volo di campioni, in quanto molti polimeri possono assorbire umidità fino al 2% del loro peso.

$$E_y = \frac{\Delta M_s}{(A_s \rho_s F)}$$

ΔM_s massa persa del campione [g]
 A_s area del campione esposta all'OA [cm^2]
 ρ_s densità del campione [g/cm^3]
 F flusso di OA per LEO [atomi/cm^2]

F viene determinato con un campione di Kapton H in quanto questo materiale presenta una resa di erosione ben definita per l'ambiente LEO ($3,0 \pm 0,07 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 / \text{atomo OA}$).

$$F = \frac{\Delta M_K}{A_K \rho_K E_K}$$

ΔM_K massa del campione di Kapton H persa [g]
 A_K area del campione di Kapton H esposta [cm^2]
 ρ_K densità del Kapton H ($1,4273 \text{ g/cm}^3$)
 E_K resa di erosione del Kapton H ($3,0 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 / \text{atomo OA}$)

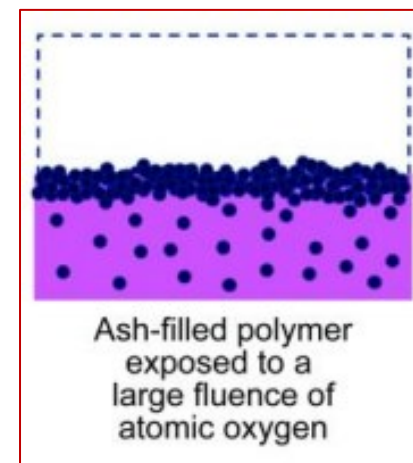
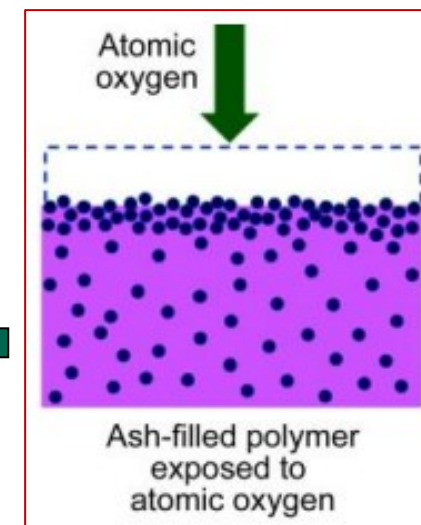
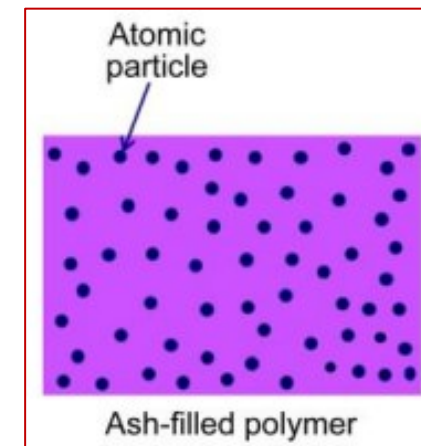
La resa di erosione può essere calcolata anche misurando la profondità erosa:

$$E_y = \frac{D}{F}$$

dove D è la profondità erosa [cm] rispetto la superficie iniziale.

Per polimeri aventi pigmenti ottenuti da ossidi metallici, l'erosione da OA comporta un aumento di particelle inorganiche superficiali che tende a schermare il polimero sottostante.

Se è presente un riempitivo a base di ceneri inorganiche si avrà che maggiore è il suo volume, minore risulterà la sua resa di erosione.



Dagli esperimenti fatti in orbita, in particolare con il LDEF (Long Duration Exposure Facility), si nota che i campioni di polimeri posizionati in modo da non essere nella direzione di volo presentano una perdita di spessore molto ridotta rispetto a quelli posizionati lungo la direzione di volo.

Questa discrepanza è da attribuirsi al differente flusso di OA e per eventuali impatti di micrometeoriti.

Per la maggior parte dei polimeri, l'ossigeno atomico reagirà portando a:

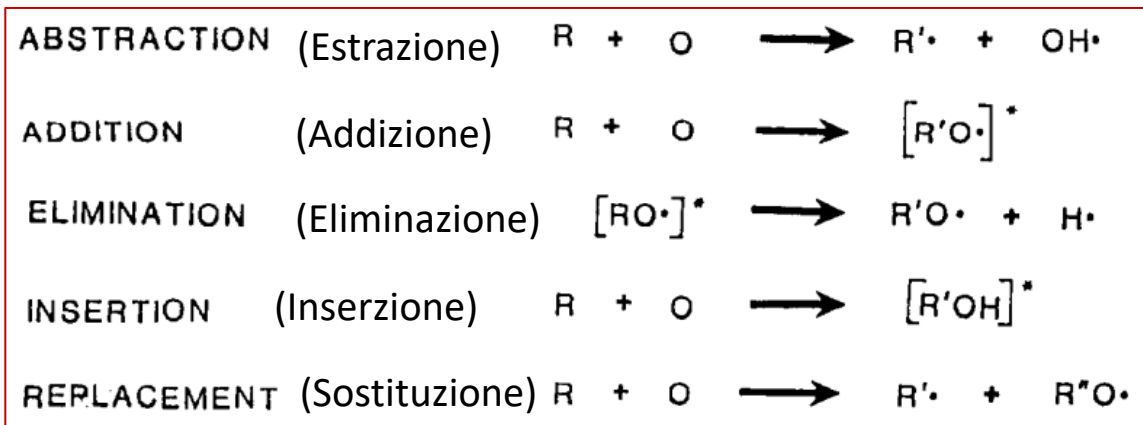


Figura 5 – Reazioni osservate nei polimeri esposti a ossigeno atomico.

Nelle parentesi quadre sono specie instabili

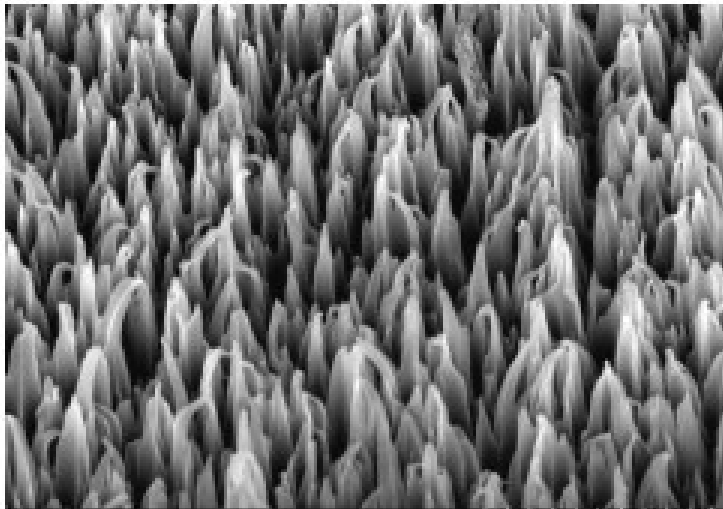
Queste reazioni porteranno alla formazione di prodotti volatili di ossidazione, con il risultato di una graduale erosione per materiali a base di idrocarburi o idrocarburi alogenati.

Questo fenomeno però non sarà valido per i siliceni, i quali formano uno strato vetroso in superficie se esposti all'ossigeno atomico.

Per materiali polimerici l'erosione porta alla formazione di strutture a forma di cono. L'altezza dei coni sarà una frazione ridotta della profondità erosa.

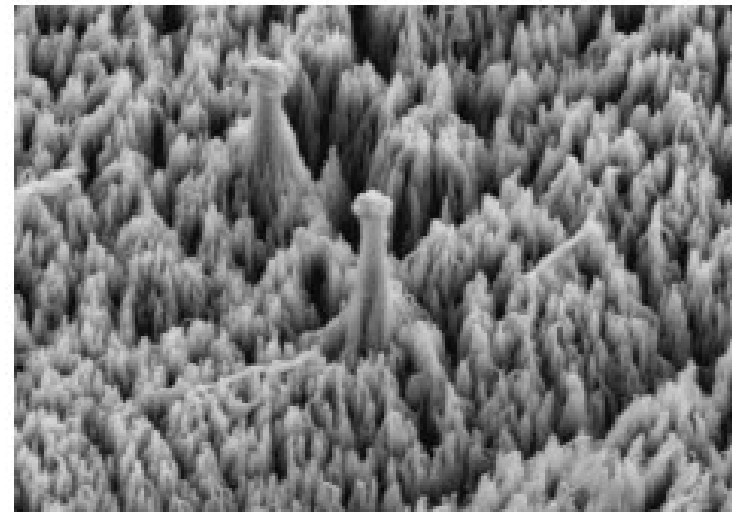
In particolare, l'altezza dei coni aumenta con la radice quadrata del flusso.

In presenza di particelle che proteggano lo strato sottostante di materiale si otterranno le "mese protette", che prendono il nome per la somiglianza con la forma della mesa, superficie rocciosa sopraelevata con cima piatta e pareti ripide.



2 μm

Figura 6 – Immagine ottenuta con microscopio elettronico a scansione di Kapton H esposto a OA con EOIM III



5 μm

Figura 7 – "Mesa protetta" di Kapton H esposto a OA con EOIM III

Il rapporto tra altezza dei coni e profondità erosa dipende dal materiale.

Material	Ratio of average cone length to erosion depth	Space Mission	Atomic oxygen fluence, atoms/cm²
Pyrolytic graphite	0.60	EOIM III	2.3×10^{20}
Kapton H	0.28	EOIM III	2.3×10^{20}
FEP Teflon	0.07	LDEF	8.43×10^{21}

Figura 8 – Rapporto altezza coni su profondità erosa per alcuni materiali esposti a OA

La formazione delle strutture a cono è presente indipendentemente dal fatto che il polimero sia amorfo o cristallino ed ha natura probabilistica.

La presenza di altri fattori ambientali, come i raggi UV, può modificare l'entità dell'erosione andando a sommarsi agli effetti dell'ossigeno atomico.

I fluoropolimeri presentano una resistenza maggiore all'OA dei polimeri a base di idrocarburi, ma sono più soggetti a scissioni della catena principale per effetto dei raggi UV. Per esempio, il Teflon FEP presenta una resa di erosione inferiore a $0,05 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 / \text{atomo OA}$ contro i $3,0 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 / \text{atomo OA}$ del Kapton H.

I fluoropolimeri sono polimeri usati in ambito aerospaziale nei radiatori e come isolanti per cavi. Si deve definire il contenuto di Fluoro con il rapporto tra atomi F/C .

I polimeri testati sono:

- Polietilene (PE), $F/C = 0$ (non è un fluoropolimero), $[CH_2CH_2]_n$;
- Polivinilfluoruro (PVF), $F/C = 0,5$, $[CH_2CHF]_n$, nome commerciale Tedlar;
- Etilene tetrafluoroetilene (PTE), $F/C = 1$, $[CH_2CH_2CF_2CF_2]_n$, nome commerciale Tefzel;
- Etilene propilene fluorurato (FEP), $F/C = 2$, $[CF_2CF_2]_n + [CF_2CF_2CF_2]_m$, nome commerciale Teflon.

I seguenti risultati sono stati ottenuti con simulazioni a terra. I materiali sono stati esposti a 20 ore equivalenti di radiazione UV e $5 * 10^{17}$ atomi OA/cm² a 50 eV:

Exposure	Polymer			
	Polyethylene	Tedlar PVF	Tefzel PTE	Teflon FEP
VUV	0.006	0.020	0.000	1.003
O	0.405	0.524	0.681	2.277
VUV + O	0.247	0.539	0.903	2.629

Figura 9 – Massa persa in mg con esposizione a raggi UV o/e OA

Exposure	Polymer			
	Polyethylene	Tedlar PVF	Tefzel PTE	Teflon FEP
Unexposed	15	17	17	8
VUV	22	28	32	14
O	41	33	24	14
VUV + O	32	39	59	35

Figura 10 – Scabrosità superficiale in nm con esposizione a raggi UV o/e OA

Radiazione UV

Per $F/C \leq 1$ le perdite di massa legate agli UV sono ridotte, mentre risultano importanti per il Teflon $F/C = 2$.

Per i fluoropolimeri le radiazioni UV causano la rottura dei legami $C - C$ (356 kJ/mol) con rilascio di molecole C_nF_m volatili.

Nel caso $F/C \leq 1$ si avrà una reticolazione che causerà l'aumento di scabrosità superficiale.

Ossigeno Atomico

Per tutti i polimeri si ha un aumento importante della scabrosità superficiale e delle perdite di massa.

Per il Teflon, l'erosione da OA causata da atomi aventi energia cinetica minore di 5 eV (valore tipico in LEO) risulta essere inferiore a quella osservata sui polimeri derivati da idrocarburi. Poiché l'energia cinetica impiegata risulta essere 10 volte superiore, l'erosione nei test sarà data principalmente dalla collisione degli atomi (quindi meccanica) e non dalla formazione di specie volatili a base di ossigeno.

OA+UV

L'effetto combinato risulta essere più intenso e direttamente proporzionale al rapporto F/C .

In polimeri con maggioranza di legami $C - H$ la reticolazione indotta dagli UV riduce l'erosione di natura chimica causata dall'ossigeno.

In polimeri con maggioranza di legami $C - F$ l'elevata energia dell'OA si somma all'effetto degli UV, aumentando l'emissione di C_nF_m .

L'erosione dei polimeri risulta essere tale da richiedere rivestimenti resistenti agli effetti dell'ambiente spaziale.

Per quanto riguarda l'erosione da OA, i rivestimenti più utilizzati, in particolare per il **Kapton**, si basano su composti inorganici come silice (SiO_2) e allumina/triossido di dialluminio (Al_2O_3).

L'applicazione diretta di silice e allumina non porta ad avere una buona adesione su membrane flessibili. Per ottenere un'ottima adesione, si deposita il rivestimento tramite tecniche di Deposizione Fisica da Vapore (PVD) in modo da ottenere uno strato sottile superficiale di materiale non reagente con l'ossigeno atomico.

Bisogna porre particolare attenzione a non produrre difetti del rivestimento durante la sua posatura. La presenza di difetti comporta l'esposizione del polimero agli effetti dell'ossigeno atomico. L'efficacia del rivestimento sarà quindi inversamente proporzionale al numero di difetti e alla loro estensione, in particolare se la densità di imperfezioni risulta essere sufficientemente elevata si avrà l'unione delle zone erose.

Per i due materiali citati, i rivestimenti in SiO_2 tendono a presentare un minor numero di imperfezioni rispetto quelli in Al_2O_3 .

L'erosione dei polimeri attraverso i difetti del rivestimento avviene a causa dello scattering dell'OA. In particolare, l'ossigeno atomico presenta un 14% di probabilità di reagire con il Kapton al primo impatto. Questo porterà ad avere un urto con successiva erosione in zone non direttamente sottostanti il difetto. *La presenza di un doppio rivestimento protettivo comporterà una maggiore estensione dell'erosione: eroso tutto il polimero visto dal difetto, l'OA urterà con il secondo strato e si disperderà andando ad attaccare il resto del polimero.*

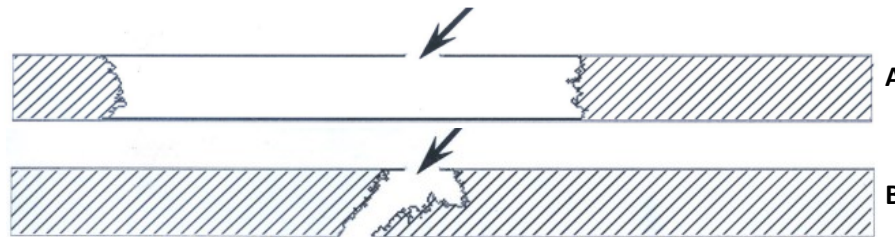
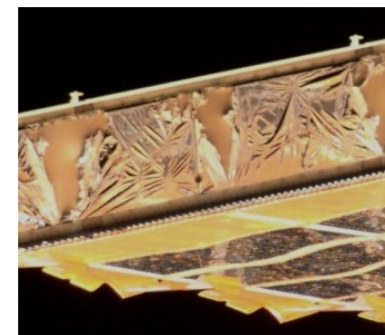


Figura 11 – Simulazione Monte Carlo con OA incidente a 45° dell'erosione per Kapton con entrambe le facce rivestite (A) e con solo la faccia esposta allo spazio rivestita (B)

La cattura dell'ossigeno atomico in questo modo porta a un fallimento totale del polimero e del rivestimento: gli strati protettivi senza materiale sottostante sviluppano tensioni che possono portare a strappi, come visto nel caso delle coperture dei pannelli fotovoltaici della ISS, in figura 11, dopo un solo anno di esposizione (da dicembre 2000 a dicembre 2001).

Figura 12 – Copertura dei pannelli fotovoltaici della ISS con solo lo strato esterno di alluminio rimanente



Visti gli effetti dell'ossigeno atomico anche in piccole concentrazioni, i polimeri usati nei veicoli spaziali devono essere protetti con particolare attenzione onde evitare il fallimento totale del polimero.

Inoltre bisogna tener conto anche degli altri effetti ambientali in quanto possono essere presenti sinergie che influiscono sulla resistenza di alcuni materiali.

→ *Vanno fatti studi specifici per trovare soluzioni specifiche e innovative*

FONTI

- https://www.treccani.it/enciclopedia/chimica-atmosferica_%28Enciclopedia-Italiana%29/
- Banks, Bruce & de Groh, Kim & Miller, Sharon. (2004). Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Spacecraft Materials. Materials Research Society Symposium Proceedings. 851. 10.1557/PROC-851-NN8.1.
- de Groh 2021: de Groh, K. K. and Banks, B. A., "MISSE-Flight Facility Polymers and Composites Experiment 1-4 (PCE 1-4)," NASA TM-20205008863 (Feb. 2021).
- Banks, Bruce & Simmons, Julie & de Groh, Kim & Miller, Sharon. (2013). THE EFFECT OF ASH AND INORGANIC PIGMENT FILL ON THE ATOMIC OXYGEN EROSION OF POLYMERS AND PAINTS THE EFFECT OF ASH AND INORGANIC PIGMENT FILL ON THE ATOMIC OXYGEN EROSION OF POLYMERS AND PAINTS. 10.13140/2.1.1087.8724.
- E. Grossman, I. Gouzman, Space environment effects on polymers in low earth orbit, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 208, 2003, Pages 48-57, ISSN 0168-583X, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00640-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00640-2)
- Silverman, E. M., Space Environmental Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide. NASA CR-4661, Part 1, August 1995.
- Banks, Bruce & Lenczewski, Mary & Demko, Rikako. (2002). Durability Issues for the Protection of Materials From Atomic Oxygen Attack in Low Earth Orbit.
- Banks, B.A., Rutledge, S.K., Brady, J.A., Merrow, J.E., 1989. Atomic oxygen effects on materials.

IMMAGINI

- [1] https://www.esa.int/var/esa/storage/images/esa_multimedia/images/2020/03/low_earth_orbit/21862713-4-eng-GB/Low_Earth_orbit_pillars.png
- [2] <https://www.researchgate.net/publication/41215923/figure/fig15/AS:669417868361732@1536613065197/Figura-41-Variazione-della-pressione-atmosferica-con-la-quota-Si-noti-che-fra-il.ppm>
- [3]/[6]/[7]/[8]/[11]/[12] Banks, Bruce & de Groh, Kim & Miller, Sharon. (2004). Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Spacecraft Materials. Materials Research Society Symposium Proceedings. 851. 10.1557/PROC-851-NN8.1.
- [4] Banks, Bruce & Simmons, Julie & de Groh, Kim & Miller, Sharon. (2013). THE EFFECT OF ASH AND INORGANIC PIGMENT FILL ON THE ATOMIC OXYGEN EROSION OF POLYMERS AND PAINTS THE EFFECT OF ASH AND INORGANIC PIGMENT FILL ON THE ATOMIC OXYGEN EROSION OF POLYMERS AND PAINTS. 10.13140/2.1.1087.8724.
- [5] Banks, B.A., Rutledge, S.K., Brady, J.A., Merrow, J.E., 1989. Atomic oxygen effects on materials.
- [9]/[10] E. Grossman, I. Gouzman, Space environment effects on polymers in low earth orbit, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 208, 2003, Pages 48-57, ISSN 0168-583X, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00640-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00640-2)