



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace

Présentée et soutenue par :

Eudes GROSJEAN

le mardi 15 décembre 2020

Titre :

Caractérisation de la contamination moléculaire des satellites :
séparation des espèces par la méthode ATG/SM

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Micro et nanosystèmes

Unité de recherche :

Équipe d'accueil ISAE-ONERA OLIMPES

Directeur(s) de Thèse :

M. Jean-François ROUSSEL (directeur de thèse)

Mme Emilie VANHOVE (co-directrice de thèse)

Jury :

Mme Colette LACABANNE Professeure émérite CIRIMAT Université Toulouse III - Présidente

Mme Eliane ESPUCHE Professeure Université Lyon 1 - Rapporteur

Mme Anouk GALTAYRIES Maître de Conférences IRCP Paris - Rapporteur

Mme Hélène MESTDAGH Professeure émérite Université Paris-Saclay - Examinatrice

M. Jean-François ROUSSEL Directeur de Recherche ONERA - Directeur de thèse

Mme Emilie VANHOVE Ingénieure de Recherche ONERA - Co-directrice de thèse

Cette thèse a été cofinancée par le Centre National
d'Etudes Spatiales (CNES) et co-encadrée par Delphine
FAYE, expert en contamination au CNES.



Remerciements

Sans nul doute, cette thèse fut le défi le plus difficile que je me suis lancé depuis la CPGE. Bien plus qu'un marathon, c'était pour moi un véritable supertrail intellectuel avec un finish en escalade. De nombreuses personnes m'ont accompagné sur le chemin, et je tenais à les remercier ici.

Mes toutes premières pensées sont adressées à mes directeurs de thèse Emilie VANHOVE et Jean-François ROUSSEL, sans qui cette thèse n'aurait jamais pu naître. Je tiens particulièrement à vous remercier pour votre bienveillance et pour votre sollicitude. Je souhaite aussi t'exprimer, Emilie, toute ma gratitude car tu as su m'accompagner jusqu'au bout. Mes autres toutes premières pensées sont dirigées vers Delphine FAYE et Guillaume RIOLAND, qui travaillent au CNES (co-financeur de la thèse) et avec qui j'ai eu le privilège de collaborer.

Je tiens à remercier les rapporteuses de ce manuscrit, Anouk GALTAYRIES et Eliane ESPUCHE, ainsi que mes examinatrices Colette LACABANNE et Hélène MESTDAGH. Comme vous pouvez le constater, la contribution féminine à cette thèse est exceptionnelle. J'adresse également un remerciement à Hélène AGEORGES, qui m'a fait goûter à la recherche en master (et oui encore une scientifique).

Bien évidemment, je souhaite remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire, de près ou de loin (Covid oblige), pendant ces trois années. Je pense notamment à Jean-Pierre, qui m'a aidé à développer mes capacités techniques sur le moyen d'essai, mais aussi à tous les autres techniciens, Romain, Gaël, Sabine, Sarah, Patrick, Bernard, Claude et Stéphane, que j'ai beaucoup embêtés à cause de l'azote liquide et de mes divers problèmes expérimentaux. Je pense également à tous les doctorants et ingénieurs, Virginie, Pierre, Thierry, Simon, Christophe, Didier, Mohamed, Thierry, Guillaume, Jean-Pierre, Sophie, Laurent, David, Sébastien, Jean-Pierre, Christine, Gisèle, Angélica, Sébastien, Jean-Charles, Didier, Antoine, Marc, Pablo, Nourallah, David, Kévin, Marine, Loanne, Pauline, Quentin, Guilhem, Guillaume, Julie, Charles, Gaëtan, Quentin et à bien d'autres que j'ai quelque peu dû délaissier à la fin de la rédaction.

J'adresse un grand merci à toute ma famille, pour m'avoir soutenu et surtout compris lorsque je préférais passer mes soirées et mes week-ends avec Word plutôt qu'avec eux. Il fallait bien ça pour devenir le troisième docteur de la famille. Merci à toi Julie de m'avoir supporté pendant cette période (et surtout pendant les confinements) et de m'avoir sorti régulièrement la tête de la thèse pour reprendre mon souffle.

SOMMAIRE

Remerciements	1
Liste des figures	8
Liste des tableaux	12
Liste des abréviations.....	13
Introduction.....	1
Partie A - Etat de l'art : caractérisation de la contamination moléculaire spatiale 5	
A.1. La contamination moléculaire et ses enjeux	7
A.1.1. Description phénoménologique	7
A.1.1.1. Les manifestations historiques	7
A.1.1.2. Les sources de la contamination moléculaire spatiale	9
A.1.1.3. Les effets de la contamination moléculaire spatiale	9
A.1.1.4. Les effets synergétiques.....	11
A.1.2. La nécessité de contrôler la contamination moléculaire	13
A.1.2.1. Le génie du contrôle de la contamination moléculaire.....	13
A.1.2.2. Les méthodes de contrôle de la contamination	13
A.1.2.3. Difficultés de la prédiction de la contamination.....	15
A.2. La caractérisation des matériaux spatiaux et la séparation des espèces.....	17
A.2.1. Les différentes démarches de caractérisation.....	17
A.2.1.1. Une première démarche : l'ASTM E595.....	17
A.2.1.2. Un premier pas vers la caractérisation des cinétiques de contamination : ASTM E1559, méthode CNES et méthode ESTEC	18
A.2.1.3. L'approche européenne	19
A.2.2. La séparation des espèces	20
A.2.2.1. La difficulté de séparer les contributions de différentes espèces moléculaires au sein d'un mélange.....	20
A.2.2.2. Le couplage de techniques de caractérisation	21
Références	23
Partie B - Matériel et méthodes : séparation des espèces par le couplage ATG/SM 26	
B.1. Présentation générale de COPHOS	28
B.1.1. Les éléments constitutifs	28
B.1.2. Les outils logiciels	31
B.2. Le couplage ATG / SM.....	31

B.2.1.	Le principe du couplage ATG/SM.....	32
B.2.1.	Les microbalances à quartz	34
B.2.2.	Le spectromètre de masse	36
B.2.3.1.	<i>La source d'ions</i>	37
B.2.3.2.	<i>L'analyseur</i>	38
B.2.3.3.	<i>Le détecteur</i>	39
B.3.	Caractérisation de la contamination moléculaire spatiale avec le moyen d'essai COPHOS	40
B.3.1.	La décontamination de COPHOS	40
B.3.2.	Les mesures et validations préliminaires	41
B.3.3.	La caractérisation des contaminants réels	41
B.4.	Limites de la méthode à la veille de la thèse	45
B.4.1.	Le défi de l'identification des espèces réelles.....	45
B.4.2.	Les évolutions à apporter au moyen d'essai COPHOS.....	46
B.4.2.1.	<i>La caractérisation des molécules les moins volatils</i>	46
B.4.2.2.	<i>La régulation du porte-échantillon</i>	47
	Références	50
Partie C -	Modélisation de la réémission de la contamination des satellites	51
C.1.	Les processus physico-chimiques de la contamination moléculaire	53
C.1.1.	De la génération des contaminants à la formation de dépôts	53
C.1.2.	La modélisation de l'adsorption et de la réémission d'un corps pur.....	56
C.2.	Les effets de mélange.....	59
C.2.1.	Les effets de mélange en solution idéale.....	60
C.2.2.	Les effets de mélange par limitation de la diffusion	61
	Conclusion de la partie	64
	Références	66
Partie D -	Développement du moyen d'essai.....	67
D.1.	Caractérisation des contaminants les moins volatils par spectrométrie de masse. 70	
D.1.1.	Modélisation de la pression du spectromètre de masse.....	70
D.1.1.1.	<i>Expression de la dérivée de la pression</i>	70
D.1.1.2.	<i>Solutions des équations différentielles</i>	73
D.1.1.3.	<i>Expression des temps caractéristiques</i>	74
D.1.1.4.	<i>Influence des conductances et des débits-volume sur le temps caractéristique</i>	75
D.1.1.5.	<i>Applications numériques</i>	79
Conclusion du D.1.1	82
D.1.2.	Etude du transport des molécules vers le spectromètre de masse	82

D.1.2.1.	<i>Mise en évidence des déformations sur les données de spectrométrie de masse</i>	83
D.1.2.2.	<i>Identification et élimination des surfaces froides</i>	84
D.1.2.3.	<i>Vérification de la non déformation des cinétiques de réémission à haute température</i> 88	
	<i>Conclusion du D.1.2</i>	89
D.1.3.	Dégradation du spectromètre de masse par fluage du quadripôle.....	90
D.1.3.1.	<i>Identification des causes de la panne du spectromètre Hiden Analytical</i>	90
D.1.3.2.	<i>Choix d'un spectromètre de masse disponible sur le marché</i>	91
D.1.4.	Dégradation du spectromètre de masse par contamination	94
D.1.4.1.	<i>Contamination du spectromètre Pfeiffer</i>	94
D.1.4.2.	<i>Analyse des causes</i>	97
D.1.4.3.	<i>Maintenance de la source d'ions</i>	97
D.1.5.	Réduction du risque de contamination du spectromètre	98
D.1.5.1.	<i>Quantification</i>	98
D.1.5.2.	<i>Analyse des causes de l'accroissement de dépôts</i>	99
D.1.5.3.	<i>Pistes de réduction de la contamination</i>	100
D.1.5.4.	<i>Réduction de la pression dans le spectromètre</i>	101
D.1.5.5.	<i>Validation</i>	102
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.1.3</i>	105
	<i>Conclusion du chapitre D.1</i>	105
D.2.	Etude et développement du système de régulation thermique du porte-échantillon 106	
D.2.1.	Modélisation des transferts thermiques du porte-échantillon	107
D.2.1.1.	<i>Description de la conception du porte-échantillon</i>	107
D.2.1.2.	<i>Expression des transferts thermiques</i>	112
D.2.1.3.	<i>Modélisation thermique globale</i>	116
	<i>Conclusion de la modélisation</i>	122
D.2.2.	Etude de l'approvisionnement en azote du porte-échantillon	123
D.2.3.1.	<i>Revue de la conception de la régulation du porte-échantillon froid (PEF)</i>	123
D.2.3.2.	<i>Mise en évidence d'une régulation à l'azote liquide dans des conditions particulières</i> 125	
D.2.3.3.	<i>Identification technique des causes de la régulation en boucle ouverte à l'azote gazeux</i> 125	
D.2.3.4.	<i>Régulation à l'azote liquide</i>	126
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.2.2</i>	127
D.2.3.	Développement des résistances thermiques des blocs des microbalances et des plaques de collection 127	
D.2.3.1.	<i>Mise en évidence expérimentale de la dégradation des rondelles</i>	127

D.2.3.2.	<i>Etudes des causes des dégradations</i>	128
D.2.3.3.	<i>Choix du matériau pour les rondelles isolantes</i>	129
D.2.3.4.	<i>Bonnes pratiques vis-à-vis de la dégradation des rondelles</i>	130
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.2.3</i>	130
D.2.4.	Développement du système de régulation des quartz des microbalances	131
D.2.4.1.	<i>Etude de l'artefact de fréquence des quartz</i>	131
D.2.4.2.	<i>Développement des paramètres de régulation de PEF</i>	135
D.2.4.3.	<i>Développement de COPHOS pour la limitation de la formation de givre</i>	138
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.2.3</i>	140
	Conclusion du chapitre D.2.....	141
	Références	142
Partie E - Résultats de la séparation des espèces pour le matériau Scotch-Weld™ EC2216 et discussions sur les modèles de contamination143		
E.1. Exploitation des données du matériau réel Scotch-weld™ EC2216 145		
E.1.1.	Protocoles expérimentaux	145
E.1.2.	Traitement des données.....	148
E.1.3.	Validation des spectres de masse numériques par CPG/SM.....	151
E.1.4.	Identification des molécules.....	153
E.1.5.	Décomposition par les masses caractéristiques.....	158
	Conclusion sur la séparation des espèces de l'EC2216	164
E.2. Discussion sur les modèles de contamination 165		
E.2.1.	Etude des cinétiques de réémission des molécules sur l'EC2216.....	165
E.2.1.1.	<i>Désorption versus évaporation</i>	165
E.2.1.2.	<i>Ecarts aux modèles par effet de mélange</i>	169
E.2.2.	Etude des cinétiques de dégazage des molécules de l'EC2216	171
	Conclusion de la discussion sur les modèles de contamination	175
Conclusion et perspectives sur la séparation des espèces de l'EC2216 176		
Conclusion générale178		

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de la conservation de l'énergie optique à la surface des satellites ²	9
Figure 2 : Exemple d'application de type miroir, le Sunshield du télescope spatial James Webb (film de silicone dopé à l'aluminium sur ses deux faces) ¹³	10
Figure 3 : Comparaison des clichés d'un capteur CCD de la sonde Cassini avant (gauche) et après contamination (droite).....	11
Figure 4 : Modification de la cinétique de réémission du Bisphénol A en synergie avec les UV ¹⁷	12
Figure 5 : Schéma récapitulatif des classes de mécanismes de la contamination moléculaire	15
Figure 6 : L'extrapolation des données expérimentales à l'aide de quatre lois mathématiques différentes conduit à des estimations de niveaux de contamination en vol très différentes ¹⁷	16
Figure 7 : Photographie d'ensemble du dispositif expérimental.....	29
Figure 8 : Schéma vue de dessus des éléments principaux de COPHOS	29
Figure 9 : Schéma technique des liaisons sous vide de COPHOS	30
Figure 10 : Vue détaillée des éléments à l'intérieur de COPHOS au début de la thèse.....	31
Figure 11 : Schéma de la réémission des molécules depuis une surface en fonction de sa température	32
Figure 12 : Exemple de signal de réémission des molécules en fonction de leur volatilité (corrige de la dépendance en température de la QCM) mesuré pendant la thèse.....	33
Figure 13 : Schéma et photographies du dispositif de microbalance à quartz utilisé sur COPHOS.....	36
Figure 14 : Schéma de l'ionisation des molécules incidentes à l'intérieur d'une chambre d'ionisation	37
Figure 15 : Schéma d'un analyseur de type quadripôle : seuls les ions possédant le bon rapport masse-surcharge présentent la bonne trajectoire pour parvenir au détecteur (en rouge), tandis que les autres ions sont éjectés sur les électrodes (en bleu) ⁴⁰	39
Figure 16 : Schéma du principe de la cascade d'électrons à l'intérieur d'un détecteur SEM à dynodes discrètes (haut) ou continue (bas) ⁴¹	40
Figure 17 : Schéma de l'enchaînement du dégazage et de la réémission dans un protocole de caractérisation	42
Figure 18 : Schéma du trajet des contaminants pendant le dégazage où les contaminants sont émis depuis la cellule d'effusion (en haut) et la réémission où les contaminants proviennent des QCM et des plaques de collection (en bas)	44
Figure 19 : Schéma de la technique de séparation des molécules par GC/MS ⁴²	45
Figure 20 : Mise en évidence d'une différence de cinétique pour le pic du bisphénol A (~50°C) entre les mesures ATG et SM en 2015.....	47
Figure 21 : Profil de température présentant des artefacts de régulation thermique des microbalances et des plaques de collection	49
Figure 22 : Processus de formation de dépôts moléculaires à la surface de composants sensibles sur les satellites	54
Figure 23 : Représentation graphique des énergies potentielles V(r) de chimisorption (à droite) et de physisorption pure (à gauche) en fonction de la distance r entre adsorbant et adsorbant	57
Figure 24 : Schéma des mécanismes à l'œuvre au sein des dépôts considérés comme une solution idéale	61
Figure 25 : Simulation de la réémission d'un mélange idéal de contaminants lors de la présence d'un effet de mélange par limitation des cinétiques de réémission par la diffusion ²⁷	62
Figure 26 : Comparaison des ATG de mélanges BPA et TPM avec une quantité comparable de TPM ²⁷	63
Figure 27 : Comparaison des ATG de mélanges BPA et TPM avec une quantité comparable de BPA ²⁷	63
Figure 28 : Schéma de la liaison entre l'enveloppe et le spectromètre	72

Figure 29 : Schéma des emplacement des conductances de la face arrière et du tube de transport.....	75
Figure 30 : Photographie de la face arrière de l'enveloppe (les autres orifices sont bouchés)	76
Figure 31 : Schéma de l'évacuation des molécules vers la pompe cryogénique	78
Figure 32 : Comparaison entre les cinétiques mesurées par les microbalances (noir) et le spectromètre de masse (masses 57, 71 et 85) pendant la réémission de la plaque de collection n°1 par ATG indirecte.....	83
Figure 33 : Spectre de masse du tétracosane issu de la banque de données NIST.....	84
Figure 34 : Localisation des thermocouples pour l'identification du point froid sur le trajet des molécules vers le spectromètre de masse.....	85
Figure 35 : Délogement de la face avant de l'enveloppe	86
Figure 36 : Photographie de l'anneau de centrage en PTFE.....	87
Figure 37 : Comparaison des données QCM et de l'AMU n°74 par SM du contaminant pur tétracontane pendant une ATG indirecte	89
Figure 38 : Photographie de la pièce de vide fabriquée pour le spectromètre de masse Pfeiffer.....	93
Figure 39 : Photographie des deux configurations électriques des amenées de courant de la source du spectromètre de masse Pfeiffer : à gauche la configuration d'usine, à droite la configuration optimisée pour libérer un espace central	93
Figure 40 : Photographie du dépôt irisé au niveau de la source d'ions du spectromètre	95
Figure 41 : Extrait de la documentation Pfeiffer (haut) et photographie légendée (bas) illustrant la place de l'anode au sein de la source d'ions	96
Figure 42 : Schéma des gradients thermiques du spectromètre de masse.....	99
Figure 43 : Schémas des configurations spatiales de spectromètre testées.....	103
Figure 44 : Schéma de la structure du porte-échantillon en configuration 4 QCMs (haut) et en configuration 2 QCMs + 2 Plaques (bas), la principale configuration utilisée pendant la thèse	108
Figure 45 : Photographies du porte-échantillon vue de face (en haut), vue de côté (au milieu) et vue oblique (en bas), en configuration avec plaque.....	110
Figure 46 : Schéma des transferts thermiques du porte-échantillon	111
Figure 47 : Schéma du réseau d'approvisionnement en azote liquide de COPHOS.....	124
Figure 48 : Schéma de régulation du porte-échantillon froid (PEF) : le débit d'azote (symbolisé par la flèche en forme de Z dans le cercle) qui circule à l'intérieur du PEF est régulé par une microvanne ; la température du PEF (flèche vers le bas) est mesurée par un thermocouple ; l'information (pointillées) est transmise au régulateur qui commande le servomoteur de la microvanne pour réguler à nouveau le débit d'azote.....	124
Figure 49 : Photographie des rondelles isolantes déformées du porte-échantillon.....	127
Figure 50 : Extrait de la documentation du matériau constitutif des rondelles isolantes du porte-échantillon.....	129
Figure 51 : Mise en évidence des fluctuations de fréquence parasites sur les quartz	132
Figure 52 : Fréquence d'un quartz en fonction de la température du bloc lors d'un étalonnage à 2°C/min	133
Figure 53 : Fréquence d'un quartz en fonction du temps pendant une stabilisation de la température du bloc à -80°C sans artefact	133
Figure 54 : Comparaison de la fréquence du quartz avec la température du PEF	134
Figure 55 : Explication graphique des variations de température de PEF	135
Figure 56 : Schéma de régulation du porte-échantillon froid (PEF) ; le débit d'azote qui circule à l'intérieur du PEF est régulé par une microvanne ; la température du PEF est mesurée par un thermocouple ; l'information est transmise au régulateur qui commande le servomoteur de la microvanne pour réguler à nouveau le débit d'azote	136
Figure 57 : Emplacements des thermocouples de régulation du PEF.....	137

Figure 58 : Photographie de l'échangeur de chaleur pour l'azote en sortie de dispositif	140
Figure 59 : Schéma d'une ATG indirecte sur une plaque de collection permettant le couplage entre les mesures de thermogravimétrie et les mesures par spectrométrie de masse	146
Figure 60 : Profils de température de dégazage et de réémission des deux campagnes de caractérisation de l'EC2216 : 2016 à gauche et 2018 à droite.	147
Figure 62 : Décompositions numériques des campagnes d'essai de l'EC2216 de 2009 en haut et 2018 en bas (TGA et EXP désignent les mesures expérimentales ; COM désignent la somme des flux numériques des espèces).....	150
Figure 63 : Exemple de comparaison d'un spectre numérique issu du traitement de données (bas) avec le spectre de la molécule benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]- issu d'une caractérisation GC/MS (haut).....	152
Figure 64 : Décomposition modifiée de la campagne de 2018 fournie par COMPEX, les espèces dont les spectres étaient identiques ont été regroupées en une seule espèce	153
Figure 65 : Exemple de comparaison de spectre de masse numérique (en haut) avec un spectre de masse issu de la banque de données NIST (en bas), en l'occurrence ici celui de l' oxirane, 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis-.....	155
Figure 66 : Décompositions par espèces des deux campagnes d'essai de l'EC2216 : 2016 en haut et 2018 en bas	156
Figure 67 : Exemple de spectre de masse numérique caractéristique d'un mélange de deux molécules par confrontation au spectre expérimental : oxirane et 3355 TMCP	157
Figure 68 : Décomposition des espèces via les masses caractéristiques de chaque spectre	159
Figure 69 : Mise en évidence de la capacité de séparation de deux espèces très proches : les profils numériques (en haut à gauche) correspondent bien aux cinétiques réelles (haut à droite et bas) ; on rappelle qu'il existe une incertitude élevée pour la proportion relative des cinétiques réelles	160
Figure 70 : Mise en évidence de la simultanéité des cinétiques de réémission des molécules 3355 et 10M	161
Figure 71 : Comparaison des flux réels (bas) et des flux simulés (haut) pour la campagne d'essai de 2009	162
Figure 72 : Comparaison des cinétiques réelles des espèces des deux campagnes d'essai, la quantité des espèces étant plus importante pour l'expérience de 2018, certains pics sont légèrement décalés vers les plus hautes températures	163
Figure 73 : Comparaison des modèles de désorption (haut) et d'évaporation (bas) pour des masses de contaminants croissantes avec les températures de dégazage croissantes (perte de masse versus température) ; l'une des conséquences les plus flagrantes de l'augmentation de la masse est que le maximum de réémission ne se déplace pas pour la désorption (haut), tandis que celui de l'évaporation glisse le long de l'exponentielle vers des températures plus hautes (bas)	167
Figure 74 : Confrontation des cinétiques de réémission du BDMP pour différentes masses de dépôts à une modélisation de type désorption à gauche et évaporation à droite.....	168
Figure 75 : Mise en évidence de la simultanéité des cinétiques de réémission des molécules 3355 et 10M	170
Figure 76 : Mesure des flux du rapport masse-sur-charge 47, suivant les différents paliers de dégazage à 100, 125 et 150 °C	171
Figure 77 : Confrontation des cinétiques réelles de dégazage avec des cinétiques simulées de désorption (gauche) et de diffusion (droite) pour le BDMP	173
Figure 78 : Confrontation des cinétiques réelles de dégazage avec des cinétiques simulées de désorption (gauche) et de diffusion (droite) pour l'heptanol	173

Figure 79 : Comparaison des cinétiques de désorption et de diffusion à l'échelle de l'expérience (gauche) et à l'échelle d'une mission spatiale de 12 ans (droite)	174
Figure 80 : Comparaison des cinétiques de dégazage de deux espèces présentant des énergies d'activation de dégazage différentes à l'échelle de l'expérience (gauche) et à l'échelle d'une mission spatiale de 12 ans (droite)	175

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres d'acquisition définis suite à l'intégration du spectromètre PFEIFFER.....	94
Tableau 2 : Mesures de la pression lors des tests de configuration spatiale du spectromètre de masse ...	104
Tableau 3 : Tableau de données relatives aux résistances thermiques des éléments du porte-échantillon	113
Tableau 4 : Tableau de données relatives au modèle de convection dans le porte-échantillon	114
Tableau 5 : Tableau de données relatives au calcul de la puissance fournie par les résistances des blocs et de PEC	115
Tableau 6 : Calculs de la puissance électrique du PEC pour les températures de -110, -130 et -150°C ..	121
Tableau 7 : Extrait de la documentation sur les composants des précurseurs A (haut) et B (bas) de l'adhésif 3M™ Scotch-Weld™ EC2216	147
Tableau 8 : Représentations des molécules des précurseurs A et B.....	148
Tableau 9 : Liste des molécules analysées par spectrométrie de masse pour l'adhésif Scotch-Weld™ EC2216	154

Liste des abréviations

AMU	Atomic mass unit
ASTM	American Society for Testing Material
ATG	Analyse thermogravimétrique
BPA	Bisphénol A
CNES	Centre National d'Etudes Spatiales
COMPEX	COntaMination Parameter EXtractor
COPHOS	COntamination PHOton Synergy
CPG/SM	Chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse
CVCM	Collected volatile condensable material
EGA	Analyseur de gaz émanents
EI	Ionisation électronique
ESA	European Space Agency
ESTEC	European Space Research and Technology Center
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ONERA	Office National d'Etudes et de Recherches Aéropatiales
PEC	Porte-échantillon chaud
PEEK	Polyétheréthercétone
PEF	Porte-échantillon froid
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PID	Proportionnel, intégral, dérivé
QATG	Analyse thermogravimétrique de microbalance à quartz
QCM	Microbalance à cristal de quartz
RGA	Analyseur de gaz résiduel
RTV	Elastomère silicone vulcanisable à froid
SEM	Electromultiplicateur
SM	Spectrométrie de masse
TML	Total mass loss
TPM	Triphénylméthane
UV	Ultraviolet

Introduction

L'environnement spatial dans lequel évoluent les satellites artificiels est une source permanente de dégradations pour les instruments et les matériaux spatiaux. Les phénomènes physiques néfastes sont nombreux et peuvent avoir des effets synergétiques : le vide, la température, les particules, les rayonnements, l'oxygène atomique, les micrométéorites et les débris peuvent engendrer des dommages critiques sur les systèmes spatiaux.

La contamination moléculaire est la conséquence du vide spatial et des contraintes thermiques auxquels sont soumis les satellites. Il s'agit d'une pollution des surfaces, définie par l'adhésion et l'accumulation continue de molécules étrangères, formant ainsi un film mince qui modifie les propriétés surfaciques des composants et dégrade les performances des instruments. La croissance de ce dépôt étranger peut mettre en péril les objectifs d'une mission spatiale en réduisant la durée de vie des systèmes.

Les molécules proviennent en majeure partie des matériaux du satellite lui-même, en particulier les polymères et les silicones. En effet, en l'absence d'atmosphère, les molécules mobiles diffusent depuis l'intérieur de ces matériaux et s'émettent dans le vide. Cette libération de molécules dans l'espace est appelée dégazage. Les molécules émises évoluent ensuite dans le vide et peuvent s'adsorber sur les surfaces à proximité du matériau source. Si la température de la surface est assez chaude, les molécules ont assez d'énergie pour rompre les liaisons de Van der Waals et être réémises dans l'espace. La croissance du film de contaminants survient donc sur des surfaces où le flux incident adsorbé est plus important que le flux réémis.

Les conséquences de la contamination peuvent engendrer une perte de performances importante pouvant aller jusqu'à compromettre les objectifs d'une mission spatiale. A titre d'exemple, on peut citer les satellites HS702 de Boeing. Les premières versions des cellules solaires utilisées sur ces satellites intégraient une technologie de concentrateurs optiques (miroirs) pour augmenter le flux solaire incident. Cependant, ces concentrateurs ont été sujets à des dépôts de contaminants photofixés par irradiation solaire, qui provenaient des adhésifs silicones des panneaux photovoltaïques, dont la quantité avait été sous-estimée par les prédictions. Cette contamination a fortement réduit la durée de vie des satellites. Ce défaut a conduit à l'abandon de cette technologie de concentrateurs.

Les systèmes spatiaux actuels intègrent des instruments dont la technologie est de plus en plus avancée et donc de plus en plus sensible à la contamination. Il est ainsi indispensable de contrôler la contamination et de limiter ses effets dès la phase de conception du satellite. Une des premières méthodes standard de contrôle, l'ASTM E595, a consisté à limiter la génération de contaminants émis par les matériaux du satellite grâce à une sélection des matériaux présentant expérimentalement un faible taux de dégazage. Une importante banque de données, qui continue à être alimentée aujourd'hui avec de nouveaux matériaux, a fortement contribué à la conception des systèmes spatiaux.

Cependant, les critères de discrimination des matériaux ne sont pas toujours adaptés au système étudié et les conditions standards ne sont pas représentatives de la réalité en orbite, en particulier la température. De plus, l'ASTM E595 ne permet pas de réaliser des prédictions des quantités de contamination, qui sont pourtant indispensables pour évaluer les risques encourus dès la phase de conception. L'enjeu des méthodes de contrôle actuelles est ainsi de réaliser des évaluations fiables des niveaux de contamination en vol suivant les caractéristiques de la mission spatiale (temps de vol et contraintes thermiques).

Ce dernier point a conduit au développement de la méthode ASTM E1559. Celle-ci permet de générer des données cinétiques au cours de tests accélérés, qui sont ensuite modélisées par des lois mathématiques puis extrapolées sur la durée de la mission spatiale. Cependant, extrapoler au-delà de la plage de mesure (temps et température) nécessite une représentation physique fidèle des mécanismes de contamination. Or, il n'existe pas aujourd'hui de consensus sur les multiples modèles physiques proposés et choisis pour leur capacité à représenter les données expérimentales. L'utilisation de modèles différents conduit à des écarts très importants entre les niveaux de contamination prédits.

D'autre part, tant pour la validation des modèles que pour l'extraction des paramètres de simulation, il est nécessaire de réaliser une caractérisation expérimentale des cinétiques de contamination de chaque espèce qui constitue la contamination. En effet, un matériau spatial émet généralement un mélange de molécules différentes, qui se retrouve ensuite adsorbé sur les surfaces sensibles du satellite. Ces espèces moléculaires présentent chacune des cinétiques de dégazage et de réémission qui leur sont propres. Or les données produites via l'ASTM E1559, à l'aide de microbalances à quartz seulement, ne portent que sur la variation de la masse totale dégazée et réémise, qui correspond à la somme des contributions de toutes les espèces. Ces données ne permettent donc pas d'évaluer les flux dégazés et réémis par chaque espèce moléculaire. Les méthodes employées pour extraire les paramètres et le choix des modèles de contamination peuvent ainsi générer des variations de plusieurs ordres de grandeurs lors des prédictions.

L'ONERA a alors développé une méthode de caractérisation afin d'identifier et de quantifier les contributions des espèces chimiques issue d'un matériau spatial. Elle est basée sur le couplage des analyses thermogravimétriques via des microbalances à quartz et des analyses de spectrométrie de masse. Le traitement simultané des données conduit à la détermination des flux, à la production de spectres de masses ainsi qu'à l'extraction des paramètres numériques pour chaque espèce dans le mélange. Par comparaison avec des spectres de masse issus de banques de données chimiques, l'identification des molécules peut être réalisée. Les paramètres numériques de chaque espèce permettent de réaliser des prédictions à l'échelle d'une mission spatiale avec une nette réduction des erreurs d'estimation.

Cette méthode s'est avérée très prometteuse lors de la caractérisation de l'adhésif spatial EC2216 en 2009. Cependant, ces travaux doivent à présent être poursuivis afin de démontrer que les espèces numériques issues du traitement de données sont représentatives d'espèces chimiques réelles et d'identifier leur nature. De plus, l'intérêt des caractérisations se portent désormais vers la détection des molécules les moins volatils. En effet, la réémission de ces dernières étant plus lente, elles sont donc particulièrement susceptibles d'engendrer des dégradations en vol. Une caractérisation de ces cinétiques est donc essentielle pour augmenter la fiabilité des prédictions.

La présente thèse s'inscrit dans la continuité des travaux précédemment évoqués. L'objectif a consisté à développer la méthode de séparation des espèces et en particulier le moyen d'essai COPHOS (COntamination PHOton Synergy) afin de réaliser une séparation des espèces robuste et exempte d'artefacts expérimentaux sur une plage thermique de caractérisation plus étendue, [-80 ; 150]°C, permettant la caractérisation des molécules les moins volatils.

Dans une première partie de ce manuscrit, un état de l'art sur la contamination moléculaire, les méthodes de caractérisation standard existantes et les enjeux de la séparation des espèces sont présentés. Cette thèse ayant un volet expérimental important, le moyen d'essai développé ainsi que la méthode de séparation dans sa globalité (banc expérimental, protocoles et traitement de données) sont ensuite exposés dans une deuxième partie. Parce qu'ils sont l'objet d'une étude approfondie réalisée grâce à des données acquises pendant la thèse et présentée dans la dernière partie de ce manuscrit, les modèles de contamination et les effets de mélange sont ensuite abordés au sein de la troisième partie.

La quatrième partie décrit la démarche de développement du moyen d'essai. Elle est subdivisée en deux sous-parties.

La première présente les développements liés à la génération de données de spectrométrie de masse à hautes températures afin de pouvoir caractériser les espèces les moins volatils. La mission première a consisté à étudier le transport des molécules vers le spectromètre. Pendant cette étape, une panne a conduit à la sélection et à l'intégration d'un autre spectromètre de masse dont la conception correspond mieux au cahier des charges des mesures. La pression à l'intérieur du spectromètre a été modélisée, ce qui a permis de proposer une nouvelle configuration spatiale du spectromètre afin de maximiser sa sensibilité.

L'extension de la plage thermique de mesure pour la caractérisation des molécules les moins volatils requiert la résolution d'artefacts de régulation thermique du porte-échantillon du moyen d'essai. En effet, les mécanismes physiques de la contamination étant thermoactivés, ces artefacts engendrent des biais sur les mesures thermogravimétriques. La seconde sous-partie présente ainsi une étude thermique du porte-échantillon et une étude de sa régulation. Une nouvelle conception de la régulation du porte-échantillon a alors été développée. Elle repose sur l'optimisation des transferts thermiques, sur une nouvelle stratégie de régulation de l'azote et sur l'installation d'un échangeur thermique en sortie de COPHOS pour limiter la formation de givre.

Enfin, dans une cinquième partie, une séparation des espèces réalisée pendant la thèse sur l'adhésif spatial Scotch-Weld™ EC2216 est présentée en détails. Celle-ci a permis d'identifier les flux et la nature des espèces dégazées, mais également de mettre en évidence les cinétiques réelles des molécules. Grâce à elles, les modèles de réémission et de dégazage ont été confrontés.

Partie A - Etat de l'art : caractérisation de la contamination moléculaire spatiale

En orbite, les satellites sont soumis au vide et à de forts gradients de température. Certains matériaux constitutifs du satellite, comme les polymères, peuvent libérer un mélange de molécules différentes dans l'environnement spatial. Ces molécules peuvent s'adsorber sur des surfaces à proximité du matériau émetteur en formant des dépôts qui modifient les propriétés des surfaces contaminées. Une contamination des instruments ou des panneaux solaires peut ainsi compromettre sérieusement la mission du satellite. Ce phénomène a été observé et étudié depuis les débuts de l'ère spatiale. Les méthodes de caractérisation de la contamination moléculaire ont beaucoup évolué depuis les travaux des pionniers jusqu'aux dernières avancées récentes des laboratoires. Cette partie a pour but de présenter, dans un premier temps, la contamination moléculaire et ses enjeux. Les méthodes de caractérisation historiques seront décrites dans un second temps, pour enfin terminer en présentant celle qui fait l'objet de cette thèse : la séparation des espèces.

PLAN DE LA PARTIE

Partie A -Etat de l'art : caractérisation de la contamination moléculaire spatiale 5

A.1. La contamination moléculaire et ses enjeux	7
A.1.1. Description phénoménologique	7
A.1.1.1. <i>Les manifestations historiques</i>	7
A l'intérieur des systèmes spatiaux.....	7
A l'extérieur des systèmes spatiaux	8
A.1.1.2. <i>Les sources de la contamination moléculaire spatiale</i>	9
A.1.1.3. <i>Les effets de la contamination moléculaire spatiale</i>	9
A.1.1.4. <i>Les effets synergétiques</i>	11
A.1.2. La nécessité de contrôler la contamination moléculaire	13
A.1.2.1. <i>Le génie du contrôle de la contamination moléculaire</i>	13
A.1.2.2. <i>Les méthodes de contrôle de la contamination</i>	13
A.1.2.3. <i>Difficultés de la prédiction de la contamination</i>	15
A.2. La caractérisation des matériaux spatiaux et la séparation des espèces	17
A.2.1. Les différentes démarches de caractérisation.....	17
A.2.1.1. <i>Une première démarche : l'ASTM E595</i>	17
A.2.1.2. <i>Un premier pas vers la caractérisation des cinétiques de contamination : ASTM E1559, méthode CNES et méthode ESTEC</i>	18
A.2.1.3. <i>L'approche européenne</i>	19
A.2.2. La séparation des espèces	20
A.2.2.1. <i>La difficulté de séparer les contributions de différentes espèces moléculaires au sein d'un mélange</i>	20
A.2.2.2. <i>Le couplage de techniques de caractérisation</i>	21
Références	23

A.1. LA CONTAMINATION MOLECULAIRE ET SES ENJEUX

La contamination moléculaire désigne l'adhésion cumulative d'un dépôt étranger de molécules sur les surfaces d'un satellite. Ces molécules, généralement des oligomères de natures diverses (hydrocarbures, époxydes, siloxanes, etc.) ou de l'eau, sont émises par des matériaux du satellite (polymères, silicones, lubrifiants, etc.) par un mécanisme naturel accéléré par le vide et la température appelé dégazage. L'accumulation des molécules sur une surface correspond en réalité à la résultante des processus d'adsorption et de réémission sur des molécules déjà préadsorbées lors des étapes d'intégration et de lancement du satellite. En effet, au même instant, certaines molécules se condensent sur la surface (adsorption), tandis que d'autres ont une énergie thermique nécessaire pour s'en échapper (réémission). Ces phénomènes sont dépendants de la nature des molécules en jeu et de la température de la surface.

La contamination moléculaire est très surveillée par tous les acteurs du domaine spatial car elle peut avoir des conséquences dramatiques sur les systèmes en altérant leur fonctionnalité et ainsi mettre en péril les objectifs d'une mission spatiale. Elle peut avoir lieu pendant les phases d'assemblage et d'intégration du satellite, mais les plus grandes quantités sont produites en orbite pendant le fonctionnement du satellite. Ce chapitre a pour but de préciser les caractéristiques et les enjeux de la contamination moléculaire.

A.1.1. Description phénoménologique

A.1.1.1. Les manifestations historiques

A l'intérieur des systèmes spatiaux

Les premières manifestations de la contamination moléculaire sont apparues dans les premières décennies de l'exploration spatiale, en particulier sur les missions Mercury ¹. Kleinknecht et al. présentent ainsi dans le résumé de ces missions la démarche des débuts de la recherche spatiale américaine, avec ses dysfonctionnements techniques, notamment ceux liés à la contamination moléculaire.

Par exemple, sur le système électrique de la mission MA-9, un court-circuit induit par la formation de glace sur une connectique à l'intérieur de la cabine, par condensation de l'humidité ambiante, a mis hors service le générateur du système de contrôle. Ceci a obligé l'astronaute à bord à exécuter la manœuvre de réentrée

atmosphérique en contrôle manuel. L'évent poreux du réservoir de condensation, à proximité de la connectique, a été identifié comme source de la fuite d'eau sous forme vapeur. Les scientifiques de la NASA ont alors préconisé une isolation accrue, voire un sceau des connectiques nues à l'intérieur de la cabine.

Autre exemple, après avoir retrouvé divers débris et poussières flottant à l'intérieur de la cabine, les règles de maintenance des composants et outils lors du montage des systèmes spatiaux ont été durcies. Il s'agit des premières règles (ou bonnes pratiques) de propreté, appliquées aux composants les plus sensibles, pendant le montage du système spatial. De plus, beaucoup de fournisseurs délivraient à cette époque des composants couverts de contamination organique comme des huiles, due aux processus de fabrication ou de maintenance. Cette couche portant atteinte aux performances des systèmes, chaque composant était analysé chimiquement et nettoyé s'il présentait un dépôt étranger. Cette notion de dépôt étranger dégradant sera conservée et reprise plus tard par tous les acteurs du contrôle de la contamination pour la définir ².

A l'extérieur des systèmes spatiaux

Suite à l'observation de contamination moléculaire sur les hublots des missions Gemini et Apollo ³⁻⁵, les recherches se sont orientées vers la contamination à l'extérieur des systèmes spatiaux. Dès l'orbite basse (400km), la pression est très faible : de l'ordre de 10^{-7} mbar. Après une décennie d'avancées scientifiques, Scialdone publie une note technique décrivant l'auto-contamination et l'environnement d'un satellite ⁶. Celui-ci est conditionné par les constituants de l'atmosphère régnant à cette altitude et par les émissions de particules et de molécules par le satellite lui-même. Ces émissions proviennent de manière ponctuelle des éjections de déchets, des propulseurs lors des changements d'orbite, et de manière continue par fuite, perméation, ou dégazage des matériaux.

Scialdone décrit l'environnement du satellite en mouvement sur une orbite : des molécules s'accumulent sur la zone dirigée dans le même sens que le mouvement du satellite, tandis que la zone à l'arrière du satellite se raréfie en molécules. En faisant l'hypothèse que les molécules émises par le satellite ne peuvent entrer en collision qu'avec les molécules du milieu atmosphérique ambiant, et non avec elles-mêmes, Scialdone présente des calculs aboutissant à une évaluation des niveaux de contamination sur Gemini 3, l'ATM et IMP 2. Selon l'auteur, la contamination ne peut être estimée que si on peut évaluer le taux de dégazage des matériaux du satellite. Ce dégazage, qui désigne la libération de molécules par une source, dépend de la quantité du matériau source présent sur le satellite, de sa température et de la période d'exposition au vide. Ces conclusions sont corroborées par les recherches de Martin et al. en 1993 ⁷.

Les molécules qui constituent la contamination peuvent être de nature diverses : eau, oligomères, hydrocarbures, silicones, époxydes, fluorocarbones,

A.1.1.2. Les sources de la contamination moléculaire spatiale

Il existe une grande diversité de sources de contaminants sur un système spatial. La littérature est très prolifique à ce sujet : matériaux de structure, lubrifiants, résidus de surface, fuites de fluides liquides ou gazeux, panaches de propulseurs, adhésifs, peintures, etc. On peut trouver une liste non exhaustive de matériaux sources dans les travaux de Naumann, Chen et Glassford⁸⁻¹⁰. Ils peuvent être classés en grandes familles : époxydes, polycarbonates, polyurethanes, polyamines, polyimides, fluorocarbones, silicones, acryliques et acétals².

A.1.1.3. Les effets de la contamination moléculaire spatiale

Comme l'explique Tribble², les effets de la contamination moléculaire sur les systèmes optiques découlent de la capacité, pour les films de contaminants, à perturber l'équilibre de conservation de l'énergie de ces surfaces. En effet, la conservation de l'énergie stipule que la somme de l'énergie absorbée (A), transmise (T) et réémise (R) soit égale à l'énergie incidente, suivant l'équation (1) cf. Figure 1.

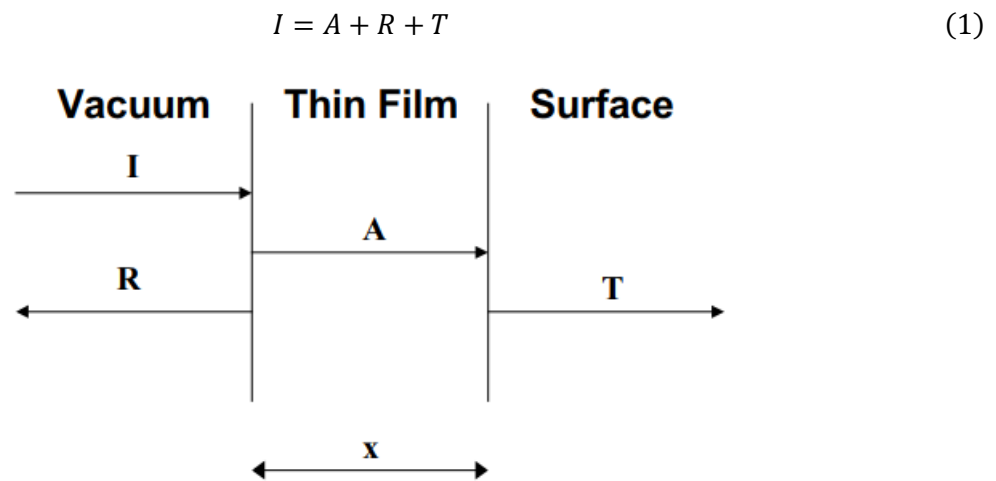


Figure 1 : Schéma de la conservation de l'énergie optique à la surface des satellites²

Les systèmes spatiaux sont généralement conçus pour maximiser l'une de ces composantes, et minimiser les autres. Les films de contaminants, ayant tendance à absorber l'énergie incidente, diminuent alors les autres composantes, qui définissent la fonctionnalité du système concerné.

Par exemple, les systèmes optiques de type miroir ont pour fonction de réfléchir les rayons incidents cf. Figure 2, donc d'avoir la composante R maximale et les autres minimales. La contamination moléculaire peut ainsi augmenter la composante absorbée A et diminuer le nombre de photons réfléchis à cause du phénomène de diffusion des photons dans le film. Cela peut diminuer le rapport signal sur bruit au niveau du plan focal. Les systèmes optiques transmissifs, comme par exemple les verres de protection des cellules solaires, peuvent voir la composante T diminuer à cause d'un film de contaminants, ce qui fait chuter la puissance électrique produite par la cellule ^{9,11,12}.



Figure 2 : Exemple d'application de type miroir, le Sunshield du télescope spatial James Webb (film de silicone dopé à l'aluminium sur ses deux faces) ¹³

Pour les systèmes de contrôle thermique dont la fonction est de réfléchir les rayons du soleil incidents afin de minimiser la quantité de chaleur absorbée par le satellite, la présence de contamination va augmenter l'absorption d'énergie au détriment de la réflexion. La quantité de chaleur absorbée par le satellite est plus importante, et cela induit un échauffement. Quant aux radiateurs, qui refroidissent le satellite en rayonnant la chaleur vers l'espace, le film de contaminants va absorber l'énergie émise par le satellite et lui en restituer une partie. La quantité de chaleur émise vers l'espace sera plus faible et cela empêchera le satellite de se refroidir de façon optimale.

Dans les deux cas précédemment cités, si la température du satellite n'est pas bien régulée, certains composants peuvent être soumis à des températures qui dépassent leur température maximale de fonctionnement.

Enfin, la contamination moléculaire peut également avoir une incidence directe sur les mesures des capteurs et rendre difficile les interprétations des données acquises vis-à-vis de l'objectif scientifique de la mission spatiale. Par exemple, les analyses par spectrométrie de masse réalisées lors de missions d'exploration comme celle de ROSETTA peuvent être fortement perturbées par un signal parasite dû à la contamination moléculaire issue du satellite ¹⁴. La contamination peut également former des halos sur des images de détecteurs optiques CCD. Par exemple, sur la sonde Cassini, Haemmerle et al. ont montré qu'une contamination des capteurs CCD a été engendrée suite à une étape de décontamination sur une autre caméra sur la sonde ¹⁵. La comparaison des clichés, réalisés avec le capteur CCD touché avant et après l'opération de nettoyage de la contamination de l'autre caméra à proximité, prouve en effet l'apparition d'un halo autour de l'objet céleste concerné par les clichés cf. Figure 3.

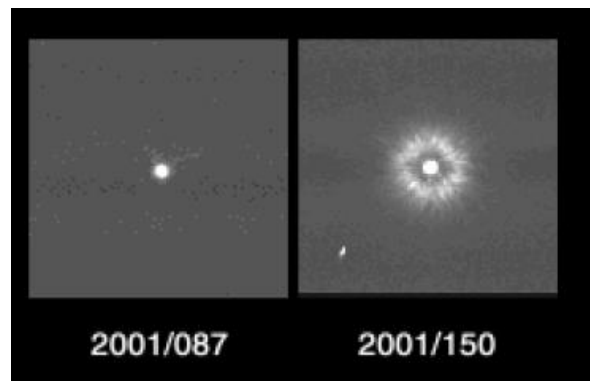


Figure 3 : Comparaison des clichés d'un capteur CCD de la sonde Cassini avant (gauche) et après contamination (droite)

A.1.1.4. Les effets synergétiques

La contamination moléculaire est la conséquence de l'environnement dans lequel est plongé le système spatial. Scialdone affirme que le dégazage, plus intense à mesure que la pression diminue, finit par décroître avec le temps d'exposition au vide. Il indique aussi que les phénomènes physiques de la contamination sont thermoactivés ⁶. Le vide et la température sont bien les deux principaux éléments naturels moteurs de la contamination moléculaire en vol, cependant, ils ne sont pas les seuls facteurs de l'environnement à agir sur la contamination.

Purvis et Chen ⁹ décrivent cet environnement comme étant régi par des phénomènes physiques spatiaux, pouvant être classés en quatre catégories : les radiations ionisantes, les plasmas naturels, les micrométéorites et débris, et l'environnement neutre. Ces phénomènes physiques ont des répercussions néfastes sur le satellite : charge de surface, charge interne, dégradation par impact ionique ou électronique, perturbations par des particules isolées, décharges électriques, etc.

Certains de ces phénomènes peuvent entrer en synergie avec la contamination moléculaire, comme les rayons ultraviolets (UV) ou l'oxygène atomique ¹⁶. Ils peuvent avoir un impact très important sur les niveaux de contamination. Par exemple, les rayonnements UV peuvent « fixer » les contaminants via la création de liaisons chimiques. Il s'agit de liaisons intermoléculaires (au sein des couches de contaminants) ou de liaisons avec le substrat : on parle alors de « cluster ». La création de liaisons suite à une irradiation UV modifie la cinétique de réémission des molécules, vers de plus hautes températures de réémission, et favorise ainsi la formation de dépôts en vol cf. Figure 4.

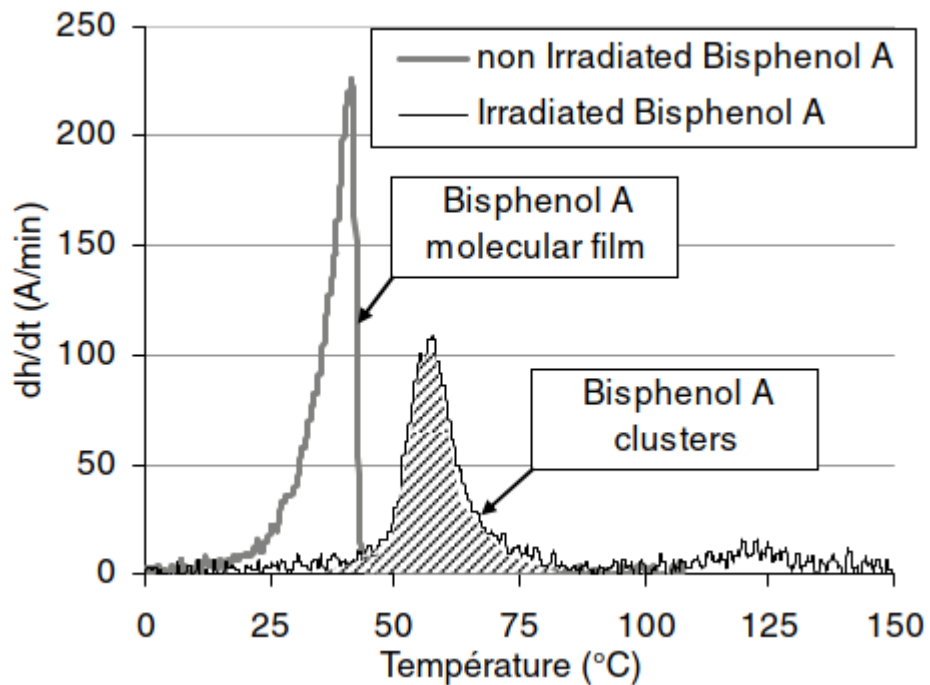


Figure 4 : Modification de la cinétique de réémission du Bisphénol A en synergie avec les UV ¹⁷

De plus, les UV créent des bandes d'absorption supplémentaires qui entraînent un jaunissement de la couche de contaminants et une très nette dégradation des propriétés thermo-optiques.

A.1.2. La nécessité de contrôler la contamination moléculaire

A.1.2.1. Le génie du contrôle de la contamination moléculaire

Au regard des effets de la contamination moléculaire, sa maîtrise est indispensable au succès des missions spatiales. Comme le décrit Tribble ², l'action de prévention contre les dégradations des performances des systèmes spatiaux dues à la contamination est appelée "contrôle de la contamination". Il s'agit d'un processus qui intervient à de nombreuses étapes de la vie du satellite, et particulièrement pendant sa phase de conception où l'utilisation de chaque composant, de par la nature de ses matériaux et sa fonction en vol, doit être étudiée dans le but de limiter la contamination moléculaire.

L'auteur présente aussi les difficultés concrètes de la démarche de contrôle de la contamination (particulaire et moléculaire) :

1. Quantifier le niveau de propreté requis sur le système spatial ;
2. Prédire les niveaux de contamination attendus ;
3. S'assurer que les niveaux de contamination pendant la mission respectent les prérequis.

Cela s'applique à la contamination spatiale, et particulièrement à la contamination moléculaire.

A.1.2.2. Les méthodes de contrôle de la contamination

Pour contrôler la contamination, de bonnes pratiques ont été répertoriées par les agences spatiales internationales. Par exemple, l'ESA présente ses méthodes dans un document unique qui représente un standard du contrôle de la contamination pour les industriels : l' ECSS-Q-ST-01C ¹⁸. Son objectif est de garantir le succès d'une mission spatiale via la définition, l'atteinte et le maintien des niveaux acceptables de contamination pour les éléments du système spatial. Pour cela, quatre leviers sont utilisés :

- l'équilibre entre performance et contamination ;
- la définition des moyens techniques de contrôle et de visualisation de la contamination ;
- la sélection des matériaux ;
- la planification des activités en vol.

La méthode de contrôle de la contamination couvre toute la mission spatiale : la conception, le développement, la production des matériaux, l'assemblage, le lancement et la mission spatiale. Un budget alloué à la contamination est défini : il détermine la contamination maximale autorisée suite aux différentes phases du projet spatial, sur Terre et en orbite. Les méthodes de contrôle seront ensuite conformes au budget défini.

L'environnement auquel est soumis le système spatial ou ses composants pendant sa fabrication et son assemblage est très important. L'utilisation de salles propres est devenue incontournable. La composition de l'atmosphère, la température, la pression et la présence de particules y sont strictement contrôlées pour être conformes aux niveaux préalablement établis. Le personnel y est spécifiquement formé et des équipements adaptés sont nécessaires. Chaque opération est étudiée pour limiter le taux de contamination.

Le contrôle de la contamination moléculaire peut être visuel, ou plus précis à l'aide de tests Micro-VCM (ECSS-Q-70-02A) ¹⁹ ou d'analyses infrarouges (ECSS-Q-ST-70-05) ^{20,21}, dont l'objectif est d'évaluer la quantité de contaminants volatils condensables (VCM) ainsi que leurs cinétiques de réémission. Pendant une mission spatiale en orbite, les mesures de dépôts de contaminants peuvent être réalisées via l'utilisation de capteurs très sensibles, les microbalances à cristal de quartz (QCM) ²², mais il est également possible d'utiliser des méthodes d'analyses optiques ou encore des spectromètres de masse.

Pour quantifier les niveaux de propreté requis sur un composant, des tests sont réalisés afin d'évaluer la quantité de contaminants suffisante à la dégradation de sa fonctionnalité, par rapport au seuil de performance requis pour la mission. Il existe de nombreuses publications pour certains composants de systèmes spatiaux, dédiées à des missions spatiales spécifiques ^{11,23}.

La prédiction des niveaux de contamination moléculaire à l'échelle d'une mission spatiale est aujourd'hui indispensable pour concevoir les satellites. Elle nécessite la réalisation de tests sur les matériaux et de simulations prenant en compte les caractéristiques techniques de la mission spatiale. Les tests ont pour objectif d'estimer la quantité de contamination générée et de fournir les paramètres de simulation. Les essais permettent ainsi d'acquérir une connaissance du phénomène responsable de la contamination, mais aussi de lier mathématiquement la variable physique détériorée sur le composant avec l'épaisseur de film de contaminants, comme l'expose Tribble pour trois cas concrets ². Des tests accélérés sont ensuite réalisés afin de pouvoir extrapoler les données sur des périodes de l'ordre de la mission spatiale lors des simulations

²⁴.

A.1.2.3. Difficultés de la prédiction de la contamination

Pour Urayama et al., Hayashi et al, et Tondou et al., la contamination moléculaire est régie par cinq classes de mécanismes physiques²⁵⁻²⁷ cf. Figure 5 :

- la génération de contaminants depuis une source (diffusion et émission) ;
- le transport des contaminants ;
- l'adsorption des contaminants sur une surface ;
- la réémission des contaminants depuis cette même surface ;
- les potentielles synergies avec des phénomènes liés à l'environnement spatial : rayonnement UV, oxygène atomique (ATOX), etc.

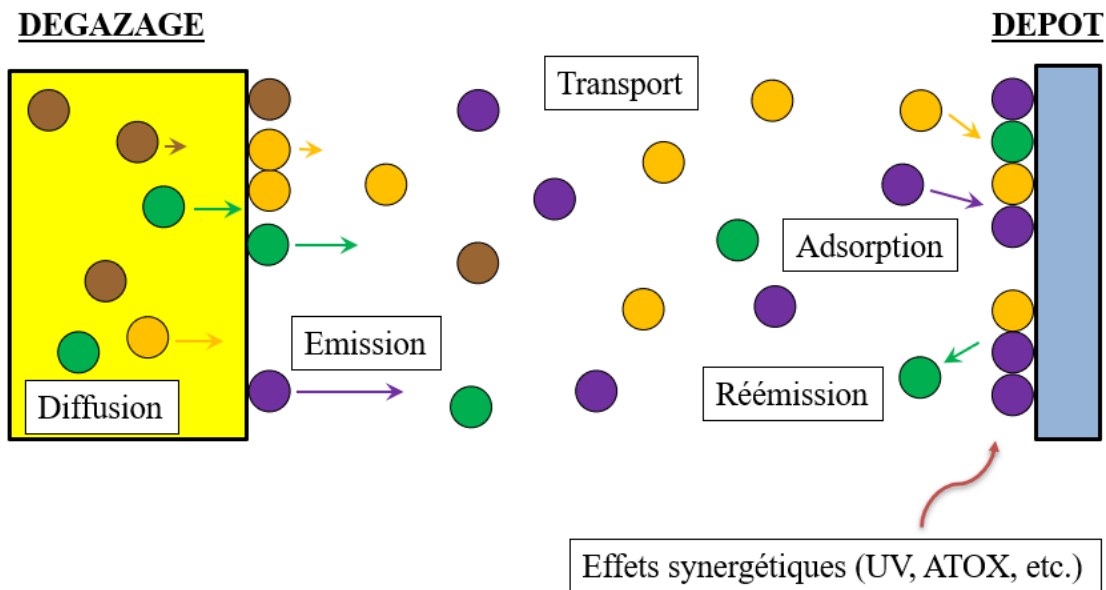


Figure 5 : Schéma récapitulatif des classes de mécanismes de la contamination moléculaire

Au sein de ces classes, on peut trouver plusieurs mécanismes physiques pouvant intervenir en même temps. Par exemple, la génération de contaminants peut être la conséquence de la diffusion, l'évaporation, la perméation ou la désorption. Chaque contaminant moléculaire ayant ses propres propriétés de génération, transport, adsorption, réémission et synergie, les mécanismes mis en jeu d'un contaminant à l'autre peuvent être différents. Etudier la contamination à l'échelle d'un satellite avec des centaines de contaminants moléculaires peut alors se révéler très fastidieux.

Ainsi, force est de constater que, comme le décrit Glassford ¹⁰, la contamination moléculaire résulte de l'implication d'une série complexe de phénomènes physiques complexes : si ces phénomènes ne sont pas décrits analytiquement de façon réaliste, les niveaux de contamination prédits peuvent se révéler totalement inexacts ¹⁷. Or, des interrogations sur les modèles à choisir pour décrire la physique du dégazage et de la réémission subsistent : de plus en plus de chercheurs remettent en cause les modèles historiques ¹⁷. La recherche de descriptions analytiques fidèles aux phénomènes physiques s'intensifie ²⁸⁻³⁰, notamment pour simuler les niveaux de contamination à l'échelle d'une mission spatiale à l'aide d'outils numériques cf. Figure 6.

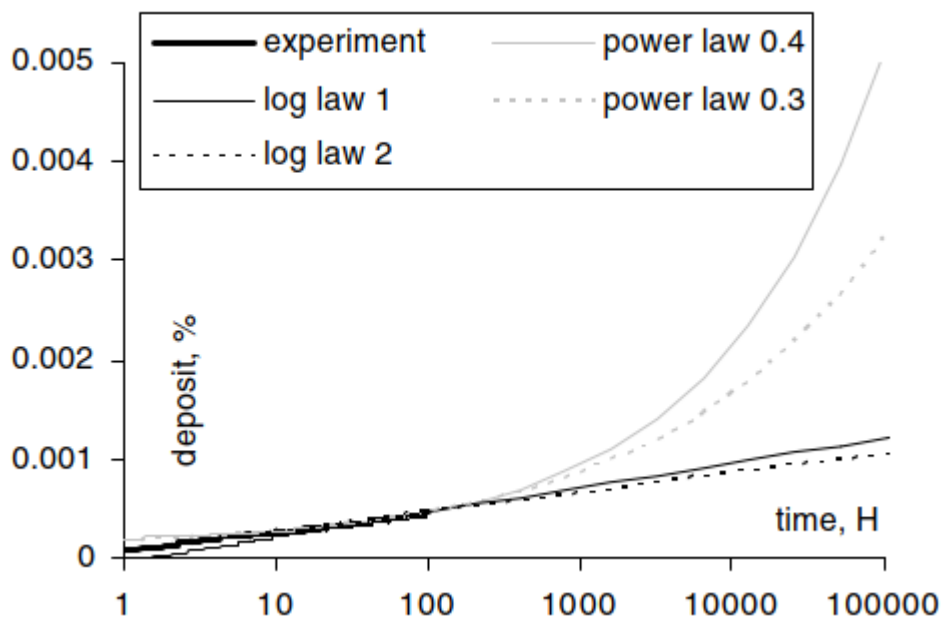


Figure 6 : L'extrapolation des données expérimentales à l'aide de quatre lois mathématiques différentes conduit à des estimations de niveaux de contamination en vol très différentes ¹⁷

Néanmoins, en raison de contraintes industrielles, Glassford et Roussel et al. ¹⁷ insistent sur la nécessité d'établir avec un degré acceptable de certitude et à un coût minimal qu'un système spatial donné ne subira pas de dysfonctionnement dû à la contamination moléculaire. Ceci requiert la description la plus fidèle possible des mécanismes physiques mis en jeu pour augmenter le degré de certitude, mais cela nécessite aussi l'identification des mécanismes dominants impliqués et la réduction du problème à ces mécanismes afin de diminuer la complexité du système et minimiser le coût.

A.2. LA CARACTERISATION DES MATERIAUX SPATIAUX ET LA SEPARATION DES ESPECES

Pour conduire les recherches portant sur le développement des applications industrielles spatiales, et dans le but de prédire les niveaux de contamination, le moyen le plus simple et le plus couramment utilisé est la caractérisation de matériaux spatiaux au sol à l'aide de dispositifs expérimentaux dédiés. Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes démarches de caractérisation depuis les premières approches explorées, jusqu'à la séparation des espèces, aujourd'hui nécessaire à la prévision de la contamination en vol.

A.2.1. Les différentes démarches de caractérisation

A.2.1.1. Une première démarche : l'ASTM E595

En 1984, Glassford décrit la nécessité de remplacer les approches de contrôle de la contamination moléculaire arbitraires et inappropriées des débuts de l'ère spatiale par des approches quantitatives ¹⁰. Celles-ci permettent de surmonter les difficultés de la démarche de contrôle de la contamination en diminuant le coût et en augmentant la fiabilité des prédictions. Ces approches quantitatives dépendent de la capacité à mesurer la quantité de contaminants sur une surface, dont l'essor apparaît avec l'utilisation des microbalances à quartz (QCM) ³¹.

Cette technologie de capteurs devient le pilier de la méthode de sélection des matériaux la plus largement utilisée pour l'industrie spatiale : l'ASTM E595 ³². Celle-ci permet de déterminer la quantité de contaminants volatils que peut émettre un matériau lorsqu'il est exposé au vide (TML), et la quantité de contaminants condensables (CVCM), dans les conditions définies par la méthode. Cette méthode comprend un dégazage à 125°C pendant 24h d'un matériau placé en orbite, et une contamination d'un composant sensible maintenu à 25°C. Les critères de sélection des matériaux sont exprimés en pourcentage de la masse initiale du matériau testé : la masse totale de contaminants émis par la source, ne doit pas excéder 1,00% ; la masse de contaminants recollectés sur la surface collectrice, ne doit pas excéder 0,10%.

Bien que sa notoriété soit grande, Glassford et Garrett soulignent ses limites, qui se font déjà ressentir en 1989 pour la caractérisation des matériaux spatiaux en vue de l'intégration de composants optiques toujours plus sensibles ³³ :

1. Les températures auxquelles sont soumis le matériau et la surface collectrice sont différentes des températures observées sur les systèmes en orbite ;
2. Les valeurs de TML et de CVCM sont des valeurs de fin de test et ne donnent aucune information sur la masse en fonction du temps ;
3. Le protocole expérimental impose de couper le matériau en pièces, ce qui n'est pas représentatif de la réalité d'un système spatial ;
4. Le dispositif expérimental présente une géométrie spécifique, qui n'est, encore une fois, pas représentative de la géométrie des systèmes spatiaux ;
5. Les critères de sélection sont arbitraires et ne prennent pas en compte l'influence de la quantité de contaminants sur la baisse de performance (le composant pourrait tolérer plus ou moins de contaminants que ces critères, suivant sa technologie) ;
6. Le test ne donne aucune information sur les molécules qui composent le mélange de contaminants émis depuis le matériau source.

Sur ce dernier point, la nature des contaminants peut être déterminante car la dégradation induite varie d'une molécule à l'autre. En effet, certaines molécules engendrent des modifications très importantes des propriétés de surface des composants sensibles, tandis que d'autres ne les modifient pas. La connaissance de l'identité des molécules permet alors de discriminer celles qui induisent une dégradation.

A.2.1.2. Un premier pas vers la caractérisation des cinétiques de contamination : ASTM E1559, méthode CNES et méthode ESTEC

Dans ce même rapport ³³, Glassford et Garrett expliquent la démarche de recherche d'une nouvelle méthode de test pour la sélection des matériaux spatiaux. Les objectifs de cette méthode, qui aboutira au standard ASTM E1559 ³⁴, sont les suivants :

1. Générer des données sur la quantité totale de contaminants dégazée par unité de masse de matériau source ;
2. Générer des données sur la fraction de la quantité dégazée qui s'est recollectée, en fonction de la nature de la surface, de sa température et du temps ;
3. Identifier les molécules dégazées ;
4. Identifier la fraction de chaque espèce dans le flux dégazé en fonction du temps ;
5. Générer des données sur le taux de déposition de chaque espèce en fonction de la nature de la surface, de la température de la cible et du temps.

Les auteurs ont alors développé la méthode sur la base de l'acquisition de données quantitatives en temps réel à l'aide de QCM, et sur la base d'analyses thermogravimétriques (ATG).

L'ASTM E1559 se veut souple et adaptable au cahier des charges d'une mission spécifique, qui possède ses propres contraintes (vide, température, etc...). Généralement, les températures correspondant à un scénario extrême sont retenues. Le matériau, placé dans une cellule d'effusion, et les QCM placées en regard de cette cellule sont maintenus à des températures constantes. Lors du dégazage, une fraction des contaminants émis depuis la cellule d'effusion est collectée par les QCM, suivant leur température. Différents paliers de température sont implémentés pour le matériau et les QCM, ce qui permet de tester diverses configurations thermiques. Lorsque le dégazage est terminé, une ATG est réalisée sur les QCM (opération appelée QATG). La méthode inclut aussi un dispositif de spectrométrie de masse pour identifier les molécules et leur contribution individuelle à la masse totale dégazée, représentative d'un mélange de molécules différentes.

Après avoir testé la méthode sur de nombreux matériaux, Glassford et Garrett la jugent assez robuste pour être utilisée comme test de routine pour obtenir des données cinétiques, en minimisant les coûts et le temps de caractérisation. Cependant, ils admettent que les objectifs liés aux données par espèces étaient trop ambitieux (4 et 5 dans la liste précédente). En effet, le manque d'améliorations techniques sur le couplage entre les mesures quantitatives fournies par les QCM et les mesures qualitatives fournies par la spectrométrie de masse empêche la réduction complète des données pour obtenir les informations cinétiques pour chaque espèce contenue dans le mélange de contaminants.

Les données cinétiques obtenues (variation de la masse totale) peuvent cependant être utilisées pour alimenter les modèles pour la prédiction de la génération, du transport et de la déposition de contaminants moléculaires. Ces données expérimentales générées sur quelques jours sont extrapolées à des durées de l'ordre de la mission spatiale, à l'aide de lois mathématiques, souvent empiriques, de type puissance ou exponentielle ²¹, en fonction de leur capacité à refléter les données expérimentales.

A.2.1.3. L'approche européenne

Roussel et al. démontrent l'existence d'un inconvénient majeur de cette méthode ¹⁷ : aucun modèle de dégazage ou de réémission ne fait actuellement l'objet d'un consensus scientifique. La justification de l'extrapolation mathématique pour des périodes de l'ordre de la mission spatiale est alors discutable. En

effet, les données cinétiques sont obtenues sur une échelle de temps limitée, et l'utilisation de lois différentes mènent à des niveaux de contamination prédits qui varient de plusieurs ordres de grandeur cf. Figure 6.

De plus, même si une loi choisie se révèle adaptée pour reproduire une expérience donnée, la simulation des niveaux de contamination nécessite l'évaluation des paramètres spécifiques à chaque espèce du mélange. Ces paramètres ne peuvent pas être déduits de la masse totale des contaminants sans méthode de séparation. Ceci induit une très large incertitude sur l'estimation de ces derniers si on ne dispose pas de ce type de méthode. Par conséquent, les niveaux de contamination simulés présentent eux aussi une large incertitude, amplifiée par l'extrapolation des données sur des échelles de temps très longues (jusqu'à la dizaine d'années).

Dans cette même publication, les auteurs décrivent l'intérêt d'une approche différente, axée sur une représentation plus réaliste des mécanismes physiques de la contamination (approche européenne). L'objectif consiste à modéliser les mécanismes de la contamination pour chaque espèce. L'approche permet ainsi de réaliser des extrapolations plus proches des niveaux réels, pour tous les profils de températures et pour de longues durées représentatives de missions spatiales. Grâce à la modélisation, un test à plus haute température peut être assimilé à un test accéléré car les mécanismes de contamination sont thermoactivés. Les tests au sol permettent ainsi l'extraction de paramètres cinétiques qui alimentent les modèles de prédiction de la contamination à long terme.

L'inconvénient de l'approche, outre sa complexité par rapport à l'ASTM E1559, réside dans l'obtention des paramètres cinétiques qui doivent être spécifiques à chaque espèce moléculaire. En l'absence de dispositif de caractérisation chimique en temps réel, il est mathématiquement impossible de séparer la contribution de chaque espèce dans le mélange, c'est à dire d'attribuer la bonne fraction de la masse totale émise ou déposée aux différentes espèces chimiques du mélange.

A.2.2. La séparation des espèces

A.2.2.1. La difficulté de séparer les contributions de différentes espèces moléculaires au sein d'un mélange

Certains auteurs précurseurs ont présenté une séparation thermique des espèces via l'ATG réalisées à l'aide de microbalances à quartz (QATG) ³⁵. En mesurant la masse réémise en fonction du temps et de la

température, les auteurs ont mis en valeur l'existence de quatre espèces distinctes. Ils ont pu remonter à la quantité de contaminants réémises de chaque espèce provenant du matériau initial RTV 560 en utilisant un modèle d'évaporation pour la réémission (expliqué plus tard dans la partie « Modélisation de la réémission de la contamination moléculaire sur les satellites »).

Comme l'expliquent Roussel et al.³⁶, une telle séparation, réalisée uniquement à l'aide d'ATG, n'est possible que lorsque les espèces qui composent le mélange ont leurs pics de réémission thermiquement bien distincts. La séparation des espèces qui en résulte est fortement dépendante des modèles supposés, et l'incertitude sur les paramètres des modèles et le nombre d'espèces est très élevée. Sauf cas très particuliers, les flux des différentes espèces ne sont que peu différenciables, voire dans certains cas indiscernables car thermiquement très proches.

De plus, comme le montrent les travaux de Tondu et al. sur les effets de mélange, lorsque la diffusion dans le dépôt est suffisamment lente devant les cinétiques de réémission, une espèce peut être présente dans plusieurs pics et inversement un pic peut être formé de plusieurs espèces (cf. partie « Modélisation de la réémission de la contamination moléculaire sur les satellites »). Les ATG permettent ainsi une séparation grossière des espèces. Une séparation complète nécessite cependant de coupler ces ATG avec des techniques de caractérisation chimiques comme la spectrométrie de masse ou la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.

A.2.2.2. Le couplage de techniques de caractérisation

Vanhove et al. présentent les difficultés d'un tel couplage³⁷. En effet, une grande partie des techniques de caractérisation chimiques nécessitent un transfert d'échantillon. Cela peut engendrer une détérioration des dépôts et l'apparition de phénomènes physiques non-représentatifs de la physique de la contamination moléculaire. De plus, toute l'information en temps réel est perdue. La corrélation entre les données chimiques et thermogravimétriques ne peut alors plus être effectuée. Etablir un lien entre la nature des molécules qui constituent la contamination et leur cinétiques de dégazage et de réémission est pourtant ce qui présente le plus d'intérêt pour une application spatiale.

Les auteurs insistent sur la nécessité et la difficulté de caractériser la contamination de manière in-situ et en temps réel. En effet, le moyen expérimental doit être capable d'avoir une sensibilité élevée pour révéler les espèces dont les contributions sont faibles. Certaines techniques comme la spectrométrie de masse ou la spectroscopie infrarouge peuvent être utilisées in-situ et en temps réel. La séparation des espèces réalisée avec ces méthodes n'est pas complète puisque les signaux obtenus (AMU pour la spectrométrie de masse

par exemple) restent représentatifs d'un mélange de plusieurs espèces. En outre, lorsqu'elles sont utilisées de façon indépendantes, elles nécessitent un étalonnage très délicat puisqu'il faudrait pouvoir caractériser au préalable séparément chaque espèce moléculaire alors que ces dernières sont a priori inconnues au moment de leur caractérisation. Enfin, la technique de caractérisation FTIR ne permet d'analyser que les liaisons chimiques et ne permet donc pas d'identifier la nature des espèces, ce qui représente une difficulté supplémentaire de cette technique par rapport à la spectrométrie de masse.

Raemakers et al. ont recensé, dans une publication de 58 pages, toutes les techniques couplées ATG/SM pour l'analyse des polymères tout en décrivant leurs caractéristiques ³⁸. Selon leurs travaux, ce type de couplage est particulièrement adapté à l'étude de la dégradation des polymères via l'analyse des gaz émanants (EGA), mais il permet aussi d'étudier la plupart des mécanismes de la contamination moléculaire : adsorption, dégazage par désorption, dégazage par diffusion, réactions gaz-solide, etc. Les auteurs ont comparé les techniques et leurs performances. Il en résulte que les couplages des techniques d'analyse thermogravimétrique et de spectrométrie de masse sont particulièrement adaptés à la caractérisation qualitative ou semi-qualitative de molécules dégazées et à la séparation et identification d'espèces issues d'un mélange.

Ce couplage a donc été développé à l'ONERA sur le dispositif expérimental COPHOS (COntamination PHOton Synergy). Un code de calcul, appelé COMPEX, est utilisé pour traiter simultanément les données expérimentales provenant des deux moyens d'analyse (ATG et SM). Grâce au couplage ATG/SM, Vanhove et al. réalisent en 2016 une séparation des espèces sur l'adhésif spatial EC2216 ³⁷. Le traitement numérique des données a conduit à une déconvolution de la masse totale réémise (évaluation du flux de chaque espèce) cohérente avec les résultats expérimentaux. Malgré la difficulté que représente le traitement des données, les principales espèces du mélange ont été ainsi numériquement identifiées. Des spectres de masse ont été générés pour chacune des espèces. Cependant, ceux-ci n'ont pas pu être comparés à des spectres provenant d'une banque de données. De fait, l'identification chimique des espèces reste donc inachevée.

RÉFÉRENCES

- (1) Kleinknecht, K. S. *Mercury Project Summary Including Results of the Fourth Manned Orbital Flight*; NASA SP-45; NASA: National Aeronautics and Space Administration, Washington DC, Office of Scientific and Technical Information, 1963; p 13 ;
<https://ntrs.nasa.gov/citations/19630012071>.
- (2) Tribble, A. C. *Fundamentals of Contamination Control*; SPIE Press: Bellingham, Wash, 2000 ;
<http://alantribble.com/books-and-courses/books/fundamentals-of-contamination-control/>.
- (3) Bonner, G. P.; Heidt, M. F.; Kotila, C. L.; Lintott, J. A.; Novotny, J. E.; Shafer, J. W.; Stokes, R. C. Postflight Optical Evaluation of the Right-Hand and Left-Hand Windows of Gemini Missions IV, V, VI, and VII. p 1 ;
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19690003901/downloads/19690003901.pdf>.
- (4) Leger, L. J.; Bricker, R. W. *Apollo Experience Report : Window Contamination*; TN D-6721; National Aeronautics and Space Administration: Washington DC, 1972; p 1 ;
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19720012257/downloads/19720012257.pdf>.
- (5) Muscari, J. A.; Westcott, P. Optical Contamination Evidence from Skylab and Gemini Flights. *Appl. Opt.* **1975**, *14* (12), 2883. <https://doi.org/10.1364/AO.14.002883>.
- (6) Scialdone, J. J. Self-Contamination and Environment of an Orbiting Spacecraft. *J. Vac. Sci. Technol.* **1972**, *9* (1), 461–461. <https://doi.org/10.1116/1.1316655>.
- (7) Martin, D. J.; Maag, C. R. The Influence of Commonly Used Materials and Compounds on Spacecraft Contamination. *Acta Astronaut.* **1993**, *30*, 51–65. [https://doi.org/10.1016/0094-5765\(93\)90100-B](https://doi.org/10.1016/0094-5765(93)90100-B).
- (8) Naumann, R.; Moore, W.; Nisen, D.; Russell, W.; Tashbar, P. *Quartz Crystal Microbalance Contamination Monitors on Skylab - a Quick-Look Analysis*; TM X-64778; National Aeronautics and Space Administration Washington, D.C. 20546: George C. Marshall Space Flight Center Marshall Space Flight Center, Alabama 35812, 1973; p 7 ;
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19730022680/downloads/19730022680.pdf>.
- (9) Chen, P. T. Contamination Effects Due to Space Environmental Interactions; Reno, Nevada, 2001; p 4 <https://doi.org/10.2514/6.2001-95>.
- (10) Glassford, A. P. M. Application of the Quartz Crystal Microbalance to Space System Contamination Studies. In *Methods and Phenomena*; Elsevier, 1984; Vol. 7, pp 281–350.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42277-4.50015-6>.
- (11) Seiber, B. L.; Bertrand, W. T. *Contamination Effects of Satellite Material Outgassing Products on Thermal Surfaces and Solar Cells*; AEDC-TR-90-27; Calspan Corporation / AEDC Operations, 1990; p 55 ; <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA230199.pdf>.
- (12) Orban, A.; Henrist, M.; Habraken, S.; Rochus, P. Assessment of Cleanliness Requirements for Space Optical Instruments; ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1997; pp 325–330 ;
<http://adsabs.harvard.edu/full/1997ESASP.408..325O>.
- (13) NASA/Chris Gunn.
- (14) Schläppi, B.; Altwegg, K.; Balsiger, H.; Calmonte, U.; Hässig, M.; Hofer, L.; Jäckel, A.; Wurz, P.; Fiethe, B.; Rubin, M.; Fuselier, S.; Berthelier, J.-J.; De Keyser, J.; Rème, H.; Mall, U. Characterization of the Gaseous Spacecraft Environment of Rosetta by ROSINA. In *3rd AIAA Atmospheric Space Environments Conference*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Honolulu, Hawaii, 2011. <https://doi.org/10.2514/6.2011-3822>.
- (15) Haemmerle, V.; Gerhard, J. Cassini Camera Contamination Anomaly: Experiences and Lessons Learned. In *SpaceOps 2006 Conference*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Rome, Italy, 2006. <https://doi.org/10.2514/6.2006-5834>.
- (16) Banks, B.; and al. Issues and Effects of Atomic Oxygen Interactions with Silicone Contamination on Spacecraft in Low Earth Orbit, NASA/TM—2000-210056 **2000**, 14 ;
<https://ntrs.nasa.gov/citations/20000064110>.

- (17) Roussel, J.-F.; Tondou, T.; Paulmier, T.; Faye, D.; Eesbeek, M. V.; Rampini, R. Progress on the Physical Approach to Molecular Contamination Modeling. *J. Spacecr. Rockets* **2011**, *48* (2), 246–255. <https://doi.org/10.2514/1.49490>.
- (18) ECSS Secretariat. ECSS-Q-ST-01C. 2008 ; <https://ecss.nl/standard/ecss-q-st-70-01c-cleanliness-and-contamination-control/>.
- (19) ECSS Secretariat. ECSS-Q-70-02A. 2000 ; <https://ecss.nl/standard/ecss-q-70-02a-thermal-vacuum-outgassing-test-for-the-screening-of-space-materials-26-may-2000/>.
- (20) Mitchell, W. J. Monitoring Deposition of Molecular Contamination on Optics Using a Temperature-Controlled Quartz Crystal Microbalance (TQCM); San Diego, CA, 1994; pp 35–45. <https://doi.org/10.1117/12.190156>.
- (21) ECSS Secretariat. ECSS-Q-TM-70-52A. 2001 ; <https://ecss.nl/hbstms/ecss-q-tm-70-52a-kinetic-outgassing-of-materials-for-space/>.
- (22) Dirri, F.; Palomba, E.; Longobardo, A.; Zampetti, E.; Saggin, B.; Scaccabarozzi, D. A Review of Quartz Crystal Microbalances for Space Applications. *Sens. Actuators Phys.* **2019**, *287*, 48–75. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.12.035>.
- (23) Faye, D.; Zhang, X.; Etcheto, P.; Auchère, F. Study of Performance Loss of Lyman Alpha Filters Due to Chemical Contamination; Juha, L., Bajt, S., Soufli, R., Eds.; 2017; p 102360F. <https://doi.org/10.1117/12.2265864>.
- (24) Arnold, G. S. Spacecraft Contamination Model Development; Chen, P. T. C., McClintock, W. E., Rottman, G. J., Eds.; San Diego, CA, 1998; pp 272–289. <https://doi.org/10.1117/12.328499>.
- (25) Urayama, F.; Hayashi, T.; Takeda, N.; Baba, N. Modeling of Material Outgassing and Deposition Phenomena; Chen, P. T. C., Fleming, J. C., Dittman, M. G., Eds.; Denver, CO, 2004; p 137. <https://doi.org/10.1117/12.561314>.
- (26) Hayashi, T.; Urayama, F.; Takeda, N.; Yoshikawa, J.; Baba, N. Experimental Approach for Modeling on External Molecular Contaminants Behaviors. In *54th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Bremen, Germany, 2003. <https://doi.org/10.2514/6.IAC-03-I.5.06>.
- (27) Tondou, T.; Vanhove, E.; Roussel, J. F.; Faye, D. Mixture Effects in Contaminant Reemission. *J. Spacecr. Rockets* **2016**, *53* (6), 1172–1177. <https://doi.org/10.2514/1.A33507>.
- (28) Vanhove, E.; Grosjean, E.; Rioland, G.; Faye, D. Comparison of Molecular Contamination Models Based on TGA / MS Experiments; *14th International Symposium on Materials in the Space Environment*, Biarritz, France, 2018; pp 320–327 ; <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01983022/>.
- (29) Zitouni, B.; Vanhove, E. Outgassing Modelling: Challenges and Perspectives; *14th International Symposium on Materials in the Space Environment*, Biarritz, France, 2018; pp 1–7 ; <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01983022/>.
- (30) Shimazaki, K.; Miyazaki, E.; Tsuchiya, Y.; Urayama, F.; Kimoto, Y. Innovative Methodology for Emission Model of Contamination Molecules Based on Diffusion Theory; *14th International Symposium on Materials in the Space Environment* ; Biarritz, France, 2018.
- (31) Glassford, A. An Analysis of the Accuracy of a Commercial Quartz Crystal Microbalance. In *11th Thermophysics Conference*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: San Diego, CA, U.S.A., 1976. <https://doi.org/10.2514/6.1976-438>.
- (32) ASTM International. Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment. 2015 ; <https://www.astm.org/Standards/E595.htm>.
- (33) Glassford, A. P. M.; Garrett, J. W. Characterization of Contamination Generation Characteristics of Satellite Materials. **1989**, 439 ; <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADB140904.pdf>.
- (34) ASTM International. Standard Test Method for Contamination Outgassing Characteristics of Spacecraft Materials. 2016 ; <https://www.astm.org/Standards/E1559.htm>.
- (35) Liu, C. K.; Glassford, A. P. M. Kinetics Data for Diffusion of Outgassing Species from RTV 560 Silicone Rubber. *J Vac Sci Technol* **1978**, *15* (5), 1761–1768 ; <https://doi.org/10.1116/1.569841>.

- (36) Roussel, J.-F.; Vanhove, E.; Grosjean, E.; Faye, D.; Rioland, G.; Rampini, R.; Ergincan, O. Progress in a Physical Approach to Contamination in Europe. In *Systems Contamination: Prediction, Control, and Performance 2018*; Soares, C. E., Wooldridge, E. M., Matheson, B. A., Eds.; SPIE: San Diego, United States, 2018; Vol. 10748, p 8. <https://doi.org/10.1117/12.2320013>.
- (37) Vanhove, E.; Tondu, T.; Roussel, J. F.; Faye, D.; Guigue, P. In Situ Real-Time Quantitative and Qualitative Monitoring of Molecular Contamination. *J. Spacecr. Rockets* **2016**, *53* (6), 1166–1171. <https://doi.org/10.2514/1.A33505>.
- (38) Raemakers, K. G. H.; Bart, J. C. J. Applications of Simultaneous Thermogravimetry-Mass Spectrometry in Polymer Analysis. *Thermochim. Acta* **1997**, *295* (1–2), 1–58. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00097-X).

Partie B - Matériel et méthodes : séparation des espèces par le couplage ATG/SM

La méthode ATG/SM est une méthode de caractérisation unique développée à l'ONERA pour la séparation des espèces de la contamination moléculaire spatiale. Elle repose sur le principe de l'analyse thermogravimétrique de dépôts de contaminants générés depuis un matériau source, avec des mesures simultanées de microbalances à quartz (ATG) et d'un spectromètre de masse (SM). La méthode est mise en œuvre grâce au moyen d'essais COPHOS (COntamination PHOton Synergy), un dispositif sous vide poussé à l'intérieur duquel sont intégrées les deux techniques de caractérisation. Les mesures sont traitées à l'aide d'un code de calcul développé à cet effet. Des limites existent à la veille du doctorat et font l'objet des travaux de développement de la présente thèse. Cette partie du manuscrit présente dans un premier temps COPHOS et ses éléments. Puis, elle décrit le couplage des techniques ATG et SM, ainsi le principe du traitement de données. Les grandes étapes des protocoles de caractérisation sont ensuite présentées. Enfin, les limites de la méthode sont abordées en fin de partie.

PLAN DE LA PARTIE

Partie B -Matériel et méthodes : séparation des espèces par le couplage ATG/SM.....	26
B.1. Présentation générale de COPHOS.....	28
B.1.1. Les éléments constitutifs.....	28
B.1.2. Les outils logiciels.....	31
B.2. Le couplage ATG / SM.....	31
B.2.1. Le principe du couplage ATG/SM.....	32
B.2.1. Les microbalances à quartz.....	34
B.2.2. Le spectromètre de masse.....	36
B.2.3.1. <i>La source d'ions</i>	37
B.2.3.2. <i>L'analyseur</i>	38
B.2.3.3. <i>Le détecteur</i>	39
B.3. Caractérisation de la contamination moléculaire spatiale avec le moyen d'essai COPHOS.....	40
B.3.1. La décontamination de COPHOS.....	40
B.3.2. Les mesures et validations préliminaires.....	41
B.3.3. La caractérisation des contaminants réels.....	41
B.4. Limites de la méthode à la veille de la thèse.....	45
B.4.1. Le défi de l'identification des espèces réelles.....	45
B.4.2. Les évolutions à apporter au moyen d'essai COPHOS.....	46
B.4.2.1. <i>La caractérisation des molécules les moins volatils</i>	46
B.4.2.2. <i>La régulation du porte-échantillon</i>	47
Références.....	50

B.1. PRESENTATION GENERALE DE COPHOS

COnamination PHOton Synergy (COPHOS) est le dispositif expérimental dédié à la caractérisation de la contamination moléculaire spatiale à l'ONERA. Il est également adapté à l'étude des interactions de la contamination avec les rayons UV ³⁹. Initialement, le moyen était dédié à la caractérisation de l'oxygène atomique en orbite basse. Ce moyen a ensuite été adapté à l'étude de la contamination, puis à la séparation des espèces en couplant les dispositifs d'analyses thermogravimétriques et de spectrométrie de masse ³⁷.

B.1.1. Les éléments constitutifs

COPHOS est constitué des éléments suivants :

- une enceinte cylindrique de diamètre 70 cm et de hauteur 1m ;
- une pompe cryogénique LEYBOLD COOLVAC 5.000 avec son compresseur ;
- une pompe primaire LEYBOLD ;
- une pompe turbomoléculaire Hi-Cube PFEIFFER ;
- un dispositif de transfert de substrats sous vide ;
- une jauge de pression pour la mesure à l'intérieur de l'enceinte ;
- une cellule d'effusion en cuivre de type Knudsen ;
- un porte-échantillons contrôlé en chaud et en froid ;
- quatre microbalances à quartz MAXTEK 6 MHz, leurs boîtiers électroniques et leurs résonateurs, contrôlés en chaud et en froid ;
- deux plaques de collection en acier inoxydable contrôlés en chaud et en froid ;
- un spectromètre de masse Hiden Analytical HAL Pro ;
- une enveloppe cylindrique en cuivre de diamètre 30 cm et de longueur 40 cm contrôlée en chaud qui a pour fonction de favoriser le transport des molécules vers le porte-échantillon et le spectromètre de masse ;
- un réseau d'approvisionnement d'azote liquide comprenant deux microvannes asservies ;
- une baie de mesure comprenant les régulateurs des divers composants, les alimentations électriques et le moniteur de la pompe cryogénique ;
- un ordinateur pour l'implémentation des températures des composants et l'acquisition des mesures.

COPHOS est un dispositif expérimental qui évolue constamment grâce aux études réalisées à l'ONERA. Les Figure 7, Figure 8 et Figure 9 illustrent la configuration correspondant à celle du début de la thèse.

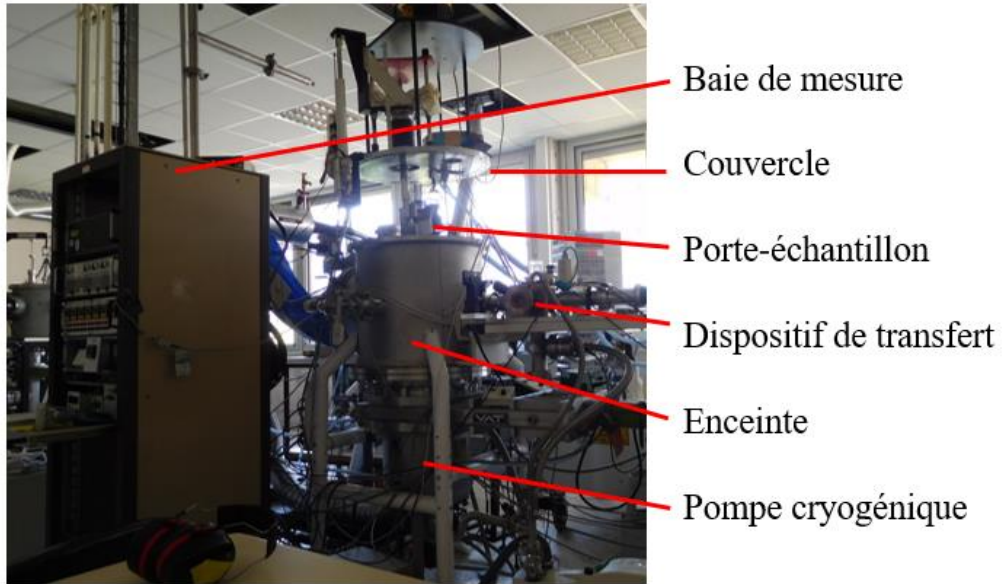


Figure 7 : Photographie d'ensemble du dispositif expérimental

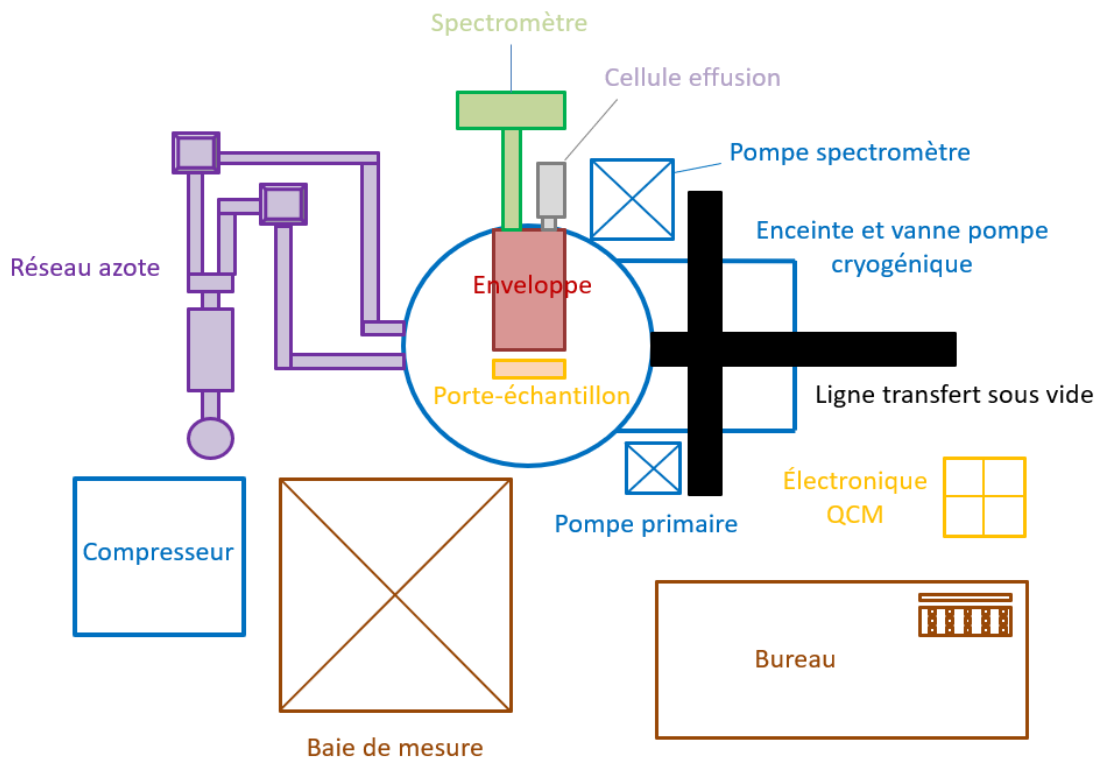


Figure 8 : Schéma vue de dessus des éléments principaux de COPHOS

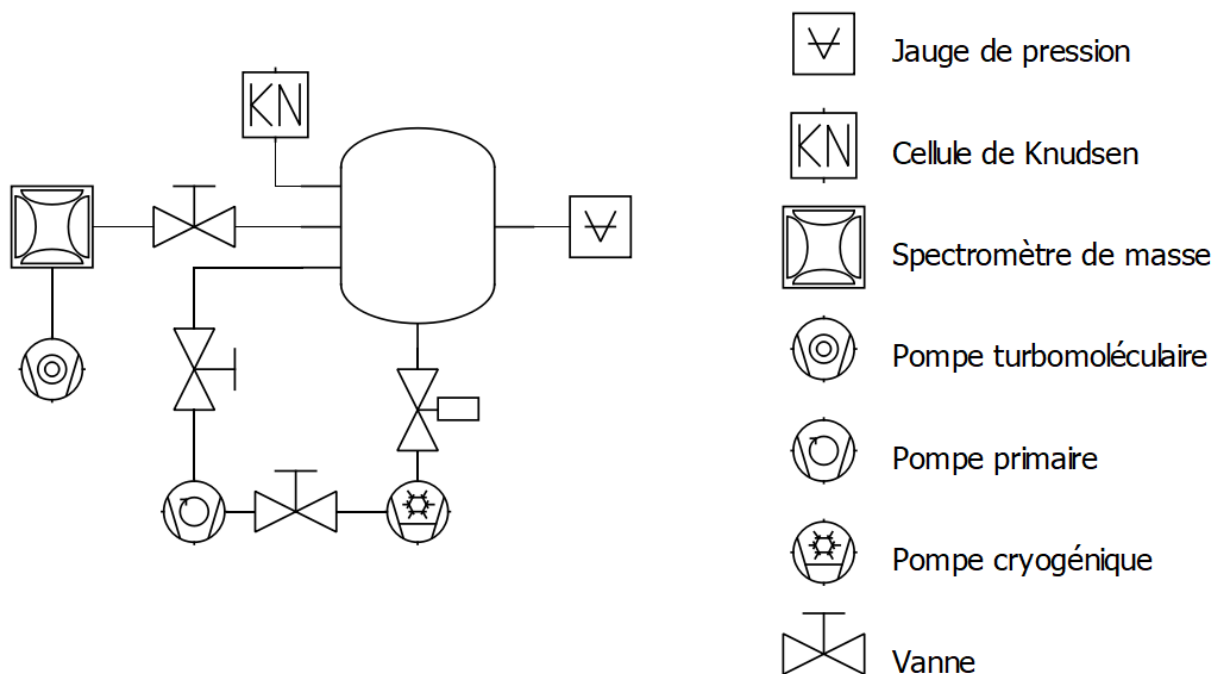


Figure 9 : Schéma technique des liaisons sous vide de COPHOS

Comme le détaille la Figure 9, l'enceinte est reliée à la cellule de Knudsen et à la jauge de pression directement. Les différentes pompes sont, quant à elles, isolées par des vannes.

Une mise sous vide s'effectue en trois étapes. La première consiste à passer de la pression atmosphérique à 10^{-3} mbar à l'aide de la pompe primaire. Cette même pompe primaire sert aussi à décontaminer la pompe cryogénique lors de régénérations. Une fois le vide grossier atteint, la seconde étape consiste à atteindre un vide poussé à l'aide de la pompe cryogénique. A l'ouverture de la vanne de séparation entre la pompe cryogénique et l'enceinte, le vide diminue progressivement à 10^{-7} mbar. L'utilisation d'un détecteur à multiplicateur d'électrons (SEM) est nécessaire pour l'obtention d'une sensibilité suffisante pour les mesures et exige l'obtention d'un vide poussé (au moins 10^{-6} mbar) dans la partie spectromètre de masse. Pour cela, il faut faire le vide à l'aide de la pompe turbomoléculaire, puis, lorsque celle-ci a atteint son régime permanent, connecter l'enceinte et le spectromètre en ouvrant la vanne séparatrice.

Une vue plus détaillée de l'intérieur de l'enceinte est fournie Figure 10. Les microbalances (QCM) sont situées sur le porte-échantillon, en regard de la face arrière de l'enveloppe.

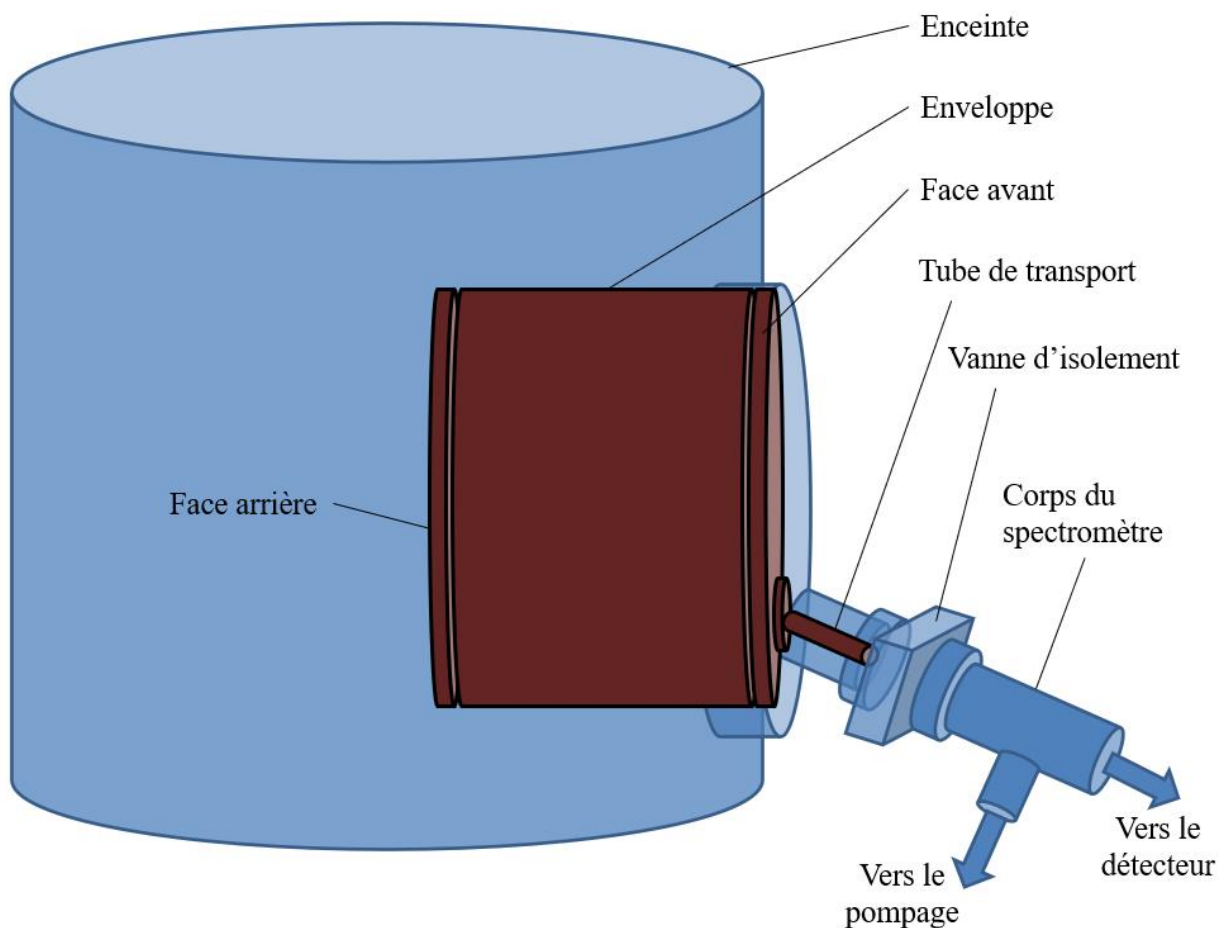


Figure 10 : Vue détaillée des éléments à l'intérieur de COPHOS au début de la thèse

B.1.2. Les outils logiciels

Une interface LabView est utilisée pour l'acquisition de données de thermogravimétrie à l'aide des microbalances à quartz et pour la régulation des températures du porte-échantillon, des microbalances, des plaques de collection et de la cellule d'effusion. Elle permet d'implémenter des consignes et de visualiser les températures, les fréquences des quartz, les épaisseurs de contaminants déposés et la pression.

Le spectromètre de masse est, quant à lui, contrôlé par le logiciel du fournisseur.

B.2. LE COUPLAGE ATG / SM

B.2.1. Le principe du couplage ATG/SM

Comme la plupart des méthodes standard de la caractérisation de la contamination moléculaire, la méthode développée à l'ONERA s'appuie sur le principe des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées à l'aide de microbalances à quartz. Le principe général d'une ATG est de porter un échantillon à haute température pour initier des réactions chimiques (changement d'état, diffusion, liaisons, etc...) avec une rampe constante de température de typiquement quelques degrés par minute. Dans le cadre des caractérisation de la contamination moléculaire, le système est un dépôt de molécules condensées sur une surface. Les ATG ont donc pour objectif de chauffer un dépôt de contamination à analyser ce qui permet d'initier la réémission progressive des espèces chimiques en fonction de leur volatilité.

Pour condenser des molécules sur la surface utilisée pendant les ATG, il suffit de maintenir cette surface à faible température. En effet, plus les surfaces collectrices sont froides, et plus les molécules ont tendance à s'y adsorber. A l'inverse, plus la température de la surface est élevée, plus les molécules ont tendance à être réémises cf Figure 11.

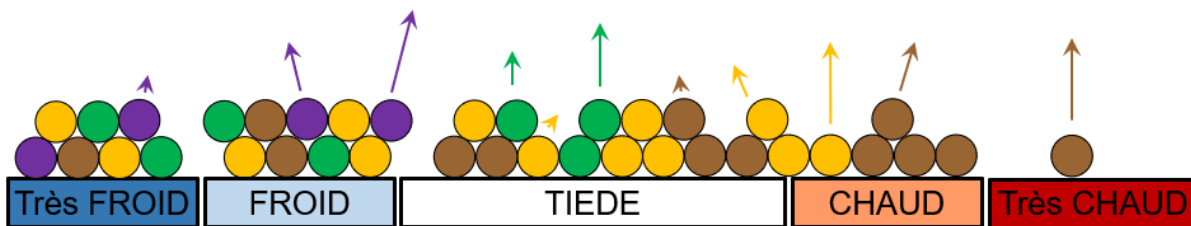


Figure 11 : Schéma de la réémission des molécules depuis une surface en fonction de sa température

A la réémission, les variations de masse généralement de l'ordre du nanogramme ou du microgramme, sont mesurées à l'aide de microbalances à quartz (QCM). La représentation de la perte de masse en fonction de la température permet de révéler la cinétique globale de réémission du dépôt de contamination cf Figure 12.

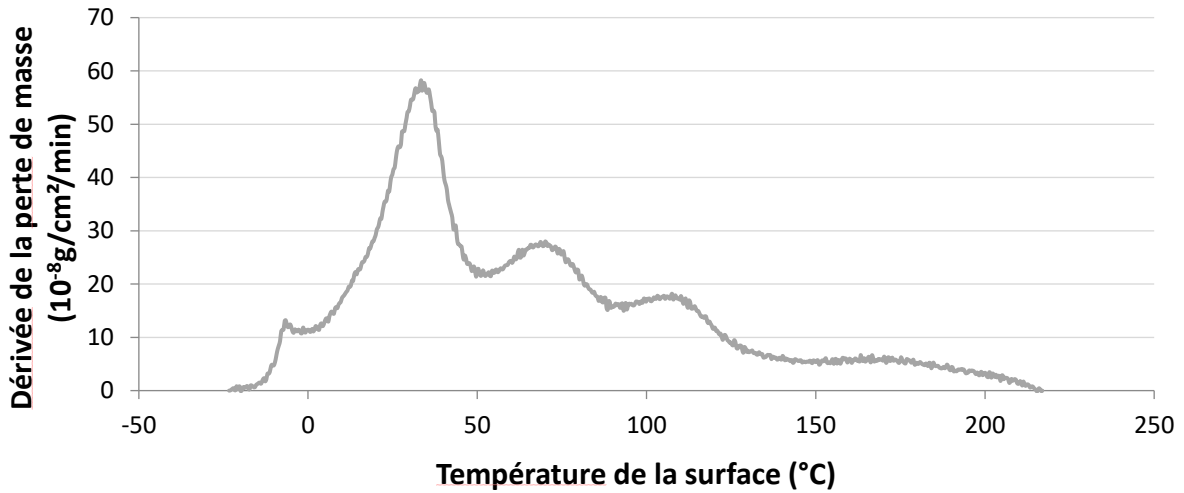


Figure 12 : Exemple de signal de réémission des molécules en fonction de leur volatilité (corrigé de la dépendance en température de la QCM) mesuré pendant la thèse

Comme on peut le voir sur la Figure 12, l'analyse thermogravimétrique seule ne permet pas de dissocier les signaux des espèces d'un mélange. De plus, les données thermogravimétriques ne contiennent aucune information chimique : il n'est donc pas possible d'évaluer les cinétiques réelles de dégazage et de réémission des espèces, ni de corréliser les signaux de dégazage et avec ceux de réémission.

Pour dépasser ces limites, l'analyse thermogravimétrique est couplée avec une technique de caractérisation chimique. Sur le dispositif expérimental COPHOS, la technique d'analyse chimique choisie est la spectrométrie de masse. Les données de dégazage et de réémission sont acquises par les microbalances à quartz et le spectromètre de masse au même instant. Comme décrit par Vanhove et al. ³⁷, le signal de réémission total peut être considéré comme une somme des contributions de chaque espèce. Cette somme est perçue à la fois par les microbalances et le spectromètre de masse :

$$TGA(t) = \frac{dm(t)}{dt} = \sum_i m_{oi} \frac{dm_i(t)}{dt} \quad (2)$$

Et

$$M_j(t) = \sum_i s_{ji} m_{oi} \frac{dm_i(t)}{dt} \quad (3)$$

Avec :

- $TGA(t)$ la variation de masse détectée par la QCM
- $\frac{dm(t)}{dt}$ la masse réémise égale à la variation de masse détectée
- m_{0i} la masse initiale de l'espèce i
- $\frac{dm_i(t)}{dt}$ la variation de masse de l'espèce i
- $M_j(t)$ l'intensité détectée par le spectromètre de masse pour un rapport masse-sur-charge donné
- s_{ji} le spectre de masse de l'espèce i

Les inconnues de la modélisation sont ici les paramètres qui décrivent les flux de chaque espèce. COMPEX (COntaMination Parameter EXtractor) permet de retrouver numériquement ces inconnues via un algorithme de minimisation d'une fonction d'erreur.

B.2.1. Les microbalances à quartz

Les microbalances à quartz (QCM) sont des capteurs extrêmement précis de masse et de température. Elles reposent sur l'utilisation d'un cristal de quartz, un matériau piézoélectrique. L'application d'un champ électrique sur ce type de matériau altère les dipôles permanents présents dans la structure et déforme mécaniquement le matériau. L'effet réciproque est aussi vrai.

L'utilisation d'un champ électromagnétique exciteur permet l'obtention d'un résonateur. On peut montrer que la fréquence de résonance vaut :

$$f = \frac{c}{2e} \quad (4)$$

Avec :

- c la vitesse de l'onde acoustique dans la coupe de quartz
- e l'épaisseur du quartz

Une déformation mécanique des quartz est observée lorsque T varie (dilatation thermique), d'où leur possible utilisation comme capteur de température.

Plus intéressant pour l'étude de la contamination moléculaire, la fréquence de résonance d'un oscillateur varie si un dépôt se forme à sa surface. En effet, Sauerbrey démontra en 1958 que :

$$\Delta f = \frac{2f^2}{A\rho c} \Delta m \quad (5)$$

Avec :

m la masse déposée (kg)

f la fréquence de résonance (Hz)

ρ masse volumique (ayant pour valeur $2650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le quartz)

c célérité de l'onde acoustique (ayant pour valeur $3340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une coupe AT)

A l'aire de recouvrement des électrodes (m^2)

C'est sur ce dernier phénomène physique que se basent les analyses thermogravimétriques réalisées à l'aide du moyen COPHOS. Les QCM sont parfaitement adaptées à un fonctionnement sous vide poussé et in-situ, et présentent une sensibilité de l'ordre du nanogramme, requise pour les expériences de contamination.

Les QCM utilisées sur le dispositif COPHOS sont des systèmes compacts spécialement conçus pour la caractérisation de la contamination moléculaire cf. Figure 13. Les cristaux présentent une coupe AT choisie pour sa moindre sensibilité aux variations de température sur la plage de température étudiée, sont revêtus d'une couche mince d'or et sont définis par une fréquence de résonance de 6 MHz.

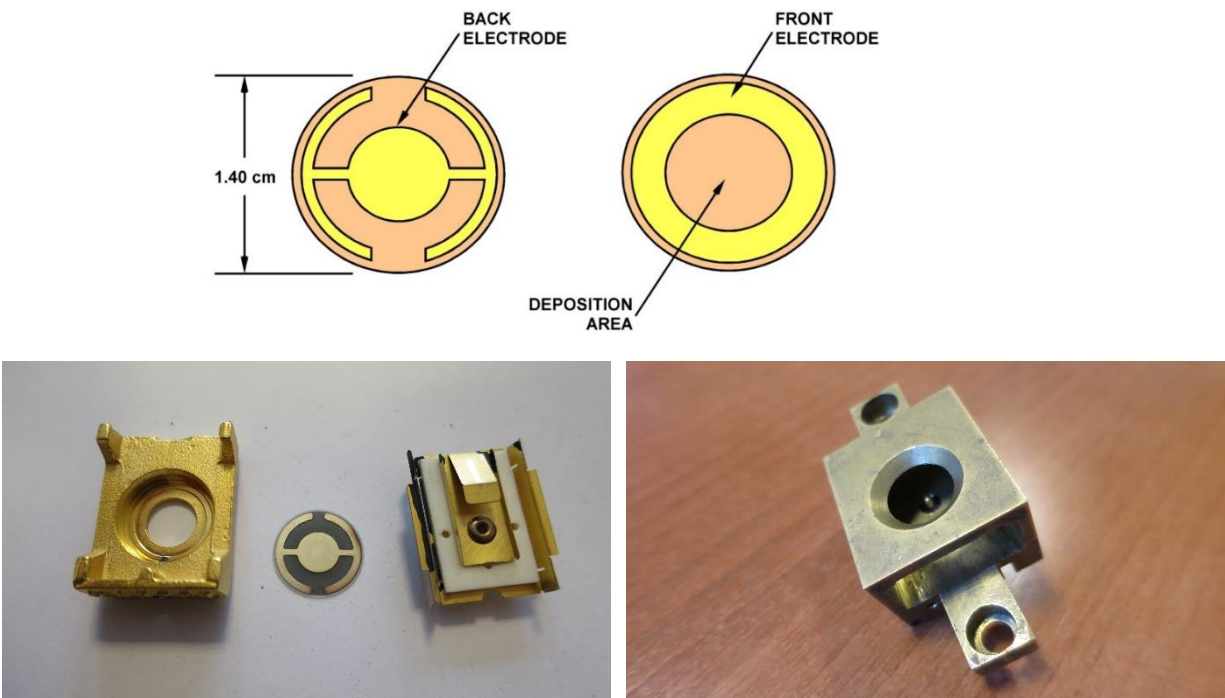


Figure 13 : Schéma et photographies du dispositif de microbalance à quartz utilisé sur COPHOS

B.2.2. Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est un dispositif de caractérisation chimique très sensible d'espèces moléculaires introduites en phase gaz à l'intérieur de la source d'ions (appelée également chambre d'ionisation). Son principe général est le suivant : les molécules introduites sont ionisées et fragmentées par la source, puis les ions formés ou fragments sont triés selon leur rapport masse-sur-charge par un analyseur et comptés à l'aide d'un détecteur. Un logiciel enregistre les intensités des fragments en fonction de leur rapport masse-sur-charge, ou unités de masse atomique (AMU en anglais), sous la forme d'histogrammes appelés spectres de masse. La spectrométrie de masse permet donc d'identifier la nature chimique des molécules via l'analyse des spectres de masse.

Il existe de nombreux types de spectromètres de masse différents, suivant la technologie de la source d'ions ou de l'analyseur qu'ils intègrent. Le type de spectromètre utilisé sur COPHOS est un analyseur de gaz résiduel (RGA) Hiden Analytical comprenant une source d'ions par impact électronique (EI) et un analyseur quadripolaire. Ce dispositif simple et robuste est adapté à l'analyse de molécules à l'intérieur des enceintes sous vide poussé et donc à l'étude du dégazage et de la réémission de contaminants moléculaires.

Ce type de spectromètre est très utilisé en laboratoire et permet une identification précise de la nature chimique des molécules pourvu qu'il existe une banque de données assez vaste. Comme tous les autres spectromètres, il est composé de trois parties que nous allons à présent détailler : la source d'ions, l'analyseur et le détecteur.

B.2.3.1. La source d'ions

La source d'ions a pour objectif de former des ions à partir des molécules incidentes cf. Figure 14. La méthode d'ionisation la plus utilisée est l'ionisation par impact électronique. C'est également la technologie utilisée sur le spectromètre de masse de COPHOS. Un filament est chauffé à très haute température pour générer des électrons. Ces électrons sont dirigés, via une anode ou « trappe », vers le flux moléculaire pour former des ions par collision. Ceux-ci sont alors accélérés vers l'analyseur pour être triés.

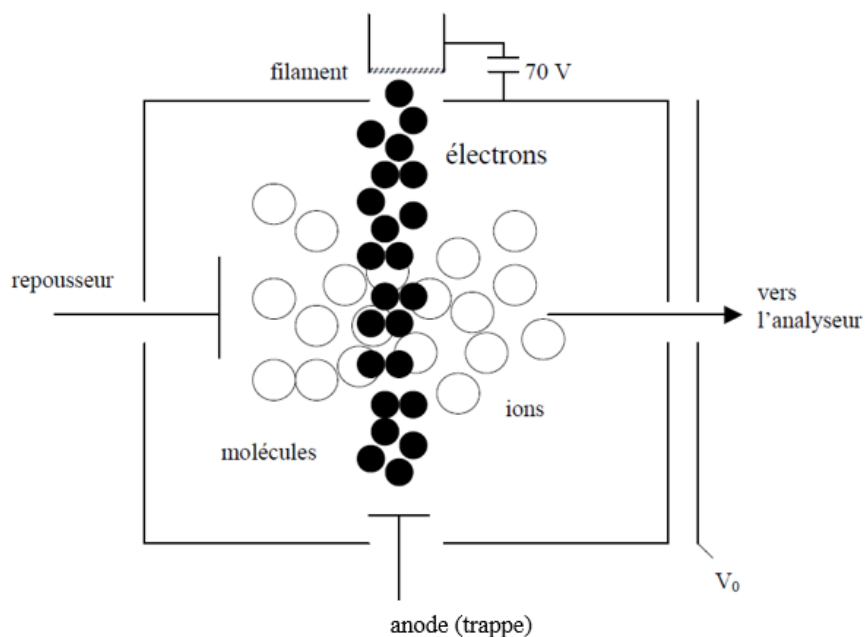


Figure 14 : Schéma de l'ionisation des molécules incidentes à l'intérieur d'une chambre d'ionisation

La nature des ions formés et l'identification des molécules dépend de l'énergie des électrons. Lorsqu'une molécule M pénètre dans la chambre d'ionisation et subit un impact électronique, l'électron e^- incident communique de l'énergie à la molécule, ce qui engendre son ionisation suivant la réaction :



Si l'énergie communiquée est supérieure à une énergie de liaison au sein de la molécule, celle-ci se fragmente :



Plus l'énergie électronique est importante, plus les molécules ont tendance à être fragmentées. A 70 eV, l'énergie est très grande devant les énergies de liaisons et les fragments formés sont donc nombreux. Plus le nombre de fragments est élevé, plus il est difficile de séparer les contributions des espèces. En revanche, lorsque l'énergie électronique est plus faible, l'ionisation a tendance à favoriser la formation de l'ion moléculaire et à former moins de fragments.

La plage d'analyse du spectromètre de masse de COPHOS est relativement faible, de 0 à 300 unités de masse atomique (AMU). Or, un grand nombre de molécules qui composent la contamination présentent un poids moléculaire plus grand que 300 AMU. Une énergie suffisante est donc nécessaire pour fragmenter les molécules dans la chambre d'ionisation afin que les fragments soient détectables. La valeur d'énergie de 70 eV est la plus utilisée dans les banques de données. Bien que la séparation des espèces soit rendue plus difficile par le nombre de fragments élevé, il a été choisi de réaliser les essais à 70 eV pour faciliter les comparaisons des spectres de masse mesurés avec ceux issus des banques de données dans le but d'identifier les espèces.

B.2.3.2. L'analyseur

L'analyseur permet de séparer les ions issus de la source d'ions. Le quadripôle est la technologie d'analyseur la plus simple et la plus répandue. Il est utilisé sur le spectromètre de masse de COPHOS. Le quadripôle est constitué de 4 électrodes, de section hyperbolique ou circulaire, soumises deux à deux à un potentiel électrique cf. Figure 15.

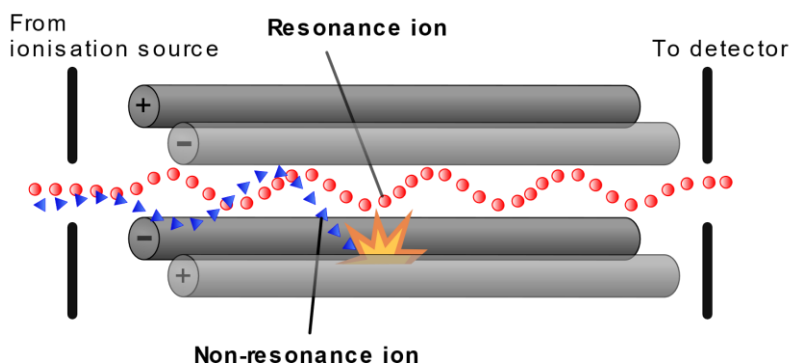


Figure 15 : Schéma d'un analyseur de type quadripôle : seuls les ions possédant le bon rapport masse-sur-charge présentent la bonne trajectoire pour parvenir au détecteur (en rouge), tandis que les autres ions sont éjectés sur les électrodes (en bleu) ⁴⁰

En fonction du champ électrique ainsi généré, certains ions présentant un rapport masse / charge bien particulier auront une trajectoire stable vers le détecteur, décrite par les équations de Mathieu, tandis que les autres auront une trajectoire instable et seront éjectés sur les crayons du quadripôle. C'est ainsi que les ions sont sélectionnés.

B.2.3.3. Le détecteur

Le détecteur doit alors pouvoir convertir un flux ionique en signal électrique. Les détecteurs les plus courants sont les détecteurs à cage de Faraday. Lorsqu'un faisceau ou un paquet d'ions entre en contact avec sa surface métallique, le détecteur Faraday accumule une charge tout en neutralisant les ions. Le détecteur peut ensuite être déchargé afin de mesurer la décharge qui est proportionnelle au nombre d'ions incidents. Pour des applications comme la contamination moléculaire, les flux de molécules étudiés sont peu intenses. Un détecteur Faraday n'est pas suffisamment sensible pour étudier ces faibles flux : on utilise alors des détecteurs dits « multiplicateurs » (appelés SEM pour « secondary electron multiplier »). Leur rôle est d'amplifier les signaux électriques très faibles pour qu'ils soient mesurables par un système électronique classique. Il repose sur le principe de l'avalanche d'électrons secondaires cf. Figure 16. Un ion incident frappe une surface du détecteur : l'impact hautement énergétique génère un ou plusieurs électrons secondaires qui, sous l'effet du champ électrique généré par l'alimentation du détecteur, sont accélérés vers une autre surface pour initier à nouveau l'émission d'électrons secondaires, créant une avalanche d'électrons qui amplifient le signal incident. Un tel détecteur devient, en revanche, très sensible à la pression du dispositif expérimental. Sur COPHOS, le détecteur SEM ne peut ainsi pas être utilisé à une pression supérieure à 10^{-6} mbar.

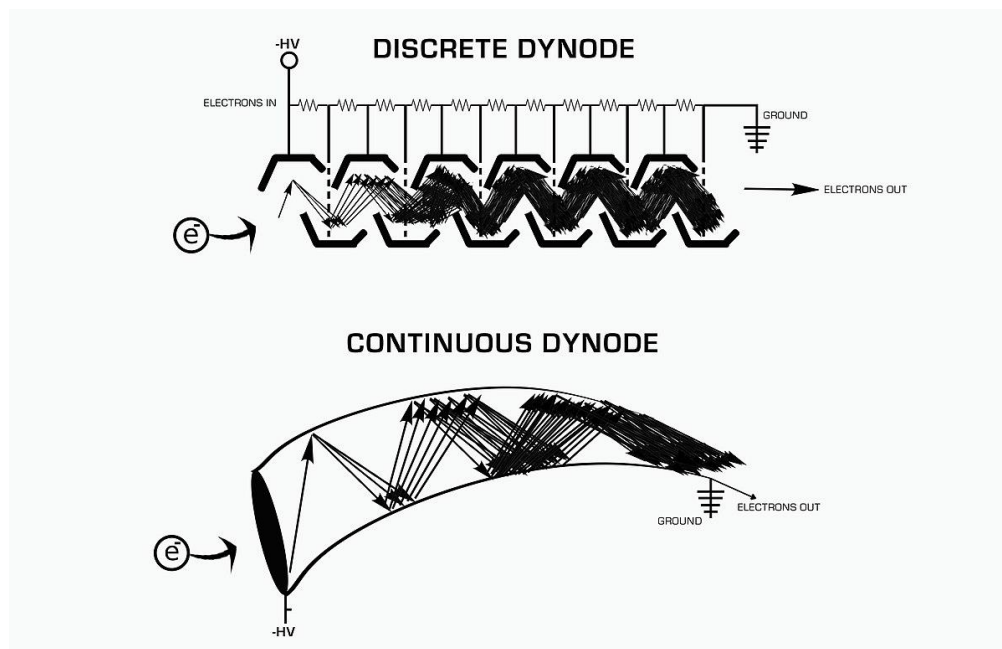


Figure 16 : Schéma du principe de la cascade d'électrons à l'intérieur d'un détecteur SEM à dynodes discrètes (haut) ou continue (bas) ⁴¹

B.3. CARACTERISATION DE LA CONTAMINATION MOLECULAIRE SPATIALE AVEC LE MOYEN D'ESSAI COPHOS

Un protocole entier de caractérisation est composée de trois phases distinctes :

1. La décontamination de COPHOS ;
2. La mesure du signal résiduel et l'étalonnage des QCM ;
3. La caractérisation des contaminants réels.

B.3.1. La décontamination de COPHOS

Avant chaque campagne de caractérisation, COPHOS est nettoyé en deux étapes successives, appelées décontamination :

1. Par essuyage des surfaces à l'aide de papier Joseph imbibé de solvants (acétone et éthanol) ;
2. Par chauffage des surfaces à haute température (supérieure à 150°C) sous vide poussé.

L'objectif de la décontamination est d'éliminer les contaminants générés à la précédente campagne et ainsi d'augmenter le rapport signal sur bruit des signaux thermogravimétriques et spectrométriques.

La simple mise à l'air de l'enceinte pour charger le matériau à analyser peut induire la formation d'une couche de contamination résiduelle due à l'air. Pour que les mesures soient totalement représentatives des substances analysées, les microbalances et les plaques sont chauffées à 200°C avant chaque dégazage pour éliminer cette contamination.

B.3.2. Les mesures et validations préliminaires

Avant de caractériser un matériau spatial, il faut d'abord valider les décontaminations en vérifiant les niveaux de contamination résiduelle. La mesure est effectuée à l'aide des QCM maintenues à la température la plus froide de l'essai que l'on souhaite mener, dans notre cas à -80°C.

Ensuite, il faut caractériser la dépendance des quartz à la température. Cette étape consiste à réaliser une analyse thermogravimétrique sur les microbalances à quartz, sans dépôt. Cela permet d'obtenir une courbe de variation de fréquence de résonance du quartz, en fonction de la température. Lors du traitement de données, ce signal doit être soustrait au signal mesuré pendant la caractérisation du matériau réel afin d'obtenir le signal représentatif de la contamination moléculaire.

Enfin, pour éliminer le signal résiduel des mesures représentatives de la contamination moléculaire, le protocole de caractérisation prévu pour le matériau réel est réalisé dans son intégralité avec une cellule d'effusion vide, sans contaminant. Les données acquises sont, par la suite, soustraites aux données de la caractérisation du matériau réel. Les protocoles sans et avec matériau étant identiques, la qualité de la soustraction du signal résiduel du moyen d'essai est très élevée. La fonction secondaire de cette phase est de vérifier de la bonne exécution du protocole (implémentation des consignes et absence d'artéfact thermique).

B.3.3. La caractérisation des contaminants réels

Chaque caractérisation présente deux étapes distinctes : le dégazage et la réémission cf. Figure 17.

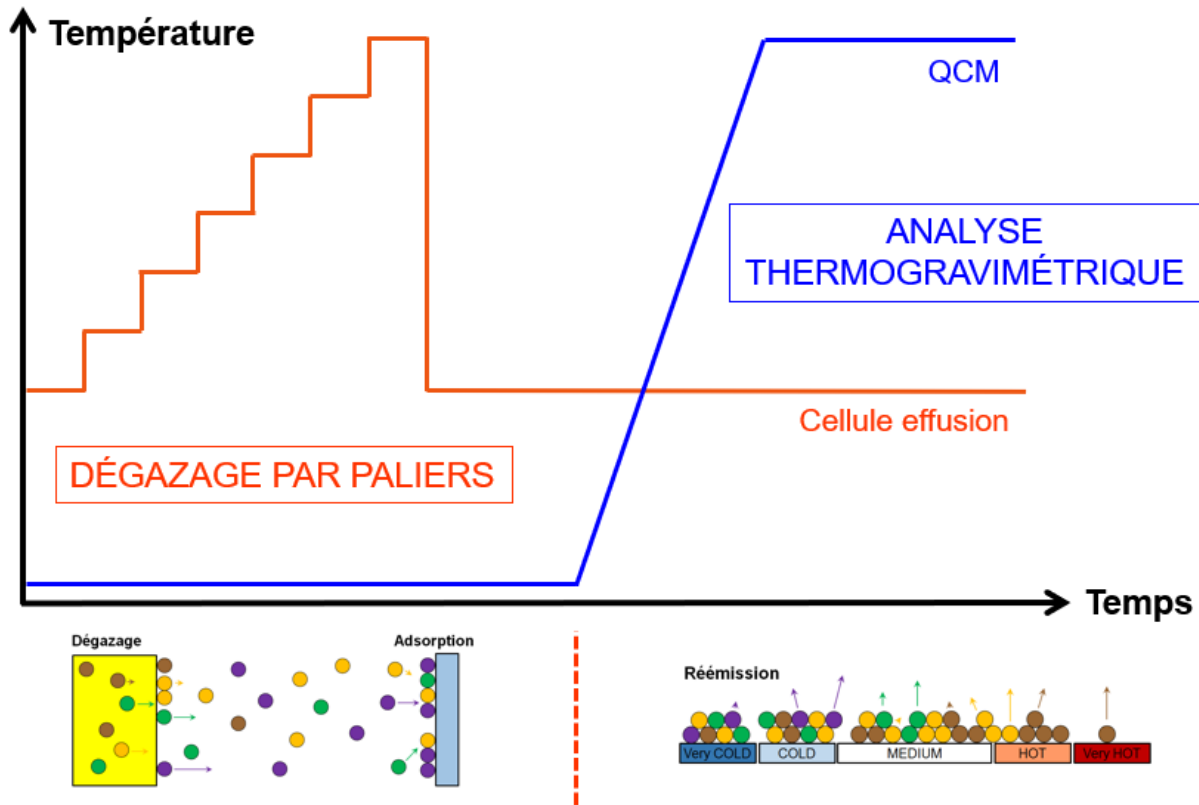


Figure 17 : Schéma de l'enchaînement du dégazage et de la réémission dans un protocole de caractérisation

Le dégazage désigne la génération de contaminants par chauffage de la cellule d'effusion. Il est généralement réalisé par paliers de température implémenté pour la cellule d'effusion, définis selon le cahier des charges de la caractérisation. Pendant cette étape, les QCM et les plaques de collection sont maintenues à température fixée (typiquement -80°C) afin de favoriser la formation d'un dépôt de contaminants à leur surface. La masse de contamination sur les QCM et les plaques augmente. Le dégazage est un phénomène activé thermiquement : les cinétiques de dégazage, par espèces, sont de plus en plus rapides à mesure que la température augmente, jusqu'à déplétion de l'espèce dans le matériau. Ainsi, l'exécution de paliers de dégazage, de température de plus en plus importante, correspond à la réalisation de tests accélérés, par rapport à une température plus froide régnant en orbite. Lorsque le dernier palier de dégazage est arrivé à son terme, le chauffage de la cellule est arrêté, afin qu'elle puisse se refroidir et que le flux généré diminue. Lorsque le signal mesuré sur les QCM correspond au bruit de fond du moyen d'essai, les analyses thermogravimétriques des microbalances et des plaques peuvent débuter pour analyser la réémission des contaminants.

La phase de réémission est divisée en deux sous-étapes. La première consiste à réaliser une ATG directe : l'analyse thermogravimétrique est réalisée sur une des quatre microbalances à quartz, et la perte de masse mesurée correspond à la variation de dépôt réémis depuis la surface du quartz (la masse à la surface de la QCM diminue). Lorsque l'ATG est terminée, la microbalance est refroidie à température initiale (-80°C). La seconde étape consiste à réaliser une ATG sur une plaque de collection, adjacente à la microbalance qui vient d'être refroidie. C'est lors de cette étape que les données de spectrométrie de masse sont générées pour la réémission, les plaques possédant une surface vingt fois plus grandes que les quartz. La variation de masse mesurée par les microbalances (variation positive) correspond alors à la variation de dépôt réémis depuis la surface de la plaque (variation négative au facteur de vue près).

Pendant la réémission, mais aussi pendant le dégazage, les flux de molécules sont également analysés par spectrométrie de masse cf. Figure 18. Cette méthode d'analyse permet de coupler les données de réémission ATG et SM. Une fois les espèces moléculaires identifiées et leur spectre respectif déterminé pour la réémission, il est alors possible d'estimer le flux de chaque espèce lors du dégazage.

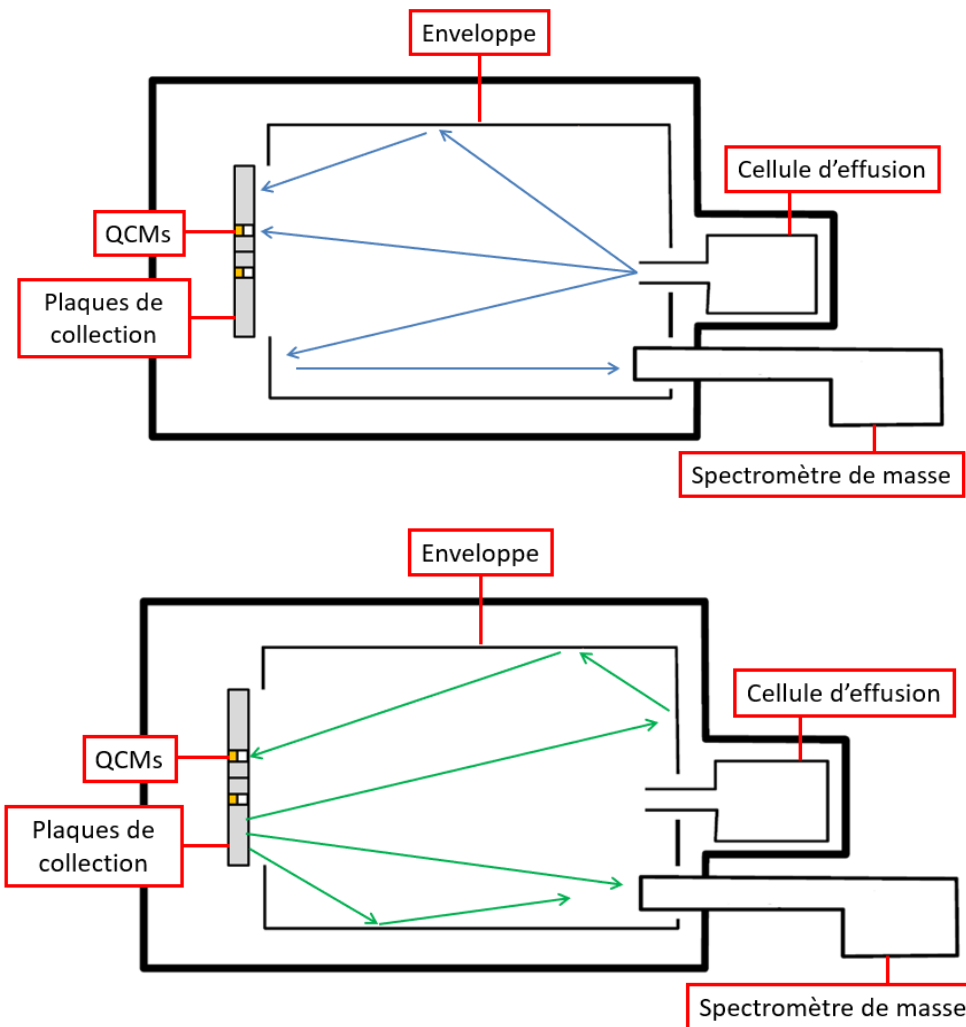


Figure 18 : Schéma du trajet des contaminants pendant le dégazage où les contaminants sont émis depuis la cellule d'effusion (en haut) et la réémission où les contaminants proviennent des QCM et des plaques de collection (en bas)

B.4. LIMITES DE LA METHODE A LA VEILLE DE LA THESE

B.4.1. Le défi de l'identification des espèces réelles

Les travaux de recherche les plus avancés sur COPHOS mettent en valeur la capacité de la méthode à séparer numériquement des espèces. Cependant, il reste à montrer que cette séparation n'est pas simplement numérique, mais bien représentative d'espèces réelles. L'idée consiste donc à réaliser une caractérisation ex-situ par chromatographie en phase gaz couplée avec la spectrométrie de masse (CPG/SM). Les spectres de masse générés par cette caractérisation pourraient alors être comparés à ceux de la méthode ATG/SM. Cela permettrait de vérifier que les spectres numériques sont bien représentatifs d'espèces réelles et par conséquent de valider la méthode de séparation développée.

La CPG/SM est une technique de séparation de molécules d'un échantillon reposant sur la migration différentielle des constituants au travers un substrat cf. Figure 19. Le mélange est vaporisé dans un four puis injecté au sein d'un gaz vecteur. Le flux de gaz est convoyé à l'intérieur d'une colonne renfermant une substance active, appelée phase stationnaire. Les molécules vont sortir de la colonne à des instants différents en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Elles sont ensuite analysées via un détecteur SM. Le profil de température de dégazage, le débit et la température du gaz vecteur et la nature de la phase stationnaire sont les paramètres pouvant influencer les spectres de masse générés.

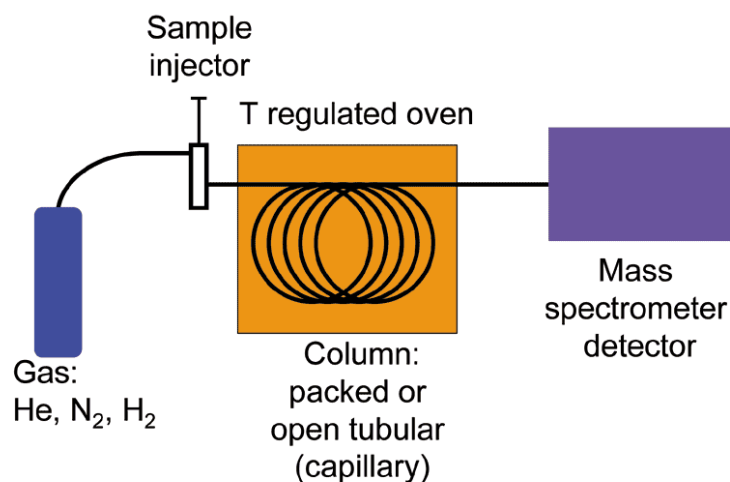


Figure 19 : Schéma de la technique de séparation des molécules par GC/MS ⁴²

Malgré la très large utilisation et la grande capacité de séparation de cette technique, elle n'est pas utilisée sur COPHOS car l'information en temps réel est perdue. Cependant, pour un contaminant donné et pour des profils de température de dégazage identiques, les molécules analysées par ATG/SM et par CPG/SM sont similaires. Dans le cadre de la thèse, deux caractérisations ex-situ par CPG/SM ont été réalisées au CNES.

B.4.2. Les évolutions à apporter au moyen d'essai COPHOS

Des limitations existent au début de la thèse et sont liées au moyen d'essai COPHOS. Elles sont d'origine thermique et concernent la caractérisation des molécules les moins volatils sur le spectromètre de masse et la régulation du porte-échantillon.

B.4.2.1. La caractérisation des molécules les moins volatils

Pendant une réémission, le transport des molécules depuis la plaque de collection vers le spectromètre de masse est composé de la succession d'un nombre de rebonds sur les parois de l'enveloppe et du tube de transport vers le spectromètre. Lorsque la température des surfaces des parois et du tube est assez chaude, ces rebonds sont très rapides devant les cinétiques de réémission étudiées, permettant de mesurer ces cinétiques depuis la plaque sans retard sur le spectromètre, par rapport aux microbalances. En revanche, lorsque la température est plus faible, les molécules peuvent avoir un temps de résidence sur les surfaces plus long, induisant une déformation des cinétiques de réémission mesurées et un retard de la mesure de SM par rapport aux mesures des QCM.

En 2015 (travaux précédant la thèse), un mélange d'hexadécane et de bisphénol A est caractérisé par ATG et SM pour étudier les synergies entre espèces chimiques formant la contamination. Deux pics de réémission sont nettement visibles : l'hexadécane vers 5°C et le bisphénol A vers 50°C cf. Figure 20. Le rapport masse-sur-charge 119 est représentatif de l'hexadécane, tandis que le rapport masse-sur-charge 72 est représentatif du bisphénol A. Les mesures de l'ATG depuis les plaques sont différentes pour la cinétique de réémission du bisphénol A suivant le capteur utilisé pour la détection : la cinétique détectée sur le spectromètre est déformée par rapport à celle des QCM.

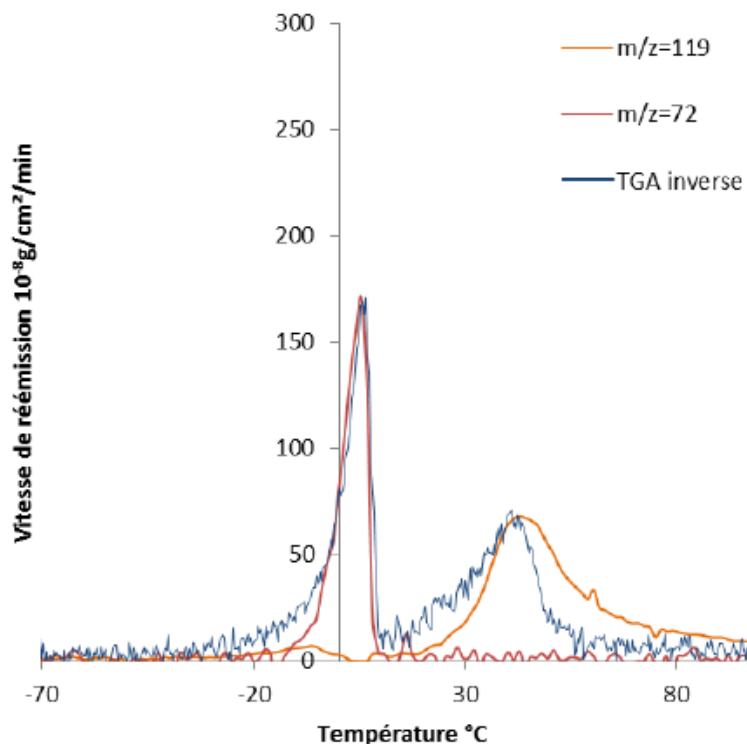


Figure 20 : Mise en évidence d'une différence de cinétique pour le pic du bisphénol A (~50°C) entre les mesures ATG et SM en 2015

La présence d'un décalage des pics mesurés par SM et ATG, ainsi que d'une décroissance lente du signal de réémission indique donc la présence de surfaces froides sur le trajet des molécules vers le spectromètre. On pourrait également suspecter un temps caractéristique d'évacuation des molécules du corps du spectromètre trop long devant le temps caractéristique des cinétiques de réémission.

Ces déformations surviennent vers 50°C, une température bien inférieure à la température maximale de la plage de réémission fixée pour la thèse. Il est donc nécessaire de réaliser une étude du transport des molécules vers le spectromètre. Celle-ci sera l'objet du premier chapitre de la partie « Démarche de recherche » du manuscrit.

B.4.2.2. La régulation du porte-échantillon

Conformément à l'objectif de caractérisation, la régulation du porte-échantillon doit être étendue jusqu'à 150°C. Sur la plage de température [-80 ;150]°C, la température des microbalances et des plaques de collection doit être régulée finement pour plusieurs raisons :

- la fréquence d'oscillation des quartz varie en fonction de la température du cristal ;
- les mécanismes de contamination sont thermoactivés.

Dans le cas contraire, la mesure de fréquence serait perturbée par un signal parasite non représentatif de la contamination moléculaire étudiée :

- pendant le dégazage, la mesure de la quantité de molécules adsorbée serait biaisée pour de faibles variations de température (de l'ordre du dixième de degré) ; de plus le dépôt commencerait à se réémettre, avec par conséquent une perte d'information des molécules réémises, si les variations venaient à être très intenses (de l'ordre du degré) ;
- pendant la réémission depuis un autre composant, la température de la QCM pourrait légèrement varier, ce qui perturberait la mesure.

Lors du stage de fin d'études d'ingénieur qui a précédé la thèse, diverses caractérisations ont été réalisées. La Figure 21 présente les profils de températures des microbalances (T2 et T3) et des plaques de collection (T1 et T4) en fonction du temps au cours de l'une de ces caractérisations, qui révèlent des variations thermiques indésirables. En effet, T1 augmente pendant l'ATG de la microbalance Q3 alors que la consigne était de rester stable vers -50°C et T3 augmente pendant l'ATG de la plaque P1 alors que la consigne était également de rester stable à -50°C.

La Figure 21 révèle deux autres artefacts thermiques :

1. Le minimum de température atteignable sur les microbalances est -60°C, contre -80°C requis pour les analyses de séparation des espèces ;
2. A l'image de la microbalance Q2, certains composants n'arrivent pas à atteindre leur température de consigne (ici 200°C), tandis que d'autres le peuvent.

Enfin, visible sur d'autres expériences, des variations brutales de températures du porte-échantillon surviennent inopinément, ce qui induit des variations de température de quelques dizaines de degrés sur les microbalances et les plaques de collection.

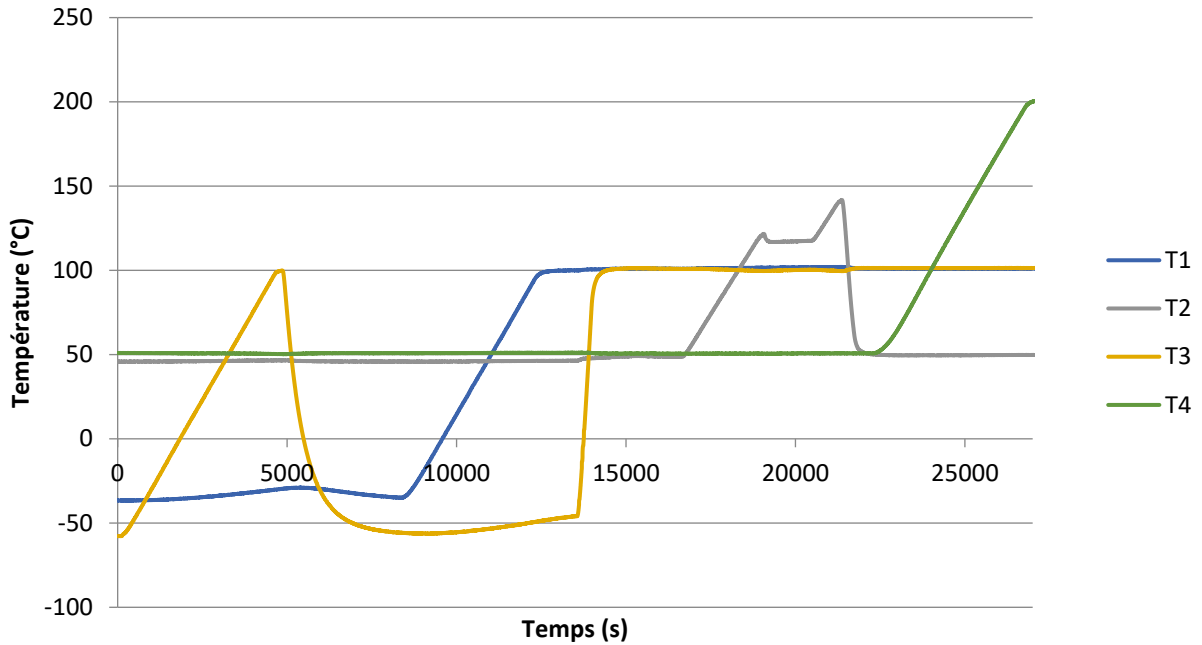


Figure 21 : Profil de température présentant des artéfacts de régulation thermique des microbalances et des plaques de collection

Pour éliminer les artéfacts de régulation thermique du porte-échantillon, il est indispensable de maîtriser la thermique du porte-échantillon. Cette maîtrise de la régulation du porte-échantillon sera l'objet du second chapitre de la partie « Démarche de recherche » du manuscrit.

REFERENCES

- (39) Nghiem, M.-P.; Tondu, Th.; Roussel, J.-F.; Faye, D. Molecular Thin Film Chemical Modifications under Vacuum Ultraviolet Irradiation. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2010**, *28* (1), 119–126. <https://doi.org/10.1116/1.3271134>.
- (40) Gadolinq. MS Quadrupole - This File Is Licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License. February 9, 2020.
- (41) Nikob7. Discrete and Continuous Dynode Systems - This File Is Licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License. April 9, 2019.
- (42) K. Murray. Gas Chromatography Mass Spectrometry Schematic - This File Is Licensed under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported License. June 22, 2006.

Partie C - Modélisation de la réémission de la contamination des satellites

Les prédictions des niveaux de contamination moléculaire sont indispensables pour évaluer le risque encouru sur une mission spatiale. Elles nécessitent la modélisation des flux dégazés et réémis par les matériaux spatiaux. Cependant, il n'existe aujourd'hui pas de consensus sur les modèles de dégazage et de réémission. Or l'utilisation de modèles différents conduit à des niveaux de contamination prédits très éloignés. Il est donc essentiel de déterminer les modèles les plus adaptés à la description des mécanismes qui régissent la contamination. Cette partie a pour but de décrire les différents modèles existants, de présenter ceux qui semblent être les plus adaptés à la physique de la contamination, mais aussi de mettre en évidence les effets de mélange, qui permettront de mieux interpréter les données expérimentales générées au cours de la thèse.

PLAN DE LA PARTIE

Partie C - Modélisation de la réémission de la contamination des satellites	51
C.1. Les processus physico-chimiques de la contamination moléculaire	53
C.1.1. De la génération des contaminants à la formation de dépôts	53
C.1.2. La modélisation de l'adsorption et de la réémission d'un corps pur	56
C.2. Les effets de mélange	59
C.2.1. Les effets de mélange en solution idéale	60
C.2.2. Les effets de mélange par limitation de la diffusion	61
Conclusion de la partie	64
Références	66

C.1. LES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONTAMINATION MOLECULAIRE

La contamination moléculaire des satellites correspond à la formation de dépôts de molécules organiques ou silicones à la surface de composants sensibles. La quantité et la nature des dépôts sont régies par les phénomènes de dégazage, de transport, d'adsorption et de réémission. Le dégazage des matériaux spatiaux est responsable de la génération des contaminants. Une fois émises par le matériau source, les molécules évoluent dans le vide vers les surfaces adjacentes du satellite. Les molécules incidentes s'adsorbent et, nous le verrons dans ce chapitre, peuvent être réémises vers le vide, suivant la température de la surface d'adsorption. Ce chapitre a pour objectif de décrire les mécanismes physico-chimiques de la formation de la contamination moléculaire sur les satellites et les modèles de réémission de corps purs.

C.1.1. De la génération des contaminants à la formation de dépôts

Les contaminants désignent les molécules formant des dépôts à la surface des composants sensibles d'un satellite. Par extension, ils désignent aussi ces mêmes molécules libérées par dégazage ou par réémission et qui existent en phase gaz. Le processus global de la formation de dépôts de contaminants est composé de cinq phases cf. Figure 22 :

1. Diffusion des contaminants depuis l'intérieur du matériau source jusqu'à la surface extérieure du solide ayant accès au vide ;
2. Libération des molécules dans le vide par désorption ou évaporation ;
3. Transport des molécules dans le vide jusqu'au composant sensible ;
4. Adsorption sur la surface du composant sensible ;
5. Réémission éventuelle depuis la surface vers le vide.

La présente thèse s'intéresse plus spécifiquement à la caractérisation de la réémission de la contamination. Les autres phénomènes physiques ne seront donc abordés ici que très succinctement.

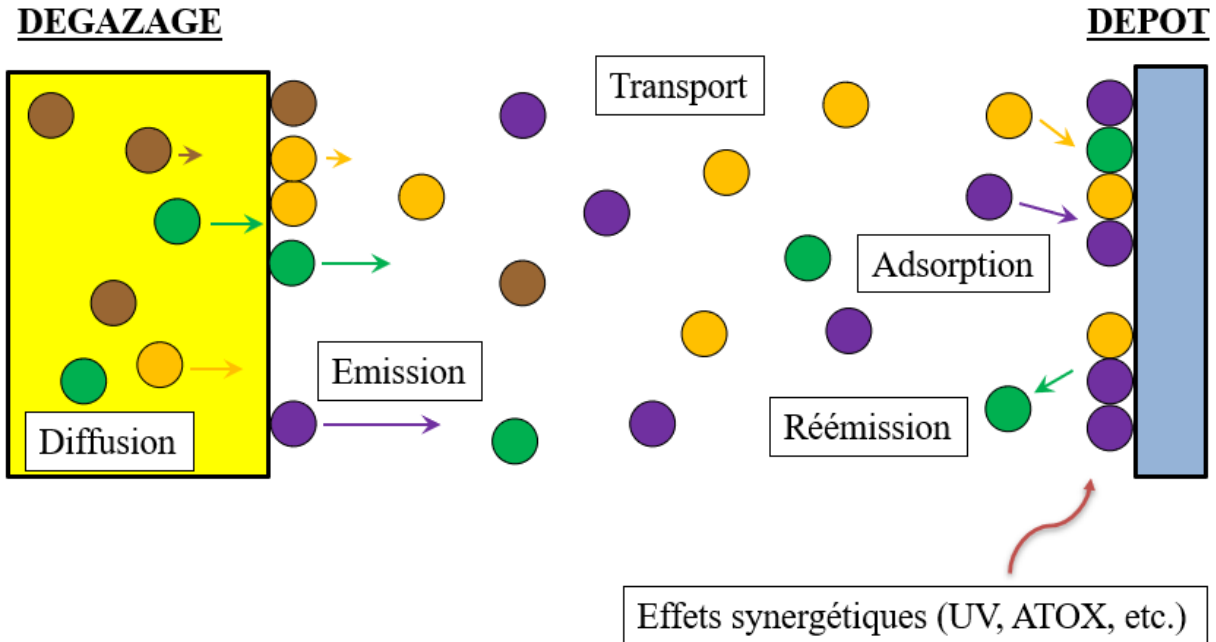


Figure 22 : Processus de formation de dépôts moléculaires à la surface de composants sensibles sur les satellites

Le dégazage est un processus qui se déroule en deux étapes : la diffusion et l'émission des molécules. Ces deux mécanismes ont vraisemblablement lieu en même temps : l'enjeu des recherches actuelles sur le dégazage est donc de déterminer lequel de ces deux mécanismes est cinétiquement limitant.

En première approche, la modélisation de la diffusion de molécules de la contamination moléculaire par une loi de Fick dont le coefficient de diffusion est activé thermiquement ^{17,28} est un excellent compromis entre préservation des ressources industrielles et fidélité de la représentation physique. En réalité, des phénomènes plus complexes peuvent être observés :

- suivant les matériaux et les contaminants, la diffusion peut être Fickienne ou non-Fickienne ;
- le coefficient de diffusion dépend de la température et peut être très différent au-delà de la température de transition vitreuse du matériau source.

Lors de l'émission de molécules par dégazage, on distingue deux mécanismes suivant la quantité des molécules à la surface du matériau source :

- les molécules sont présentes en grand nombre à la surface et forment une phase condensée composée de multiples couches de molécules ;
- le nombre de molécules est insuffisant pour couvrir la surface d'une monocouche moléculaire.

Dans le premier cas (évaporation), l'émission de molécules suit une loi d'ordre 0 qui peut être exprimée suivant la loi de Langmuir ⁴³ :

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} * P_{sat} \quad (8)$$

Avec :

- $\frac{dm}{dt}$ la perte de masse surfacique en fonction du temps ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- P_{sat} la pression de vapeur saturante (Pa)
- M la masse molaire de la molécule (kg.mol^{-1})
- R la constante de gaz parfait ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- T la température (K)

Dans le second cas (désorption), l'émission suit une loi d'ordre 1 suivant le temps de résidence τ_{rdeg} des molécules ²¹ :

$$\left. \frac{dm}{dt} \right|_{deg} = -\frac{m(t)}{\tau_{rdeg}(T)} \quad (9)$$

Le temps de résidence, ou constante de temps de désorption, est un concept qui traduit l'affinité des molécules avec la surface et qui dépend de la température de la surface suivant une loi d'Arrhénius (inversée puisqu'il s'agit de l'inverse d'une constante cinétique) :

$$\tau_{rdeg}(T) = \tau_{rdeg}^0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

Avec :

- E_a l'énergie d'activation de désorption depuis le matériau (kJ.mol^{-1})
- τ_{rdeg}^0 le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius (s)
- R la constante de gaz parfait ($0,00831 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Nous expliquerons ces deux modèles (désorption et évaporation) en détails par la suite car ils sont également utilisés par la communauté scientifique de la contamination moléculaire pour décrire la réémission.

Suite à leur émission, les molécules se transportent en ligne droite dans le vide. En fonction de l'environnement du satellite, ces molécules peuvent entrer en collision avec les molécules de l'environnement spatial naturel (oxygène, azote, etc.) ou celles de l'environnement induit par le satellite (contamination). En revanche, au cours des tests aux sol réalisés dans les enceintes sous vide poussé, au regard des très grands libres parcours moyens des molécules, ces collisions peuvent être négligées.

Certains auteurs considèrent que le flux de molécules qui frappe une surface possède une probabilité d'être adsorbé. Cette dernière est alors traduite par l'existence d'un coefficient de collage qui dépend de la température de la surface. Dans le cadre de la thèse, on considèrera que la probabilité d'adsorption est maximale, et donc que le coefficient de collage est unitaire. Cela revient à établir que la totalité du flux incident sur une surface s'adsorbe, ne serait-ce que pour un temps très court avant une éventuelle réémission, si la température de la surface le permet.

Pour les objectifs de la thèse, les efforts de modélisation des mécanismes physico-chimiques de la contamination moléculaire se concentreront par la suite sur l'adsorption et la réémission des molécules.

C.1.2. La modélisation de l'adsorption et de la réémission d'un corps pur

Pour bien décrire la formation de dépôts de contamination moléculaire, il est nécessaire de définir et expliquer les mécanismes d'adsorption et de réémission.

L'adsorption désigne le processus au cours duquel les molécules d'un fluide, appelées adsorbat, viennent se fixer à la surface d'un solide, appelé adsorbant. Il s'agit d'un processus exothermique régi par l'affinité entre adsorbat et adsorbant. Il est accompagné par la création d'une liaison physique ou chimique, suivant la force de la liaison. On parle respectivement de physisorption lorsque l'énergie de liaison est comprise entre 0 et 50 kJ/mol (0 à 0.5 eV), cas qui nous concernera le plus car le plus fréquent dans le domaine de la contamination, et de chimisorption lorsque l'énergie de liaison est supérieure à 100 kJ/mol (1 eV).

La réémission, correspond au processus inverse de l'adsorption. Il s'agit de la rupture de la liaison entre adsorbat et adsorbant, généralement par excès d'énergie interne due à l'agitation thermique, appelée aussi énergie cinétique microscopique. Plus la température de l'adsorbant est haute, plus l'agitation thermique de l'adsorbat est importante.

Dans le cas d'une physisorption, les liaisons engagées sont de type Van der Waals et l'enthalpie d'adsorption est égale à l'énergie d'activation de désorption cf. Figure 23 gauche. Dans le cas d'une chimisorption, il s'agit de liaisons chimiques avec la présence d'une barrière de potentiel à franchir : l'énergie d'activation de désorption (E_D) devient égale à la somme de l'énergie d'activation d'adsorption (E_A) et de l'enthalpie d'adsorption (H_C) cf. Figure 23 droite.

Comme évoqué précédemment, le type d'adsorption qui nous intéresse le plus ici est la physisorption.

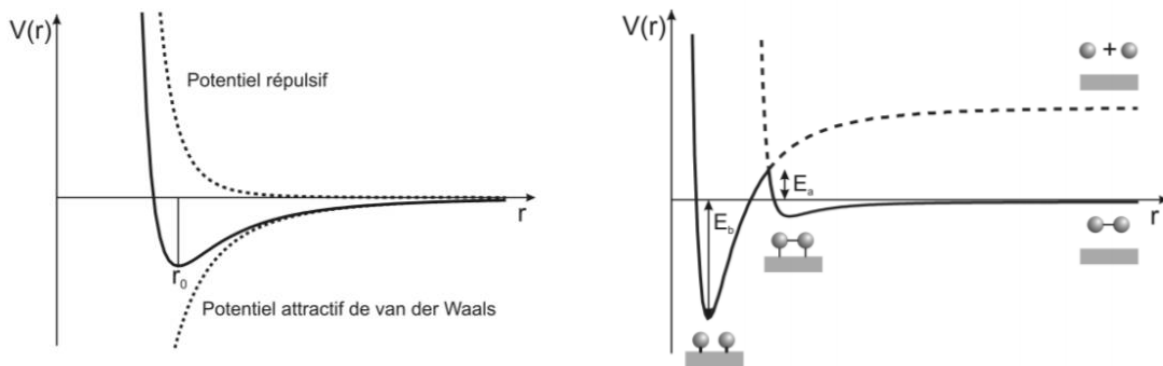


Figure 23 : Représentation graphique des énergies potentielles $V(r)$ de chimisorption (à droite) et de physisorption pure (à gauche) en fonction de la distance r entre adsorbat et adsorbant

L'adsorption et la désorption représentent des transitions de phase : les molécules en phase vapeur se condensent à la surface pour former une phase liquide ou solide. Les contaminants en phase vapeur sont considérés comme un mélange idéal de gaz parfaits. La théorie cinétique des gaz est donc applicable pour chaque type de molécule en phase vapeur, qui suit donc une statistique de Maxwell-Boltzmann. Le flux massique de molécules incident sur une paroi du système peut alors s'exprimer :

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} * P \quad (11)$$

A l'équilibre entre phase vapeur et phase condensée, la pression vaut par définition la pression de vapeur saturante et on retrouve l'équation de Langmuir (6). D'après la formule de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = P * \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (12)$$

Avec ΔH l'enthalpie de vaporisation du corps pur à la température T.

En faisant l'hypothèse que l'enthalpie est une constante qui ne dépend pas de la température, on peut alors intégrer l'expression précédente et obtenir :

$$P_{sat} = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta H}{RT_0}} P_0 = C e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (13)$$

Par substitution de (11) dans (6), on obtient ainsi :

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} * C e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (14)$$

Sur la plage de température [-80 ;150]°C représentative des conditions thermiques en orbite, les variations du terme en $\frac{1}{\sqrt{T}}$ sont négligeables devant celles du terme en exponentielle. On peut donc exprimer le flux massique incident de la manière suivante ($\Delta H = E_d$ dans le cas de la physisorption) :

$$\frac{dm}{dt} = A_{des} e^{\frac{-E_d}{RT}} \quad (15)$$

Ces expressions d'ordre 0 (indépendantes de la masse déposée) reflètent les caractéristiques d'un dépôt constitué de multiples couches de molécules. L'adsorption et la désorption se réalisent sur et depuis les molécules qui ont accès au vide.

Lorsque la température de la surface augmente, le flux incident adsorbé reste constant, tandis que le flux désorbé augmente car la réaction de désorption est activée thermiquement. Le flux incident de molécules n'est plus suffisant pour maintenir l'équilibre et le dépôt tend à diminuer. Les couches moléculaires se réémettent successivement, jusqu'à la première couche de molécules en contact avec le substrat, qui présente une affinité différente avec la surface de celle qui existe entre des molécules des couches supérieures.

Au niveau de la première couche moléculaire adsorbée, la force de liaison entre les molécules et le substrat est différente de celle des couches supérieures entre elles et équivalente à celle d'une liaison chimique. D'après le modèle de Langmuir ⁴³, l'adsorption et la désorption sub-monocouche dépendent du taux de

recouvrement de la surface et donc de la masse déposée. La désorption d'une monocouche de molécules suit alors une loi d'ordre 1 analogue à celle exprimée plus tôt pour le dégazage (équations 7 et 8) :

$$\left. \frac{dm}{dt} \right|_{des} = -\frac{m(t)}{\tau_{rdes}(T)} \quad (16)$$

Où $1/\tau_{rdes}(T)$ peut aussi se mettre sous la forme plus usuelle d'une constante réactionnelle :

$$\frac{1}{\tau_{rdes}(T)} = k_{des}(T) = K_{des} e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Avec :

- E_a l'énergie d'activation de désorption depuis la surface ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- K_{des} le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius (s^{-1})
- R la constante de gaz parfait ($0,00831 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Au cours des essais au sol, sans UV, les dépôts étudiés sont généralement épais. Les processus de réémission sont donc plutôt régis par des lois d'ordre 0 dont les paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) dépendent des espèces moléculaires.

C.2. LES EFFETS DE MELANGE

La contamination moléculaire résulte de l'adsorption d'un mélange de molécules. Même dans le cas simple d'un mélange idéal, le fait de mettre en commun plusieurs corps purs induit des écarts aux modèles relatifs aux corps purs considérés de manière isolée décrits ci-dessus. Ces déviations sont parfois qualifiées d'effets de mélange. Cette problématique se retrouve aussi sous cette dénomination dans d'autres domaines tels que la dépollution de l'eau, la sédimentation ou encore la toxicité de mélanges de molécules. Ce chapitre a pour but de présenter les effets de mélange de la réémission de dépôts de contamination moléculaire. Leur connaissance permettra d'interpréter les cinétiques de réémission d'un mélange issu d'un matériau spatial qui seront exploitées dans la partie « Résultat de la séparation des espèces du matériau Scotch-Weld™ EC2216 et discussions sur les modèles de contamination » .

C.2.1. Les effets de mélange en solution idéale

Les dépôts de contamination correspondent à un état condensé des molécules. Dans les modèles, cet état peut être considéré comme liquide : une forte valeur de viscosité peut être ajustée pour décrire des comportements proche de l'état solide.

Le modèle le plus simple d'un mélange de molécules à l'état liquide est celui de la solution idéale. Les propriétés des corps purs dans une solution idéale sont analogues à celles des corps purs dans un mélange de gaz parfaits. Ainsi, pour un corps pur donné, l'interaction entre une molécule de ce corps pur et une molécule différente provenant du mélange est considérée comme étant identique à celle entre deux molécules du corps pur. Par conséquent, supposer qu'un dépôt de contamination moléculaire est une solution idéale revient à réduire la complexité de l'étude d'un mélange à l'étude des corps purs pris séparément.

Lors d'une ATG, la réémission d'une solution idéale est composée de la succession des réémissions des molécules en fonction de leur cinétique de réémission de corps purs. En d'autres termes, les espèces moléculaires sont réémises les unes après les autres (sans exclure le chevauchement des cinétiques) en fonction de leur volatilité. Cependant, les molécules capables de désorber sont uniquement celles situées au niveau de l'ultime couche moléculaire du dépôt ayant accès au vide. Or celle-ci est composée de toutes les substances du dépôts, qui représentent chacune une fraction de la surface totale. Ainsi, d'un point de vue purement théorique, pour chaque espèce moléculaire et à chaque instant, la quantité désorbée dépend de la cinétique de réémission du corps pur pondérée par la fraction de substance présente en surface du dépôt. Dans le cas idéal, la fraction de surface occupée par chaque espèce est supposée identique aux fractions volumiques grâce à une diffusion rapide au sein du dépôt cf Figure 24.

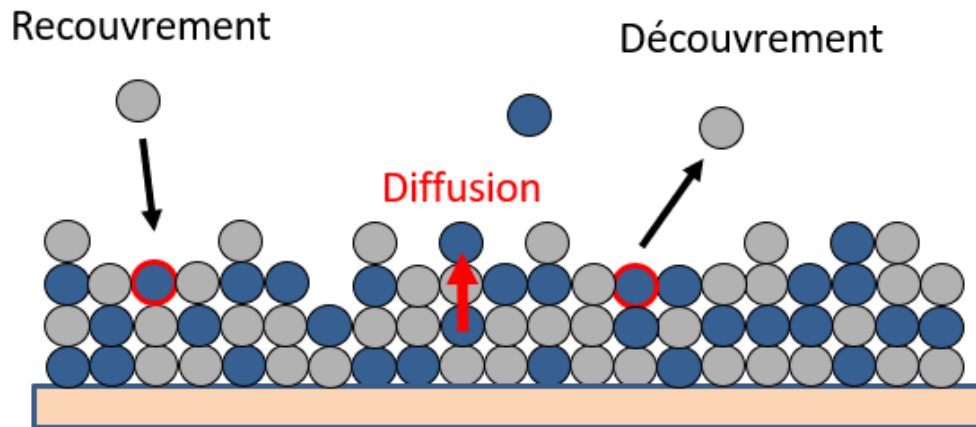


Figure 24 : Schéma des mécanismes à l'œuvre au sein des dépôts considérés comme une solution idéale

En réalité, expérimentalement, que ce soit pour des mélanges contrôlés de contaminants purs, ou bien pour des mélanges issus du dégazage d'un matériau réel, on n'observe pas la pondération des cinétiques de réémission par la fraction volumique de l'espèce dans le mélange lorsque la diffusion de l'espèce chimique dans le dépôt est très rapide devant sa réémission. Cela suppose donc qu'il existe un mécanisme physique différent qui intervient, et qui correspondrait par exemple plutôt à la migration rapide vers la surface des molécules volatils au sein d'une phase stable (très visqueuse voire solide) de contaminants moins volatils.

C.2.2. Les effets de mélange par limitation de la diffusion

Par le passé, des expérimentations sur la réémission de surfaces contaminées par des mélanges de corps purs ont mis en évidence des effets de mélange par limitation des cinétiques de réémission par la diffusion ²⁷.

Considérons le cas théorique idéal d'un mélange de deux contaminants purs dont la volatilité est très différente, en l'absence totale de diffusion dans le dépôt cf. Figure 25. Le contaminant n°1 le plus volatil est supposé présent à 75% dans le dépôt et se réémet vers 35°C lorsqu'il est seul. Le contaminant n°2 est supposé quant à lui présent à 25%, et se réémet vers 80°C. Lors de l'ATG du mélange, on constate une absence de pic suivant la cinétique du contaminant 1 pur, mais en revanche on observe un premier pic de réémission qui correspond à la déplétion progressive de la couche superficielle en contaminant 1 (dont le maximum apparaît vers 50°C). Il faut attendre le découverture du contaminant 1 par réémission du contaminant 2 pour que le contaminant 1 puisse avoir accès au vide et se réémettre à son tour. Pour le

deuxième pic, le contaminant 2 conserve sa cinétique de réémission propre tandis que le contaminant 1 est réémis selon la même cinétique, à proportion de sa fraction volumique dans le dépôt, soit ici trois fois plus vite que le contaminant 2.

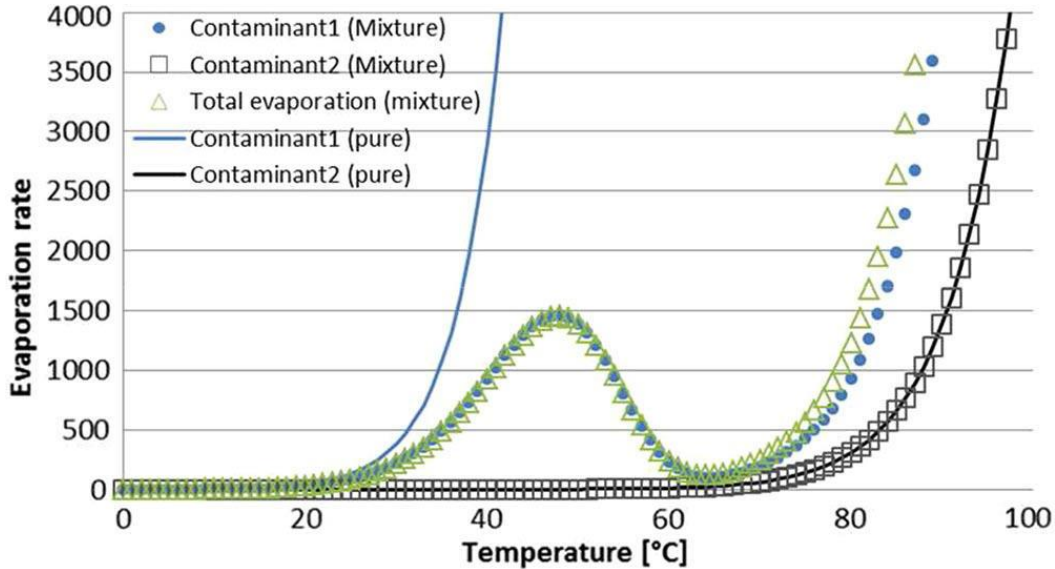


Figure 25 : Simulation de la réémission d'un mélange idéal de contaminants lors de la présence d'un effet de mélange par limitation des cinétiques de réémission par la diffusion ²⁷

Pour étudier en détails ces effets de mélange, Tondu et al. ont réalisé expérimentalement des mélanges contrôlés de deux contaminants purs dont les proportions et les quantités varient ²⁷. Le cas pratique du mélange binaire du bisphénol A (BPA) et du triphénylméthane (TPM) est présenté en Figure 26 et Figure 27. Différentes proportions (exprimées en pourcentage dans la légende) et différentes masses totales (entre parenthèse dans la légende) ont été testées.

Sur les Figure 26 et Figure 27, on peut observer trois pics de réémission bien distincts : le plus volatil correspondant au corps pur TPM ; le moins volatil correspondant au corps pur BPA ; et un dernier entre les deux, situé juste au début de la réémission du BPA et qui a été attribué au TPM par conservation de la masse.

En comparant les essais BPA35%-TPM65% et BPA60%-TPM40% de la Figure 26, on peut remarquer que, pour une quantité comparable de TPM dans le dépôt, plus la proportion de BPA est importante dans le mélange, plus la quantité de TPM réémise suivant la cinétique du TPM pur est faible et plus la quantité de TPM réémise au début de la réémission du BPA est importante.

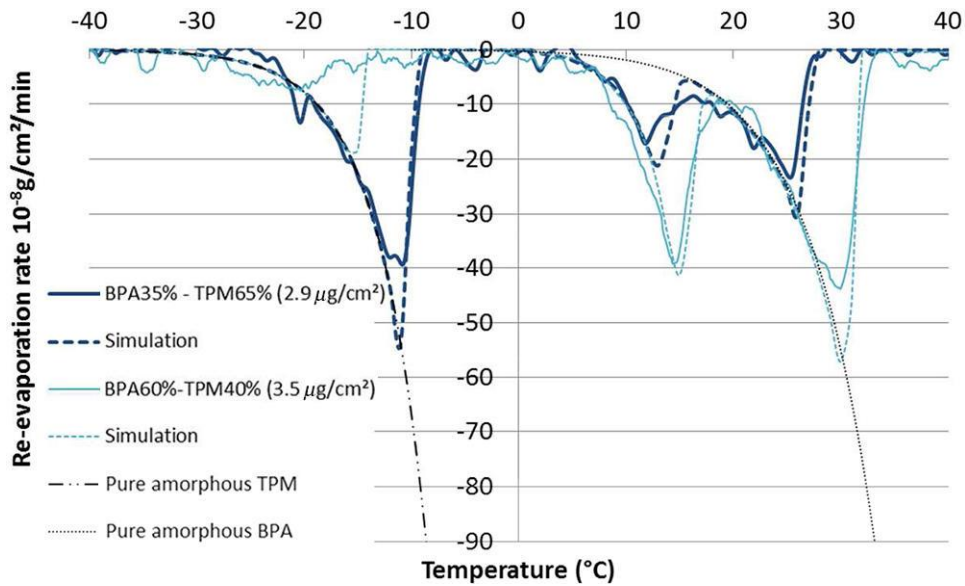


Figure 26 : Comparaison des ATG de mélanges BPA et TPM avec une quantité comparable de TPM ²⁷

En revanche, en comparant les essais de la Figure 27, on remarque que pour une quantité comparable de BPA, plus la proportion de TPM est importante dans le mélange, plus le premier pic du TPM est intense. Ainsi, les intensités du premier et du second pic de réémission du mélange TPM-BPA, correspondant à la réémission du TPM suivant deux mécanismes différents, dépend de la proportion relative des deux contaminants.

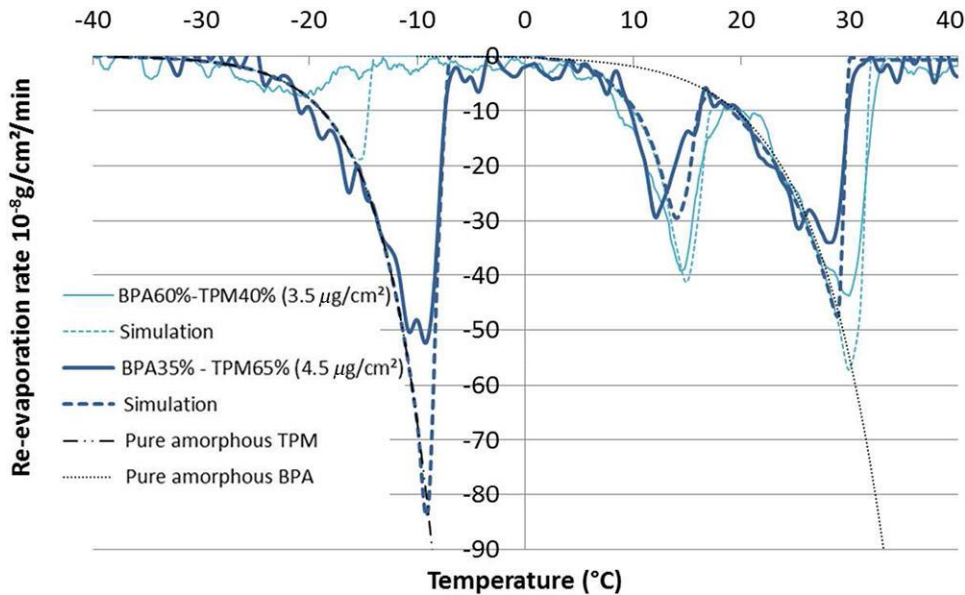


Figure 27 : Comparaison des ATG de mélanges BPA et TPM avec une quantité comparable de BPA ²⁷

On peut interpréter ces résultats par la formation d'une phase TPM+BPA avec une solubilité maximale du TPM dans le BPA d'environ 40%. Le TPM en excès migre très rapidement en surface jusqu'à mouiller complètement celle-ci et se réémet suivant sa cinétique de corps pur (sans pondération par sa fraction volumique). La réémission additionnelle du TPM au début de la réémission du BPA a été interprétée comme la conséquence d'une diffusion du TPM limitée à basse température au sein d'une phase mélangée TPM+BPA. Une partie du contaminant le plus volatil (TPM) serait donc piégée par le moins volatil (BPA). En effet, lors de la formation du dépôt, les molécules de TPM et de BPA se sont adsorbées de façon homogène. Avec l'augmentation de la température de surface lors de l'ATG et sans diffusion, l'extrême surface du dépôt s'est très vite épuisée en TPM, suivant la cinétique de réémission du TPM pur. Il faut attendre le découverture du TPM par réémission du BPA et surtout une mobilité des molécules activée thermiquement pour que le TPM puisse accéder au vide et se réémettre.

On peut remarquer que la cinétique de réémission du deuxième pic, correspondant au TPM limité par le BPA, ne suit ni la cinétique de réémission du TPM pur, ni la cinétique de réémission du BPA pur à un facteur près qui serait lié à la proportion, comme nous avons pu le voir précédemment. Il faut alors modéliser à la fois l'évaporation et la diffusion pour simuler la réémission (courbe simulée en pointillée Figure 27). Si la diffusion avait été inexistante, le TPM aurait suivi la même cinétique de réémission que le BPA à un facteur près (lié à la proportion).

La compréhension de ces effets de mélange sera une aide précieuse pour l'interprétation des données générées dans ce cadre de cette thèse.

CONCLUSION DE LA PARTIE

La modélisation du dégazage et de la réémission de la contamination moléculaire des satellites est une tâche complexe car elle implique l'étude du dégazage, du transport et de l'équilibre entre l'adsorption et la réémission. Il n'existe, encore aujourd'hui, pas de consensus sur les modèles de dégazage et de réémission. Pour la modélisation du dégazage, le modèle de désorption reste encore largement utilisé. Cependant, à la lumière des récentes avancées expérimentales, ce modèle est de plus en plus contesté au profit du modèle de diffusion.

La modélisation de la réémission pose encore plus de difficulté. Les modèles de désorption et d'évaporation sont tous les deux très largement utilisés. Leur choix ne repose pas toutefois pas toujours sur des considérations physiques (dépôt multicouches ou monocouche) mais plutôt sur la capacité de ces modèles

à reproduire les cinétiques expérimentales. La réalité physique de la réémission est en réalité plus complexe puisqu'il existe des effets de mélange.

De surcroît, les cinétiques de dégazage et de réémission d'un mélange réel sont aujourd'hui modélisées à l'aide d'espèces bien plus mathématiques que réelles. Développer une méthode de séparation des espèces permettra ainsi de caractériser les cinétiques réelles de chaque espèce moléculaire, de confronter les modèles, d'identifier les mécanismes limitants et de fiabiliser les prédictions de contamination.

RÉFÉRENCES

- (43) Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

Partie D - Développement du moyen d'essai

La méthode de séparation des espèces nécessite des développements techniques, en particulier pour la mesure des flux de réémission des contaminants les moins volatils. L'objectif final de ces développements est de pouvoir disposer d'un moyen expérimental capable d'effectuer des séparations des espèces fiables et reproductibles afin de caractériser les grandes familles de matériaux spatiaux. Cette partie décrit donc les développements effectués pour augmenter la capacité de mesure des flux des contaminants les moins volatils par spectrométrie de masse et pour étendre la régulation thermique des microbalances à quartz et des plaques de collection sur la plage [-80 ; 150]°C.

PLAN DE LA PARTIE

Partie D - Développement du moyen d'essai.....67

D.1. Caractérisation des contaminants les moins volatils par spectrométrie de masse. 70

D.1.1. Modélisation de la pression du spectromètre de masse..... 70

D.1.1.1. Expression de la dérivée de la pression..... 70

D.1.1.2. Solutions des équations différentielles 73

D.1.1.3. Expression des temps caractéristiques..... 74

D.1.1.4. Influence des conductances et des débits-volume sur le temps caractéristique..... 75

D.1.1.5. Applications numériques..... 79

Conclusion du D.1.1 82

D.1.2. Etude du transport des molécules vers le spectromètre de masse 82

D.1.2.1. Mise en évidence des déformations sur les données de spectrométrie de masse..... 83

D.1.2.2. Identification et élimination des surfaces froides 84

D.1.2.3. Vérification de la non déformation des cinétiques de réémission à haute température 88

Conclusion du D.1.2 89

D.1.3. Dégradation du spectromètre de masse par fluage du quadripôle..... 90

D.1.3.1. Identification des causes de la panne du spectromètre Hiden Analytical..... 90

D.1.3.2. Choix d'un spectromètre de masse disponible sur le marché..... 91

D.1.4. Dégradation du spectromètre de masse par contamination 94

D.1.4.1. Contamination du spectromètre Pfeiffer..... 94

D.1.4.2. Analyse des causes 97

D.1.4.3. Maintenance de la source d'ions 97

D.1.5. Réduction du risque de contamination du spectromètre 98

D.1.5.1. Quantification 98

D.1.5.2. Analyse des causes de l'accroissement de dépôts..... 99

D.1.5.3. Pistes de réduction de la contamination 100

D.1.5.4. Réduction de la pression dans le spectromètre..... 101

D.1.5.5. Validation..... 102

Conclusion du sous-chapitre D.1.3..... 105

Conclusion du chapitre D.1..... 105

D.2. Etude et développement du système de régulation thermique du porte-échantillon 106

D.2.1. Modélisation des transferts thermiques du porte-échantillon 107

D.2.1.1. Description de la conception du porte-échantillon..... 107

D.2.1.2.	<i>Expression des transferts thermiques</i>	112
D.2.1.3.	<i>Modélisation thermique globale</i>	116
	<i>Conclusion de la modélisation</i>	122
D.2.2.	Etude de l’approvisionnement en azote du porte-échantillon	123
D.2.3.1.	<i>Revue de la conception de la régulation du porte-échantillon froid (PEF)</i>	123
D.2.3.2.	<i>Mise en évidence d’une régulation à l’azote liquide dans des conditions particulières</i> 125	
D.2.3.3.	<i>Identification technique des causes de la régulation en boucle ouverte à l’azote gazeux</i> 125	
D.2.3.4.	<i>Régulation à l’azote liquide</i>	126
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.2.2</i>	127
D.2.3.	Développement des résistances thermiques des blocs des microbalances et des plaques de collection	127
D.2.3.1.	<i>Mise en évidence expérimentale de la dégradation des rondelles</i>	127
D.2.3.2.	<i>Etudes des causes des dégradations</i>	128
D.2.3.3.	<i>Choix du matériau pour les rondelles isolantes</i>	129
D.2.3.4.	<i>Bonnes pratiques vis-à-vis de la dégradation des rondelles</i>	130
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.2.3</i>	130
D.2.4.	Développement du système de régulation des quartz des microbalances	131
D.2.4.1.	<i>Etude de l’artefact de fréquence des quartz</i>	131
D.2.4.2.	<i>Développement des paramètres de régulation de PEF</i>	135
D.2.4.3.	<i>Développement de COPHOS pour la limitation de la formation de givre</i>	138
	<i>Conclusion du sous-chapitre D.2.3</i>	140
	Conclusion du chapitre D.2.....	141
	Références	142

D.1. CARACTERISATION DES CONTAMINANTS LES MOINS VOLATILS PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Les contaminants les moins volatils possèdent des cinétiques de réémission très lentes et sont donc plus susceptibles d'engendrer des dégradations en vol. Pour réaliser des prédictions fiables des niveaux de contamination, il est ainsi essentiel de pouvoir caractériser ces molécules.

Comme évoqué précédemment dans la partie « Matériel et méthodes », des limitations, d'origine majoritairement thermique, empêchent la caractérisation des contaminants les moins volatils. Ce chapitre a pour but de présenter les travaux liés aux développements de la capacité de mesurer les cinétiques de réémission de ces molécules à l'aide du spectromètre de masse.

Dans un premier temps, une modélisation de la pression à l'intérieur du spectromètre a été réalisée afin de mettre en évidence des leviers techniques à actionner pour mieux détecter les molécules réémises.

D.1.1. Modélisation de la pression du spectromètre de masse

On supposera dans ce modèle que la réémission est instantanée sur les surfaces chaudes de l'enveloppe et du spectromètre.

D.1.1.1. Expression de la dérivée de la pression

Pour exprimer la pression partielle d'une espèce moléculaire à l'intérieur du spectromètre $p_s(t)$, on décrit la variation du nombre de ces molécules présentes dans le spectromètre. Cette variation, écrite en termes de variation du produit $p \cdot V$, est le résultat de la différence entre ce qui est pompé et les sources de flux :

$$V_s \frac{dp_s}{dt} = \Phi_s - q_{ves} p_s \quad (18)$$

Avec :

- Φ_s somme des flux dans le spectromètre en $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

- V_S volume du spectromètre en m^3
- $q_{ves}p_S$ quantité de gaz pompée à l'instant t par le système dans le spectromètre en $Pa \cdot m^3 \cdot s^{-1}$ (q_{ves} désigne le débit volume effectif, en $m^3 \cdot s^{-1}$)

Cette équation peut aussi se mettre sous la forme :

$$V_S \frac{dp_S}{dt} = \Phi_{cs} + \Phi_0 - q_{ves}p_S \quad (19)$$

Avec Φ_{cs} le flux dû à la réémission depuis les plaques et Φ_0 les flux de contaminants résiduels dans le spectromètre, qui proviennent de la réémission des contaminants depuis des surfaces froides, de la perméation et des fuites de l'air ambiant et qui restent approximativement constants après une période de pompage suffisamment longue.

Le flux Φ_{cs} provient des surfaces de l'enveloppe qui, comme le montre la Figure 28, est reliée au spectromètre par un tube de transport.

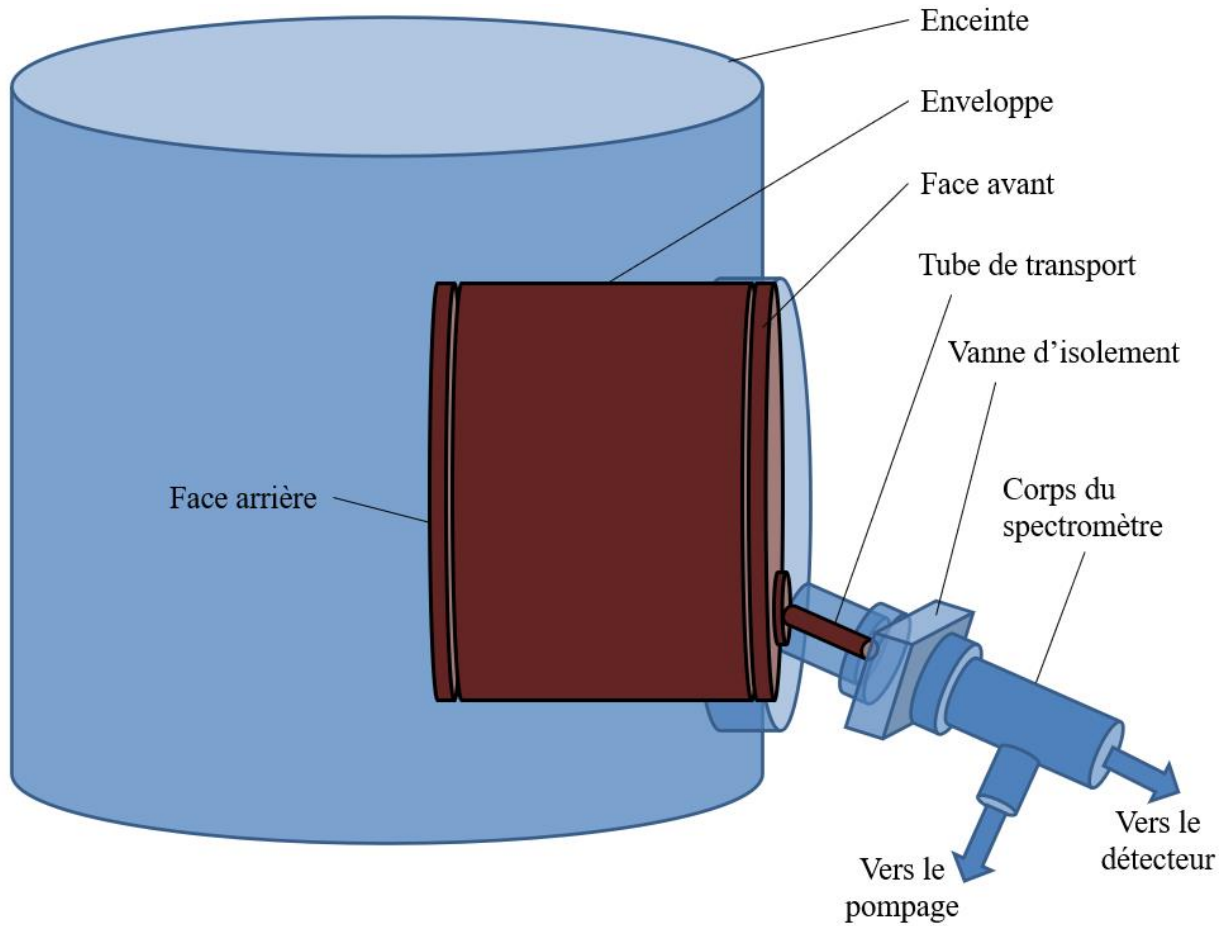


Figure 28 : Schéma de la liaison entre l'enveloppe et le spectromètre

Ce flux s'exprime à l'aide de la conductance (coefficient de proportionnalité entre le flux gazeux et la différence de pression entre deux volumes sous vide) :

$$\Phi_{cs} = C_{tube}(p_E - p_S) \quad (20)$$

Avec :

- C_{tube} la conductance du tube de transport en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- p_E la pression de contaminants dans l'enveloppe en Pa

Ainsi :

$$V_S \frac{dp_S}{dt} = C_{tube}(p_E - p_S) - q_{ves}p_S + \Phi_0 \quad (21)$$

L'équation (19) est une équation différentielle de premier ordre linéaire avec second membre :

$$\frac{dp_S}{dt} = -\frac{C_{tube} + q_{veS}}{V_S} p_S + \frac{C_{tube}}{V_S} p_E + \frac{\Phi_{0S}}{V_S} \quad (22)$$

On peut appliquer le même raisonnement pour la pression dans l'enceinte p_E :

$$V_E \frac{dp_E}{dt} = f + \Phi_{0E} - q_{veE} p_E \quad (23)$$

Avec :

- f le flux énergétique à travers l'ouverture de la face arrière de l'enveloppe lié au flux de réémission des contaminants depuis une plaque de collection en $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
- V_E le volume de l'enveloppe en m^3
- $q_{veE} p_E$ quantité de gaz pompée à l'instant t par le système dans l'enceinte en $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
- Φ_{0E} le flux de contaminants résiduel qui provient soit d'une précédente caractérisation soit de la cellule d'effusion

L'équation (21) est également une équation différentielle de premier ordre linéaire avec second membre :

$$\frac{dp_E}{dt} = \frac{f}{V_E} + \frac{\Phi_{0E}}{V_E} - \frac{q_{veE}}{V_E} p_E \quad (24)$$

D.1.1.2. Solutions des équations différentielles

On suppose pour l'instant que la pression à l'intérieur de l'enceinte p_E est une constante. Cela signifie que le temps caractéristique de variation de la pression à l'intérieur du spectromètre est négligeable devant celui de l'enveloppe (on vérifiera cette hypothèse via application numérique).

La solution à l'équation (20) est :

$$p_S(t) = \left(p_S(0) - \frac{C_{tube}}{C_{tube} + q_{veS}} p_E - \frac{\Phi_{0S}}{C_{tube} + q_{veS}} \right) e^{-\frac{C_{tube} + q_{veS}}{V_S} t} + \frac{C_{tube}}{C_{tube} + q_{veS}} p_E + \frac{\Phi_{0S}}{C_{tube} + q_{veS}} \quad (25)$$

A l'aide du même raisonnement, en supposant que le temps caractéristique des phénomènes à l'intérieur de l'enveloppe est négligeable devant celui de la réémission, le terme f est donc constant (nous vérifierons également cette hypothèse par la suite).

La solution à cette équation est :

$$p_E(t) = \left(p_E(0) - \frac{q_{veE}}{f + \Phi_{0E}} \right) e^{-\frac{q_{veE}t}{V_E}} + \frac{q_{veE}}{f + \Phi_{0E}} \quad (26)$$

D.1.1.3. Expression des temps caractéristiques

Les équations (23) et (24) peuvent se mettre sous la forme :

$$p_x(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau}} + Cte \quad (27)$$

Où τ est temps caractéristique de la variation de pression dans chaque volume étudié, tandis que la constante représente la valeur de pression vers laquelle le système tend après quelques τ .

Pour le spectromètre, le temps caractéristique s'exprime de la manière suivante :

$$\tau_S = \frac{V_S}{C_{tube} + q_{veS}} \quad (28)$$

et pour l'enveloppe :

$$\tau_E = \frac{V_E}{q_{veE}} \quad (29)$$

Les valeurs de ces temps caractéristiques seront comparées, et également confrontées à celle du temps caractéristique de la réémission τ_r dans la section qui suit.

D.1.1.4. Influence des conductances et des débits-volume sur le temps caractéristique

Comme on peut le constater avec les équations (26) et (27), les temps caractéristiques dépendent des conductances des éléments du moyen d'essai et des débits-volume effectifs des pompes. Ceux-ci dépendent eux-mêmes des conductances évoquées.

Expression des conductances

L'expression des conductances dépend de la nature de l'écoulement entre les deux volumes sous vide et de la géométrie des éléments sous vide. Nous allons établir en particulier les expressions des conductances de canalisation courtes (tube de transport et tuyau de pompage) et d'évents (face arrière de l'enveloppe) cf. Figure 29 et Figure 30.

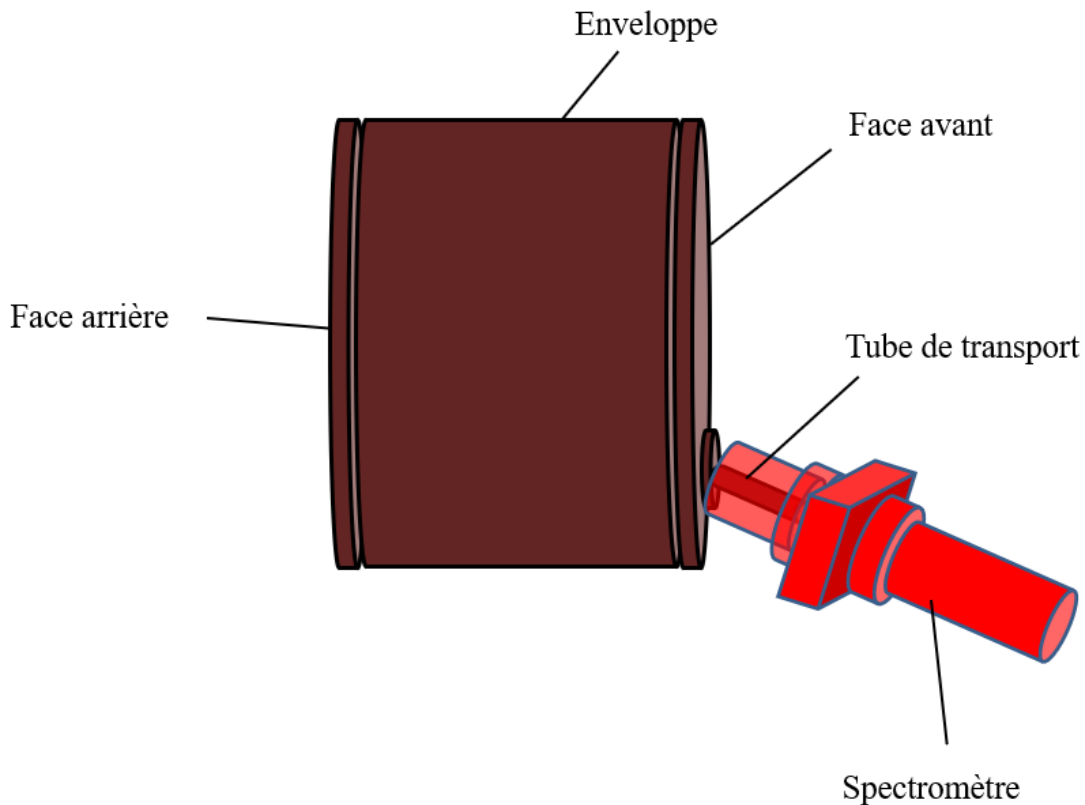
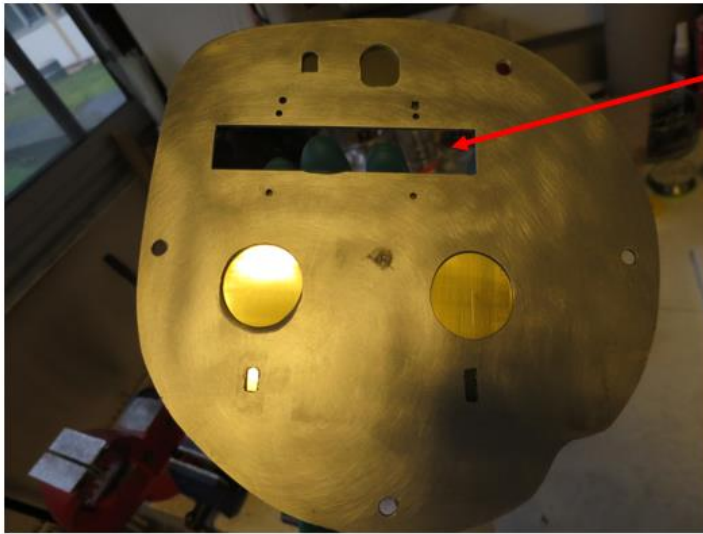


Figure 29 : Schéma des emplacements des conductances de la face arrière et du tube de transport



Event sur la face
arrière de
l'enveloppe

Figure 30 : Photographie de la face arrière de l'enveloppe (les autres orifices sont bouchés)

Sous vide poussé (niveau de pression à l'intérieur de COPHOS), l'écoulement est moléculaire et l'expression générale des conductances pour des canalisations courtes (le tube de transport) est :

$$C_{canal} = \frac{8r^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (30)$$

Avec :

- R la constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T la température en K
- M la masse molaire du milieu considéré en kg/mol
- r le rayon de la canalisation en m
- L la longueur de la canalisation en m

Pour les conductances de type événement (la face arrière de l'enveloppe), l'expression générale est :

$$C_{\text{event}} = A \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (31)$$

Avec :

- R la constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- T la température en K
- M la masse molaire en kg/mol
- A l'aire en m^2

On peut remarquer que les conductances augmentent avec l'élévation de la température (terme en \sqrt{T}) et que les conductances diminuent avec l'augmentation du poids moléculaire (terme en $\sqrt{\frac{1}{M}}$). Un autre moyen d'augmenter les conductances est d'augmenter l'aire des canalisations ou des événements, ou encore de raccourcir les canalisations.

Les conductances en parallèle s'ajoutent, tandis que pour les conductances en série, ce sont les impédances qui s'ajoutent :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots \quad (32)$$

Expression des débits-volume

Le débit-volume effectif q_{ve} d'une pompe s'exprime en fonction du débit volume q_v de la pompe (disponible dans la documentation) et des conductances sur le trajet jusqu'au volume pompé. Le débit-volume et les conductances ont la même unité et leur association est identique (somme pour un montage en série, et somme des impédances pour un montage en dérivation).

Pour le spectromètre, une pompe turbomoléculaire est reliée au volume à pomper par un tuyau de rayon 12.5 mm et de longueur 50 cm à 300 K.

$$\frac{1}{q_{ves\ turbo}} = \frac{1}{q_v\ turbo} + \frac{1}{C_{tuyau}} \quad (33)$$

Pour la pompe cryogénique, l'association des conductances vers le spectromètre est plus compliquée à décrire. On simplifiera donc volontairement les expressions des conductances. Comme le montre la Figure 31, pour qu'une molécule du spectromètre soit évacuée par la pompe cryogénique, elle doit traverser le tube

de transport, puis la face arrière de l'enveloppe, pour continuer son trajet entre la face arrière et les plaques, et atteindre la pompe.

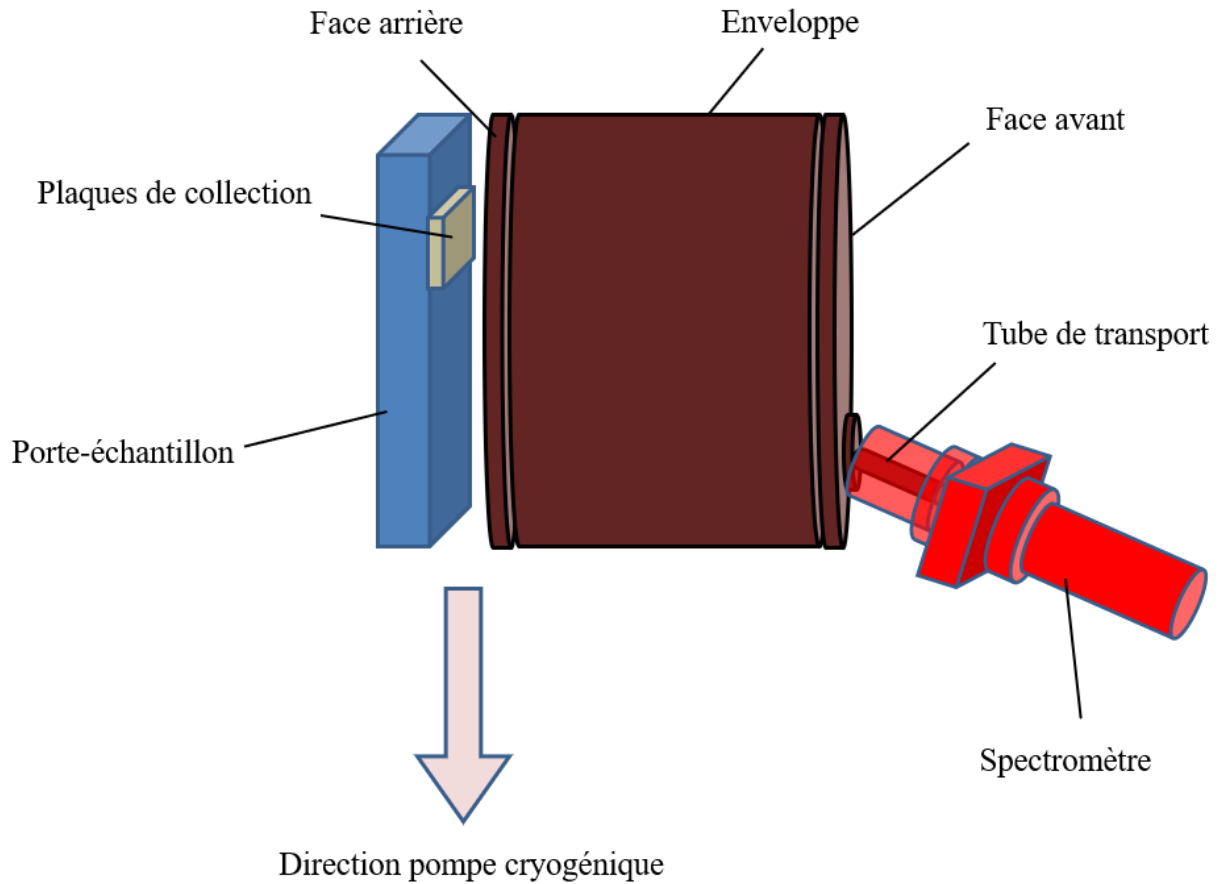


Figure 31 : Schéma de l'évacuation des molécules vers la pompe cryogénique

Les parois de l'enceinte sont à température ambiante. Dans l'objectif d'établir ici une description simplifiée pour le débit-volume effectif de la pompe cryogénique dans le spectromètre (afin d'obtenir un ordre de grandeur), on considère que les conductances de la face arrière C_{FAR} et du tube de transport C_{tube} sont faibles devant le débit-volume de la pompe et de l'enceinte. La moitié de la surface des plaques est chaude, une partie des molécules revient donc vers l'enveloppe : il faut alors diviser C_{FAR} par un coefficient compris entre 1 et 2. Nous avons choisi de prendre le cas d'une valeur de 2.

Ainsi :

$$\frac{1}{q_{ves\ cryo}} = \frac{2}{C_{FAR}} + \frac{1}{C_{tube}} \quad (34)$$

Evolution des temps caractéristiques

Par substitution de (32) dans (26),

$$\tau_S = \frac{V_S}{C_{tube} + \frac{1}{\frac{2}{C_{FAR}} + \frac{1}{C_{tube}}}} \quad (35)$$

Si C_{tube} augmente :

- τ_S est plus faible ($p_S(t)$ tend plus vite vers le terme constant)

$$\frac{C_{tube}}{C_{tube} + q_{ves}} p_E + \frac{\Phi_0}{C_{tube} + q_{ves}} \quad (36)$$

- $p_S(t)$ augmente car le facteur devant p_E augmente.

De plus, les contaminants résiduels (Φ_0) sont plus intensément évacués. Les mesures réalisées à l'aide du spectromètre sont alors plus représentatives de ce qui provient de l'enveloppe (flux plus forts et pression résiduelle plus basse).

D.1.1.5. Applications numériques

Les calculs sont réalisés pour un contaminant peu volatil de masse molaire égale à 300 g/mol (représentative des contaminants en orbite). Le tube de transport est une canalisation cylindrique de rayon 7 mm et de longueur 11.5 cm à 150 °C : C_{tube} vaut $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

La face arrière présente une aire de 20 cm à 200°C : C_{FAR} vaut $1.8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour l'enveloppe

On cherche à calculer τ_E . Le volume de l'enveloppe est un cylindre de rayon 12.5 et de hauteur 30 cm, soit un volume de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$.

$$q_{veE} = q_{veE \text{ cryo}} + q_{veE \text{ turbo}} \quad (37)$$

Commençons par $q_{veE \text{ cryo}}$:

$$q_{veE \text{ cryo}} = \frac{C_{FAR}}{2} \quad (38)$$

donc $q_{veE \text{ cryo}}$ vaut $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour $q_{veE \text{ turbo}}$

$$\frac{1}{q_{veE \text{ turbo}}} = \frac{1}{q_{v \text{ turbo}}} + \frac{1}{C_{tuyau}} + \frac{1}{C_{tube}} \quad (39)$$

$q_{v \text{ turbo}}$ vaut $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'air. Il faut le multiplier par le facteur $\sqrt{\frac{29}{300}}$ (environ 0.3) pour obtenir la conductance d'une molécule de 300 AMU. Le tuyau de pompage turbomoléculaire est une canalisation cylindrique de rayon 12.5 mm et de hauteur 50 cm à 20°C : $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

$q_{veE \text{ turbo}}$ prend donc la valeur $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui est négligeable devant $q_{veE \text{ cryo}}$.

q_{veE} vaut alors $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. τ_E vaut donc 0.3s.

Pour le spectromètre

On applique le même raisonnement pour τ_S .

$$q_{veS} = q_{veS \text{ cryo}} + q_{veS \text{ turbo}} \quad (40)$$

$q_{ves\ cryo}$ vaut $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. $q_{ves\ turbo}$ vaut environ $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et donc, le débit-volume des pompes dans le spectromètre q_{ves} vaut environ $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le spectromètre est assimilable à un cylindre de 5 cm de diamètre et de 15 cm de long ($V_S = 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$). τ_S vaut alors 0.14s.

Pour la réémission

Les cinétiques de réémission des contaminants depuis les plaques de collection suivent des lois d'ordre 0 (cf. « Partie C - Modélisation de la réémission de la contamination des satellites »). Au plus fort de la réémission, c'est-à-dire au moment où la vitesse est la plus grande, la masse de contaminant sur les plaques est quant à elle proche de l'épuisement. Le temps caractéristique τ_r est égal au quotient de la masse sur la vitesse. Pour une masse proche du nanogramme et une vitesse de réémission proche de la dizaine de nanogramme par minute (ordre de grandeur mesuré à cet instant), τ_r vaut alors de l'ordre de 0.1 min, soit 6 s.

Ce temps caractéristique est cohérent avec la fréquence de mesure des QCM qui est de un point toutes les dix secondes.

Interprétations

Les temps caractéristiques des phénomènes à l'intérieur du spectromètre et de l'enveloppe sont très inférieurs à celui de la réémission. Il s'agit d'un point positif concernant la faculté à détecter les molécules les moins volatils provenant des plaques. Aux incertitudes près, les temps caractéristiques des phénomènes à l'intérieur de l'enveloppe et du spectromètre sont du même ordre de grandeur. A priori, il n'y a pas de déformation engendrée par les conductances.

En revanche, ce modèle n'explique pas le retard occasionné sur les cinétiques de réémission ni les déformations pour les molécules les moins volatils. Ceci pourrait plutôt provenir du fait que la température sur le trajet des molécules est trop faible pour que la réémission depuis les parois des éléments soit suffisamment rapide devant la réémission depuis les plaques (diminution très rapide avec la diminution de T). Pour détecter les molécules les moins volatils, il semblerait donc que la priorité soit d'effectuer des développements techniques pour augmenter la température sur le trajet des molécules vers le spectromètre.

Une fois que la réémission depuis les parois des éléments ne sera plus limitante, on pourra réduire le volume du spectromètre et augmenter la conductance du tube de transport afin de diminuer le temps caractéristique des phénomènes dans le spectromètre, d'augmenter le flux de contaminants et de diminuer le flux résiduel (meilleur rapport signal sur bruit).

Conclusion du D.1.1

La pression partielle d'un contaminant peu volatil a été modélisée dans le spectromètre. Cette démarche a révélé une influence très importante de la conductance du tube de transport sur les flux, les débits-volume et le temps caractéristique des phénomènes mis en jeu. En augmentant la valeur de cette conductance, les flux de contaminants mesurés seraient ainsi plus intenses et les contaminants résiduels seraient mieux pompés, ce qui permettrait d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit.

Toutefois, ce modèle ne prend pas en compte le fait qu'actuellement, la réémission depuis des parois froides présentes sur le trajet des molécules est très lente devant les cinétiques de réémission depuis les plaques de collection. Pour détecter les contaminants les moins volatils, la première démarche du développement du moyen d'essai consistera à identifier et à éliminer ces surfaces froides.

D.1.2. Etude du transport des molécules vers le spectromètre de masse

En 2015, des mesures expérimentales ont montré une déformation de la cinétique de réémission du bisphénol A mesurée par le spectromètre de masse par rapport à celle mesurée par les microbalances à quartz. Comme évoqués précédemment, les mécanismes de transport sur les parois du moyen étant thermoactivés, la cause la plus probable de cet artefact est la présence de surfaces froides sur le trajet des molécules vers le spectromètre.

COPHOS étant régulièrement l'objet de développements techniques, la première démarche a consisté à mettre en évidence les déformations dans les conditions techniques du début de la thèse. L'étape suivante a été d'identifier et éliminer les surfaces froides source de déformations. Enfin, un test de validation a été réalisé pour vérifier la non déformation des cinétiques de réémission à haute température.

D.1.2.1. Mise en évidence des déformations sur les données de spectrométrie de masse

La mise en évidence de la déformation des données de spectrométrie de masse a été réalisée en 2015 à l'aide de la caractérisation du bisphénol A (BPA), qui présente un unique pic de réémission (caractéristique des substances pures) à 50°C. Sa toxicité n'a pas permis sa réutilisation pour cette étude. Toutefois, pour les hydrocarbures linéaires de la famille des alcanes, qui sont également des substances pures, la cinétique de réémission des molécules varie en fonction du poids moléculaire. En effet, plus le poids moléculaire est grand, plus le pic de réémission est déplacé vers de plus hautes températures. Ainsi, en choisissant l'hydrocarbure adéquat, il est possible de cibler une région thermique de réémission, pour des applications métrologiques. Le tétracosane a donc été choisi pour cette étude.

Comme le montre la Figure 32, la cinétique de réémission du tétracosane (signal dm^3/dt en noir sur la figure) est une cinétique d'ordre 0 de substance pure (courbe simulée en bleu). La comparaison des mesures ATG avec les mesures de SM des AMU 57, 71 et 85 caractéristiques du tétracosane (cf. Figure 33), révèle un retard de 5°C de la mesure SM par rapport à la mesure ATG, ainsi qu'une décroissance lente pour les mesures SM très différente de la décroissance rapide des mesures ATG.

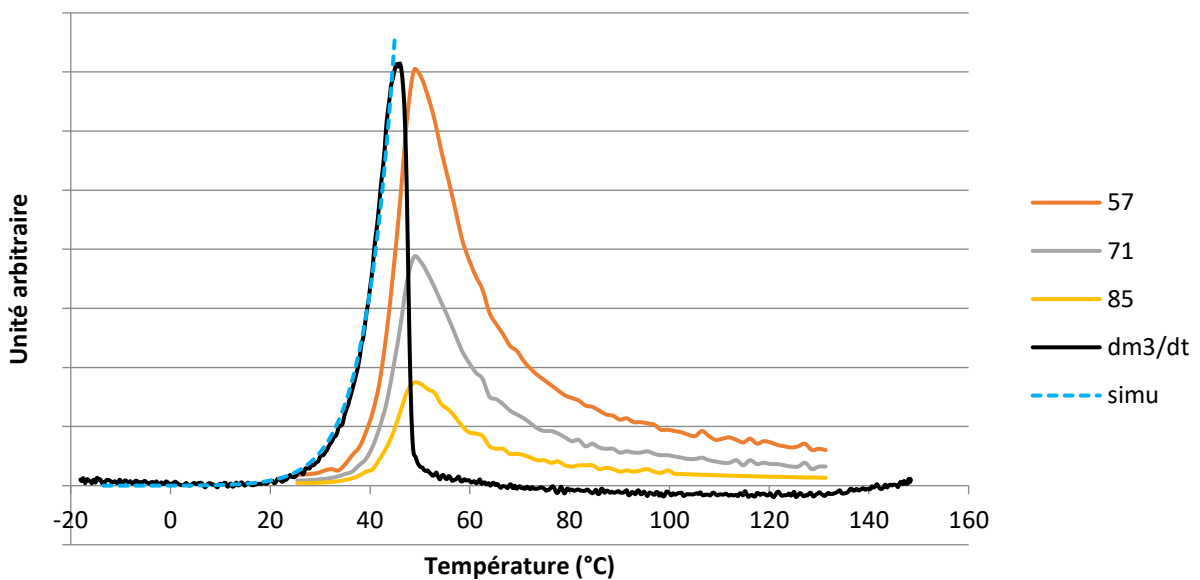


Figure 32 : Comparaison entre les cinétiques mesurées par les microbalances (noir) et le spectromètre de masse (masses 57, 71 et 85) pendant la réémission de la plaque de collection n°1 par ATG indirecte

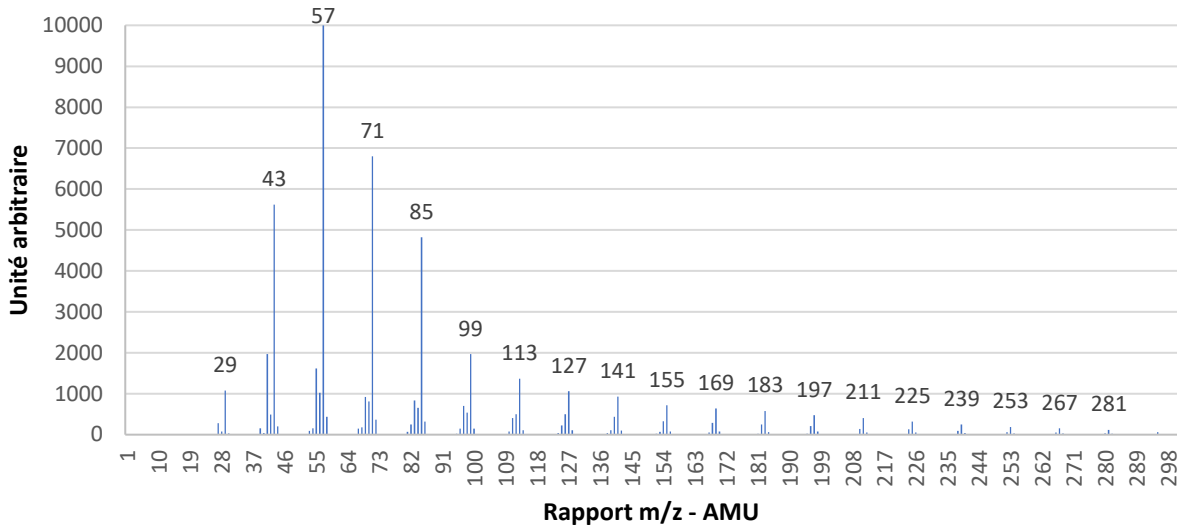


Figure 33 : Spectre de masse du tétracosane issu de la banque de données NIST

La déformation de la cinétique de réémission du tétracosane sur les données SM appuie l'hypothèse de la présence d'une surface sur le trajet des molécules dont la température n'est pas assez chaude pour que le transport soit suffisamment rapide devant la cinétique de réémission depuis les plaques.

D.1.2.2. Identification et élimination des surfaces froides

Dans une enceinte sous vide poussé comme COPHOS, le libre parcours moyen des molécules est très grand devant les dimensions du moyen d'essai (supérieur à la centaine de mètres contre quelques décimètres au plus pour le moyen d'essai). Les molécules interagissent majoritairement avec les parois (écoulement moléculaire) : elles s'adsorbent pendant un certain temps appelé temps de séjour, puis elles sont réémises suivant la température de la surface. En raison du très grand nombre de rebonds à l'intérieur des cavités de COPHOS, une surface dont la température est trop faible vis-à-vis de la réémission peut augmenter fortement le temps de transport des molécules. Le flux massique entrant mesuré par le spectromètre (cf. B.2.1) n'est alors plus proportionnel aux flux massique réémis, et cela provoque une déformation des cinétiques de réémission mesurées par SM.

Mesures de température

Pour identifier les surfaces froides, des mesures ont été effectuées sur les pièces du moyen d'essai qui correspondent au trajet des molécules vers le spectromètre. Ces éléments comprennent l'enveloppe, les

faces avant et arrière de l'enveloppe, le tube de transport vers le spectromètre, la vanne d'isolement et le spectromètre cf. Figure 34.

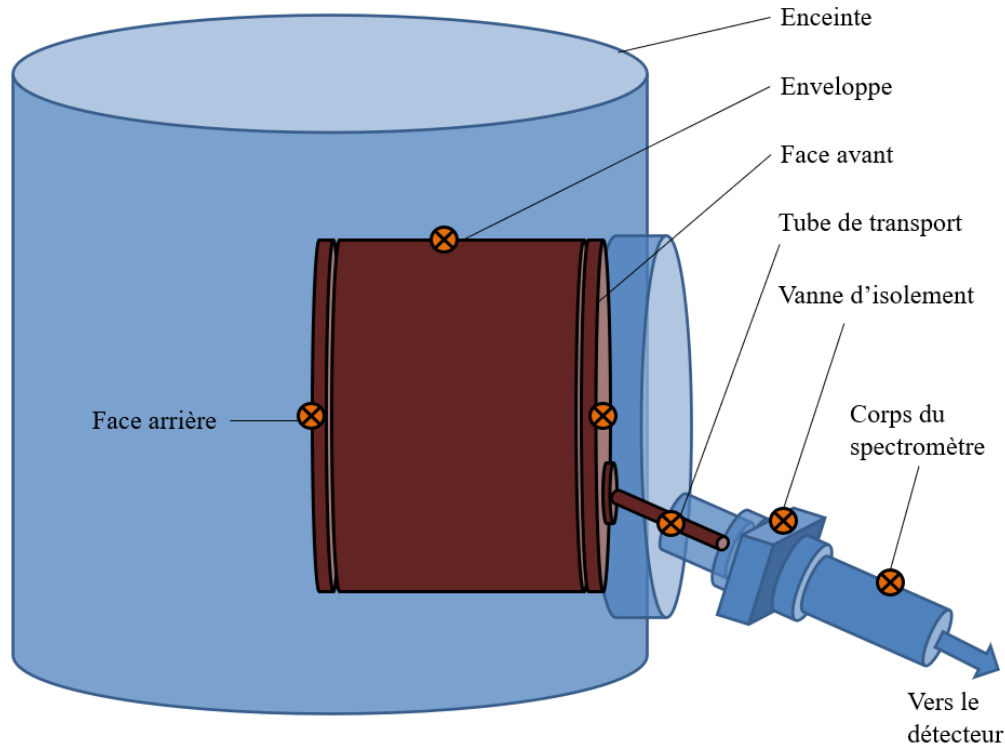


Figure 34 : Localisation des thermocouples pour l'identification du point froid sur le trajet des molécules vers le spectromètre de masse

Lors de cette étape, un délogement de la face avant a été constaté à l'ouverture du moyen d'essais. Le contact thermique entre l'enveloppe et la face avant devait donc être très détérioré pendant les essais cf. Figure 35.

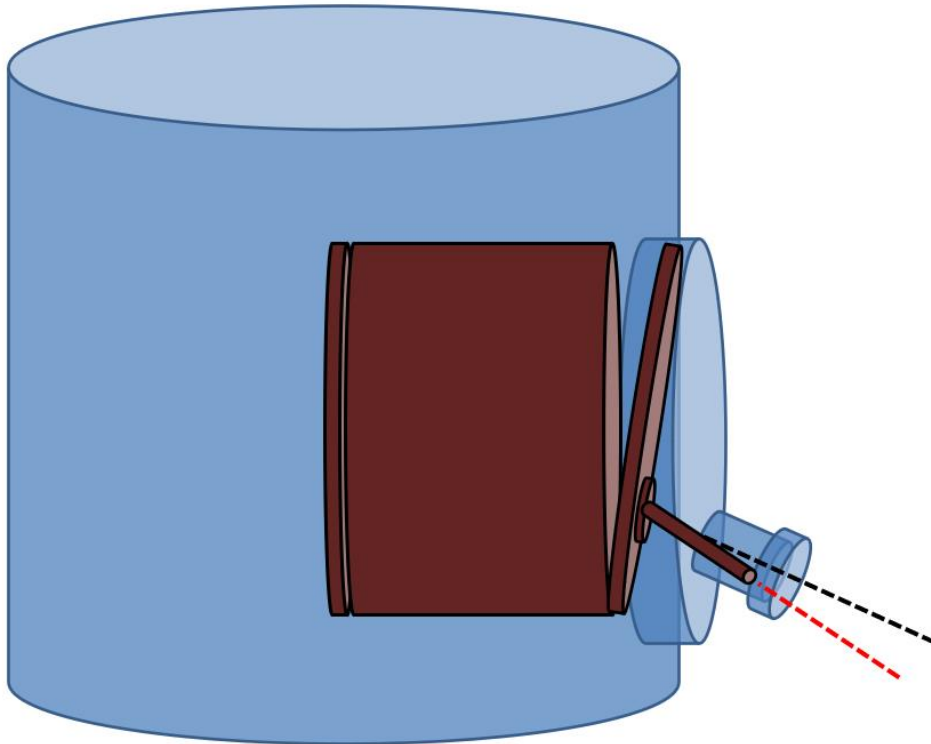


Figure 35 : Délogement de la face avant de l'enveloppe

Les mesures des thermocouples ont révélé que :

- l'enveloppe est régulée dans son ensemble entre 190 et 200°C ;
- la face avant et la face arrière sont régulées entre 180 et 190°C ;
- la température du tube de transport est de 170°C lorsque la face avant est bien placée, mais elle peut être réduite jusqu'à 120°C si la face avant n'est pas en bon contact avec l'enveloppe ou si le tube de transport n'est pas en bon contact avec sa fixation ;
- la vanne d'isolement est à la température de 50°C.

Désinstallation de la vanne de séparation

On peut alors en déduire que la vanne d'isolement représente un point froid, et que le tube de transport peut parfois en être un si les contacts thermiques avec la source chaude (l'enveloppe) sont dégradés. Les températures de ces deux composants devraient être idéalement nettement supérieures à la température maximale de caractérisation visée pour la thèse (150°C). La température du corps du spectromètre (150°C) est également faible vis-à-vis de cet objectif.

En outre, la vanne présente une cavité à l'intérieur de laquelle se déplace le mécanisme de fermeture. Cette cavité représente un volume additionnel pour le spectromètre, relativement difficile à pomper. Au regard de l'expression du temps caractéristique des phénomènes dans le spectromètre, il est également intéressant de retirer la vanne pour diminuer le volume à pomper.

La fonction de cette vanne d'isolement est de protéger le spectromètre de masse en cas de dégazage trop intense ou de fuite à l'intérieur de l'enceinte. Il est cependant possible de se passer de cette protection moyennant une mise hors tension de l'appareil avant de casser le vide et une attention particulière des niveaux de pression pendant le dégazage. La vanne a donc été désinstallée.

Amélioration des contacts thermiques et chauffage du spectromètre

Pour garantir de bons contacts thermiques jusqu'au tube de transport, deux améliorations techniques ont été proposées. La première consiste à installer des vis de fixation sur la face avant de l'enveloppe. La deuxième consiste à installer un anneau de centrage en PTFE au niveau de la bride vers le spectromètre cf. Figure 36. Cet anneau présente un orifice du même diamètre que le diamètre extérieur du tube de transport afin de pouvoir l'accueillir et garantir son orientation par rapport au spectromètre. De cette manière, l'angle que fait le tube de transport avec sa fixation est maintenu constant. La reproductibilité des transferts thermiques vers le tube est donc fortement augmentée.



Figure 36 : Photographie de l'anneau de centrage en PTFE

L'ajout de l'anneau de centrage permet aussi de réduire encore plus le volume du spectromètre (la conductance des orifices de l'anneau est très faible devant les autres conductances et les débit-volume), et donc de diminuer τ_S .

Avec la perspective de fonctionner à une température supérieure à la température nominale du spectromètre, une consultation du fournisseur a été effectuée afin de valider un fonctionnement du spectromètre dans un environnement à 200°C. Le fournisseur nous a confirmé qu'un tel environnement n'engendrerait pas de dysfonctionnement soudain et brutal, mais que la durée de vie des filaments de la chambre d'ionisation serait raccourcie. Les filaments étant des composants facilement remplaçables, nous avons fait le choix de prendre le risque, au regard des bénéfices que pouvait apporter cette démarche, de raccourcir leur durée de fonctionnement, et de les changer à leur fin de vie. Il n'est cependant pas possible de chauffer le spectromètre à plus de 200°C car les joints Viton utilisés pour garantir l'étanchéité des pièces de vide à l'enceinte (cf. joint torique vert Figure 36) se dégradent à partir de 200°C.

Grâce aux développements techniques, les températures des éléments sont désormais de :

- 190 à 200°C pour l'enveloppe (pas de changement) ;
- 180 à 190°C pour les faces avant et arrière de l'enveloppe (pas de changement) ;
- 175°C pour le tube de transport ;
- 200°C pour le spectromètre de masse.

D.1.2.3. Vérification de la non déformation des cinétiques de réémission à haute température

Un test métrologique a été effectué suite aux développements techniques pour vérifier la détection des molécules les moins volatils. Le choix de la substance utilisée s'est porté sur le tétracontane, un hydrocarbure linéaire à plus fort poids moléculaire que le tétracosane, afin de mettre en valeur une éventuelle déformation des cinétiques à plus haute température que 50°C. Les mesures de l'AMU 74, caractéristique du tétracontane sur les mesures SM dans COPHOS, sont fournies et comparées aux mesures thermogravimétriques Figure 37.

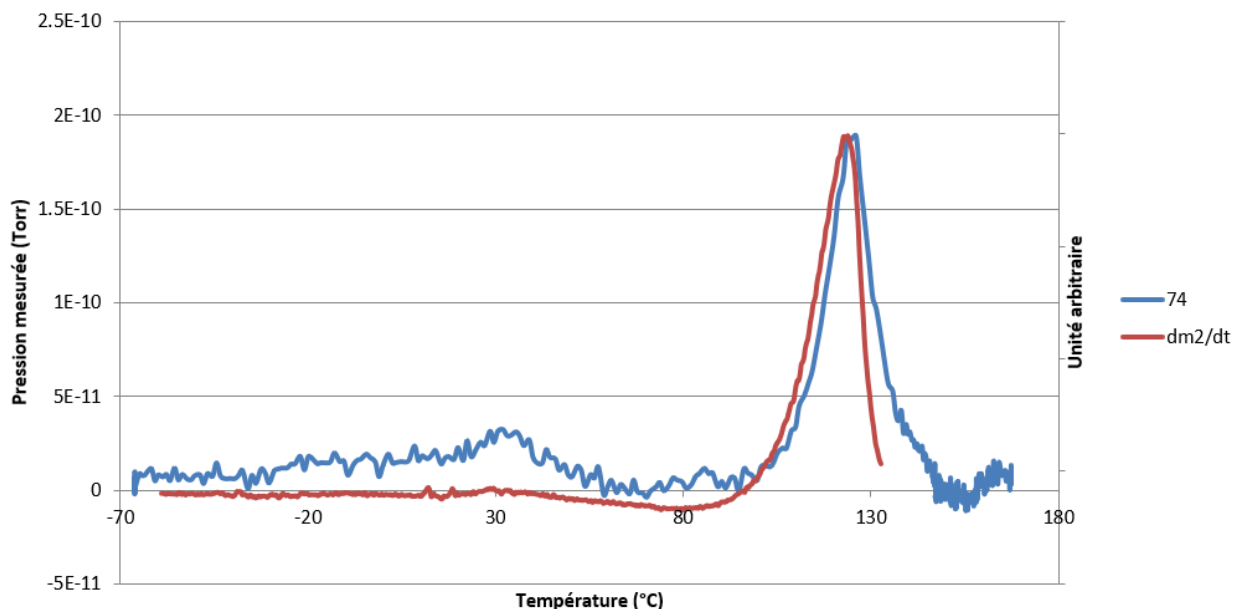


Figure 37 : Comparaison des données QCM et de l'AMU n°74 par SM du contaminant pur tétracontane pendant une ATG indirecte

On peut remarquer que les exponentielles mesurées par QCM et SM (partie ascendante du pic) sont concomitantes. Dans les deux cas, la décroissance du signal est très légèrement déformée (moins brutale qu'un échelon attendu par les modèles). Elle pourrait indiquer une limitation thermique (transport des contaminants trop lent à 200°C) commune aux QCM à la SM bien que plus marqué pour cette dernière. Les pics additionnels entre -30 et 50°C semblent correspondre à de la contamination résiduelle.

Conclusion du D.1.2

Les déformations des cinétiques de réémission mesurées par le spectromètre de masse au début de la thèse ont été mises en évidence. Les surfaces froides (vanne de séparation et tube de transport) ont été identifiées et éliminées. Un test de validation a permis de vérifier la non déformation des cinétiques de molécules jusqu'à 130°C.

Toutefois, ce résultat nécessite un fonctionnement du spectromètre à 200°C, soit plusieurs dizaines de degrés au-dessus de sa température de fonctionnement nominal. Cela pourrait ainsi engendrer une usure prématurée des composants essentiels de l'analyseur.

D.1.3. Dégradation du spectromètre de masse par fluage du quadripôle

Peu après la résolution de la déformation des données de spectrométrie de masse, le spectromètre est tombé en panne. Au regard des contraintes de la caractérisation, qui seront explicitées dans ce sous-chapitre, il a été choisi de ne pas simplement réparer le spectromètre défectueux mais plutôt d'acquérir un spectromètre plus performant disponible sur le marché. Les causes de la panne seront décrites dans un premier temps. Le choix du nouveau spectromètre et son intégration seront ensuite présentés.

D.1.3.1. Identification des causes de la panne du spectromètre Hiden Analytical

Le premier observable de la panne était un désalignement de la mesure sur les spectres de masse. Il s'agit d'une déviation électronique du spectromètre qui induit une diminution du signal non physique sur les spectres mesurés, ou une redistribution du signal d'un AMU considéré sur un AMU adjacent.

Malgré les procédures d'étalonnage numérique, le désalignement subsistait. Un ingénieur technique mandaté par le fournisseur est intervenu sur site pour rectifier manuellement les valeurs des potentiomètres de la carte électronique. Il a avancé une hypothèse au sujet de l'origine du désalignement : la haute température d'utilisation du spectromètre (200°C), par conduction thermique, serait responsable de la déviation des potentiomètres qui régissent l'alignement.

Lors de son intervention, l'alignement de la mesure a été rétabli, mais un premier filament de la source d'ions a cessé de fonctionner. Le deuxième filament de la source à lui aussi cessé de fonctionner à une dizaine d'utilisations d'intervalle. Au démontage du spectromètre, la source d'ions semblait brunie et irisée. N'ayant pas de pièce de rechange à disposition pour remplacer la totalité de la source d'ions, ni de moyens de diagnostiquer les causes exactes de la panne au laboratoire, nous avons décidé d'envoyer le spectromètre défectueux au fournisseur. Après étude du système, le fournisseur nous a informé avoir constaté une contamination de la source et du détecteur, mais aussi un fluage du quadripôle.

La contamination est responsable de l'aspect bruni et irisé de la source. Il s'agit d'un phénomène qui diminue la sensibilité du spectromètre car il diminue la capacité à ioniser les molécules. En revanche, l'usure prématurée des filaments et le fluage du quadripôle sont la conséquence directe de l'utilisation à

200°C du spectromètre de masse. Le défaut d'alignement était donc la conséquence du déplacement des potentiomètres, mais aussi du fluage du quadripôle, à cause d'une température d'utilisation excessive.

D.1.3.2. Choix d'un spectromètre de masse disponible sur le marché

Cahier des charges des mesures de spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse doit être capable de mesurer les cinétiques de dégazage et de réémission. Le mécanisme physique le plus contraignant à mesurer est la réémission car le temps caractéristique est très court (de l'ordre de la dizaine de secondes) et les pressions partielles sont parfois peu intenses (de l'ordre de 10^{-12} Torr). La fréquence de mesure doit donc être élevée pour ce type de dispositif (1 point toutes les 30 secondes minimum), mais le dwell time (durée d'intégration de la mesure pour un AMU) doit être suffisamment grand pour mesurer avec une précision suffisante les plus faibles pressions partielles. De plus, les molécules qui composent la contamination présentent généralement un poids moléculaire élevé (plusieurs centaines d'unités de masse atomique). Le spectromètre doit également présenter la plage d'AMU la plus grande possible.

Enfin, au regard des problématiques de transport, le spectromètre doit fonctionner à la plus haute température possible.

Outre la température de fonctionnement maximal trop faible du spectromètre Hiden Analytical, celui-ci ne permettait d'acquérir des données qu'à une fréquence de 1 point toutes les 30 secondes sur une plage de 120 masses.

Les performances des spectromètres varient fortement en fonction de leur technologie. La perspective de disposer d'un spectromètre de masse plus performant pour augmenter la résolution temporelle, la plage de masses caractérisée et la température maximale d'utilisation a motivé l'acquisition d'un nouveau spectromètre.

Pour le choix d'un nouveau spectromètre, les spécifications suivantes ont ainsi été définies :

- un fonctionnement à la température la plus élevée possible, au minimum à 150°C, pour favoriser le transport des molécules vers le spectromètre ;
- une plage d'analyse la plus grande possible, au minimum de 0 à 300 AMU ;

- une fréquence d'acquisition la plus élevée possible, avec 1 point toutes les 30 s au minimum, pour avoir une résolution temporelle suffisante lors des mesures des cinétiques de réémission ;
- une interface logicielle programmable ;
- une capacité de mesure à l'aide d'un détecteur SEM pour détecter les signaux de réémission les plus faibles.

Acquisition du spectromètre Pfeiffer Prisma Pro QMG 250

Le budget alloué pour l'acquisition du spectromètre est de maximum 20k€. Une revue des principaux fabricants de spectromètre de masse adaptables à COPHOS a été réalisée : Hiden Analytical (avec le HAL 3F, Pfeiffer avec le Prisma Pro), MKS (avec le Microvision 2 Flexible), Integration-ready Residual Gas Analyzer, SRS, EXTREL, et Inficon (avec le Transpector® MPH Residual Gas Analyzer). La plupart des spectromètres de masse correspondant au budget ont une température maximale de fonctionnement inférieure à 150°C. Hiden Analytical a proposé une adaptation de leur technologie à notre cahier des charges, mais le coût était plus important que 20k€, sans amélioration des fréquences de mesure ni de la plage de masse par rapport au précédent spectromètre. D'autres chercheurs au laboratoire, ainsi que des collaborateurs à l'ESA et au CNES, possédaient déjà un savoir-faire sur la technologie Prisma Pro QMG 250 de chez PFEIFFER. Pour un budget de 14k€, ce matériel a donc été acquis, avec l'ajout d'une jauge pour réaliser des mesures de pression au plus proche de la source d'ions.

Installation du spectromètre Pfeiffer

L'intégration du spectromètre acquis nécessite la fabrication d'une pièce de vide qui :

- lie l'enceinte et le spectromètre Pfeiffer via une adaptation entre KF40 (bride enceinte) et CF40 (bride spectromètre) ;
- présente une sortie vers le pompage secondaire du spectromètre via une adaptation KF25 ;
- présente une sortie vers une jauge de pression via une adaptation KF16.

La solution technique retenue se présente sous la forme d'une pièce de vide en inox en forme de croix qui adapte les quatre sorties précédemment citées cf Figure 38.

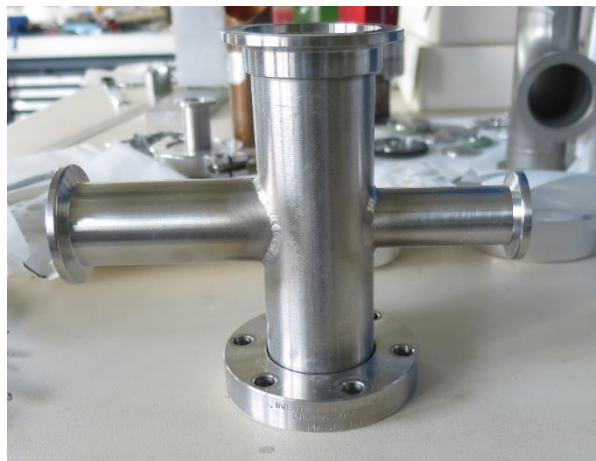


Figure 38 : Photographie de la pièce de vide fabriquée pour le spectromètre de masse Pfeiffer

La géométrie de la nouvelle pièce induit un agrandissement de la distance entre le tube de transport et la chambre d'ionisation. Le facteur de vue du spectromètre par rapport au tube est donc plus faible. Pour réduire cette distance, le tube de transport (qui débouchait de 2 cm dans l'enveloppe) a été rapproché de la chambre d'ionisation et les bornes des amenées de courant de la source ont été interverties (après consultation du fournisseur) afin d'éviter les risques d'accrochage de la source lors des manipulations cf. Figure 39.

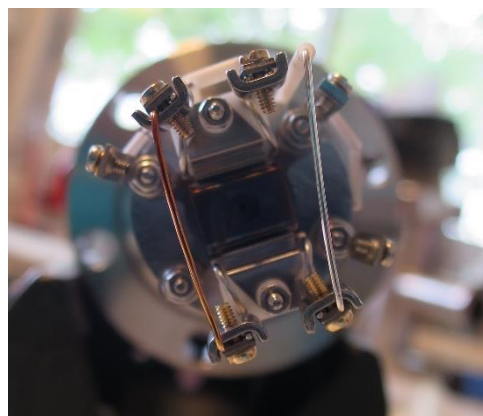


Figure 39 : Photographie des deux configurations électriques des amenées de courant de la source du spectromètre de masse Pfeiffer : à gauche la configuration d'usine, à droite la configuration optimisée pour libérer un espace central

Les paramètres d'acquisition sont répertoriés dans la Tableau 1. Une durée de mesure (dwell time) de 32 ms par massesur une plage de masse de 45 à 300 permet une acquisition toutes les dix secondes. L'énergie des électrons a été établie à 70 eV (contre 80 eV en paramètre d'usine) pour pouvoir comparer les spectres

de masse avec ceux issus de banques de données (ex : NIST). Le courant d'émission, la tension de l'anode, la tension du focus, l'énergie des ions et la tension du SEM sont des valeurs d'usine conservées.

Emission	Electron energy	Anode	Focus	Ion energy	Multiplier	Dwell Time	Delay Time between scans
1000 uA	70 eV	110 V	20 V	10000 meV	800 V	32 ms	9201 ms

Tableau 1 : Paramètres d'acquisition définis suite à l'intégration du spectromètre PFEIFFER

D.1.4. Dégradation du spectromètre de masse par contamination

La contamination du spectromètre de masse s'était déjà manifestée sur le spectromètre Hiden Analytical. Elle est responsable de la formation d'un dépôt bruni et irisé au niveau de la source. Il s'agit d'un phénomène qui survient couramment sur les spectromètres et qui diminue lentement leur sensibilité. En effet, elle recouvre les composants de la source d'un film présentant une faible conductivité électrique. Cela peut engendrer un pont électrique entre deux composants censés être isolés, ou diminuer la conductivité électrique de surface de composants bien plus conducteurs. La sensibilité du spectromètre peut être augmentée artificiellement via la tension du SEM. Cependant, il arrive un point où la capacité d'ionisation des molécules est insuffisante pour continuer les essais sans maintenance.

D.1.4.1. Contamination du spectromètre Pfeiffer

Un dysfonctionnement brutal est apparu sur le spectromètre Pfeiffer. Le spectromètre a été démonté pour réaliser un contrôle visuel à la recherche de composants à l'aspect noirci par un éventuel court-circuit. Aucune observation de composants ayant subi un court-circuit n'a été faite. En revanche, il existe un dépôt irisé sur l'anode de la chambre d'ionisation, correspondant à une contamination cf. Figure 40.

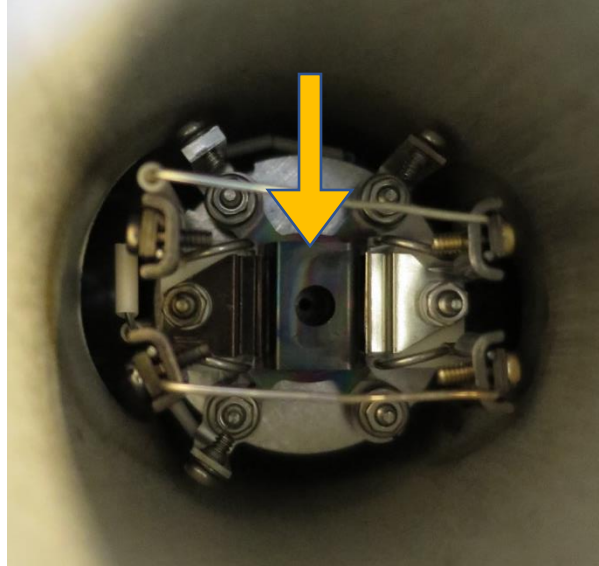


Figure 40 : Photographie du dépôt irisé au niveau de la source d'ions du spectromètre

Des mesures de résistances à la surface de la source d'ions ont été effectuées pour vérifier si la contamination était responsable de dysfonctionnements électriques au niveau de la source. Une résistance de l'ordre du mégaohm a été mesurée sur l'anode. Celle-ci a pour fonction d'accélérer les électrons à l'aide d'une différence de potentiel cf. Figure 41. Les électrons sont générés depuis les cathodes, les filaments, présents au nombre de deux mais seul un est utilisé pendant les mesure, l'autre étant disponible si le premier venait à présenter un défaut. L'anode ne devrait pas présenter de résistance car, selon le fournisseur, cela réduit l'accélération des électrons responsables de l'ionisation des molécules entrant dans la source. Le flux d'électrons étant plus faible, le taux d'ionisation est alors lui aussi plus faible et la sensibilité diminue.

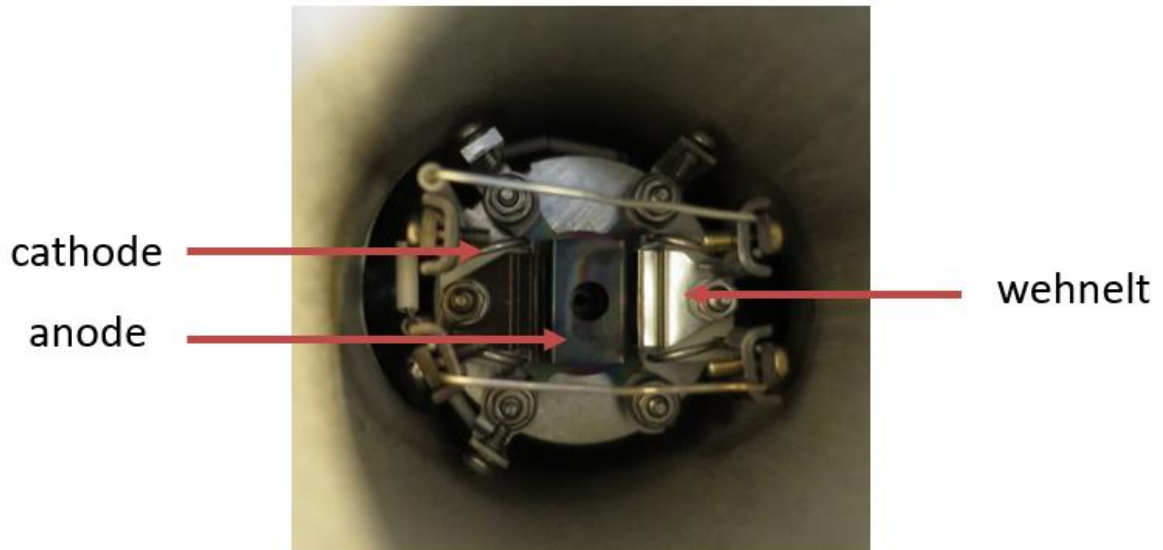
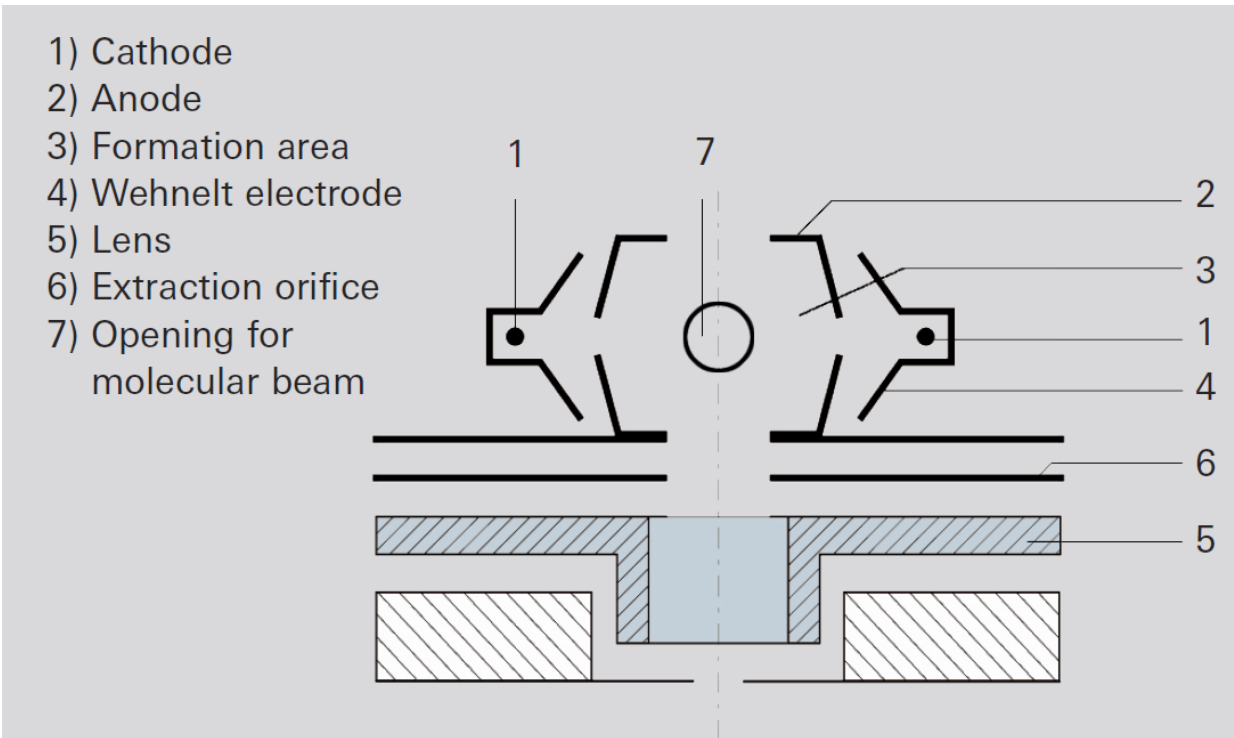


Figure 41 : Extrait de la documentation Pfeiffer (haut) et photographie légendée (bas) illustrant la place de l'anode au sein de la source d'ions

D.1.4.2. Analyse des causes

Lors des mesures par spectrométrie de masse des contaminants provenant des plaques, la source d'ions génère un flux d'électrons qui bombarde les surfaces et les molécules dans l'environnement de la source. Sous l'effet de ce bombardement, des dépôts de molécules croissent et ne sont pas réémis. Dans le cas du spectromètre de masse de COPHOS, la contamination de la source a été très importante, ce qui a engendré un dysfonctionnement majeur de la capacité d'ionisation de la source (et donc de mesure).

D.1.4.3. Maintenance de la source d'ions

Pour tenter de récupérer la sensibilité, il faut décontaminer la source d'ions. Pour cela, deux méthodes sont disponibles pour l'expérimentateur : le bombardement électronique et le bakeout. Le bombardement électronique vise à générer un flux d'électrons de haute énergie à l'aide de la source d'ions pour éroder la couche de contaminants grâce à l'énergie des électrons. Le bakeout, ou chauffage du spectromètre, permet de fournir de l'énergie thermique aux molécules du film à éliminer afin de favoriser leur réémission. Pour éliminer la contamination du spectromètre, les deux méthodes ont été utilisées.

Des bakeouts à 200°C ont été réalisés plusieurs fois au cours de nettoyages du moyen d'essai et n'ont eu aucun effet supplémentaire. Des mesures de la contamination résiduelle de COPHOS avant et après bombardements démontrent la récupération d'une faible sensibilité. Toutefois, elle reste très faible par rapport aux niveaux attendus. Des bombardements supplémentaires n'ont pas permis d'augmenter d'avantage la sensibilité.

Ainsi, malgré les procédures de décontamination, La sensibilité du spectromètre est encore trop faible pour réaliser des caractérisations. La seule solution pour éliminer efficacement la contamination est de réaliser un microbillage de la source d'ions. Ce type de maintenance ne peut pas être effectuée au laboratoire, mais a pu être réalisée auprès de Pfeiffer Vacuum. Le spectromètre a donc été envoyé en réparation chez le fournisseur. Plus tard, celui-ci a confirmé que la contamination était bien à l'origine de la perte de sensibilité et qu'elle avait aussi contaminé le détecteur (nécessitant son remplacement).

D.1.5. Réduction du risque de contamination du spectromètre

Une démarche de réduction du risque de contamination a été initiée en parallèle de la réparation du spectromètre chez du fournisseur.

D.1.5.1. Quantification

L'objectif de cette section est d'évaluer l'ordre de grandeur des pressions et des durées qui ont conduit à la détérioration de la source d'ions. La quantification précise est très difficile car beaucoup de mesures ont été réalisées avec le spectromètre, sans effet visible de contamination de la source sur les mesures. On peut cependant remarquer qu'un petit nombre de caractérisation de matériaux spatiaux avec des flux de dégazage et de réémission intenses ont accentué le phénomène.

Les pression partielles de contaminants les plus élevées et les durées d'acquisition les plus longues auxquelles a été exposé le spectromètre ont lieu pendant l'étape de dégazage des matériaux spatiaux. Ces dégazages ont duré environ 6h et au moins 100 μg a été collecté sur chaque QCM (au moins deux caractérisations dans ces conditions). Les flux dégazés au plus fort du dégazage étaient de l'ordre de 3 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. On se propose de calculer un ordre de grandeur de la pression à l'intérieur du spectromètre.

Dans l'enveloppe à 200°C, la vitesse moyenne v_m des molécules est de 4 à 14 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, suivant le poids moléculaire des molécules (50 à 500 AMU). On sait que :

$$P_{\text{contaminant}} = \frac{4RT}{v_m M} * \frac{dm}{dt dS} \quad (41)$$

$\frac{dm}{dt dS}$ correspond au flux mesuré : 3 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. La pression partielle de contaminant dans l'enveloppe vaut alors entre $1\cdot 10^{-9}$ mbar et $1\cdot 10^{-8}$ mbar. En se basant sur l'équation 23 et en supposant un temps long et un flux résiduel négligeable :

$$p_S = \frac{C_{\text{tube}}}{C_{\text{tube}} + q_{\text{ves}}} p_E \quad (42)$$

C_{tube} et q_{ves} ont une valeur très proche de $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi la pression partielle de chaque contaminant vaut entre $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ et $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$.

D.1.5.2. Analyse des causes de l'accroissement de dépôts

Jusqu'à présent, nous avons fait l'hypothèse que la température du spectromètre est homogène. En réalité, l'électronique du spectromètre ne supporte pas une température de 50°C . Ainsi, il existe un gradient de température (cf. Figure 42) de la partie haute du corps du spectromètre (partie la plus chaude car proche de la résistance chauffante) vers la partie basse du corps du spectromètre (partie la plus froide car proche de l'électronique). De plus, la forme de croix du corps du spectromètre peut créer des surfaces plus froides au niveau des branches vers la jauge de pression et vers la pompe turbomoléculaire. Le tuyau de de la pompe est lui aussi proche de la température ambiante.

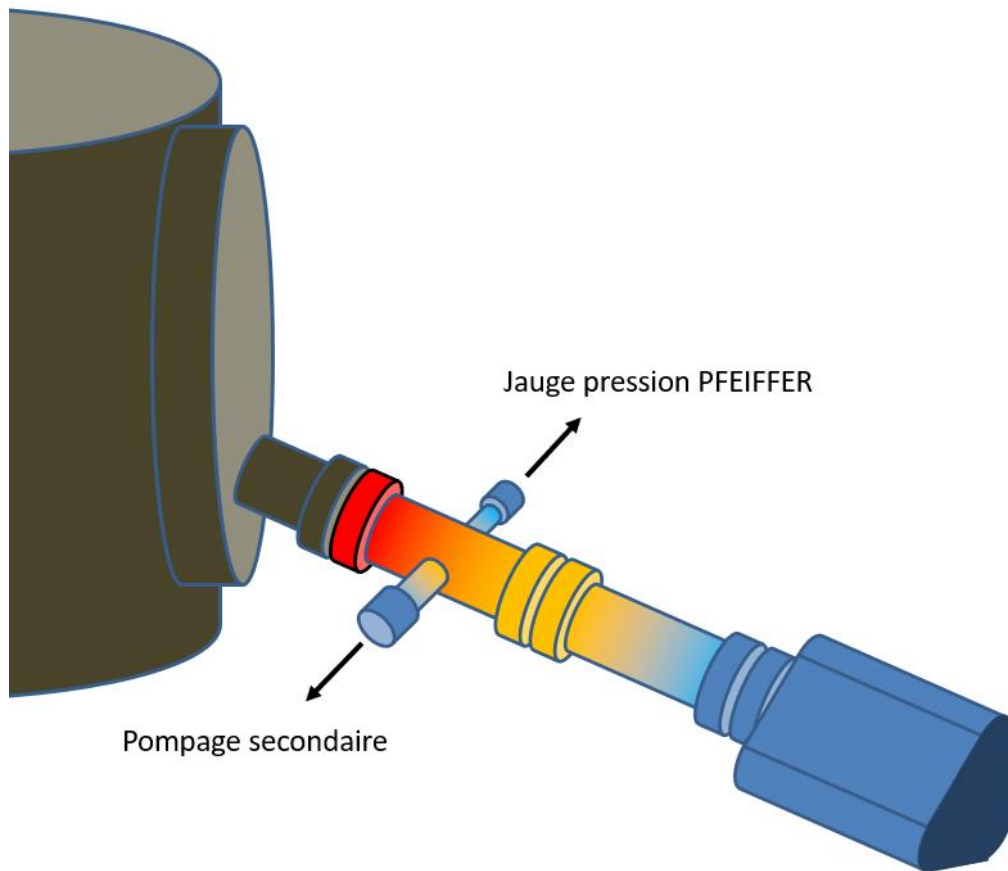


Figure 42 : Schéma des gradients thermiques du spectromètre de masse

Le tuyau de la pompe turbomoléculaire et les branches du corps du spectromètre (constituent alors des surfaces sur lesquelles les molécules ne sont ni totalement instantanément absorbées (à l'instar de la pompe cryogénique), ni totalement réémises (à l'instar de l'enveloppe). Comme le montre la Figure 40, il existe un espacement faible entre le quadripôle et le corps en inox. Les contaminants non-évacués vers l'enceinte continuent d'évoluer dans le spectromètre et sont susceptibles à terme de former un dépôt sur le quadripôle et la source.

Enfin, l'accroissement des dépôts moléculaires, essai après essai, pourrait également être dû au fait que les bakeouts du spectromètre sont réalisés en même temps que les bakeouts du reste du moyen. Les contaminants éliminés dans l'enveloppe et dans la cellule d'effusion pourraient ainsi participer au dépôt sur les surfaces les plus froides du spectromètre pendant le bakeout.

D.1.5.3. Pistes de réduction de la contamination

Conductance et surfaces froides du spectromètre

Pour favoriser l'évacuation des contaminants, la première idée a été d'augmenter la conductance du tube de transport. Comme nous avons pu le voir en D.1.1.4, cela permet d'augmenter le débit-volume effectif de la pompe cryogénique dans le spectromètre par rapport à la conductance vers les surfaces froides et donc de mieux évacuer les molécules. La conductance maximale est définie par le diamètre de la bride de COPHOS (40 mm de diamètre). Ainsi, l'anneau de centrage en PTFE, qui pourrait également représenter une source de contaminants résiduels (majoritairement de l'eau), serait éliminé.

Le tube de transport a donc été remplacé par une canalisation d'un diamètre de 40 mm et d'une longueur de 10 cm. La conductance obtenue est alors 25 fois supérieure à la précédente.

L'idée connexe consiste à réduire le volume du spectromètre et à réduire les surfaces froides en utilisant une pièce tubulaire sans branche (sans jauge de pression ni pompage).

Réduction de la fréquence de mesure pendant le dégazage

L'ionisation des contaminants et des surfaces semble être une cause importante de la formation de dépôts sur la source. Une solution consiste à réduire la durée cumulée pendant laquelle le filament fonctionne afin de réduire les expositions aux flux d'électrons.

Cela pourrait se concrétiser par la réduction de la fréquence de mesure et de la durée de fonctionnement du filament, notamment pendant le dégazage où les temps caractéristiques sont très longs. Grâce à l'interface programmable, on pourrait adapter cette fréquence par rapport au temps caractéristique des phénomènes étudiés. Par exemple, au moment du premier palier de dégazage, le temps caractéristique du dégazage est court car les flux dégazés décroissent rapidement, mais dès le second palier, ce temps caractéristique s'allonge considérablement.

Retrait du spectromètre pendant le bakeout de l'enveloppe

Le nettoyage thermique du moyen (bakeout) est une source importante de contaminants résiduels qui pourraient se redéposer sur les surfaces froides du spectromètre. Il est donc nécessaire à présent de retirer le spectromètre pendant le bakeout du moyen, puis d'effectuer le bakeout du spectromètre une fois que le moyen est totalement décontaminé.

D.1.5.4. Réduction de la pression dans le spectromètre

Pour ne pas risquer d'endommager le spectromètre, il faut impérativement réduire la pression à l'intérieur du spectromètre. L'idée consiste à diminuer la contamination résiduelle (bruit) pour diminuer les flux de contaminants nécessaires à la caractérisation (signal).

Contaminants provenant du corps du spectromètre

Les mesures prises pour augmenter le débit-volume, réduire les surfaces froides et le volume du spectromètre, ainsi que la réalisation de bakouts plus nombreux et plus effectifs doivent conduire à la diminution de la contamination résiduelle dans le corps du spectromètre.

Contaminants provenant de l'enveloppe

L'utilisation de l'enveloppe à 200°C (conception différente des autres laboratoires) conduit à un meilleur transport des contaminants d'intérêt, mais aussi des contaminants résiduels qui se retrouvent ensuite dans le spectromètre. Ces contaminants proviennent de l'enveloppe elle-même ou de la cellule d'effusion.

Lors de la caractérisation, l'absence de refroidissement rapide de la cellule d'effusion conduit également à la génération d'un flux de contaminants dégazés résiduels (la cellule reste aux alentours de 65°C). Pour résoudre totalement cette problématique, il faudrait concevoir un système de refroidissement de la cellule d'effusion, mais cela dépasse le cadre de la thèse.

En ce qui concerne les contaminants résiduels du moyen, une caractérisation sans matériau (une forme de mesure à blanc) avec le même protocole permet de soustraire cette contamination des données (post-traitement numérique). Un nettoyage plus poussé de l'enveloppe et de la cellule d'effusion peut aider à abaisser la contamination résiduelle.

D.1.5.5. Validation

En parallèle de la réparation du spectromètre de masse, des essais ont été réalisés pour valider l'intégration d'un tube de transport à plus fort diamètre. L'objectif est ainsi de vérifier que la modification de la configuration spatiale de spectromètre a augmenté l'évacuation des contaminants. Deux configurations ont ainsi été testées :

- un tube de transport de diamètre 14 mm et de longueur 11.5 cm avec anneau de centrage
- un tube de transport de diamètre 40 mm et de longueur 10 cm sans anneau de centrage

Les mesures ont été réalisées avec le corps du spectromètre en forme de croix afin de mettre en évidence uniquement l'influence de la conductance du tube de transport.

Deux mesures de pression sont effectuées au cours d'un protocole de caractérisation type (dégazage, réémission) à l'aide d'une jauge de pression installée en lieu et place du spectromètre cf. Figure 43 :

- sans contaminant et après 12h de vide ;
- après chargement du contaminant et 4 heures après la mise sous vide.

L'acquisition consiste à faire des relevés sur le moniteur de la jauge à ces moments critiques car il n'est pas possible de réaliser une acquisition continue (relier la jauge à l'ordinateur). La configuration n°2 a nécessité l'ajout d'une pièce d'adaptation (en vert sur le schéma).

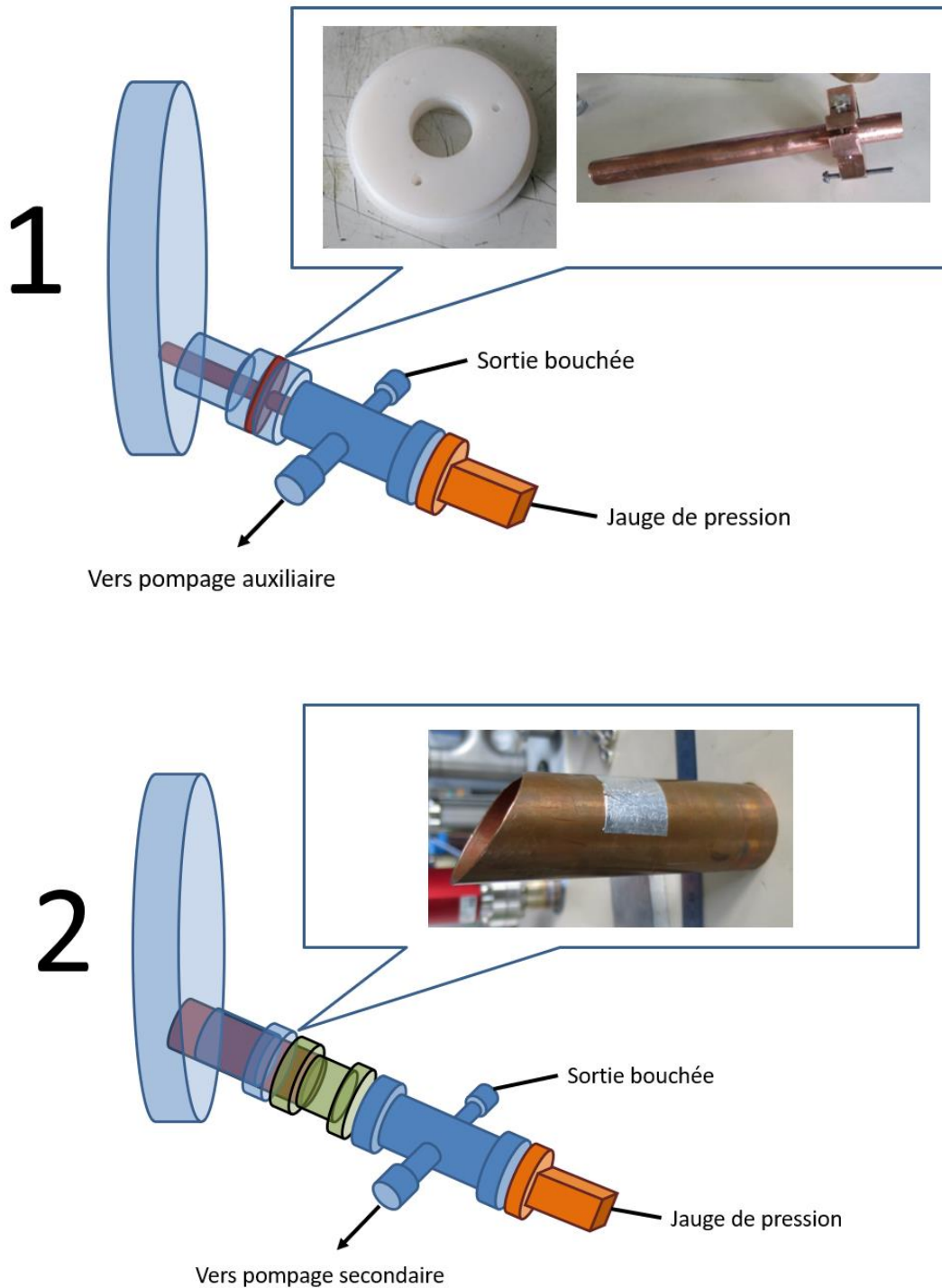


Figure 43 : Schémas des configurations spatiales de spectromètre testées

La substance utilisée pour les tests est le contaminant pur tetracosane. Il s'agit d'un contaminant connu dont le pic de réémission se situe vers 50°C (masse molaire d'environ 338 g/mol). Une quantité de tetracosane identique a été placée dans la cellule d'effusion à chaque test. L'étape de réémission est exécutée depuis la même plaque pour tous les tests. Les mesures de pression, en mbar, ont été reportées dans la Tableau 2. Les essais ont été effectués avec une température corps du spectromètre à 50°C car la jauge de pression ne supportait pas une température supérieure à 30°C.

Configuration	Sans contaminant, après 12h de vide	Avec contaminant, après 4h de vide
1	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$
2	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$

Tableau 2 : Mesures de la pression lors des tests de configuration spatiale du spectromètre de masse

Comme prédits, les résultats montrent que la contamination résiduelle est plus faible dans la configuration 2. On a donc bien validé que l'élévation de la conductance augmente le débit-volume effectif de la pompe cryogénique. On peut également remarquer qu'un flux résiduel existe après la mise à l'air attribué à la lente désorption de l'eau depuis les parois, et qu'il est mieux pompé dans la configuration numéro 2.

La pression résiduelle de la configuration 2, sans contaminant, est très proche de celle de l'enceinte (en tenant compte de la dépendance en température de la pression). Un test a été effectué sans pompage auxiliaire du spectromètre pour voir si la pression pouvait encore diminuer. Celle-ci est descendue à une valeur identique à celle de l'enceinte à $1,2 \cdot 10^{-7}$ mbar, aux erreurs de mesure près des jauges (toujours en tenant compte de la dépendance en température de la pression). Le tube de la pompe turbomoléculaire représentait donc bien une source de contamination résiduelle.

Pour réduire le volume et les surfaces froides, le corps du spectromètre en forme de croix a été remplacé par une pièce de vide axiale. Les prochaines caractérisation de matériaux pourront se dérouler dans cette configuration.

Le manque de temps et d'accessibilité au moyen d'essai (mesures sanitaires pour lutter contre la Covid19, panne du compresseur de la pompe cryogénique et travaux généraux sur les installations) n'ont pas permis la validation complète de l'augmentation de la capacité de détection des molécules les moins volatils sur le spectromètre de masse (par manque du spectromètre alors en réparation).

Pour caractériser le succès de la réduction du risque de contamination, on propose de réaliser régulièrement des mesures métrologiques à l'aide d'un même contaminant pur entre les différentes campagnes d'essai.

Conclusion du sous-chapitre D.1.3

Le risque de contamination a été identifié et quantifié. Des flux intenses de contaminants provenant de matériaux réels sont susceptibles d'avoir engendré la majeure partie des dépôts sur la source d'ions. Il est donc indispensable de réduire les flux de contaminants. On souhaite toutefois ne pas dégrader le rapport signal sur bruit : on propose donc de réduire la contamination résiduelle. Une meilleure évacuation des molécules est nécessaire dans le volume du spectromètre de masse pour éviter la contamination des parties les plus froides. Pour cela, la conductance du tube de transport a été augmentée. Des mesures ont validé expérimentalement l'augmentation du débit-volume effectif de la pompe cryogénique à l'intérieur du spectromètre. Le volume et les surfaces froides du corps du spectromètre ont également été réduits en remplaçant la pièce de vide de type croix par une pièce axiale afin d'abaisser le plus possible la pression résiduelle. D'autres pistes de réduction de la contamination de la source ont été proposées comme l'adaptation de la fréquence de mesures pendant le dégazage avec mise hors tension du filament entre les mesures, l'optimisation des procédures de nettoyage et la caractérisation régulière d'une substance pure afin de contrôler la sensibilité du spectromètre.

Conclusion du chapitre D.1

La pression de contaminants a été modélisée à l'intérieur du spectromètre. Les flux de contaminants mesurés par le spectromètre ont été exprimés en fonction des flux de réémission et les temps caractéristiques des phénomènes ont été évalués. La déformation des cinétiques de réémission des molécules mesurées par spectrométrie de masse provenait de la présence de surfaces froides sur le trajet des molécules vers le spectromètre. L'élimination de la vanne de séparation entre l'enveloppe et le spectromètre et le chauffage du spectromètre à 200°C ont permis de caractériser un contaminant pur peu volatil sans déformation jusqu'à 130°C. Une dégradation du spectromètre par exposition à des températures de fonctionnement trop élevées a motivé l'acquisition d'un nouveau spectromètre de masse plus performant. Après une exposition à d'intenses flux de contaminants au cours d'une caractérisation, une dégradation par contamination a conduit à une revue de la conception du tube de transport. En augmentant la conductance du tube de transport, le rapport signal sur bruit du spectromètre a été augmenté, permettant ainsi de limiter le risque de contamination pour de futures caractérisations.

D.2. ETUDE ET DEVELOPPEMENT DU SYSTEME DE REGULATION THERMIQUE DU PORTE-ECHANTILLON

La caractérisation des molécules les moins volatils nécessite la régulation thermique des microbalances et des plaques de collection de -80°C jusqu'à 150°C . Plusieurs aspects de la régulation sont critiques comme la couverture de la plage thermique en ATG et la stabilité des températures des microbalances et des plaques de collection.

Au début de la thèse, le moyen présentait des artefacts thermiques, qui ont été présentés dans la partie « Matériel et méthodes », et qui sont l'objet des développements décrits dans cette partie.

Dans une première section, les transferts thermiques impliquant le porte-échantillon et ses éléments sont modélisés. La confrontation des valeurs de température théoriques des composants avec les observations expérimentales, présentée dans une deuxième section, a conduit à la mise en évidence de deux dysfonctionnements techniques majeurs :

- l'azote utilisé comme source froide n'est pas toujours à l'état liquide, ce qui empêche les éléments d'être refroidis à -80°C ;
- les rondelles isolantes du porte-échantillon se dégradent thermiquement, ce qui empêche les QCM et les plaques d'atteindre 150°C .

Une étude de la conception de la régulation du porte-échantillon et une étude des causes des dégradations des rondelles sont donc présentées dans une troisième et quatrième section. Des développements techniques ont été réalisés pour que les composants puissent être régulés sur la plage $[-80 ; 150]^{\circ}\text{C}$.

Cependant, postérieurement à ces développements, un dernier artefact thermique est apparu sur les quartz des microbalances et sera l'objet de la cinquième section.

D.2.1. Modélisation des transferts thermiques du porte-échantillon

D.2.1.1. Description de la conception du porte-échantillon

La première étape de la démarche a consisté à comprendre la conception de la régulation du porte-échantillon pour en produire un modèle simplifié.

1.1.1. Structure du porte-échantillon

On définit le « porte-échantillon » comme un ensemble d'éléments dont la fonction est de maintenir et réguler la température de substrats transférables (non utilisés pendant la thèse), de microbalances et de plaques de collection pendant les tests expérimentaux de contamination moléculaire. Il est vissé au couvercle de l'enceinte par des fixations métalliques.

Le porte-échantillon dans son ensemble résulte d'un empilement de divers éléments. Deux modes d'utilisation sont possibles : le mode 4 QCM et le mode 2 QCM + 2 plaques de collection, cf. Figure 44. C'est ce dernier mode qui sera utilisé pendant la thèse.

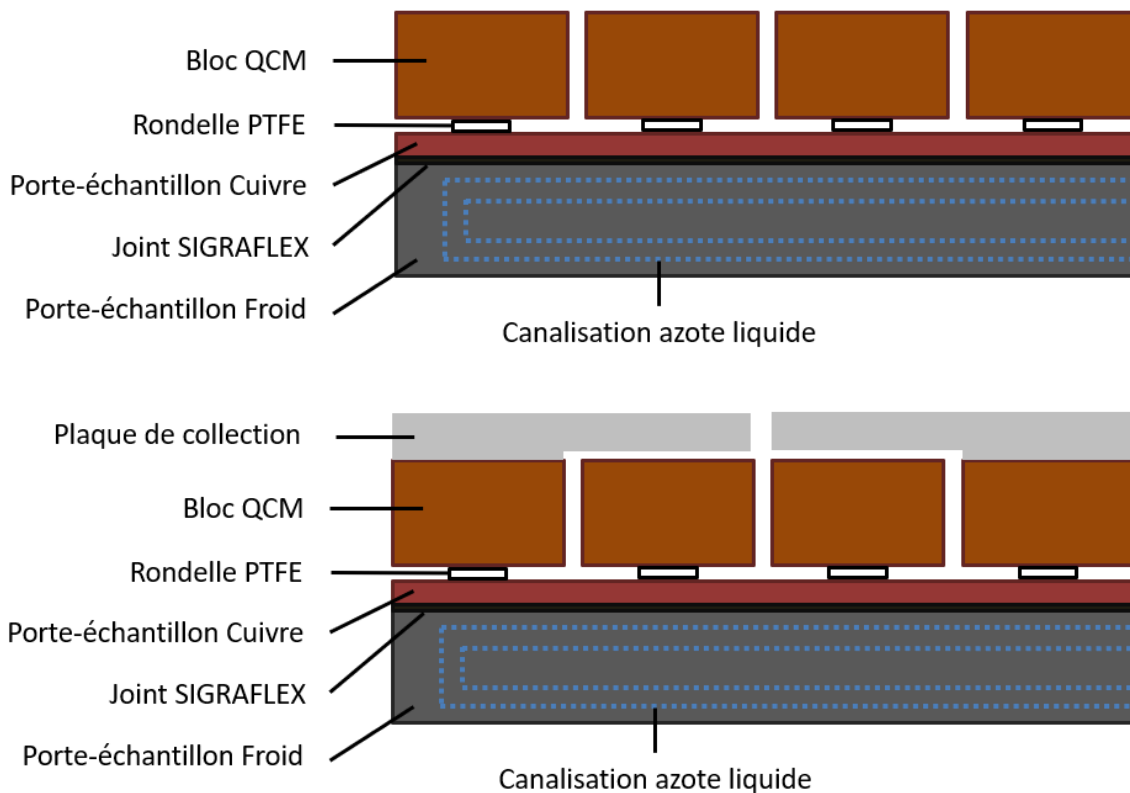


Figure 44 : Schéma de la structure du porte-échantillon en configuration 4 QCMs (haut) et en configuration 2 QCMs + 2 Plaques (bas), la principale configuration utilisée pendant la thèse

Le « Porte-Echantillon Froid » (PEF) est un pavé plat d'acier inoxydable à l'intérieur duquel a été percé une canalisation pour y faire circuler de l'azote liquide qui provient du réseau du département. Il agit comme un cryostat qui oscille faiblement autour de sa température de consigne (-170°C) en régime permanent. C'est la pièce maîtresse de la conception puisqu'il s'agit de la source de froid de tous les autres éléments, fixés au PEF par des vis.

Pour lisser les faibles oscillations thermiques du PEF, une plaque de cuivre appelée « Porte-Echantillon Cuivre » (PEC) est maintenue typiquement 30°C au-dessus de la température de PEF, grâce à une résistance chauffante. Sa fonction est d'assurer une source de froid stable pour les blocs des microbalances (et pour les plaques de collection), qui doivent être régulés à -80°C . Le joint en SIGRAFLEX (matériau graphite) coincé entre le PEC et le PEF a pour fonction de fiabiliser leur contact thermique.

Les quatre blocs de microbalances sont montés en parallèle sur le PEC. Chacun des blocs a son propre contrôle thermique indépendant comprenant une résistance chauffante permettant de réguler sa température ou de réaliser les ATG de manière indépendante. Ils sont séparés du PEC par une rondelle isolante en PTFE.

Enfin, les deux plaques de collection sont montées sur les deux blocs latéraux, qui dans cette configuration ne servent pas à la mesure thermogravimétrique mais à réguler la température des plaques. Un trou a été percé dans les plaques afin que les deux quartz des blocs de microbalances centraux puissent recevoir les flux de contamination, cf. Figure 45. Chaque plaque de collection recouvre le bloc central adjacent à celui auquel elle est fixée, mais elle n'entre pas en contact avec lui.

Tous les éléments dans le même alignement vertical sont maintenus par les mêmes vis de fixation. Celles-ci engendrent un petit pont thermique parasite de la plaque vers le PEF (qu'on évaluera aussi) mais n'entrent pas en contact avec le bloc ou le PEC. Pour chaque empilement plaque-bloc-rondelle, les vis de fixation qui les maintiennent sont au nombre de deux, avec donc également deux rondelles isolantes pour chaque bloc. Ces détails seront à prendre en compte dans la suite de ce chapitre sur la modélisation thermique pour le calcul des conductances thermiques.

Un rail existe au-dessus des microbalances et des plaques et sert à contaminer des substrats transférables pour ensuite réaliser des caractérisations dans d'autres chambres d'analyse. Il n'a pas été utilisé au cours de la thèse.

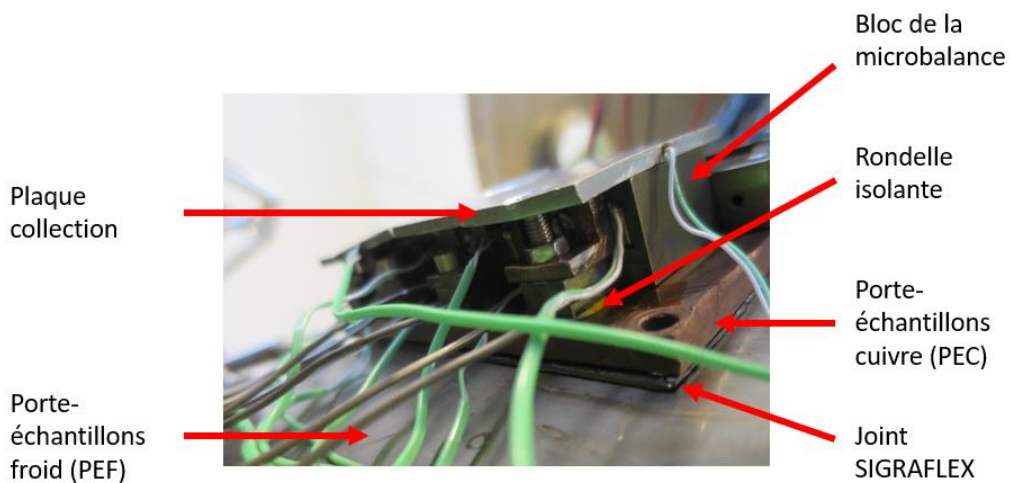
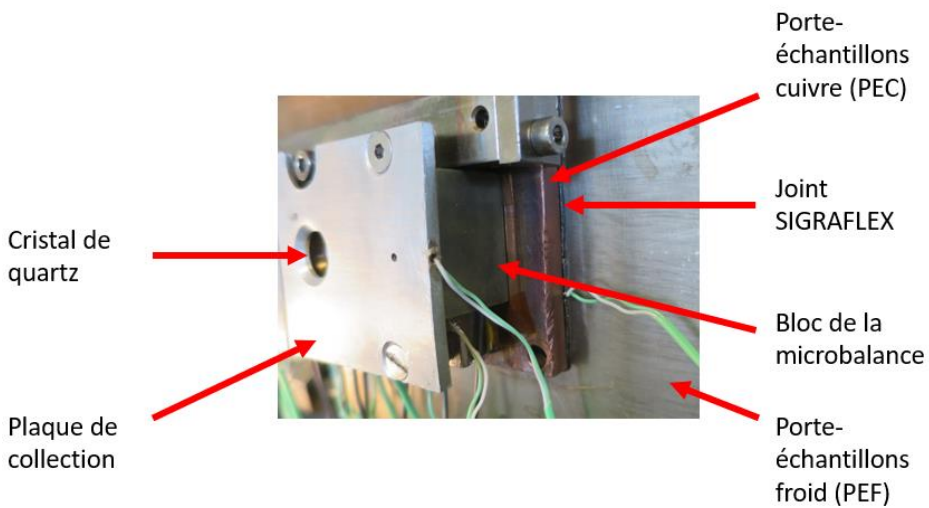
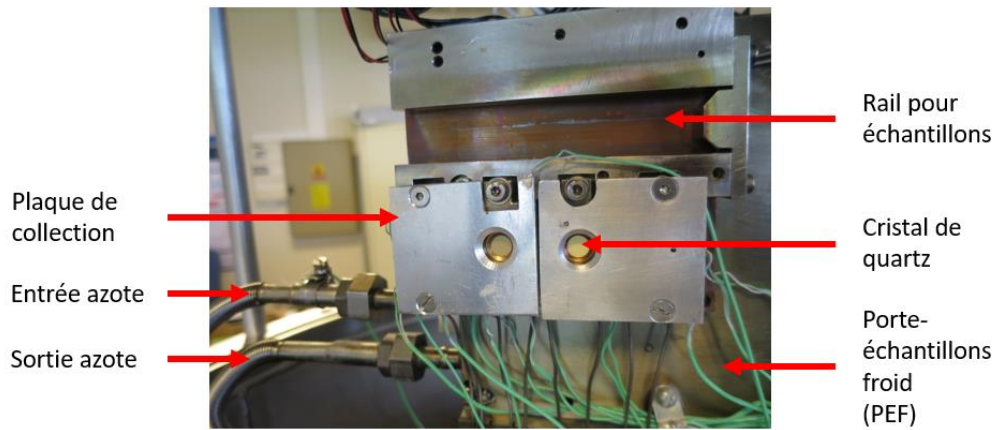


Figure 45 : Photographies du porte-échantillon vue de face (en haut), vue de côté (au milieu) et vue oblique (en bas), en configuration avec plaque

1.1.2. Transferts thermiques dans le porte-échantillon

Dans une enceinte sous vide poussé, les transferts thermiques sont généralement régis par la conduction et le rayonnement. Dans le cas de COPHOS, il existe aussi de la convection forcée à l'intérieur du PEF (uniquement).

Les transferts thermiques conductifs se déroulent au sein de l'empilement d'éléments du porte échantillon, de la plaque de collection (élément le plus chaud) vers le PEF (source de froid). L'enveloppe à 200°C est la source dominante de rayonnement thermique à l'intérieur de l'enceinte. Les transferts sont schématisés Figure 46.

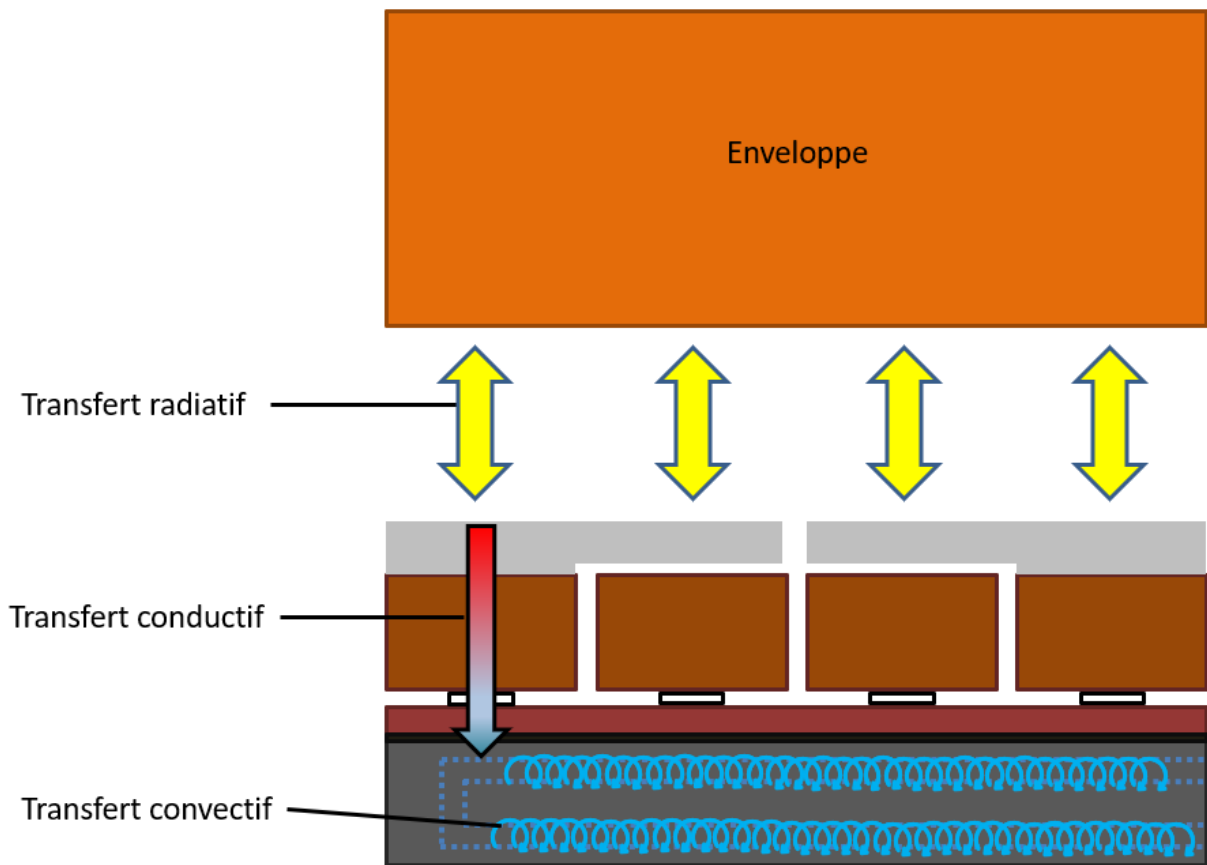


Figure 46 : Schéma des transferts thermiques du porte-échantillon

D.2.1.2. Expression des transferts thermiques

La conduction

En régime stationnaire, le flux thermique conductif à travers un solide parallélépipédique de surface S plane s'exprime, pour $T_1 > T_2$:

$$\Phi = \frac{\lambda S}{e}(T_1 - T_2) \quad (43)$$

avec :

- Φ le flux thermique, en W
- λ la conductivité thermique du matériau, en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- S la surface, en m^2
- e l'épaisseur du solide, en m
- T_1 et T_2 les températures des surfaces latérales du solide, en K

Pour modéliser la conduction thermique, il est possible de raisonner par analogie aux circuits électriques, avec la correspondance $U \leftrightarrow T$, $I \leftrightarrow \Phi$ et $R \leftrightarrow R_{th}$. On a donc :

$$(T_1 - T_2) = R_{th}\Phi \quad (44)$$

avec

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda S} \quad (45)$$

Les valeurs de résistance thermique pour les éléments du porte-échantillon sont fournies dans le Tableau 3.

Élément	Matériau	Épaisseur	Conductivité ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Surface	Résistance thermique ($K \cdot W^{-1}$)
Plaque de collection	Aluminium	2 mm	220	20 cm ²	$4.5 \cdot 10^{-3}$
Bloc	Bronze	2 cm	50	6 cm ²	$6.7 \cdot 10^{-1}$
Rondelle	PTFE	0.5 mm	0.25	0.5 cm ²	40
PEC	Cuivre	5 mm	350	100 cm ²	$1.4 \cdot 10^{-3}$
SIGRAFLEX	SIGRAFLEX	1 mm	1-10	100 cm ²	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
PEF	Inox	1.5 cm	17	400 cm ²	$2.2 \cdot 10^{-2}$
Vis	Inox	2.5 cm	17	0.14 cm ²	100

Tableau 3 : Tableau de données relatives aux résistances thermiques des éléments du porte-échantillon

On remarque que les résistances thermiques de la plaque et du PEC sont très faibles. On en déduit que la température est assez homogène dans ces éléments. En faisant l'hypothèse de contacts parfaits, c'est-à-dire de la continuité de la température aux interfaces entre les solides, on peut en déduire que la différence de température entre la plaque de collection et le bloc est très faible.

Le rayonnement

Pour décrire le rayonnement provenant de l'enveloppe et perçu par une plaque de collection, on considère l'enveloppe comme une cavité isotherme à la température T (en général 200°C, soit 473 K) à l'exception des plaques dont les dimensions sont faibles devant celles de la cavité. Ainsi, l'intérieur de la cavité peut être considéré comme peuplé d'un gaz de photons quasiment en équilibre à la température T de l'enveloppe. La puissance P_{ray} ($W \cdot m^{-2}$) reçue par unité de surface vaut donc (au maximum, en toute rigueur) :

$$P_{ray} = \sigma T^4 \quad (46)$$

Avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$). La puissance adsorbée par la plaque de collection $P_{abs pl}$ (W) vaut ainsi au maximum :

$$P_{abs pl} = \varepsilon_{pl} S_{pl} \sigma T^4 \quad (47)$$

avec :

- ε_{pl} l'émissivité thermique de l'aluminium (matériau de la plaque de collection), qui est également son absorptivité dans le domaine thermique, et vaut environ 0.5 (aluminium oxydé)
- S_{pl} la surface de la plaque, en m^2

Par application numérique, avec une surface S_{pl} de 20 cm^2 (cf. Tableau 3) la puissance absorbée par plaque de collection vaut au maximum 3W.

La convection

La convection à l'intérieur du PEF peut être modélisée de manière simple par l'expression suivante :

$$\Phi_{conv} = hS(T_{paroi} - T_{azote}) \quad (48)$$

avec :

- h le coefficient de transfert thermique en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
- S la surface d'échange en m^2

Le coefficient de transfert thermique peut fortement varier en fonction des propriétés de l'écoulement et de l'état de l'azote (liquide ou gaz).

Fluide	Coefficient de transfert thermique convectif ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	Surface d'échange estimée à l'intérieur du PEF	Température (K)	Flux thermique lorsque le PEF est à $-170^\circ C$
Azote gazeux	10 - 1000	100 cm^2	Supérieure à 77 K	2.5 à 250 W
Azote liquide	1000 – 10000		77 K	250 à 2500 W

Tableau 4 : Tableau de données relatives au modèle de convection dans le porte-échantillon

Les sources de chaleur

Les blocs des microbalances et le PEC disposent d'une résistance chauffante. Les quatre résistances des blocs sont reliées à une seule alimentation électrique de 420 W. La résistance du PEC est quant à elle reliée à la même alimentation que l'enveloppe, de 420 W également.

La puissance supplémentaire nécessaire au chauffage par la résistance électrique pendant les ATG s'exprime de la manière suivante :

$$P_{ATG} = mc \frac{dT}{dt} = C_{th} \frac{dT}{dt} \quad (48)$$

Avec :

- P la puissance en W
- m la masse de solide à chauffer
- c la capacité thermique massique $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
- $\frac{dT}{dt}$ la rampe de température en $K \cdot s^{-1}$
- C_{th} la capacité thermique $J \cdot K^{-1}$

Elément	Matériau	Masse (kg)	Capacité thermique massique c ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$)	Capacité thermique totale C_{th} ($J \cdot K^{-1}$)
Bloc	Bronze	0.1	4200	420
Plaque collection	Aluminium	0.05	900	45
Bloc + Plaque	-	-	-	465

Tableau 5 : Tableau de données relatives au calcul de la puissance fournie par les résistances des blocs et de PEC

Pendant une ATG, la rampe de température vaut $2^{\circ}C/min$. Ainsi :

$$P_{ATG} = 465 * \frac{2}{60} = 15.5 W$$

D.2.1.3. Modélisation thermique globale

On réalise à présent la modélisation thermique globale de chaque étage de l'empilement afin de vérifier qu'on répond bien, au moins théoriquement, au cahier des charges de régulation.

Régulation des plaques de collection et des blocs de microbalance

On souhaite réguler les blocs et les plaques de collection à -80°C , tout en permettant à un bloc de réaliser une ATG à 150°C sans induire de variation de température sur les blocs adjacents. On cherche donc à connaître la puissance électrique requise pour ce cahier des charges. On suppose le PEF régulé à -170°C via une circulation d'azote liquide à -195°C et le PEC régulé à une température un peu moins froide grâce à sa résistance chauffante.

Un système bloc + plaque est en interaction avec deux sources de chaleur, l'enveloppe et la résistance chauffante, et deux sources de froid, le PEC (conduction via les rondelles) et le PEF (conduction via les vis).

Le bilan des flux thermiques à l'équilibre pour un bloc + plaque est :

$$P_{\text{élec bloc+plaque}} + P_{\text{abs Pl}} - \Phi_{\text{cond rondelles}} - \Phi_{\text{cond vis}} = 0 \quad (50)$$

qui peut aussi se mettre sous la forme :

$$P_{\text{élec bloc+plaque}} = \Phi_{\text{cond rondelles}} + \Phi_{\text{cond vis}} - P_{\text{abs Pl}} \quad (51)$$

ou encore :

$$P_{\text{élec bloc+plaque}} = \frac{2(T_{\text{bloc}} - T_{\text{PEC}})}{R_{\text{th rondelle}}} + \frac{2(T_{\text{bloc}} - T_{\text{PEF}})}{R_{\text{th vis}}} - P_{\text{abs Pl}} \quad (52)$$

Un facteur 2 apparaît pour les flux des rondelles et des vis car dans chaque cas il y a deux rondelles et deux vis en parallèle.

Traitons d'abord le cas d'une stabilisation d'un système bloc + plaque à -80°C . Nous avons vu précédemment que $P_{\text{abs Pl}}$ vaut environ 3 W. Le flux conductif à travers les vis vaut :

$$\Phi_{cond vis} = \frac{2(-80 - (-170))}{104} = 1.8 W$$

Pour réguler les blocs à $-80^{\circ}C$, la température du PEC doit être comprise entre $T_{bloc} + 30^{\circ}C$, soit $-110^{\circ}C$, et T_{PEF} , soit $-170^{\circ}C$ (plage thermique constatée expérimentalement). Ainsi si $T_{PEC} = T_{bloc} + 30^{\circ}C$, $\Phi_{cond rondelles}$ vaut :

$$\frac{2(-80 - (-110))}{40} = 1.5 W$$

et, dans le cas où $T_{PEC} = T_{PEF}$, $\Phi_{cond rondelles}$ vaut :

$$\frac{2(-80 - (-170))}{40} = 4.5 W$$

Ainsi, $P_{elec bloc+plaque -80^{\circ}C}$ est compris entre :

- $1.5 + 1.8 - 3 = 0.3 W$, c'est-à-dire une puissance électrique quasi nulle (équilibre avec le flux radiatif provenant de l'enveloppe) si $T_{PEC} = T_{bloc} + 2 = 30^{\circ}C$;
- et $4.5 + 1.8 - 3 = 3.3 W$ si $T_{PEC} = T_{PEF}$.

Les deux blocs centraux ne reçoivent pas de flux radiatif. Donc $P_{elec bloc -80^{\circ}C}$ vaut entre 3.3 et 6.3 W (on ajoute 3W de flux radiatif provenant de l'enveloppe).

Pour maintenir les quatre blocs, il faut donc une puissance totale fournie par l'alimentation :

$$P_{elec totale-80^{\circ}C} = 2 * P_{elec bloc+plaque -80^{\circ}C} + 2 * P_{elec bloc -80^{\circ}C} \quad (53)$$

soit 10.5 à 19.2 W.

Traitons maintenant le cas où un bloc + plaque réalise une ATG jusqu'à $150^{\circ}C$. Il faut alors ajouter la puissance électrique nécessaire pour chauffer le bloc + plaque à $2^{\circ}C/min$ (15.5W, calculé précédemment) :

$$P_{elec bloc+plaque ATG} = \Phi_{cond rondelles} + \Phi_{cond vis} - P_{abs pl} + P_{ATG} = P_{elec bloc+plaque-80^{\circ}C} + P_{ATG} \quad (54)$$

La puissance totale que l'alimentation doit fournir dans les premiers instants de l'ATG s'exprime :

$$P_{\text{élec totale début ATG}} = P_{\text{élec bloc+plaque début ATG}} + 2 * P_{\text{élec bloc } -80^{\circ}\text{C}} + P_{\text{élec bloc+plaque } -80^{\circ}\text{C}} \quad (55)$$

soit

$$P_{\text{élec totale début ATG}} = 2 * P_{\text{élec bloc+plaque } -80^{\circ}\text{C}} + 2 * P_{\text{élec bloc } -80^{\circ}\text{C}} + P_{\text{ATG}} \quad (56)$$

Et elle vaut donc entre :

- $2 * 0.3 + 2 * 3.3 + 15.5 = 26 \text{ W}$;
- et $2 * 3.3 + 2 * 6.3 + 15.5 = 34.7 \text{ W}$.

Cependant, plus la température du bloc + plaque augmente, plus les flux conductifs sont intenses. A la fin de l'ATG, lorsque T_{bloc} vaut 150°C :

$$\Phi_{\text{cond vis max}} = \frac{2(150 - (-170))}{100} = 6.1 \text{ W}$$

et

$$\Phi_{\text{cond rondelles max}} = \frac{2(T_{\text{bloc}} - T_{\text{PEC}})}{R_{\text{th rondelle}}} = 13 \text{ à } 16 \text{ W (suivant } T_{\text{PEC}})$$

Ainsi, dans ce cas, la puissance électrique maximale à fournir s'exprime :

$$P_{\text{élec bloc totale fin ATG}} = P_{\text{élec bloc fin ATG}} + 2 * P_{\text{élec bloc } -80^{\circ}\text{C}} + P_{\text{élec bloc+plaque } -80^{\circ}\text{C}} \quad (57)$$

avec

$$P_{\text{élec bloc fin ATG}} = \Phi_{\text{cond rondelles max}} + \Phi_{\text{cond vis max}} - P_{\text{abs pl}} + P_{\text{ATG}} = 31.6 \text{ à } 34.6 \text{ W} \quad (58)$$

et

$$2 * P_{\text{élec bloc } -80^{\circ}\text{C}} = 6.6 \text{ à } 12.6 \text{ W}$$

Ainsi $P_{\text{élec bloc totale fin ATG}}$ vaut entre :

- $31.6 + 6.6 + 0.3 = 38.5 \text{ W}$;
- et $34.6 + 12.6 + 3.3 = 50. \text{ W}$.

En théorie, une alimentation de 420 W devrait donc largement couvrir ces besoins de puissance. Toutefois, il a été observé expérimentalement des situations où la température des blocs ne parvenait pas à 150°C, mais s'arrêtait vers 100°C. Cela signifie donc que la puissance électrique nécessaire pour atteindre 150°C était plus grande que les capacités de l'alimentation. Cela peut s'interpréter par le fait que la résistance thermique des rondelles est plus faible que prédite à cause d'une déformation de leur géométrie (abordé dans la section D.2.3).

Si on considère cette piste de diminution des résistances des rondelles :

$$P_{\max alim} = \Phi_{cond\ rondelles\ 100^{\circ}C} + \Phi_{cond\ vis\ 100^{\circ}C} - 2 * P_{abs\ Pl} + P_{ATG} + 3 * \Phi_{cond\ rondelles-80^{\circ}C} + 3 * \Phi_{cond\ vis-80^{\circ}C} \quad (59)$$

car il y a un bloc à 100°C, 3 autres à -80°C, 2 plaques qui reçoivent le flux radiatif de l'enveloppe, et un bloc qui réalise l'ATG.

Cette équation équivaut à :

$$\frac{2(T_{bloc\ 100^{\circ}C} - T_{PEC})}{R_{th\ rondelle}} + \frac{3 * 2(T_{bloc-80^{\circ}C} - T_{PEC})}{R_{th\ rondelle}} = P_{\max alim} + 2 * P_{abs\ Pl} - P_{ATG} - \Phi_{cond\ vis\ 100^{\circ}C} - 3 * \Phi_{cond\ vis-80^{\circ}C} \quad (60)$$

et

$$R_{th\ rondelle} = \frac{2(T_{bloc\ 100^{\circ}C} - T_{PEC}) + 3 * 2(T_{bloc-80^{\circ}C} - T_{PEC})}{P_{\max alim} + 2 * P_{abs\ Pl} - P_{ATG} - \Phi_{cond\ vis\ 100^{\circ}C} - 3 * \Phi_{cond\ vis-80^{\circ}C}} \quad (61)$$

Par application numérique, $R_{th\ rondelle}$ vaut entre 0.5 et 1.7 K·W⁻¹ avec les paramètres ci-dessous :

- $P_{\max alim} = 420\ W$
- $P_{abs\ Pl} = 3\ W$
- $P_{ATG} = 15.5\ W$
- $\Phi_{cond\ vis\ 100^{\circ}C} = 5.2\ W$
- $3 * \Phi_{cond\ vis-80^{\circ}C} = 3 * 1.8 = 5.4\ W$
- T_{PEC} entre -110 et -170°C

Cette valeur est 25 à 100 fois plus faible que la valeur théorique initiale sur la base des propriétés physique du PTFE. Il est donc peu probable qu'une diminution des propriétés d'isolation des rondelles soit la seule cause de la limitation des ATG. Nous aborderons ce sujet en détail dans la section D.2.4.

Régulation du PEC

Jusqu'à présent, nous avons pris une large plage de température pour le PEC : -110 à -170°C. On cherche désormais à savoir à quelle température réguler le PEC (à 5 degrés près) pour que les quatre blocs puissent être régulés à -80°C et que la régulation à cette température supporte le flux supplémentaire engendré par l'ATG d'un bloc. Pour cela, nous allons d'abord nous placer dans la situation de l'ATG pour resserrer la plage de température admissible pour le PEC. Puis, nous allons tester théoriquement des températures pour le PEC afin que la puissance électrique de l'alimentation soit suffisante pour que la température soit maintenue lorsque les blocs sont à -80°C.

Le bilan des flux thermiques à l'équilibre pour le PEC, à la fin de l'ATG de l'un des blocs (à 150°C) est :

$$P_{elec\ PEC} = \frac{(T_{PEC} - T_{PEF})}{R_{th\ sigraflex}} - 3 * \frac{2(T_{bloc} - T_{PEC})}{R_{th\ rondelle}} - \frac{2(T_{blocATG} - T_{PEC})}{R_{th\ rondelle}} \quad (62)$$

Nous avons pu constater expérimentalement que $R_{th\ rondelle}$ pouvait être plus faible que la valeur théorique. Nous prendrons cependant dans un premier temps la valeur de $40\ K \cdot W^{-1}$ pour les applications numériques afin de se placer dans le cas pratique sans dégradation des propriétés isolantes des rondelles abordé en fin de section D.2.4.

Il existe également une incertitude sur $R_{th\ sigraflex}$. Dans la littérature, la conductivité thermique du SIGRAFLEX dans le sens de l'épaisseur vaut environ $10\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, ce qui engendre théoriquement une résistance thermique du joint posé entre le PEC et le PEF d'environ $0.01\ K \cdot W^{-1}$ (avec un contact parfait entre le sigraflex et les surfaces qui l'enserrent). Cependant, la résistance pourrait en réalité plutôt s'approcher de $0.1\ K \cdot W^{-1}$ (cf Tableau 3). En effet, si on considère le terme $\frac{(T_{PEC} - T_{PEF})}{R_{th\ sigraflex}}$, celui-ci vaut 1000

W pour une résistance thermique de $0.01\ K \cdot W^{-1}$ et un ΔT de seulement $10^\circ C$ (on observe expérimentalement des ΔT toujours supérieurs à $10^\circ C$). Cette valeur surpasse largement les deux autres termes, dont la somme

ne dépasse pas -30 W même si on supposait T_{PEC} valant -170°C (l'alimentation électrique du PEC fournit au maximum 420W). Des applications numériques de $P_{elec\ PEC}$, avec trois températures différentes pour PEC (-110 , -130 et -150°C), sont fournies Tableau 6.

T_{PEC}	-110°C	-130°C	-150°C
$P_{elec\ PEC}$ pour $R_{th\ sigraflex} = 0.01\ \text{K}\cdot\text{W}^{-1}$	582 W	378 W	174 W
$P_{elec\ PEC}$ pour $R_{th\ sigraflex} = 0.01\ \text{K}\cdot\text{W}^{-1}$	5982 W	3978 W	1974 W

Tableau 6 : Calculs de la puissance électrique du PEC pour les températures de -110 , -130 et -150°C

Une résistance thermique de $0.01\ \text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ est donc peu réaliste car même dans le cas le plus favorable (PEC à -150°C) il faudrait une puissance électrique de 3 à 10 fois supérieure à celle de l'alimentation du PEC. Plus la valeur de la résistance thermique augmente, plus la puissance électrique s'approche de l'ordre de grandeur de la puissance de l'alimentation. La trop grande incertitude sur $R_{th\ sigraflex}$ ne nous permet pas de conclure théoriquement sur la température à choisir.

On constate expérimentalement que la température de -130°C est maintenue pendant les ATG, tandis que la température de -110°C ne l'est pas. On remarque également que l'implémentation de PEC à -150°C rend la régulation plus sensible à une diminution de la résistance thermique des rondelles.

Pour une régulation des blocs à la même température, la puissance électrique du PEC à fournir s'exprime de la manière suivante :

$$P_{elec\ PEC} = \frac{(T_{PEC} - T_{PEF})}{R_{th\ sigraflex}} - 4 * \frac{2(T_{bloc} - T_{PEC})}{R_{th\ rondelle}} \quad (63)$$

Pour une régulation de PEC à -130°C et du PEF à -170°C , lorsque les 4 blocs sont régulés à -80°C , avec $R_{th\ sigraflex}$ valant $0.01\ \text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ et $R_{th\ rondelle}$ valant $40\ \text{K}\cdot\text{W}^{-1}$, la puissance électrique à fournir est de l'ordre de 400 W. L'alimentation électrique de 420 W serait donc juste assez dimensionnée pour que le PEC soit régulé à -130°C .

Régulation du PEF

On cherche à savoir à quelle température et dans quel état doit être l'azote dans le PEF pour pouvoir réguler le PEC et les blocs dans les conditions précédemment présentées. Le bilan des flux thermiques à l'équilibre pour le PEF est :

$$\frac{(T_{PEC} - T_{PEF})}{R_{th\ sigraflex}} - hS(T_{PEF} - T_{azote}) = 0 \quad (64)$$

Au maximum, $\frac{(T_{PEC}-T_{PEF})}{R_{th\ sigraflex}}$ vaut la somme des puissances des alimentations des blocs et du PEC et de maximum un dizaine de watt de flux rayonné par l'enveloppe, soit 850 W.

Il existe une forte incertitude sur la surface d'échange à l'intérieur du porte-échantillon, ainsi que sur la température réelle de l'azote dans le PEF. De plus, de la limaille d'acier a été installée à l'intérieur de la canalisation contenant l'azote liquide (qui est percée en forme de U) pour augmenter les échanges et transformer l'écoulement laminaire en écoulement turbulent.

Supposons :

- la surface interne d'échange de 100cm² ;
- $T_{azote} = -195^{\circ}C$;
- $T_{PEF} = -170^{\circ}C$.

Le coefficient de transfert convectif de l'azote nécessaire est alors de l'ordre de grandeur de 5670 W·m⁻²·K⁻¹, ce qui correspond aux valeurs de l'azote liquide.

Conclusion de la modélisation

Grâce à la modélisation des transferts thermiques, les prérequis nécessaires à la régulation pour une caractérisation sur la plage [-80 ;150]°C ont été mis en évidence. Sous réserve de disposer de l'azote à l'état liquide, il est possible de réguler le PEF à -170°C, le PEC à -130°C et les blocs de microbalances à -80°C, tout en permettant de réaliser des ATG jusqu'à 150°C sans faire varier la température des blocs adjacents. Cette régulation est cependant fortement dépendante des résistances thermiques des rondelles qui, selon les observations expérimentales, peuvent diminuer d'une expérience à l'autre.

D.2.2. Etude de l’approvisionnement en azote du porte-échantillon

Compte-tenu des mesures expérimentales de la température du PEC et du PEF au début de la thèse, à savoir autour de -110°C , l’azote n’était vraisemblablement pas à l’état liquide à cette époque. Dans un premier temps, l’objectif a consisté à comprendre les raisons pour lesquelles il n’était pas à l’état liquide. Ensuite, des développements techniques ont été réalisés pour disposer de l’azote liquide.

D.2.3.1. Revue de la conception de la régulation du porte-échantillon froid (PEF)

L’azote qui sert à la régulation du PEF provient d’un réservoir à l’extérieur du bâtiment, où il est stocké à -183°C sous une pression de 3,5 bar cf. Figure 47. L’admission de l’azote dans COPHOS est régie par l’ouverture d’une microvanne commandée par un régulateur cf. Figure 48. Une stratégie de régulation en boucle fermée (asservissement) permet d’ajuster l’ouverture de la microvanne pour optimiser le flux d’azote et réguler le PEF autour de la température de consigne. La même stratégie de régulation existe pour l’enveloppe, qui était maintenue à une époque à -180°C avant le développement des caractérisations en mode chaud (mode utilisé pendant la thèse).

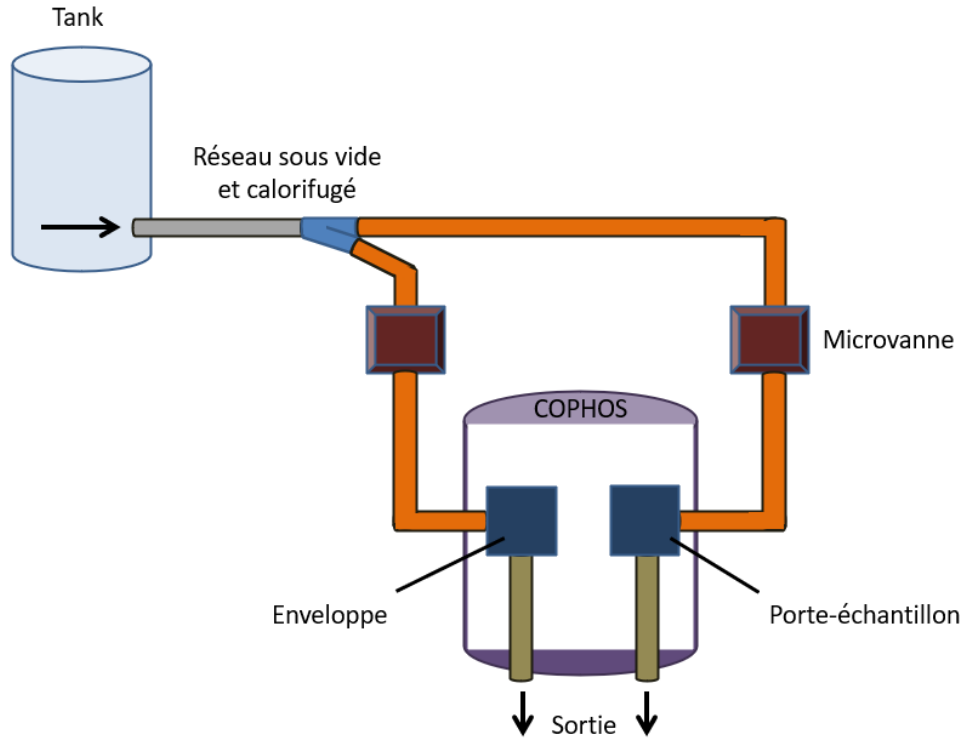


Figure 47 : Schéma du réseau d'approvisionnement en azote liquide de COPHOS

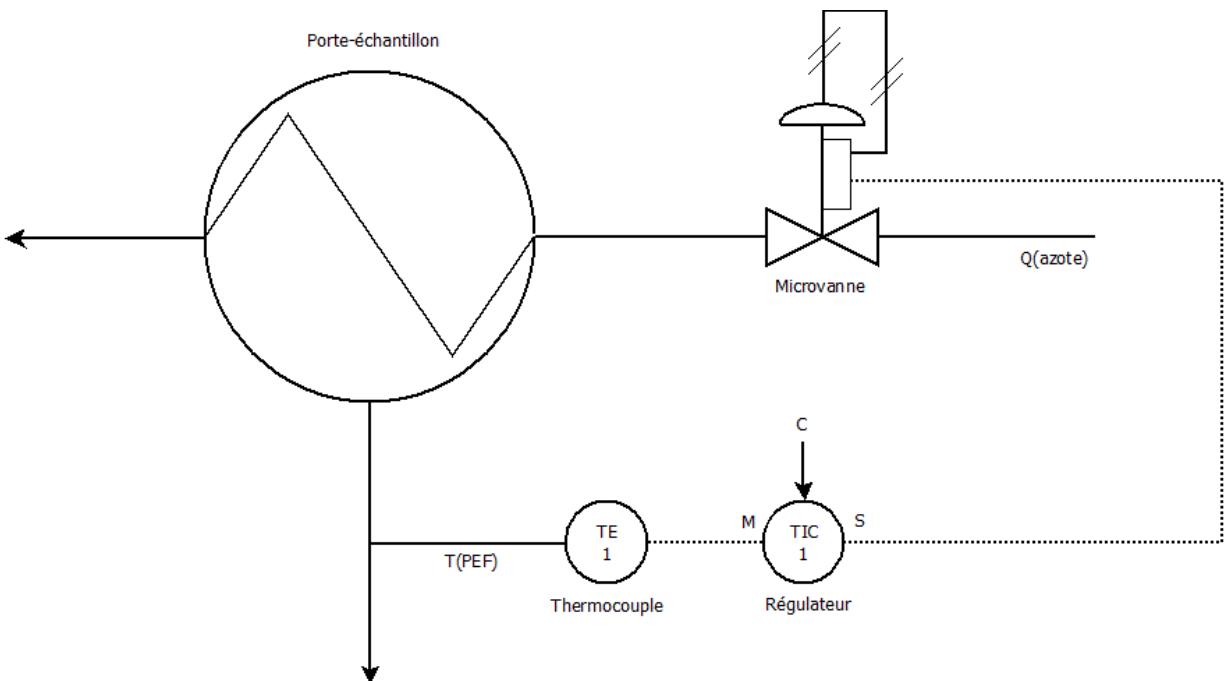


Figure 48 : Schéma de régulation du porte-échantillon froid (PEF) : le débit d'azote (symbolisé par la flèche en forme de Z dans le cercle) qui circule à l'intérieur du PEF est régulé par une microvanne ; la température du PEF (flèche vers le bas) est mesurée par un thermocouple ; l'information (pointillées) est transmise au régulateur qui commande le servomoteur de la microvanne pour réguler à nouveau le débit d'azote

D.2.3.2. Mise en évidence d'une régulation à l'azote liquide dans des conditions particulières

A priori, le réseau d'azote du laboratoire délivre de l'azote à l'état liquide pourvu que l'azote gazeux résiduel présent dans les canalisations en début d'essai soit purgé. La présence d'azote à l'état gazeux provient donc du moyen d'essai. Pour comprendre pourquoi l'azote n'est pas à l'état liquide, des essais ont été réalisés avec la chaîne de régulation de l'enveloppe (même si le mode froid de l'enveloppe n'est pas utilisé pendant les caractérisations).

Au cours des essais, on observe une régulation de l'enveloppe à -170°C . De l'azote liquide circule donc dans l'enveloppe. Lorsque l'enveloppe et le PEF sont tous les deux régulés à l'azote, la température du PEF chute elle-aussi à -170°C . Ainsi, la régulation à l'azote liquide de l'enveloppe permet au PEF d'être lui-aussi régulé à l'azote liquide.

Pourtant, lorsque l'enveloppe est utilisée en mode chaud et que l'on tente de réguler le PEF à l'azote liquide, la microvanne du PEF est ouverte au maximum, mais la température est toujours limitée vers -110°C .

La régulation du PEF est alors typique d'une boucle ouverte mal calibrée : le régime permanent est atteint au bout d'un temps très long, et la valeur de consigne n'est jamais dépassée (dans notre cas elle n'est même pas suffisamment approchée). Les paramètres de régulation ont été changés pour réguler en boucle ouverte, cependant aucun changement positif n'a été observé. On peut alors en déduire que la chaîne de régulation à l'azote liquide de l'enveloppe est fonctionnelle, contrairement à celle du PEF.

D.2.3.3. Identification technique des causes de la régulation en boucle ouverte à l'azote gazeux

Dans un premier temps, l'hypothèse d'un bouchon dans la ligne d'azote du PEF a été émise :

- soit dans la microvanne à cause du pointeau (qui sert à réguler le flux d'azote) ;
- soit dans le PEF à cause de la laine d'acier (qui sert à augmenter les transferts thermiques dans le PEF).

La microvanne a été changée et la laine d'acier retirée : aucune différence n'a été observée. L'hypothèse a donc été invalidée.

Dans un second temps, une étude du fonctionnement de chaque maillon de la chaîne de régulation du PEF a été effectuée. Les tests ont consisté à remplacer chaque maillon par son équivalent de la chaîne de régulation de l'enveloppe qui, elle, est fonctionnelle.

Les essais ont révélé que le régulateur du PEF était défectueux : bien que celui-ci indiquât être au maximum de ses performances, la tension qu'il fournissait à la microvanne ne permettait pas une ouverture complète de la microvanne du PEF. L'azote qui traversait le PEF était donc seulement gazeux à -110°C car le débit d'azote dans la ligne était trop faible.

D.2.3.4. Régulation à l'azote liquide

Le régulateur défectueux a été remplacé. Une stratégie de régulation PID a été choisie pour réguler le PEF car elle permet de faire un compromis entre rapidité, précision et stabilité. Des régulations à l'azote liquide stables et reproductibles ont été réalisées à la suite de ce remplacement. Par conduction, les composants ont été refroidis à des températures inférieures à -80°C . De plus, la température du PEF reste stable pendant les ATG. Cette plus grande puissance de froid s'explique par le fait que la valeur du coefficient de transfert thermique convectif de l'azote liquide vaut entre 1000 et 10000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ contre 10 à 1000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'azote gazeux.

Grâce à l'azote liquide, Le PEF est donc transformé en un cryostat à une température proche de -170°C . Celle-ci est unique car elle est fonction des propriétés de fluide de l'azote liquide (pression température, célérité, etc.) et de la conduction dans le corps en acier inoxydable du porte-échantillon. Ces propriétés ne peuvent pas être contrôlées par l'expérimentateur, mais s'avèrent être stables dans le temps compte-tenu de la stabilité du stockage et de la distribution de l'azote liquide.

Un autre avantage de la régulation à l'azote liquide est qu'elle n'est pas sensible à d'autres utilisateurs d'azote liquide, car aucune perturbation du débit n'a été observée pendant les essais conjoints avec d'autres moyens d'essai.

En revanche, l'inconvénient de la régulation à l'azote liquide est la formation de givre en sortie de COPHOS, ce qui présente un risque de dégradation par dégivrage pour le faux-plafond de la salle d'expérimentation.

Conclusion du sous-chapitre D.2.2

Le régulateur du PEF défectueux réduisait le débit d'azote, qui restait alors à l'état gazeux à l'intérieur du PEF. Son changement a conduit à la capacité de régulation à l'azote liquide. Par augmentation des transferts thermiques, les plaques ont pu être refroidies à la température objectif de -80°C .

D.2.3. Développement des résistances thermiques des blocs des microbalances et des plaques de collection

Comme nous avons pu le voir précédemment, en particulier dans le B.4.2, certains blocs ne parvenaient pas à la température maximum de l'ATG. Cela semble provenir du fait que la résistance thermique des rondelles est plus faible que prédite par la théorie à cause d'une modification de la géométrie des rondelles. Une analyse expérimentale a donc été conduite pour vérifier ces hypothèses.

D.2.3.1. Mise en évidence expérimentale de la dégradation des rondelles

Le démontage et le contrôle visuel des éléments ont révélé une forte dégradation des rondelles isolantes en PTFE. Celles-ci ont été très largement déformées cf. Figure 49. Leur épaisseur a diminué, à tel point que certaines rondelles paraissaient translucides et présentaient l'empreinte du bloc QCM et de la vis de fixation avec des bourrelets d'expulsion de matière. Leur surface a augmenté, jusqu'à être multipliée par 3.



Figure 49 : Photographie des rondelles isolantes déformées du porte-échantillon

On peut alors en déduire que, à cause de leur déformation, la conductance thermique des rondelles a été augmentée. Avec une surface multipliée par 3, l'épaisseur est divisée en principe par environ 3 et la résistance thermique de la rondelle est diminuée d'un facteur 3^2 ($R_{th} \sim 4 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$). Le flux thermique est alors multiplié d'autant, et il faut alors une plus forte puissance électrique pour chauffer les blocs.

Ainsi, la déformation des rondelles semble expliquer l'arrêt des ATG avant la température maximale.

D.2.3.2. Etudes des causes des dégradations

La suite de la démarche consiste à identifier les causes des déformations des rondelles. Les forces mécaniques (serrage) et la température sont les seules variables qui affectent les propriétés physiques des rondelles.

L'étude des températures implémentées pour les divers tests thermiques a révélé que l'exposition des rondelles à des hautes températures, supérieures à 150°C, a engendré une dégradation de la qualité de la régulation thermique des composants. Ces expositions à hautes températures sont survenues pendant les étapes de décontamination thermique :

- entre chaque caractérisation de matériaux lorsque COPHOS est décontaminé thermiquement plusieurs jours à haute température, jusqu'à typiquement 250°C, pour nettoyer toutes ses surfaces significativement ;
- avant chaque dégazage lorsque les composants sont portés à 200°C, pendant 15 min, afin de réémettre la contamination résiduelle.

Cela suggère donc qu'à haute température, le matériau PTFE subit des transformations structurales (dilatation sous contrainte, voire transition vitreuse), qui entraînent une déformation physique et une perte de ses propriétés isolantes. Cette déformation sous contrainte est évoquée dans la documentation du fournisseur cf. Figure 50. Sous charge (4N/m^2), à température ambiante et pendant 24h, le matériau se déforme de 14 à 17%. Après inhibition de la charge, le matériau reste déformé de 7 à 8%. Sous charge (4N/m^2), à 260°C et pendant 24h, le matériau se déforme de 30 à 32%. Après inhibition de la charge, le matériau reste déformé de 17 à 19%.

Référence	PTFE	VALEUR	
		Extrudés	Moulés
PROPRIETES MECANIKUES			
1. Densité	ASTM D792	2.14 –2.18 g/cm ³	2,14 –2,18 g/cm ³
2. Dureté, Shore D	ASTM D2240	51 - 60 Sh	60 - 65 Sh
3. Résistance à la traction	ASTM D4745	> 20 N/mm ²	25 - 31 N/mm ²
4. Allongement à la rupture	ASTM D4745	>200 %	300 - 400 %
5. Résistance à la compression avec déformation 1%	ASTM D695	4 - 5 N/mm ²	4 - 5 N/mm ²
6. Déformation sous charge à température ambiante depuis 24 heures à 13.7 N/mm ²	ASTM D621	14 - 17 %	14 - 17 %
7. Déformation permanente comme plus haute et depuis 24 heures de repos	ASTM D621	7 - 8 %	7 - 9 %
8. Déformation sous charge à 260°C depuis 24 heures à 4.1 N/mm ²	ASTM D621	/	30 - 32 %
9. Déformation permanente comme plus haute et depuis 24 heures de repos	ASTM D621	/	17 - 19 %

Figure 50 : Extrait de la documentation du matériau constitutif des rondelles isolantes du porte-échantillon

Ainsi, l'utilisation de rondelles en PTFE conduit indubitablement à la déformation géométrique des rondelles, et donc à la dégradation de leur résistance thermique.

D.2.3.3. Choix du matériau pour les rondelles isolantes

Remplacer le matériau PTFE est une piste d'amélioration de la conception des rondelles. Celles-ci sont des éléments de la conception du porte-échantillon qui peuvent être changés facilement, sans remettre en cause l'entière conception de la régulation. Une recherche de matériau isolant, résistant aux hautes températures et compatible avec le vide poussé a été effectuée pour remplacer le PTFE. Le Kalrez 8900 a été choisi, selon ces critères. Cependant, le Kalrez s'est révélé très déformable sous contrainte. Il faudrait alors sélectionner un matériau isolant non déformable et compatible avec les contraintes de faible dégazage sous vide requis sur le moyen d'essai, mais le manque de temps n'a pas permis de trouver une solution permanente. Il a donc été décidé de conserver le matériau initial (PTFE) mais d'effectuer des changements fréquents des rondelles dès qu'elles présentent des signes de déformation.

D.2.3.4. Bonnes pratiques vis-à-vis de la dégradation des rondelles

Pour limiter la déformation des rondelles, les protocoles ont été modifiés afin de limiter l'exposition du PTFE aux hautes températures.

Il est essentiel de pouvoir décontaminer COPHOS en profondeur entre la caractérisation de deux matériaux différents. Dans le cas inverse, les mesures ATG/SM ne seraient pas représentatives du contaminant réel étudié. On ne peut donc pas se passer des hautes températures pendant les décontaminations de longue durée entre deux matériaux réels différents. En revanche, les décontaminations courtes, juste avant un dégazage, afin d'éliminer la couche de contamination résiduelle, peuvent être exécutées à 150°C au lieu de 200°C.

Compte-tenu de la nécessité d'avoir un couple de serrage élevé pour garantir de bons transferts thermiques entre bloc et plaque, une déformation des rondelles est inévitable. Une gestion des stocks adaptée a été mise en place à cet effet (8 rondelles à chaque remplacement complet). Afin de garantir les mêmes valeurs de résistance de contact entre tous les composants, il a été décidé de serrer les vis de fixation au maximum à chaque ouverture du couvercle de COPHOS (chaque rupture du vide), même si, en l'absence de système de serrage dynamométrique, le couple de serrage maximal dépend de la force donnée par l'expérimentateur.

Grâce à ces pratiques, il est possible de limiter la dégradation des résistances thermiques des rondelles et des contacts thermiques lors des essais expérimentaux. Si les propriétés de régulation diminuent, un remplacement des rondelles permet de rétablir la qualité de la régulation.

Conclusion du sous-chapitre D.2.3

Une dégradation géométrique des rondelles a été mise en évidence. Cela a eu pour conséquence de diminuer leur résistance thermique. Grâce au remplacement des rondelles dégradées, la régulation des blocs et des plaques de collection est conforme au cahier des charges. Cela nécessite une rigueur et une constance de l'état des rondelles et du serrage des vis de fixation. Des pistes ont été envisagées pour fiabiliser ces aspects, et pourront être mises en place lors de travaux ultérieurs à la thèse.

D.2.4. Développement du système de régulation des quartz des microbalances

Bien que la régulation des blocs et des plaques de collection soit très fine, au dixième de degré près, on constate des fluctuations de fréquence parasites sur les microbalances. Ces variations de fréquence engendrent des variations de masse déposée non physiques. On se propose donc d'identifier les causes de cet artefact et de l'éliminer.

D.2.4.1. Etude de l'artefact de fréquence des quartz

1.1.3. Description du signal parasite

Le signal parasite est apparu suite aux travaux précédemment décrits dans les sections D.2.3 et D.2.4. Il se manifeste lorsque les microbalances sont à température constante à -80°C . Habituellement, la dérivée de la perte de masse oscille de $0.2 \cdot 10^{-8} \text{g/cm}^2/\text{min}$ autour d'une valeur moyenne correspondant à la contamination résiduelle du moyen d'essai. Dans le cas présenté Figure 51 haut, certaines oscillations sont 100 fois plus fortes. On peut constater très nettement que le problème provient d'une variation de fréquence du quartz cf. Figure 51 milieu. Dans le cas précis présenté, il n'y a pas de phénomène de contamination (les échelles de temps des graphiques le prouvent car elles sont très faibles devant les cinétiques contamination). Il s'agit donc d'un problème thermique. Cependant, la température du bloc de la microbalance ne subit pas de fluctuations : elle montre un comportement normal de régulation stationnaire cf. Figure 51 bas. Ainsi, la température du quartz fluctue pour une autre raison qu'il reste à déterminer.

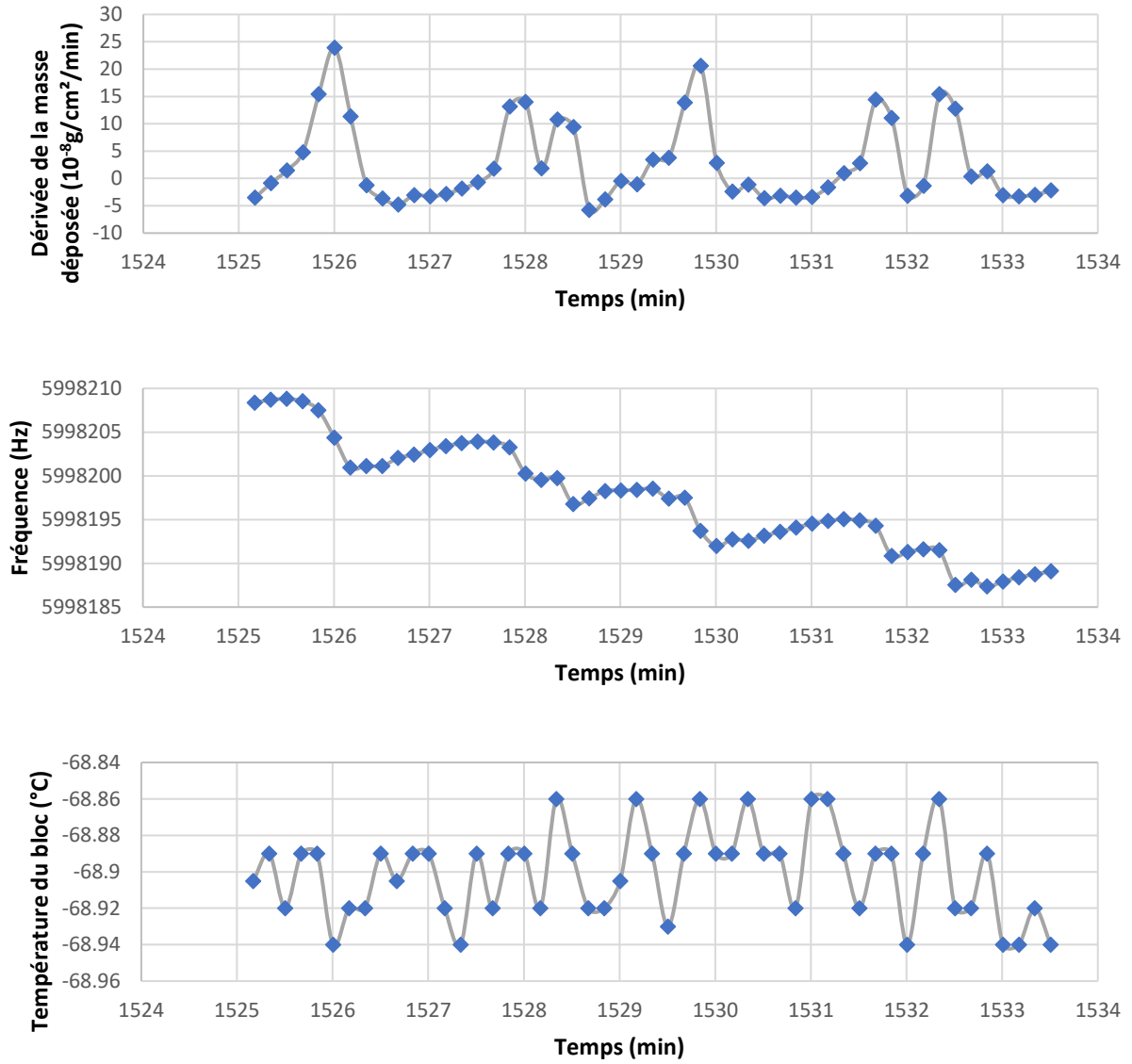


Figure 51 : Mise en évidence des fluctuations de fréquence parasites sur les quartz

L'étude d'un étalonnage à 2°C/min révèle qu'une variation de 0,1 °C engendre une variation de 1Hz cf. Figure 52. La réciproque est aussi vraie.

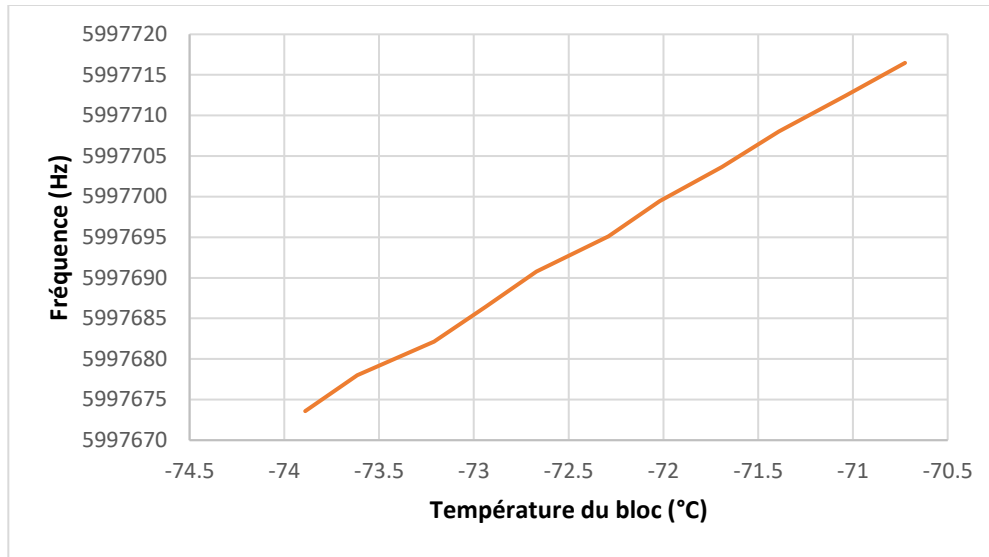


Figure 52 : Fréquence d'un quartz en fonction de la température du bloc lors d'un étalonnage à 2°C/min

La température du bloc ne semble donc pas la raison pour laquelle la fréquence du quartz varie. A titre de comparaison, la Figure 53 illustre la fréquence dans un cas sans artefact.

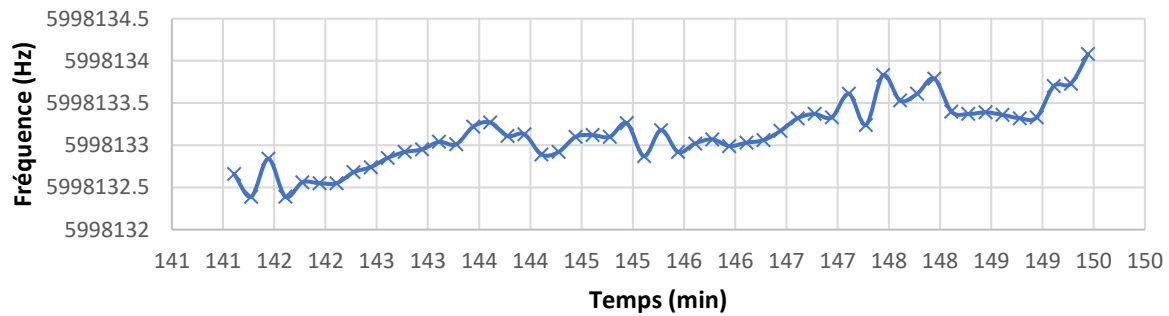


Figure 53 : Fréquence d'un quartz en fonction du temps pendant une stabilisation de la température du bloc à -80°C sans artefact

1.1.4. Origine de l'artefact de variation du signal ATG

L'étude des profils de température des éléments du porte-échantillon a mis en évidence des fluctuations de températures simultanées sur le PEF cf. Figure 54.

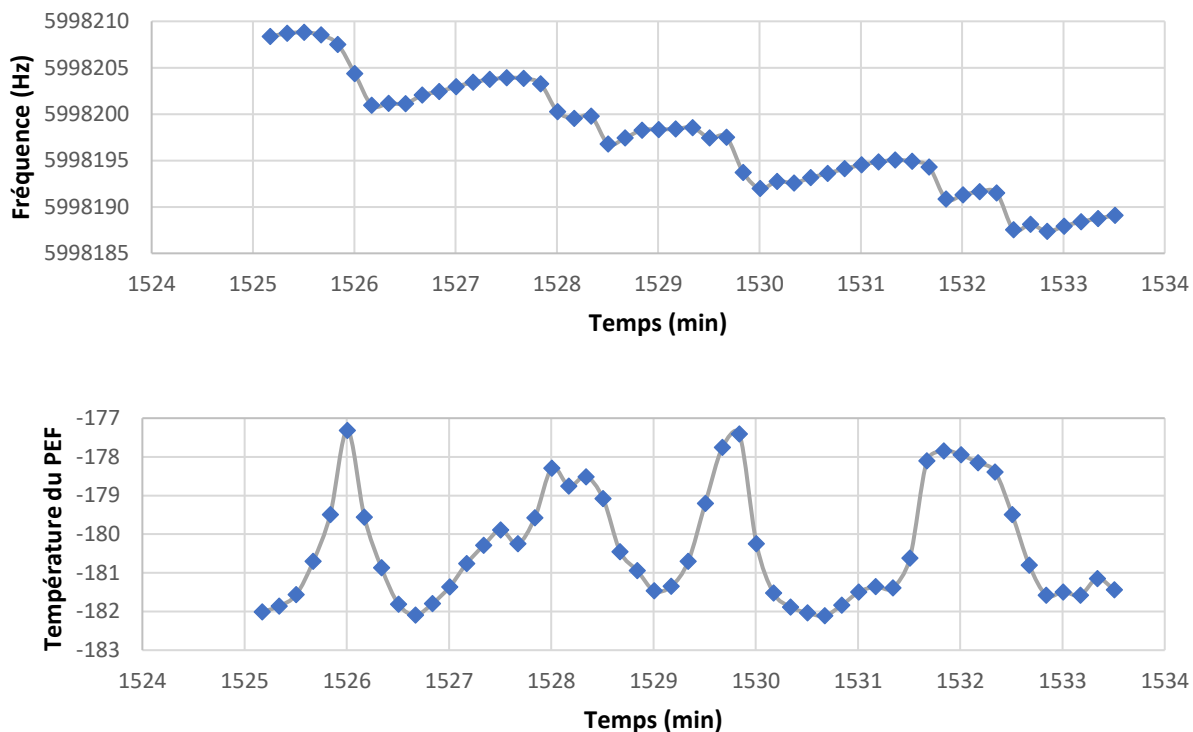


Figure 54 : Comparaison de la fréquence du quartz avec la température du PEF

On peut en déduire que les variations thermiques du PEF sont à l'origine de variations de température des quartz et donc de l'artefact sur les microbalances à quartz.

Une étude a donc été initiée pour identifier les causes des variations thermiques de PEF. Il s'agit de la régulation car ces variations surviennent en fonction des cycles de régulation du PEF.

En effet, lorsque la température de PEF est stabilisée vers sa consigne, en réalité $T(\text{PEF})$ oscille dans une fourchette pouvant aller jusqu'à 10°C autour de cette valeur (régime d'asservissement non amorti). A l'approche de la consigne sur PEF, la microvanne se ferme peu à peu, ce qui réduit le débit d'azote, pour éviter le dépassement de la consigne. Cependant, comme le débit se réduit au niveau de la microvanne, jusqu'à être très faible, le liquide commence à se transformer en gaz (début de sifflement caractéristique audible par l'expérimentateur), et la régulation se fait avec un mélange d'azote liquide et gazeux. Ce mélange d'azote liquide et avec une faible quantité d'azote gazeux est un fluide dont la capacité thermique est plus haute que l'azote liquide⁴⁴. Ainsi, cela provoque instantanément le dépassement de la consigne et la fermeture complète de la vanne.

Pendant quelques dizaines de secondes après le dépassement, la température du PEF augmente progressivement à cause de la conduction thermique. Cependant, pendant ce temps là, dans le réseau d'approvisionnement en amont de la microvanne, l'azote a le temps de se réchauffer et de se transformer totalement en gaz. Lorsque la microvanne s'ouvre à nouveau, l'azote entrant n'est plus un mélange liquide/gaz à -170°C mais un gaz à une température plus chaude. Celui-ci réchauffe encore plus le porte-échantillon. Il faut attendre quelques secondes que l'azote gazeux soit purgé pour retrouver l'azote liquide, et donc revenir vers la température de consigne. C'est la raison pour laquelle la température du tuyau d'entrée du PEF varie autant.

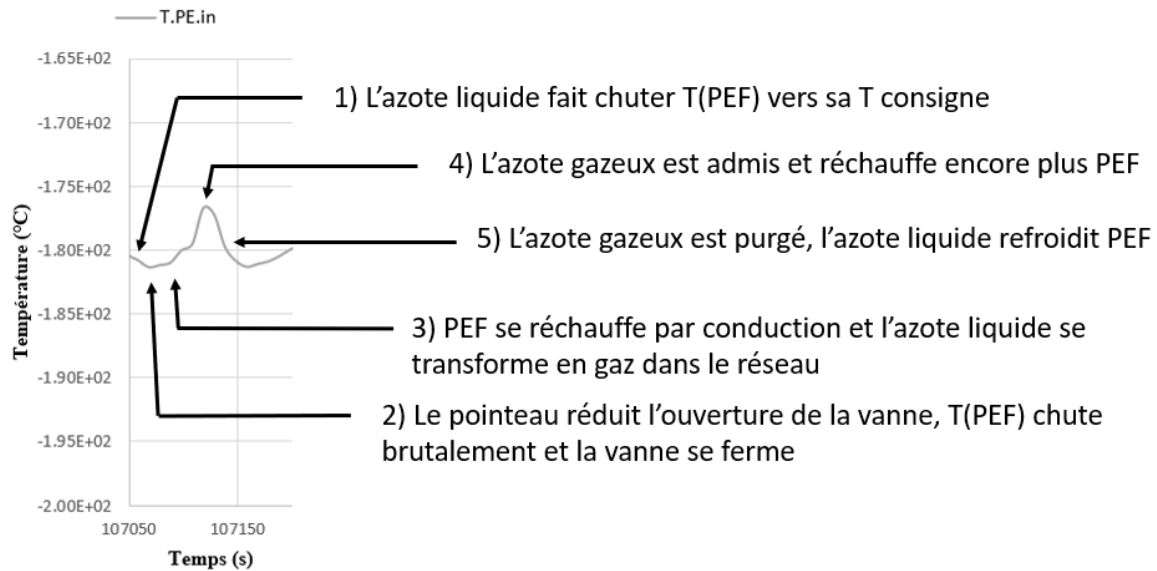


Figure 55 : Explication graphique des variations de température de PEF

On peut en conclure que les paramètres de régulation de PEF sont responsables du signal parasite sur les microbalances à quartz.

D.2.4.2. Développement des paramètres de régulation de PEF

Pour éliminer l'artefact sur les microbalances, il faut modifier la régulation de PEF. Comme nous avons pu le voir dans la Partie Matériel et Méthodes, PEF est régulé en boucle fermée Figure 56. Nous allons donc agir sur les différents organes de la boucle pour modifier la régulation et stabiliser la température de PEF.

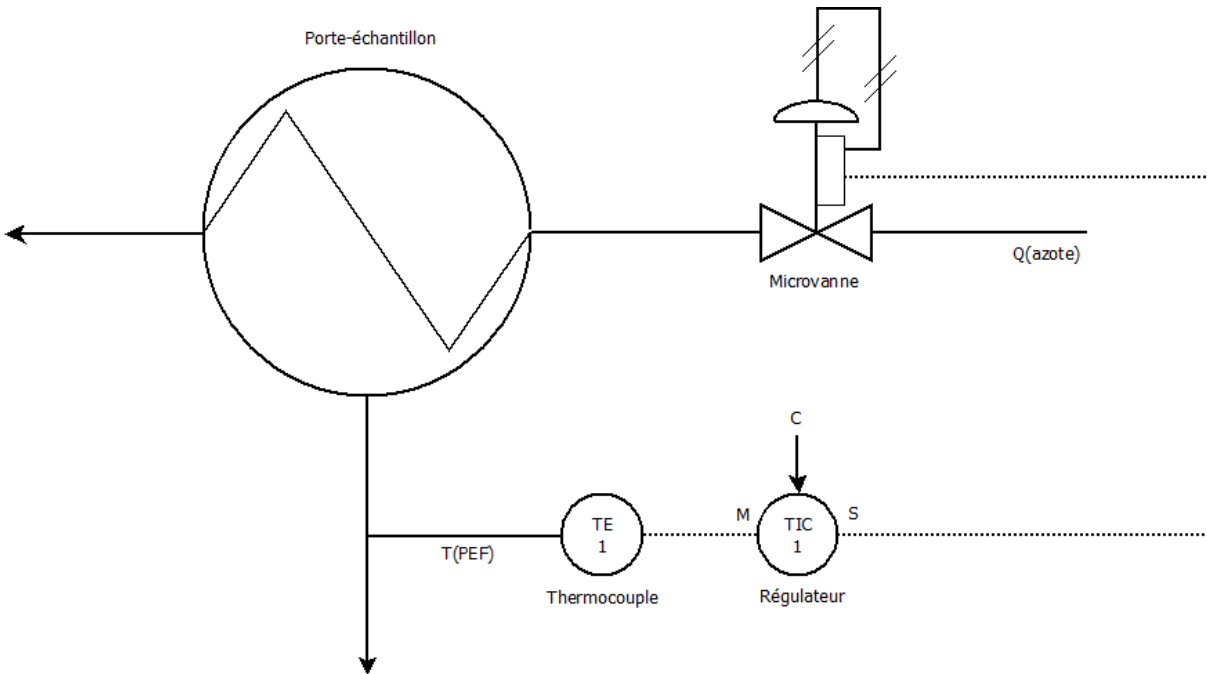


Figure 56 : Schéma de régulation du porte-échantillon froid (PEF) ; le débit d'azote qui circule à l'intérieur du PEF est régulé par une microvanne ; la température du PEF est mesurée par un thermocouple ; l'information est transmise au régulateur qui commande le servomoteur de la microvanne pour réguler à nouveau le débit d'azote

1.1.5. Déplacement du capteur de la boucle d'asservissement

Le placement du thermocouple de régulation sur le corps en inox du porte-échantillon engendre un retard de régulation. Il a été décidé de déplacer le thermocouple sur le tuyau entrée PE au plus proche de la source de froid pour la réguler le plus finement possible cf. Figure 57. Lors des essais menés par la suite, les variations ont diminué mais restent encore trop importantes, avec une intensité équivalente à celle du signal résiduel.

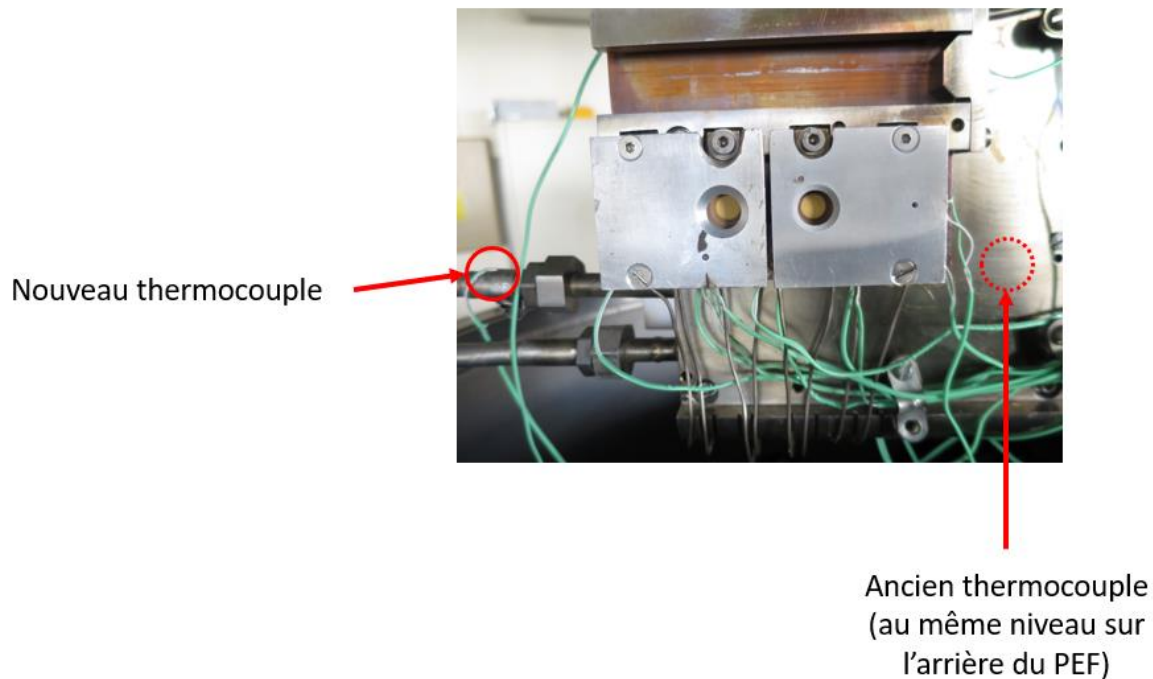


Figure 57 : Emplacements des thermocouples de régulation du PEF

1.1.6. Etude des paramètres PID

D'après la science de la régulation (automatisme), les performances d'une régulation s'expriment selon les trois critères suivants :

- la précision, définie par l'écart entre la consigne et l'erreur statique stable ;
- l'amortissement, défini par l'allure de la réponse en fonction du dépassement et des oscillations (régime périodique, amorti, critique) ;
- la rapidité, traduit la durée du régime transitoire pour atteindre 95% de la consigne.

En règle générale, on cherche à obtenir un régime transitoire court et un amortissement faible (fluctuations autour de la consigne en régime stationnaire), avec la plus forte précision. Pour cela, on utilise des boucles d'asservissement comprenant des régulateurs PID. C'est le cas pour le PEF de COPHOS.

Les régulateurs PID utilisent trois actions différentes :

- proportionnelle (P), qui définit le pourcentage de signal en entrée nécessaire pour que la sortie varie de 100% ;
- intégrale (I), qui évolue au cours du temps et tend à annuler l'erreur statique ;

- dérivée (D), qui amplifie les variations brusques de la consigne pour réduire le temps du régime transitoire.

Pour la régulation de COPHOS, il faut absolument éviter le dépassement (overshoot) de la température de consigne car si la microvanne se ferme, l'azote liquide se transforme en gaz dans la ligne. Une étude paramétrique expérimentale a révélé l'existence d'un dépassement, quels que soient les trios de paramètres PID choisis. Cela est dû à l'implication de l'action intégrale qui tend à effacer l'erreur statique par oscillation et amortissement autour de la consigne. Lorsque la température de PEF s'approche de la consigne, la microvanne se ferme : un pointeau descend pour réduire le passage d'azote. Même une faible valeur de I n'a pas permis d'obtenir une bonne régulation.

1.1.7. Régulation en boucle ouverte

Une solution au problème est l'utilisation de la régulation en boucle ouverte. Son intérêt réside dans la définition d'une ouverture constante, qui engendre une température constante sur PEF. L'inconvénient d'une telle stratégie de régulation est que l'absence d'asservissement ne compense plus aucune perturbation qui peut survenir sur la chaîne de régulation.

Une excellente régulation des composants a été obtenue avec une ouverture de pointeau maximale. Les fluctuations thermiques des quartz ont disparu. Cependant, ce mode de régulation provoque la formation de givre en sortie de COPHOS. L'azote qui circule possède une telle capacité de froid qu'il abaisse considérablement la température du tuyau d'extraction d'azote (à l'air libre), en-dessous de 0°C. Le tuyau d'extraction démarre à la sortie de COPHOS et passe à travers le faux plafond. Le givre peut donc représenter un risque de dégradation du faux-plafond du laboratoire par dégivrage. Il a été choisi de réguler PEF en mode manuel, mais il reste des efforts à produire pour limiter le givre.

D.2.4.3. Développement de COPHOS pour la limitation de la formation de givre

1.1.8. Mode manuel optimisé

Pour limiter la formation de givre, une étude paramétrique de la boucle ouverte a été menée pour optimiser le pourcentage d'ouverture de la microvanne. Celui-ci a été réduit de 100% à 88%. L'azote qui sort de COPHOS givre ainsi beaucoup moins le tuyau d'extraction, et le risque lié au dégivrage a été éliminé.

Cependant, des variations de flux d'azote dues à l'utilisation d'une autre installation expérimentale du laboratoire, non compensées par la boucle ouverte, font varier la température de PEF. Par conduction, cela fait aussi varier la température des composants. Il est toujours possible de compenser via l'augmentation du pourcentage d'ouverture de pointeau (95%), mais cela est incompatible avec la limitation de la formation de givre qui est dangereuse dans cette configuration.

1.1.9. Installation d'un échangeur thermique

Pour solutionner le problème de la formation de givre, l'idée consiste à réchauffer de façon localisée et contrôlée l'azote en sortie de COPHOS. Un échangeur thermique prévu à cet effet était disponible sur une autre installation au laboratoire cf. Figure 58. L'azote circule à travers un serpentin sur lequel sont soudées des ailettes métalliques. Un flux d'air chaud est généré sur les ailettes, ce qui les maintient à température ambiante ou plus chaude, et permet de réchauffer le serpentin et donc l'azote qui circule à l'intérieur. Ce dispositif a été installé en sortie de COPHOS. Son utilisation a permis de conserver une ouverture de pointeau de 95% tout en éliminant le risque lié à la formation de givre. Avec un tel dispositif, la régulation est strictement conforme au cahier des charges.

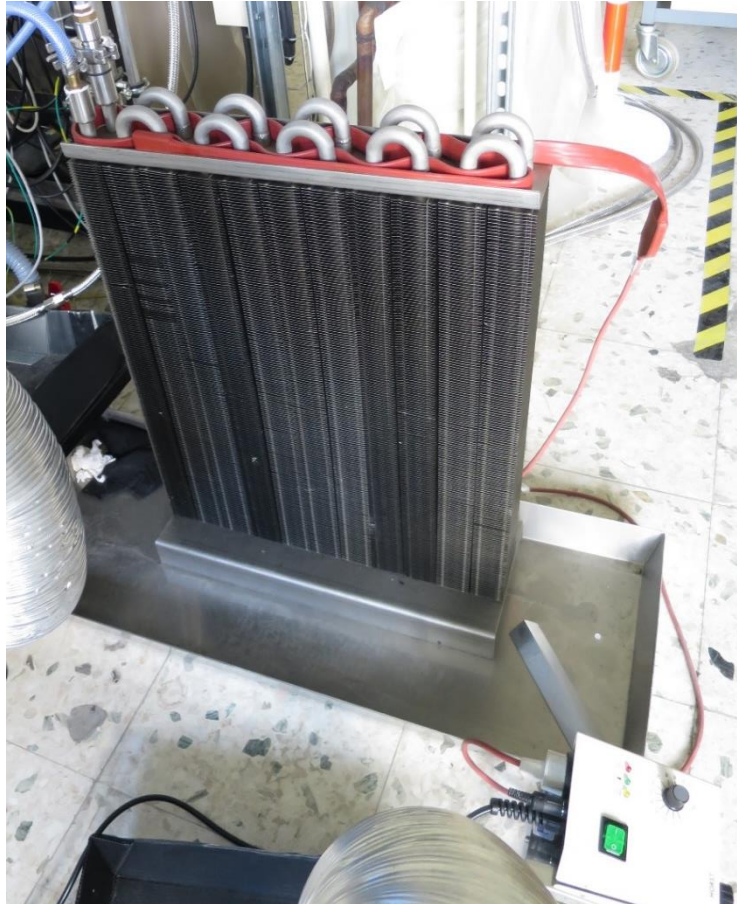


Figure 58 : Photographie de l'échangeur de chaleur pour l'azote en sortie de dispositif

Conclusion du sous-chapitre D.2.3

Les causes du signal parasite sur les quartz ont été identifiées : il s'agit de la régulation du PEF. Le thermocouple du PEF a été déplacé sur le tuyau d'entrée d'azote du porte-échantillon, au plus proche de la grandeur à mesurer. L'étude des paramètres PID a révélé qu'une stratégie de régulation PID engendre indubitablement des fluctuations thermiques sur les microbalances. Une stratégie de régulation de PEF en boucle ouverte a donc été choisie pour résoudre l'artéfact. Une excellente régulation à l'azote liquide a été obtenue. Cependant, cette stratégie de régulation est soumise aux aléas du réseau d'azote et génère un important taux de givre sur les tuyaux d'extraction de COPHOS qui représente un risque pour les installations de la salle d'expérimentation. Pour résoudre ces deux problèmes, un échangeur thermique a été installé en sortie d'azote de COPHOS pour réchauffer localement l'azote et stabiliser la température du porte-échantillon.

Conclusion du chapitre D.2

Les transferts thermiques au sein du porte-échantillon ont été modélisés. Par confrontation avec les observations expérimentales, les causes des limitations thermiques de la régulation des microbalances et des plaques ont été identifiées : il s'agit de l'absence d'azote liquide et de la dégradation des résistances thermiques des rondelles en PTFE. Des développements techniques ont été conduits pour garantir l'existence de l'azote à l'état liquide. La dégradation des résistances thermiques des rondelles provenait de déformations structurales à cause des hautes températures et du serrage. Des bonnes pratiques ont été répertoriées pour conserver une relative constance de l'état des rondelles. La température des cristaux de quartz étant sensibles à la régulation du PEF, une stratégie de régulation du PEF en boucle ouverte a été mise en place pour limiter les fluctuations non physiques de fréquence des quartz. Cela a également nécessité l'installation d'un échangeur thermique en sortie de COPHOS pour limiter la formation de givre. La régulation des éléments du porte-échantillon est maintenant conforme au cahier des charges de régulation pour la séparation des espèces.

REFERENCES

- (43) J. Huyghe et H. Mondin, Transfert de chaleur par mélange de liquide et de gaz en convection forcée turbulente avec faible vaporisation de la phase liquide, *Commissariat à l'énergie atomique*, 1962 ; <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20754740>.

Partie E - Résultats de la séparation des espèces pour le matériau Scotch-Weld™ EC2216 et discussions sur les modèles de contamination

Au cours de la thèse, des substances pures et des matériaux réels ont été caractérisés à des fins métrologiques pour le développement du moyen d'essai COPHOS. Les données acquises sur le matériau Scotch-Weld™ EC2216 ont pu être utilisées pour développer le traitement des données ATG/SM et ainsi réaliser une séparation des espèces. L'objectif était de valider la méthode et de mesurer les cinétiques réelles de dégazage et de réémission des espèces. Le premier chapitre de cette partie décrit donc l'exploitation des données générées sur l'EC2216. Grâce à la mesure des cinétiques réelles de réémission mais aussi de dégazage, les modèles de contamination sont confrontés et discutés dans le second chapitre.

PLAN DE LA PARTIE

Partie E - Résultats de la séparation des espèces pour le matériau Scotch-Weld™ EC2216 et discussions sur les modèles de contamination.....	143
E.1. Exploitation des données du matériau réel Scotch-weld™ EC2216	145
E.1.1. Protocoles expérimentaux	145
E.1.2. Traitement des données.....	148
E.1.3. Validation des spectres de masse numériques par CPG/SM.....	151
E.1.4. Identification des molécules.....	153
E.1.5. Décomposition par les masses caractéristiques.....	158
Conclusion sur la séparation des espèces de l'EC2216	164
E.2. Discussion sur les modèles de contamination	165
E.2.1. Etude des cinétiques de réémission des molécules sur l'EC2216.....	165
E.2.1.1. Désorption versus évaporation	165
E.2.1.2. Ecart aux modèles par effet de mélange.....	169
E.2.2. Etude des cinétiques de dégazage des molécules de l'EC2216	171
Conclusion de la discussion sur les modèles de contamination	175
Conclusion et perspectives sur la séparation des espèces de l'EC2216	176

E.1. EXPLOITATION DES DONNEES DU MATERIAU REEL SCOTCH-WELD™ EC2216

Le matériau Scotch-Weld™ EC2216 a été caractérisé en 2018 au cours des développements décrits au Chapitre 1 de la partie « Développement du moyen d'essai ». L'objectif était de mettre en évidence l'élimination du point froid sur le trajet des molécules vers le spectromètre, qui déformait les cinétiques de réémission des molécules les moins volatils. Ce matériau a été choisi car il s'agit d'un adhésif polyépoxyde très utilisé dans l'industrie et il a déjà fait l'objet d'une étude en 2016 par Vanhove et al. ³⁷. Il s'est avéré que les données avaient une qualité suffisante pour mettre en œuvre la méthode de séparation des espèces. Elles ont donc été exploitées afin de développer le traitement de données et d'évaluer la méthode de séparation des espèces.

L'algorithme de traitement de données COMPEX ayant été amélioré depuis son utilisation sur l'EC2216 en 2009, les deux campagnes d'essai de 2009 et de 2018 ont été traitées à l'aide de la nouvelle version de COMPEX. Bien que les conditions expérimentales soient différentes d'une campagne à l'autre, pour une large part, les mêmes espèces ont pu être identifiées pour ces deux campagnes. Ce chapitre a pour but de présenter les deux campagnes d'essai, l'exploitation des données, la validation des spectres de masse par GC/MS, l'identification des espèces et la mise en évidence des cinétiques réelles des espèces.

E.1.1. Protocoles expérimentaux

On rappelle ici que la méthode est basée sur le couplage entre des analyses thermogravimétriques (ATG) et des mesures par spectrométrie de masse (SM). Les cinétiques de réémission des espèces sont obtenues en réalisant une analyse thermogravimétrique à 2°C/min d'une plaque de collection, sur laquelle les molécules ont été préalablement condensées à très basse température. Les molécules réémises subissent une phase de transport très rapide à l'intérieur de l'enveloppe maintenue à 200°C, suivi d'une adsorption sur une microbalance à quartz (QCM) ou d'une détection par le spectromètre de masse cf. Figure 59. Le gain de masse de la QCM est converti en perte de masse de la plaque de collection (multiplication par le facteur de vue), tandis qu'au même instant, le spectre de masse du mélange est mesuré par SM.

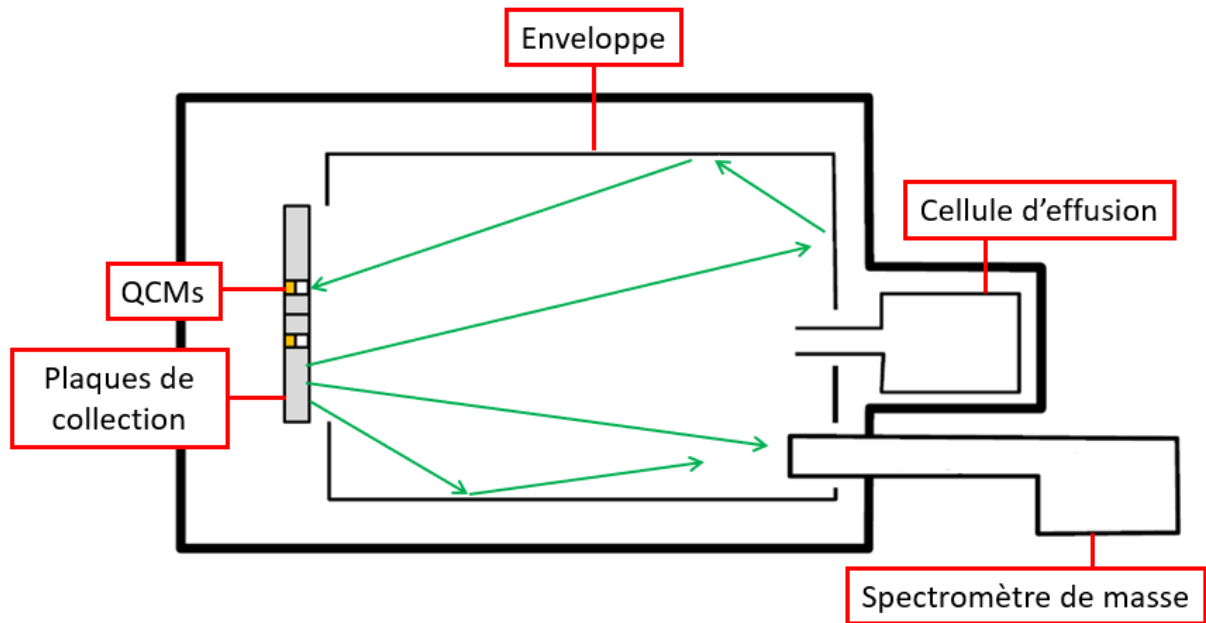


Figure 59 : Schéma d'une ATG indirecte sur une plaque de collection permettant le couplage entre les mesures de thermogravimétrie et les mesures par spectrométrie de masse

Les deux campagnes d'essai de 2009 et de 2018 sont donc considérées dans cette étude. Elles ont toutes les deux été effectuées à l'aide du même dispositif expérimental (COPHOS) mais elles diffèrent sur les conditions expérimentales cf. Figure 60. En effet, pour la campagne de 2009, quatre paliers de dégazage de 20h ont été implémentés à 75, 100, 125 et 150°C. Les contaminants ont été collectés sur des QCM et des plaques de collection réglées à -80°C. La réémission des contaminants a été réalisée à la fin de chaque palier par ATG. La plage de température analysée est [-80 ;150]°C. Pour la campagne de 2018, sept paliers de dégazage ont été effectués de 100 à 225°C, par intervalle de 25°C. Chaque palier a duré 20 minutes. Contrairement à la campagne de 2016, la réémission des contaminants a été effectuée à la fin du dernier palier. La plage thermique analysée est, cette fois, de -20°C à 200°C (l'objet de cette étude étant la réémission des molécules les moins volatils).

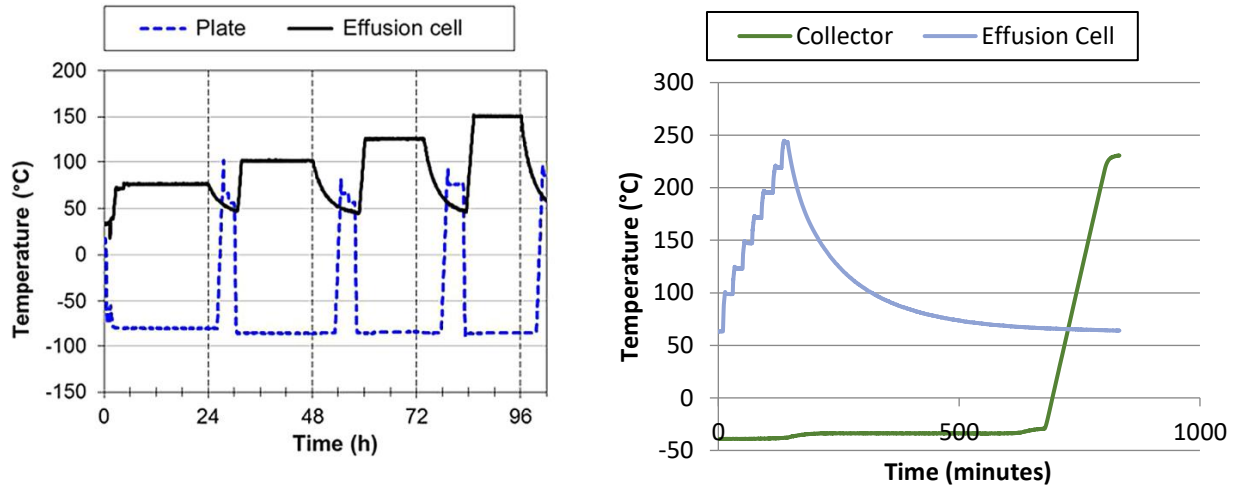


Figure 60 : Profils de température de dégazage et de réémission des deux campagnes de caractérisation de l'EC2216 : 2016 à gauche et 2018 à droite.

L'adhésif spatial caractérisé, la colle structurale époxyde 3M™ Scotch-Weld™ EC2216, est utilisée en orbite pour sa résistance aux conditions extrêmes de température, de chocs, de vibrations et d'usure générale. Il est obtenu en mélangeant deux précurseurs A et B suivant le protocole fourni par le fabricant.

Ingredient	C.A.S. No.	% by Wt
Polymer Diamine	68911-25-1	70 - 90 Trade Secret *
4,7,10-Trioxatridecane-1,13-diamine	4246-51-9	10 - 30 Trade Secret *
Toluene	108-88-3	< 1 Trade Secret *

Ingredient	C.A.S. No.	% by Wt
4,4'-isopropylidenediphenol-epichlorhydrin polymer	25068-38-6	99.995 100

Tableau 7 : Extrait de la documentation sur les composants des précurseurs A (haut) et B (bas) de l'adhésif 3M™ Scotch-Weld™ EC2216

Il s'agit donc d'une résine époxyde issue de la réaction entre des molécules de bisphénol A (4,4'-isopropylidenediphenol), d'épichlorhydrine et de 4,7,10-trioxatridecane-1,13-diamine (durcisseur). Ce dernier permet d'engendrer une réticulation du polymère.

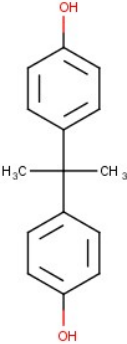

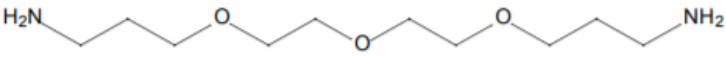
Molécule	Représentation
bisphénol A	
épichlorhydrine	
4,7,10-trioxatridecane-1,13-diamine	

Tableau 8 : Représentations des molécules des précurseurs A et B

On s'attend donc à obtenir des signaux de spectrométrie de masse de molécules qui ressemblent aux produits de réactions chimiques de polymérisation entre ces molécules.

E.1.2. Traitement des données

Les données ont été traitées avec l'algorithme COMPEX décrit dans la partie « Matériel et Méthodes ». Cependant, si l'on ne dispose que d'une seule caractérisation, la solution numérique n'est pas unique. C'est le cas pour cette étude.

Ici, pour obtenir l'unicité de la solution, on formule donc l'hypothèse supplémentaire qu'une seule espèce contribue à chaque pic. Un modèle d'ordre 1 analogue à celui décrit dans la partie « Modélisation de la réémission de la contamination moléculaire des satellites » a été choisi comme fonction de forme. Lorsque l'on dispose d'un seul jeu de données, prendre une fonction de forme issue d'un modèle d'ordre 1 revient mathématiquement à supposer le modèle d'ordre 1. Cependant, il ne s'agit que d'une supposition mathématique liée à la nécessité de disposer d'une forme de pic pour les espèces. On ne suppose en réalité pas la physique associée à la loi. Si la masse reste une variable physique, les autres paramètres de simulation liés au modèle d'ordre 1 n'ont en revanche ici a priori aucune signification physique. Les données de 2009

ont été traitées en supposant un τ_0 fixé à 10^{-13} s, alors que pour la campagne de 2018, la constante de temps du modèle d'ordre 1 a été optimisée numériquement.

S'il s'avère qu'un pic est en réalité composé de plusieurs espèces, alors le spectre de masse numérique relatif à cette espèce correspondra à la même combinaison linéaire des spectres des espèces.

Des méthodes numériques sont actuellement développées à l'ONERA pour traiter simultanément plusieurs jeux de données afin de restreindre l'espace des solutions sans formuler l'hypothèse que chaque pic est constitué d'une seule espèce.

A la fin de l'optimisation numérique, le code fournit une décomposition par espèces, à la fois pour les ATG et pour les AMU. La Figure 61 présente les décompositions obtenues avec l'algorithme COMPEX, pour les deux campagnes d'essai.

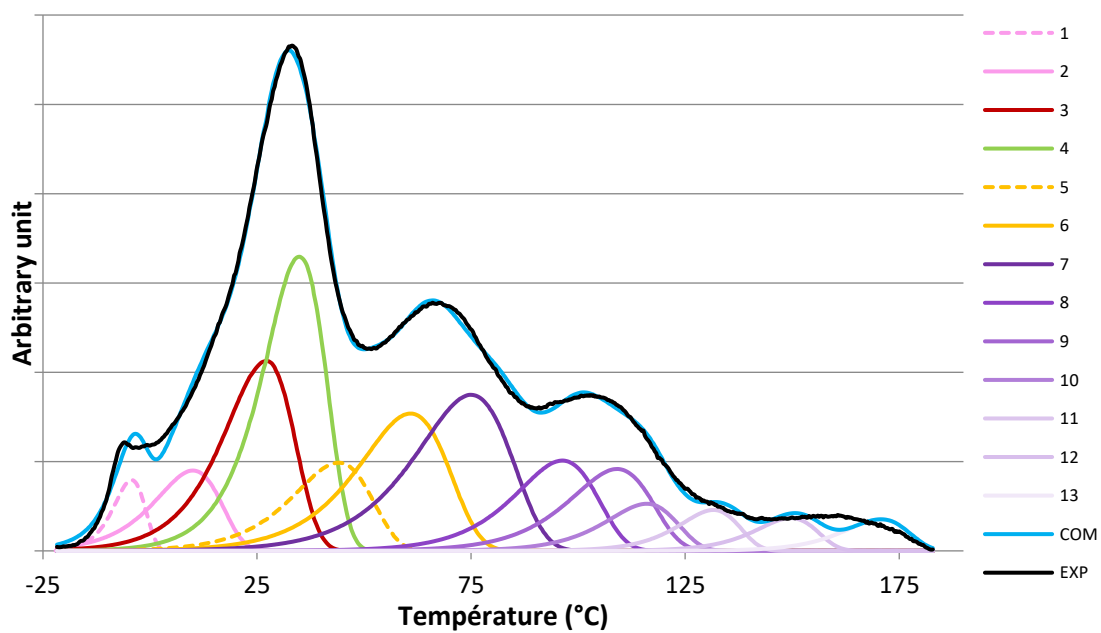
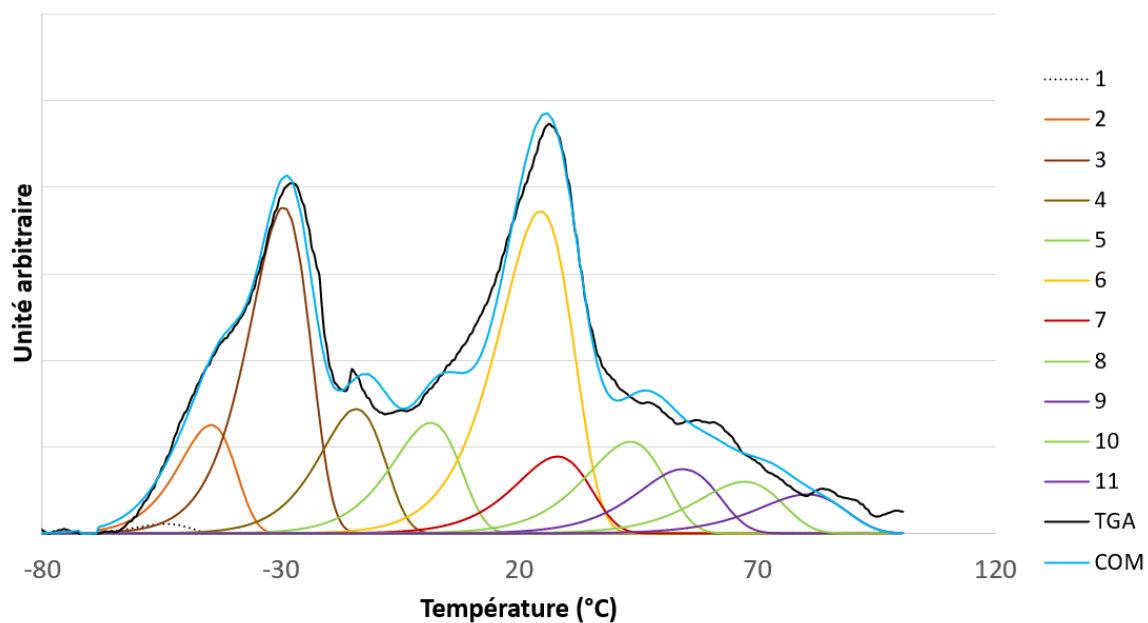


Figure 61 : Décompositions numériques des campagnes d'essai de l'EC2216 de 2009 en haut et 2018 en bas (TGA et EXP désignent les mesures expérimentales ; COM désigne la somme des flux numériques des espèces)

E.1.3. Validation des spectres de masse numériques par CPG/SM

On souhaite vérifier que les spectres de masses numériques fournis par l'algorithme sont bien représentatifs d'espèces réelles. Pour cela, on propose de comparer les spectres numériques avec des spectres issus d'une caractérisation GC/MS. Cette méthode de caractérisation ex situ ne permet pas d'avoir accès aux cinétiques des espèces, mais elle permet d'obtenir les spectres de chaque espèce de manière isolée grâce à une colonne de séparation.

Le traitement de données de la GC/MS intègre un algorithme de comparaison des spectres à ceux de la banque de données NIST, ce qui permet une identification chimique des molécules analysées par GC/MS. Les spectres de masses numériques issus de COMPEX ont donc été comparés directement aux spectres de ces molécules. A titre d'exemple, la Figure 62 présente la correspondance entre un spectre de masse numérique (bas) et le spectre de masse de la molécule benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]-. A l'instar de l'espèce correspondant au benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]-, les spectres de masse numériques correspondent bien à des espèces chimiques.

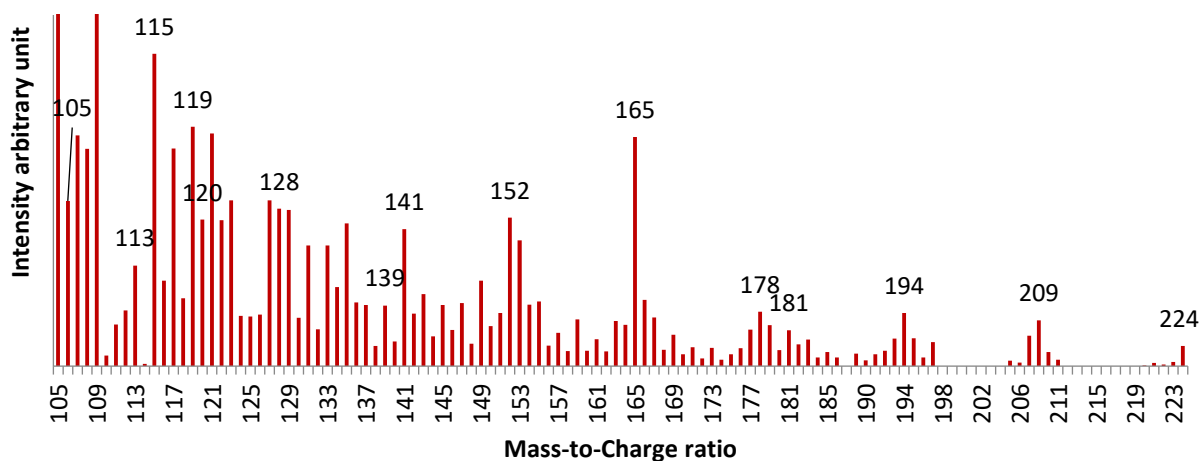
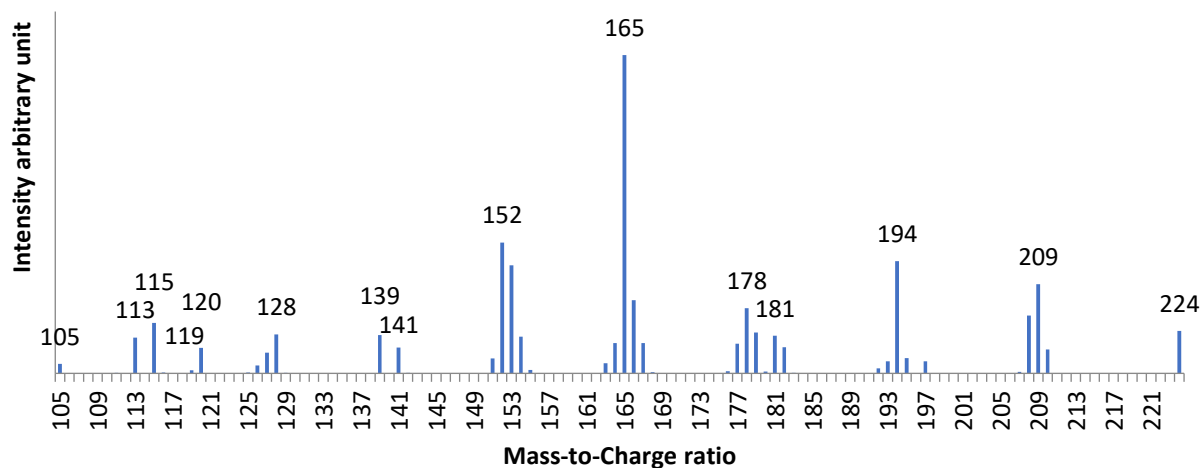


Figure 62 : Exemple de comparaison d'un spectre numérique issu du traitement de données (bas) avec le spectre de la molécule benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]- issu d'une caractérisation GC/MS (haut)

Au cours de cette étape, il a été remarqué que les espèces (1-2), (5-6), (7-8-9-10) et (11-12-13) de la décomposition de 2018 (Figure 62 bas) ont des spectres de masse très proches. Pour les espèces (7-8-9-10) et (11-12-13), ces spectres correspondent à des molécules issues d'une grande famille de molécules très similaires : les oxiranes. Les spectres de masse sont donc naturellement proches, cependant la banque de données NIST ne contient pas tous les spectres de ces molécules. Les contributions des espèces précédemment citées ont donc été rassemblées dans une nouvelle déconvolution cf. Figure 63.

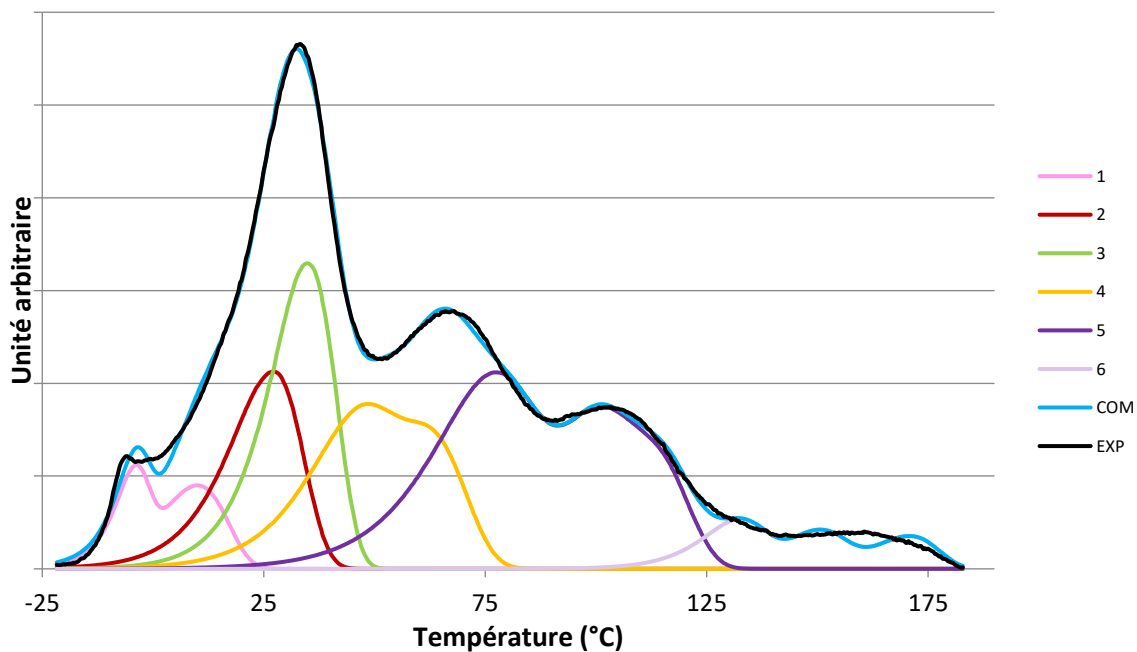


Figure 63 : Décomposition modifiée de la campagne de 2018 fournie par COMPEX, les espèces dont les spectres étaient identiques ont été regroupées en une seule espèce

E.1.4. Identification des molécules

L'identification de la nature chimique des molécules a été rendue possible grâce à des comparaisons avec des spectres de la banque de données NIST cf. Figure 64. Celle-ci est gratuite, disponible en ligne et contient une des informations et des caractérisations étendues sur un nombre élevé de molécules, dont les spectres de masse. Les molécules ainsi identifiées sont : sebacic acid, butyl isobutyl ester (SABIE) ; m-Xylene-d10 (XYL) ; 6-Methyl-1-heptanol (6M1H) ; 3,3,5,5-tetramethylcyclopentene (3355 TMCP) ; 10-methylundecan-4-olide (10M) ; benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]- (BDMP) ; oxirane, 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis- (OXI2) et oxirane, 2,2'-[methylenebis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis- (OXI3) et un oxirane encore non-identifié mais dont le spectre de masse est très proche des précédents (OXI1). L'indice de confiance pour l'identification des trois premières espèces est cependant moins important que pour les suivantes. On s'aperçoit que les oxiranes sont des espèces très proches des molécules des précurseurs mélangés pour former l'adhésif cf. Tableau 9.

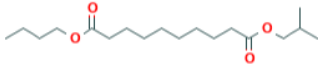
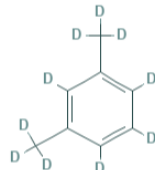
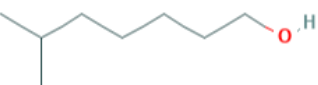

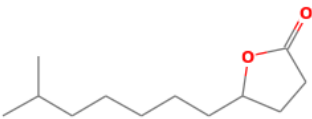
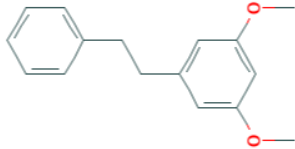
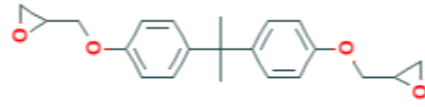
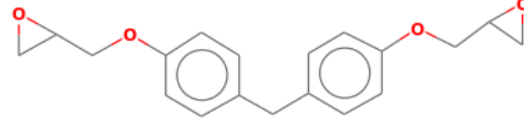
Nom	Formule Brute	Masse molaire (g/mol)	Représentation
Sebacic acid, butyl isobutyl ester	$C_{18}H_{34}O_4$	314.5	
m-Xylene-d10	C_8H_{10}	116.23	
6-Methyl-1-heptanol	$C_8H_{18}O$	130.23	
3,3,5,5-tetramethylcyclopentene	C_9H_{16}	124.22	
10-methylundecan-4-olide	$C_{12}H_{22}O_2$	198.30	
benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]-	$C_{16}H_{18}O_2$	242.31	
oxirane, 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis-	$C_{27}H_{32}O_8$	484.5	
oxirane, 2,2'-[methylenebis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis-	$C_{19}H_{20}O_4$	312.36	

Tableau 9 : Liste des molécules analysées par spectrométrie de masse pour l'adhésif Scotch-Weld™ EC2216

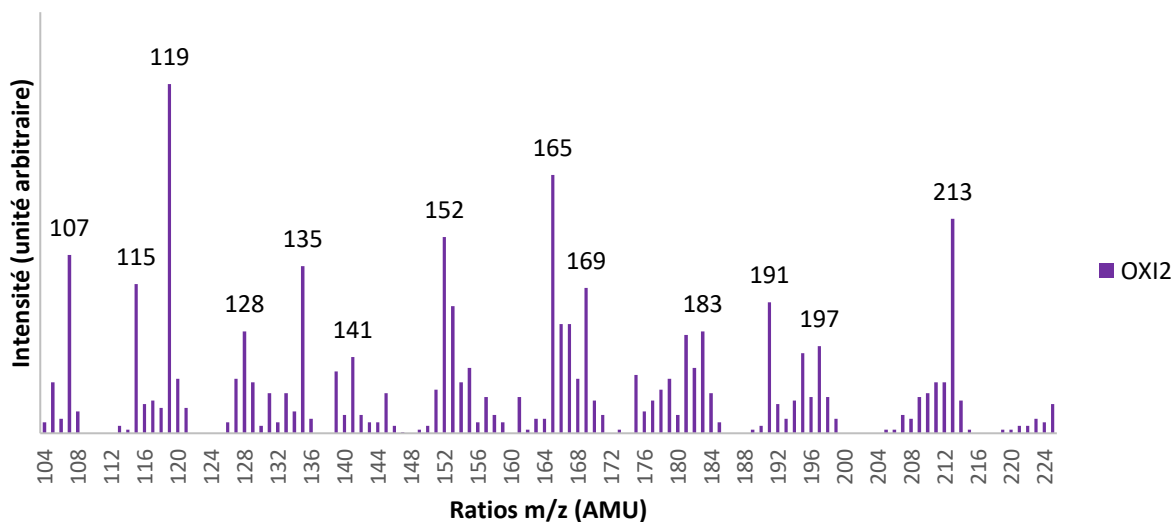
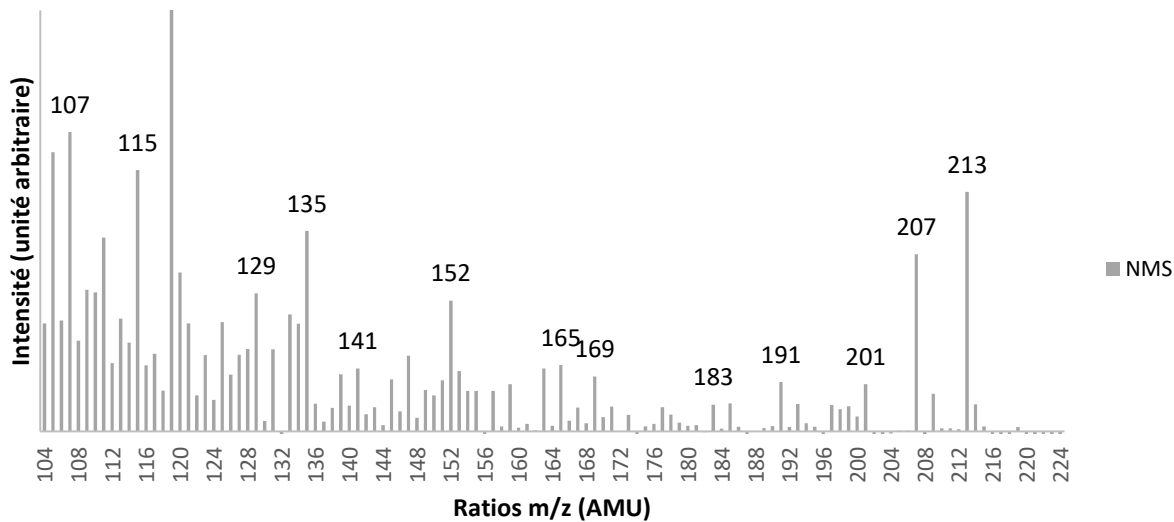


Figure 64 : Exemple de comparaison de spectre de masse numérique (en haut) avec un spectre de masse issu de la banque de données NIST (en bas), en l'occurrence ici celui de l'oxirane, 2,2'-[1-méthylethylidène]bis(4,1-phénylèneoxyméthylène)]bis-

Il a ainsi été possible d'identifier chaque espèce mise en évidence par l'algorithme, pour les deux campagnes d'essai cf. Figure 65.

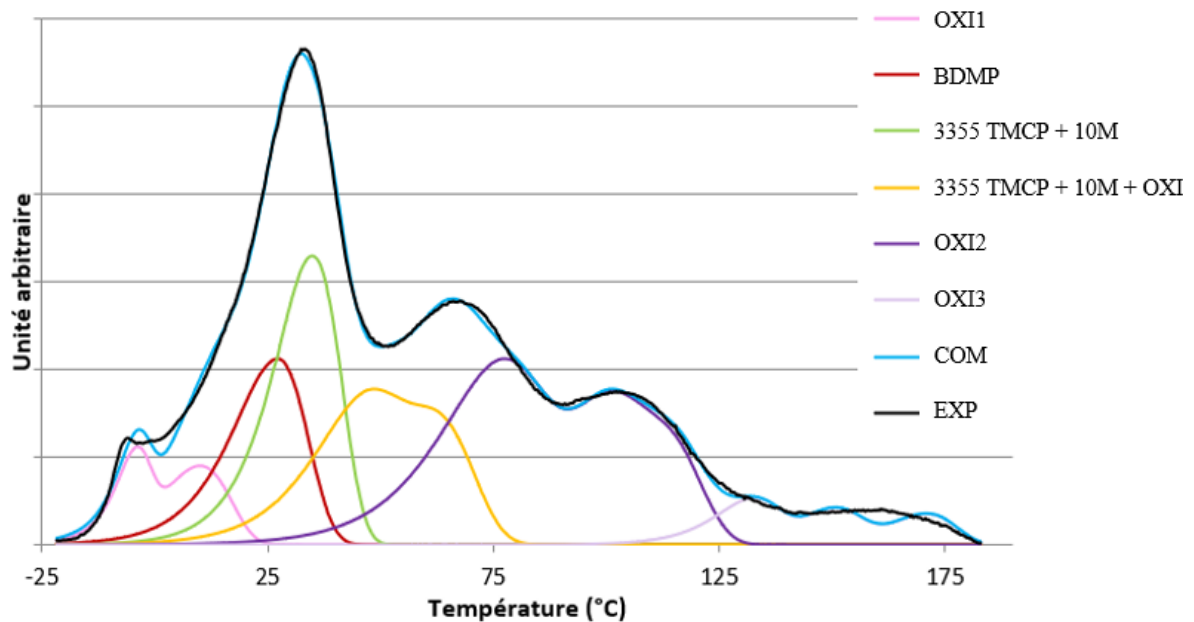
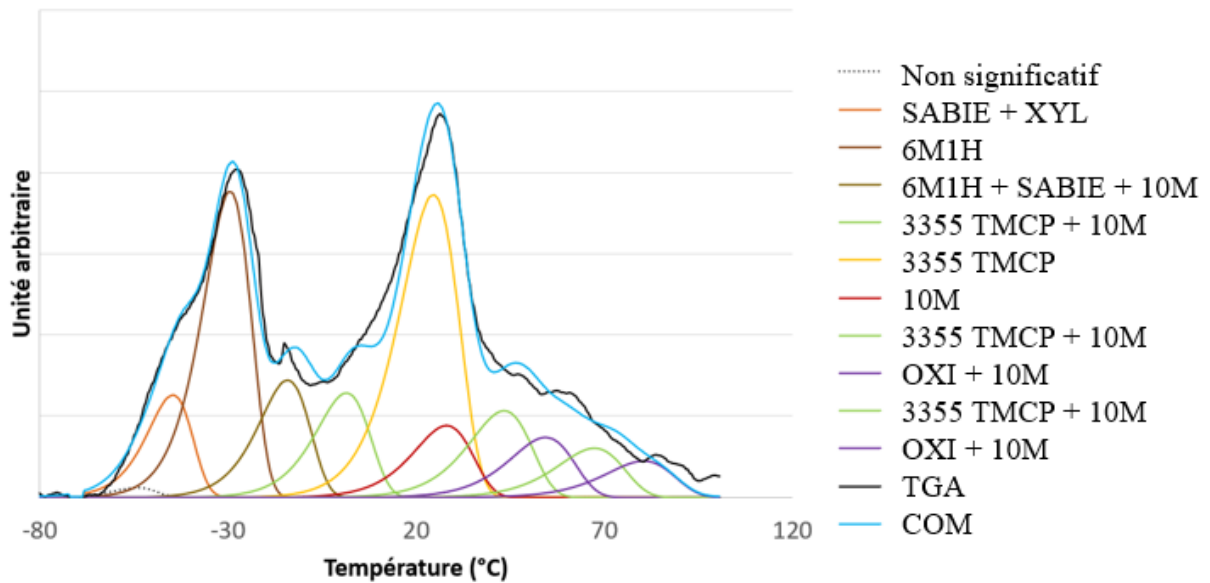
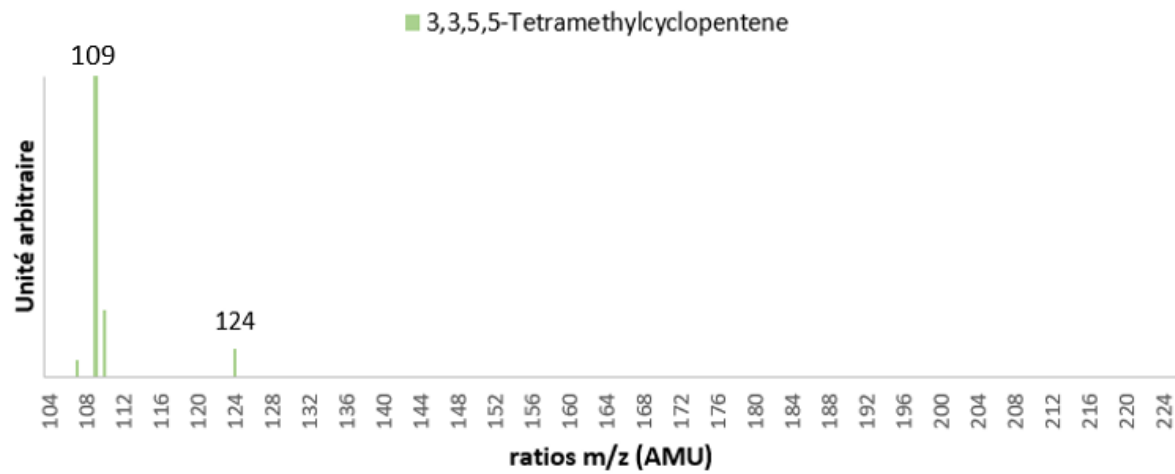
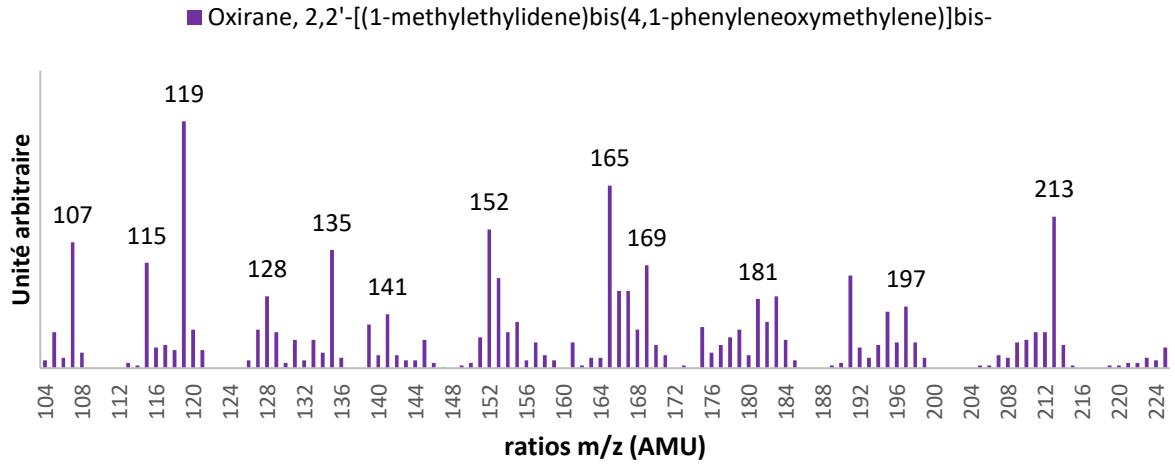


Figure 65 : Décompositions par espèces des deux campagnes d'essai de l'EC2216 : 2016 en haut et 2018 en bas

Lorsqu'on regarde en détails les spectres de masse numériques, on peut cependant se rendre compte qu'il existe des différences par rapport aux spectres de masse des molécules issus de la banque de données NIST (cf. Figure 66). De plus, certains spectres numériques demeurent des combinaisons linéaires de plusieurs spectres de masse de molécules. Ce point sera commenté en détails par la suite.



Spectre expérimental

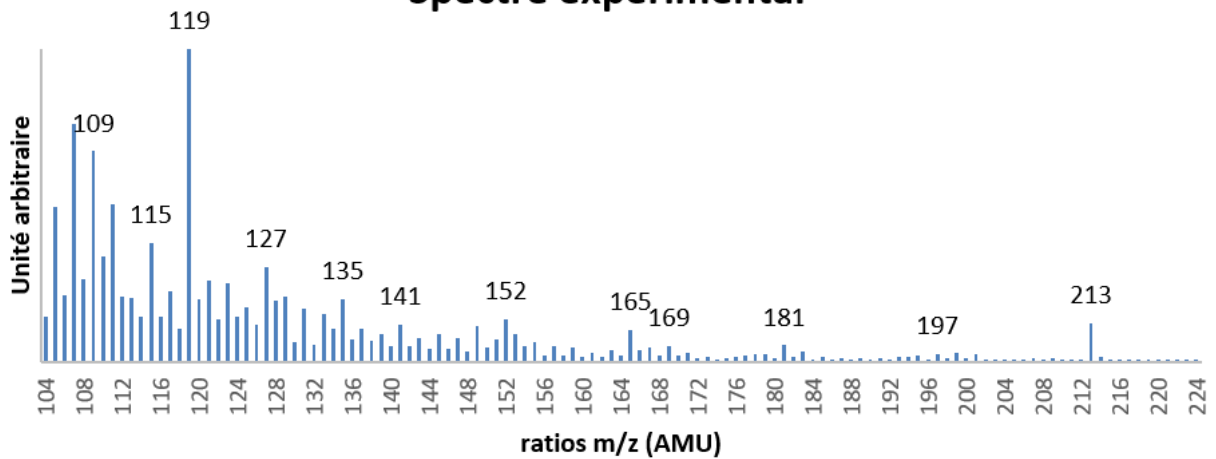


Figure 66 : Exemple de spectre de masse numérique caractéristique d'un mélange de deux molécules par confrontation au spectre expérimental : oxirane et 3355 TMCP

E.1.5. Décomposition par les masses caractéristiques

Grâce aux spectres de masse des molécules identifiées, les valeurs caractéristiques de rapport masse-surcharge de chaque spectre/molécule ont été observées. Un AMU caractéristique est un fragment dont le signal est particulier à l'espèce concernée, à la température T considérée, et qui n'est pas observé sur d'autres spectres à cette même température. L'observation de ces fragments révèle la cinétique réelle de la réémission des espèces. Il s'agit de la donnée manquante nécessaire à la validation des modèles évoquée dans la partie « Modélisation de la réémission de la contamination moléculaire des satellites ».

La Figure 67 illustre ces cinétiques réelles à un facteur près, en représentant une masse caractéristique par espèce identifiée, pour les deux campagnes. Le facteur multiplicatif est très difficile à établir et peut générer une incertitude élevée sur les proportions.

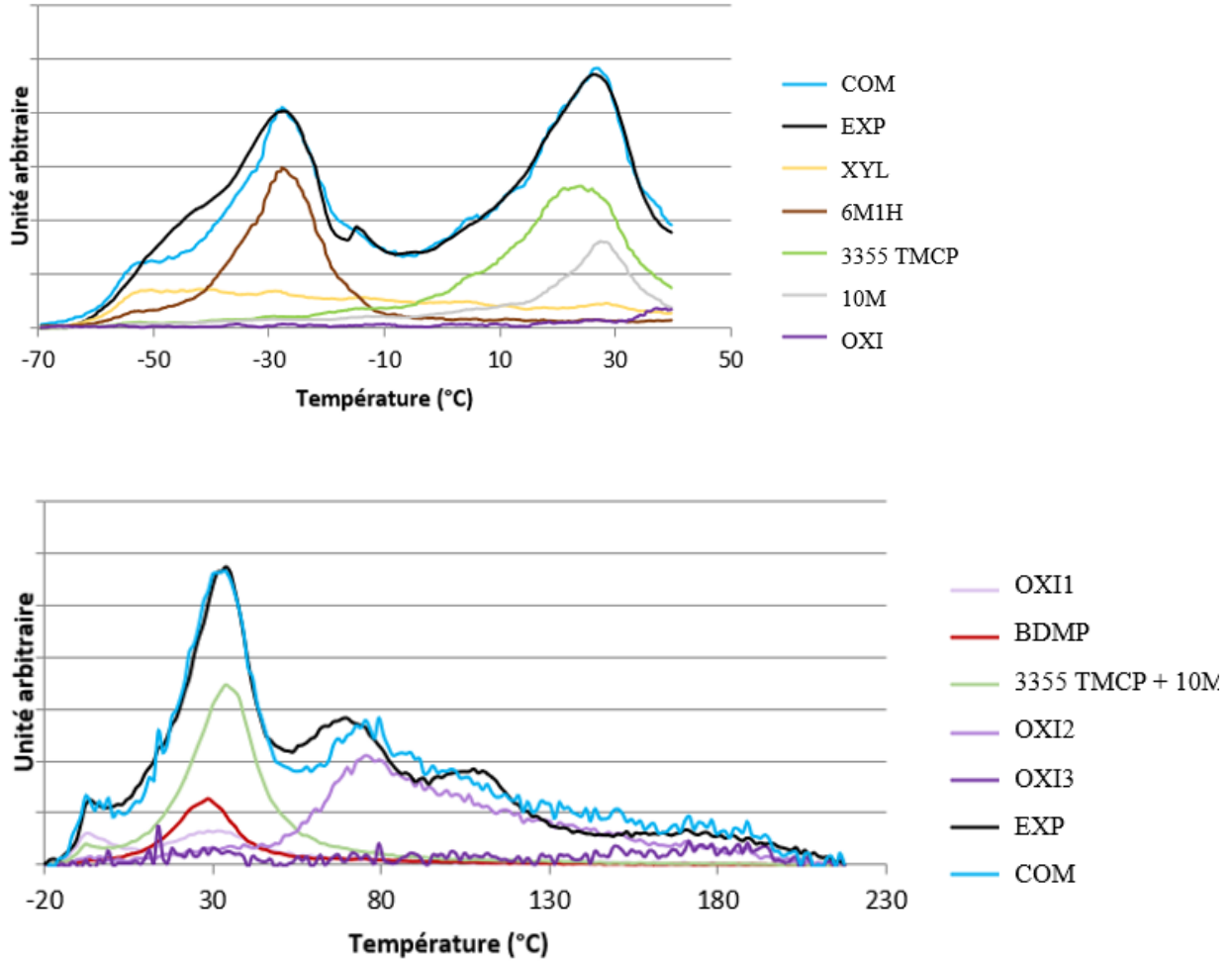


Figure 67 : Décomposition des espèces via les masses caractéristiques de chaque spectre

En observant avec précision les cinétiques des espèces BDMP (rouge) et 3355 + 10M (vert) cf. Figure 68, on peut constater que les cinétiques réelles sont bien distinctes. Les flux simulés sont assez proches des flux réels. Cela a été vérifié pour plusieurs AMU caractéristiques du BDMP et 3355 + 10M. La méthode a ainsi été capable de les séparer alors que les maxima ne sont distants que de 8°C et que leur forme est très similaire.

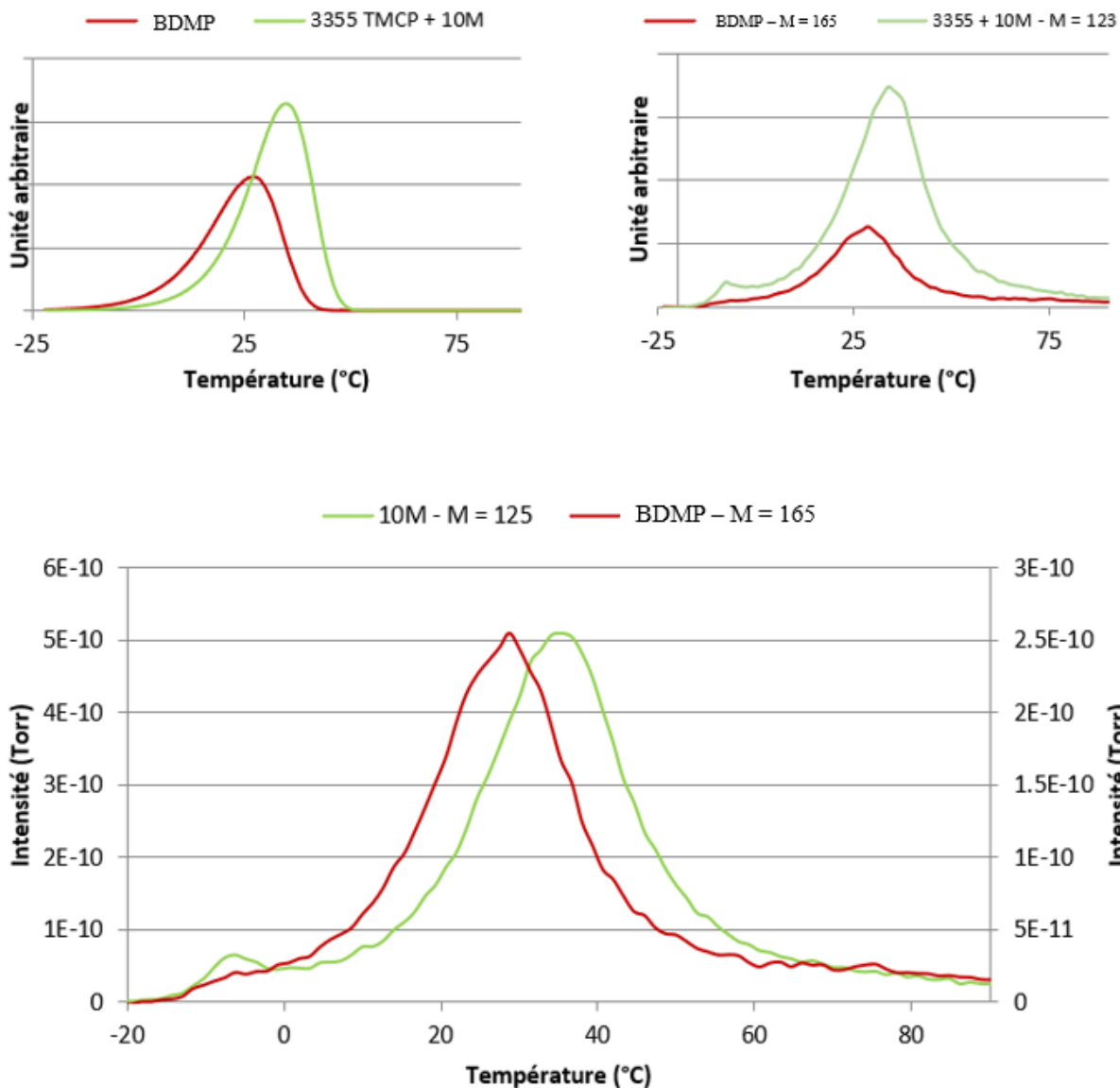


Figure 68 : Mise en évidence de la capacité de séparation de deux espèces très proches : les profils numériques (en haut à gauche) correspondent bien aux cinétiques réelles (haut à droite et bas) ; on rappelle qu'il existe une incertitude élevée pour la proportion relative des cinétiques réelles

A l'inverse, le couple de molécules 3355 + 10 M est indissociable cf. Figure 69. Pour ce dernier, les cinétiques sont rigoureusement identiques à un facteur multiplicatif près. Il est donc clair qu'avec une seule expérience, les espèces ne peuvent pas être dissociées numériquement.

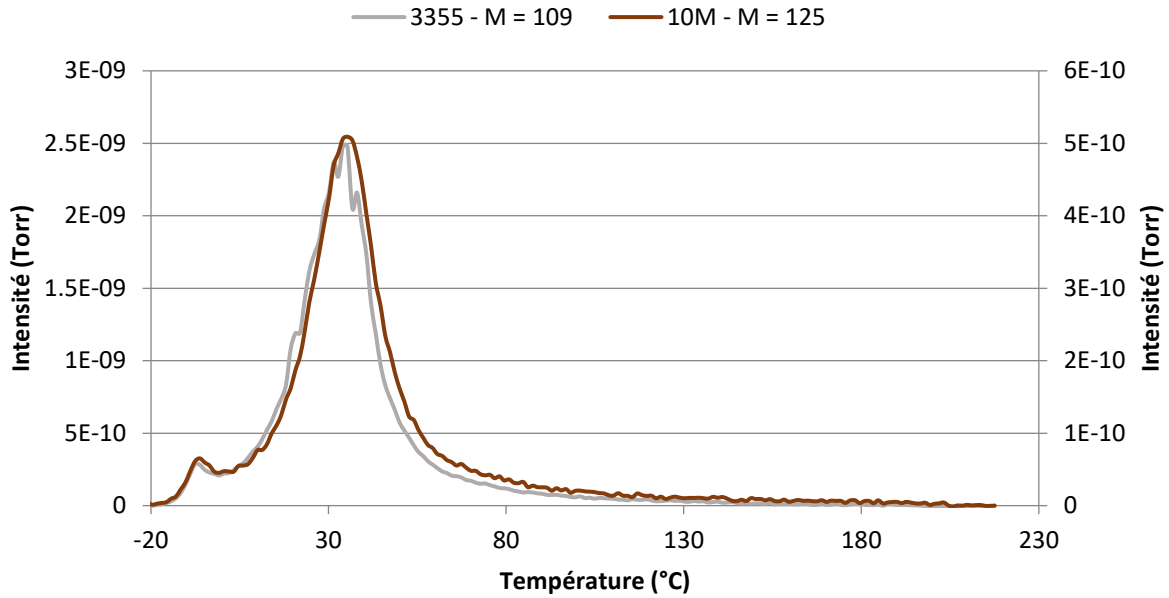


Figure 69 : Mise en évidence de la simultanéité des cinétiques de réémission des molécules 3355 et 10M

On peut aussi remarquer que les flux réels ont une forme légèrement plus symétrique et plus évasée, qui rappelle une gaussienne. Nous venons de l'observer sur le BDMP, le 3355 et le 10M, mais cela s'observe aussi sur les décompositions pour la plupart des espèces, et sur les deux campagnes d'essais cf. Figure 70. Une piste d'amélioration du traitement de données pourrait consister en un nouveau traitement avec des fonctions de forme de type gaussienne.

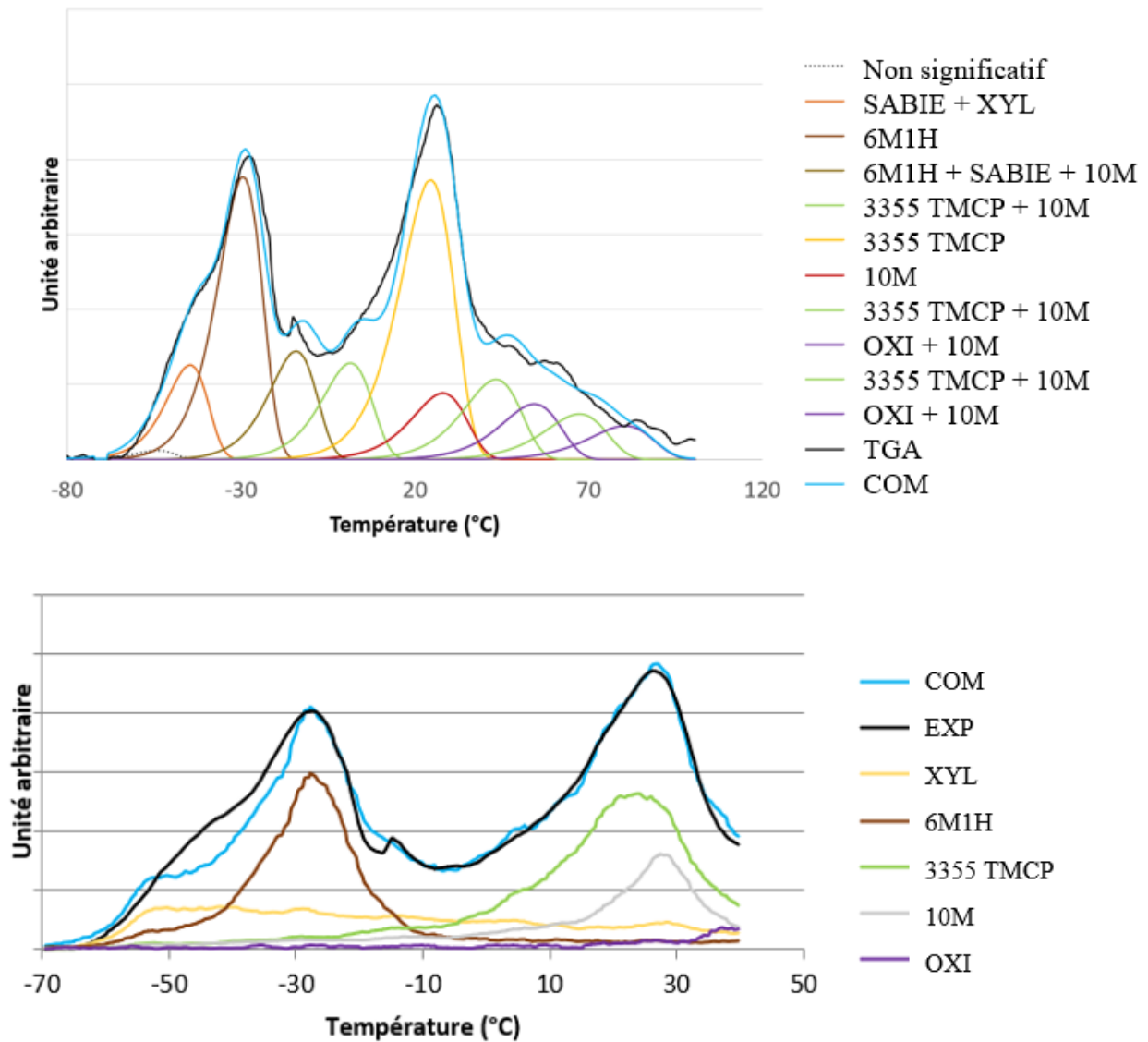


Figure 70 : Comparaison des flux réels (bas) et des flux simulés (haut) pour la campagne d'essai de 2009

A l'instar du xylène, dont la cinétique semble être plus proche d'une cinétique de diffusion que d'émission, certaines cinétiques réelles sont très éloignées d'une loi d'ordre 1 ou 0. Cette divergence des flux réels par rapport aux fonctions de formes choisies sont à l'origine des inexactitudes sur les spectres numériques, mais aussi de l'apparition d'espèces numériques fictives qui sont en réalité le mélange de deux espèces réelles. Le phénomène est plus marqué pour la campagne de 2009 car les constantes de temps des profils numériques étaient fixées. Les flux simulés sont donc plus éloignés des flux réels que pour la campagne de 2018, dont les constantes de temps ont été optimisées.

Malgré les différences de protocoles, on peut constater une bonne cohérence des cinétiques réelles des espèces dont la plage de réémission est commune aux deux expériences (avec les espèces BDMP, 3355 et oxirane, Figure 71).

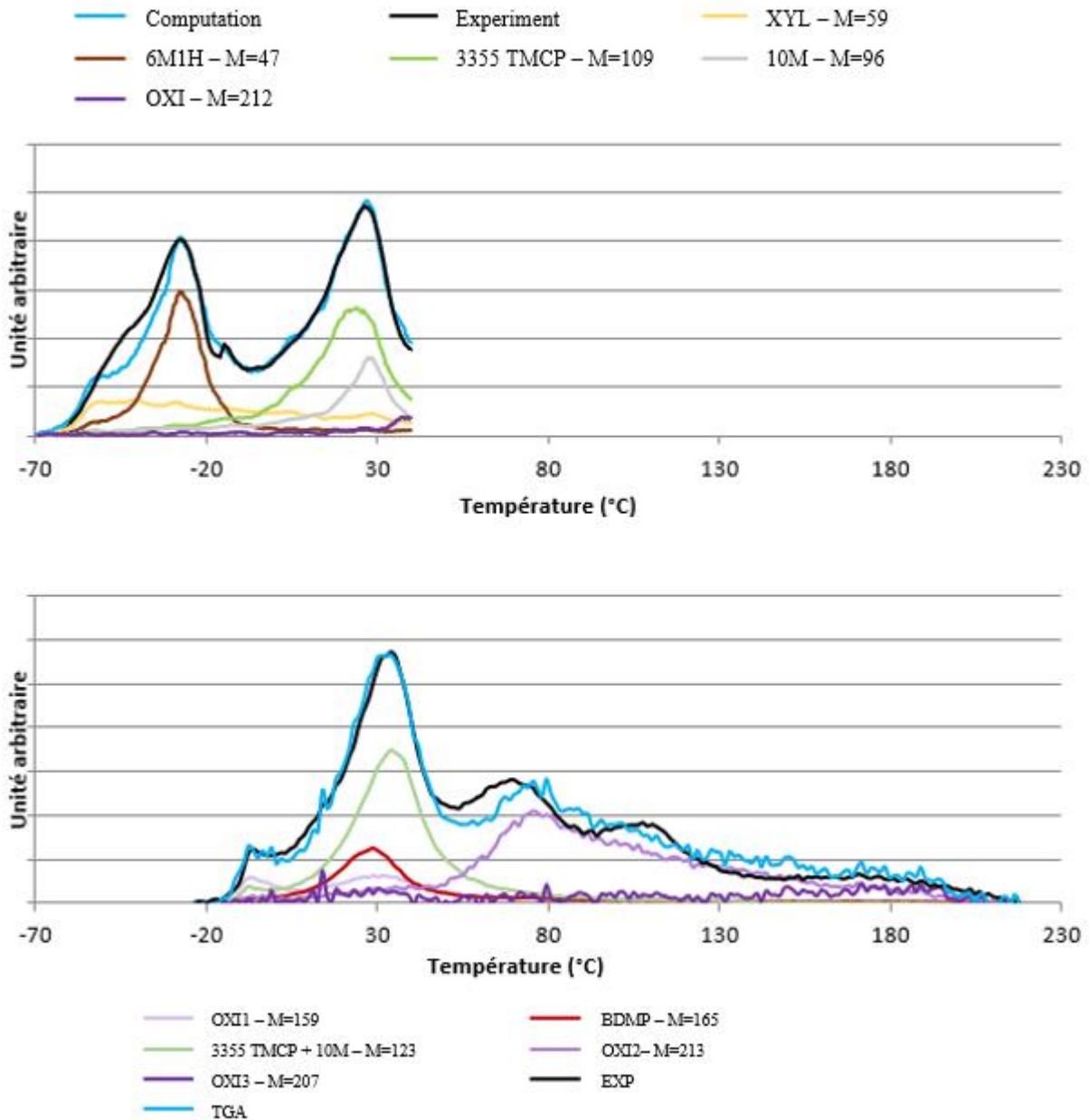


Figure 71 : Comparaison des cinétiques réelles des espèces des deux campagnes d'essai, la quantité des espèces étant plus importante pour l'expérience de 2018, certains pics sont légèrement décalés vers les plus hautes températures

Dans l'ensemble, on obtient une décomposition des espèces intéressante. L'exploitation a révélé deux pistes de progrès : implémenter des fonctions de forme plus proches des flux réels (gaussienne et forme adaptée à la diffusion) et traiter simultanément plusieurs expériences différentes.

L'étude de plusieurs jeux de données sur le même matériau permettrait ainsi de construire des profils bien plus proches des cinétiques réelles des espèces sans supposer de fonction de forme. L'espace des solutions serait alors significativement réduit et il serait possible d'utiliser un algorithme non supervisé (indépendant de tout modèle).

Conclusion sur la séparation des espèces de l'EC2216

L'exploitation des données du matériau spatial Scotch-Weld™ EC2216 a permis d'identifier les espèces principales dégazées par le matériau et d'estimer leur flux de réémission. Les spectres de masse numériques fournis par l'algorithme ont été validés par une caractérisation ex-situ via GC/MS, prouvant que ces spectres sont représentatifs d'espèces chimiques réelles.

Les espèces chimiques ont été identifiées par comparaison avec les spectres de masse issus de la banque de données NIST : sebacic acid, butyl isobutyl ester (SABIE) ; m-Xylene-d10 (XYL) ; 6-Methyl-1-heptanol (6M1H); 3,3,5,5-tetramethylcyclopentene (3355 TMCP) ; 10-methylundecan-4-olide (10M) ; benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]- (BDMP) ; et des oxiranes.

En étudiant les AMU caractéristiques des spectres des espèces, on peut reconstituer les cinétiques réelles de réémission à un facteur multiplicatif prêt. L'étude de ces cinétiques réelles a montré que la méthode permet de séparer distinctement des espèces dont la réémission est très proche, de parfois quelques degrés. C'est le cas pour le BDMP et le 3355 TMCP + 10M, séparés thermiquement de 8°C. En revanche, elle a aussi montré que certaines molécules suivent exactement la même cinétique au même instant (ex : 3355 + 10 M). La méthode ne permet pas de les séparer, à moins de les identifier grâce aux spectres de masse réels obtenus par exemple par la GC/MS.

En comparant les cinétiques réelles avec les fonctions de forme, il apparaît que les flux réels diffèrent légèrement des fonctions de forme implémentées dans l'algorithme. Il en résulte des erreurs sur les flux et sur les spectres de masse. Ces erreurs pourraient être réduites en améliorant les fonctions de forme ou bien en utilisant un algorithme non supervisé.

E.2. DISCUSSION SUR LES MODELES DE CONTAMINATION

Les travaux présentés dans le chapitre 1 ont permis d'estimer les flux réels de réémission de chaque espèce dégazée par le matériau source Scotch-Weld™ EC2216. L'étude des cinétiques réelles de ces espèces autorise la confrontation des modèles de contamination, pour la réémission mais aussi pour le dégazage. Ce travail a été réalisé en équipe (Emilie Vanhove, Vincent Mouysset, Jean-François Roussel et moi-même) et a été présenté au cours de deux conférences internationales (ISMSE 2018 et SPIE 2020). Ce chapitre a pour but d'ouvrir la discussion sur les descriptions des mécanismes de réémission et du dégazage.

E.2.1. Etude des cinétiques de réémission des molécules sur l'EC2216

E.2.1.1. Désorption versus évaporation

L'exploitation des données de l'EC2216 présentée dans le chapitre précédent a conduit à une séparation des espèces. Grâce à l'étude des AMU caractéristiques des spectres de masse des molécules identifiées, les cinétiques réelles des molécules ont été mises en évidence. Cette information est nécessaire pour confronter les modèles aujourd'hui utilisés et qui ne font pas l'objet d'un consensus global dans la communauté de la modélisation de la contamination moléculaire.

En ce qui concerne la réémission, les deux modèles couramment utilisés sont la désorption suivant une loi d'ordre 1 et l'évaporation suivant une loi d'ordre 0. Comme décrit dans la partie « Modélisation de la réémission de la contamination des satellites », le modèle d'ordre 1 convient pour décrire la désorption d'une monocouche de contaminants adsorbée à la surface d'un matériau, tandis que le modèle d'ordre 0 correspond à l'évaporation d'un dépôt multicouches de molécules adsorbées les unes sur les autres.

On rappelle ici la loi de désorption d'ordre 1 par rapport à la masse :

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{m(t)}{\tau_r(T)} \quad (65)$$

Avec $\tau_r(T)$ le temps de résidence qui suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau_r(T) = \tau_r^0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (66)$$

Avec :

- E_a l'énergie d'activation de désorption depuis le matériau ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- τ_r^0 le facteur préexponentiel d'Arrhénius (s)
- R la constante de gaz parfait ($0,00831 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

L'évaporation suit, quant à elle, la loi d'ordre 0 de Langmuir :

$$\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} * P_{sat} \quad (67)$$

Avec :

- $\frac{dm}{dt}$ la perte de masse en fonction du temps
- P_{sat} la pression de vapeur saturante (Pa)
- M la masse molaire de la molécule ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- R la constante de gaz parfait ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- T la température (K)

La dépendance de la vitesse de réémission à la masse de contaminant présente dans le dépôt permet de distinguer les deux modèles. Le modèle de désorption est proportionnel à la masse : les flux de réémission pour deux quantités de contaminants différentes sont alors des homothéties l'un de l'autre. Graphiquement, le maximum des deux flux est à la même abscisse. En revanche, le modèle d'évaporation n'est pas proportionnel à la masse : les flux de réémission pour deux quantités de contaminant différentes glissent le long de l'exponentielle (loi d'Arrhénius d'ordre 0). Le maximum des flux se déplace vers de plus hautes température avec l'accroissement de la quantité de contaminants dans le dépôt.

Des comparaisons entre des réémissions de dépôts présentant des masses différentes lors de la campagne d'essai de 2009 sur l'EC2216 (évoquée dans le chapitre précédent) ont donc été réalisées. Trois paliers de dégazage ont été exécutés à 100, 125 et 150°C : plus la température de dégazage est haute, plus le dégazage est intense (car thermoactivé), et plus la masse déposée sur les QCM et plaques de collection est importante.

On s'attend donc à observer des cinétiques similaires à l'un des deux modèles, simulées dans les deux cas dans la Figure 72.

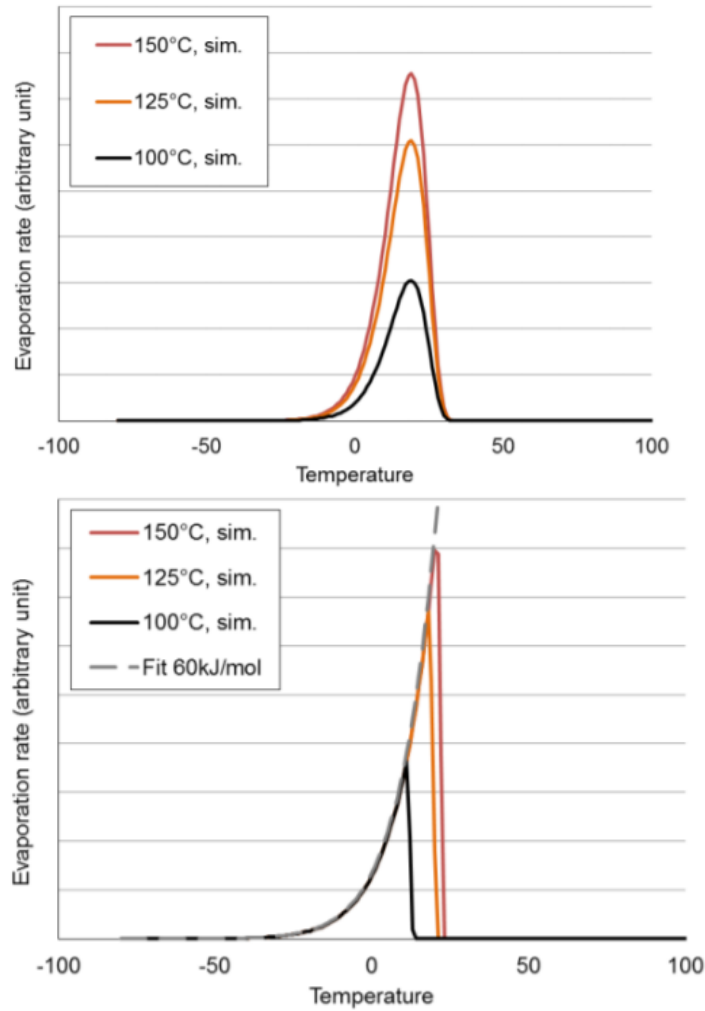


Figure 72 : Comparaison des modèles de désorption (haut) et d'évaporation (bas) pour des masses de contaminants croissantes avec les températures de dégazage croissantes (perte de masse versus température) ; l'une des conséquences les plus flagrantes de l'augmentation de la masse est que le maximum de réémission ne se déplace pas pour la désorption (haut), tandis que celui de l'évaporation glisse le long de l'exponentielle vers des températures plus hautes (bas)

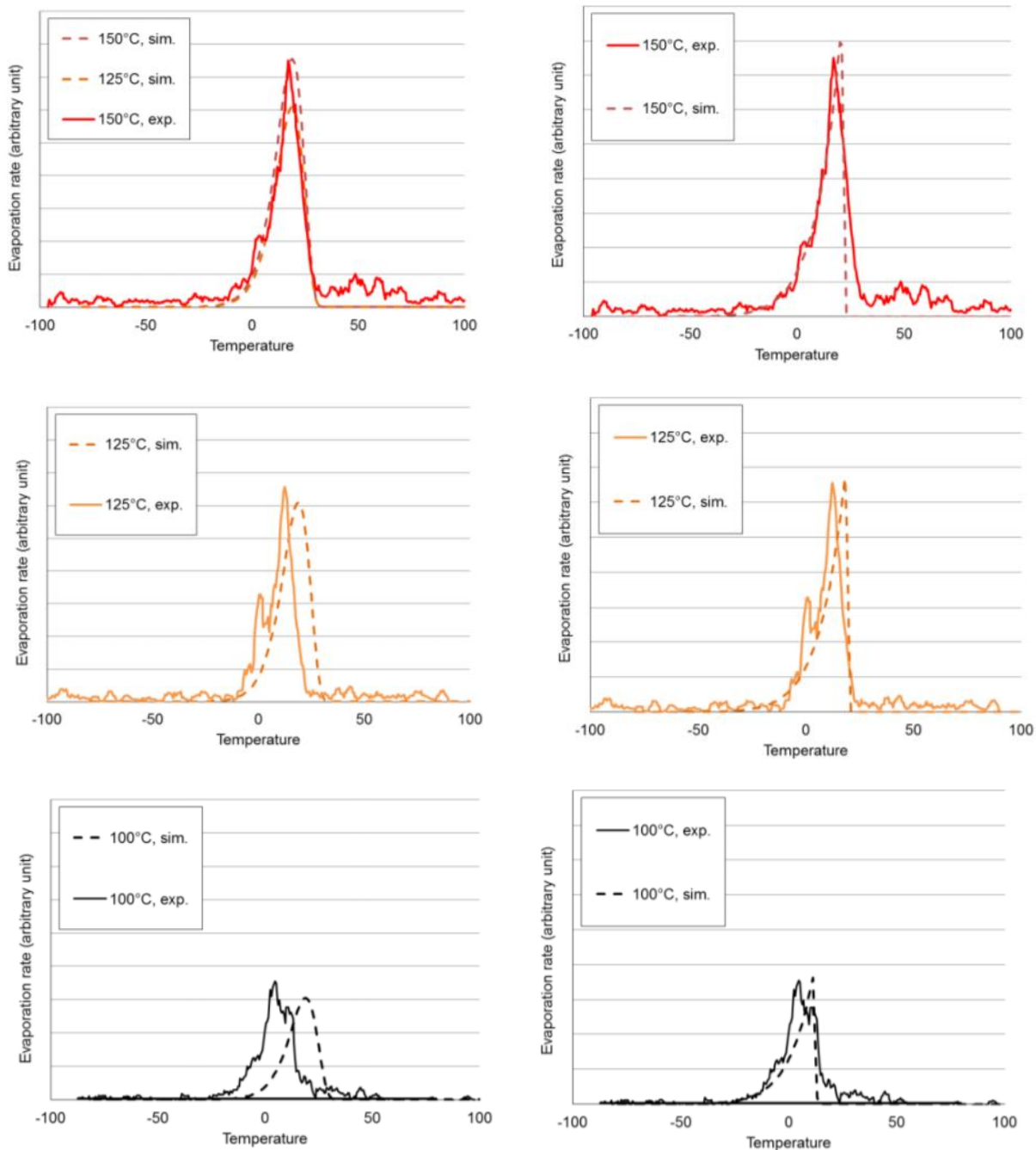


Figure 73 : Confrontation des cinétiques de réémission du BDMP pour différentes masses de dépôts à une modélisation de type désorption à gauche et évaporation à droite.

On présente Figure 73 les cinétiques du benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]- (BDMP). Pour les modèles de désorption comme d'évaporation, les paramètres des modèles sont déterminés à partir de la simulation du palier à 150°C. Les paliers à 125°C et 100°C sont ensuite simulés avec les mêmes paramètres.

On peut observer que les données expérimentales ne sont pas cohérentes avec un modèle de désorption car le maximum du flux de réémission se déplace par rapport au modèle. En revanche, on peut s'apercevoir que le modèle d'évaporation décrit bien la cinétique de réémission réelle. Le même travail a été répété pour une autre molécule qui n'a pas été identifiée en 2018.

L'enjeu de la connaissance du modèle de réémission est important pour les extrapolations des données à l'échelle d'une mission spatiale puisqu'utiliser un modèle de désorption au lieu d'un modèle d'évaporation entraîne des erreurs sur les quantités estimées. De nouvelles caractérisations, notamment sur d'autres matériaux, permettront de conclure sur la validité du modèle d'évaporation pour la réémission des contaminants moléculaires.

E.2.1.2. Ecart aux modèles par effet de mélange

Ces deux modèles ne comprennent pas les effets de mélange évoqués dans la partie « Modélisation de la réémission de la contamination des satellites ». Dans le cas d'un effet de mélange (cinétique de réémission limitée par la diffusion), les espèces les plus volatiles du dépôt moléculaire sont piégées par les moins volatils. Au cours de l'ATG, l'extrême surface s'épuise en contaminant peu volatils, sans que ces mêmes contaminants qui existent à l'intérieur du dépôt puissent accéder au vide. Il faut attendre un découlement lors de l'évaporation des contaminants les moins volatils pour autoriser l'évaporation des molécules piégées. Cela peut se traduire par un nombre de pics de réémission supérieur au nombre d'espèces du mélange et par une espèce qui contribue à plusieurs pics.

Ce dernier effet est visible sur l'exploitation des données de l'EC2216 précédemment décrite avec les espèces 3,3,5,5-Tetraméthylcyclopentène (3355 TMCP) et 10-Méthylundécane-4-olide (10M) qui se réémettent au même instant cf. Figure 74. Les deux flux sont égaux à un facteur près, ce qui est sans doute une conséquence de l'effet de mélange limité par la diffusion où la substance la plus volatile est totalement bloquée par la substance la moins volatile.

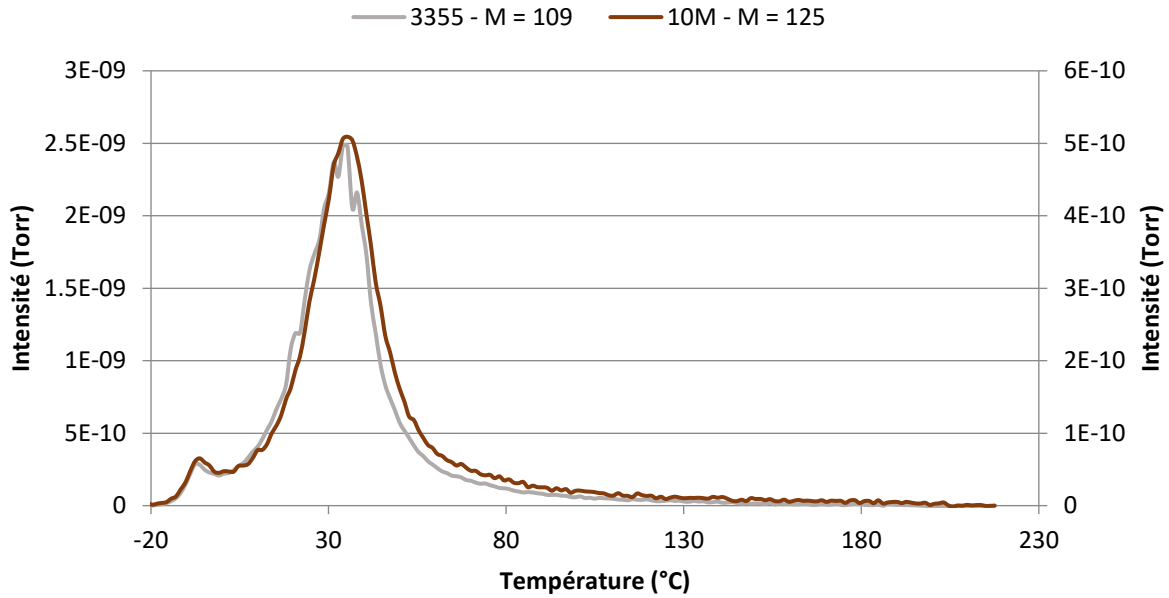


Figure 74 : Mise en évidence de la simultanéité des cinétiques de réémission des molécules 3355 et 10M

Un deuxième cas très intéressant d'effet de mélange est celui de l'espèce correspondant aux AMU 76 et 47, évoqué par Vanhove et al. lors d'une première exploitation des données ATG/SM sur l'EC2216 en 2016. Suivant le palier de dégazage, la cinétique réelle de réémission est différente cf. Figure 75. La masse de substance augmente avec la température de palier, ce qui reste cohérent avec un dégazage thermoactivé. En revanche, le maximum du flux de réémission ne conserve pas la même abscisse et ne se déplace pas le long d'une loi d'Arrhénius en exponentielle. De fait, la cinétique de cette espèce ne suit ni un modèle de désorption (loi d'ordre 1), ni un modèle d'évaporation (loi d'ordre 0).

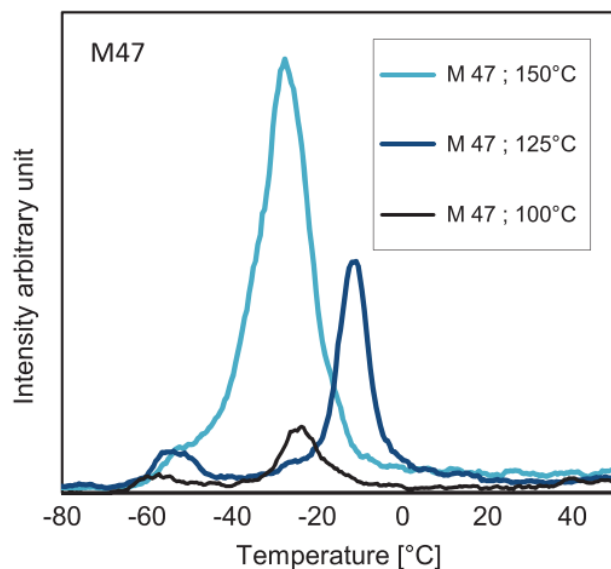


Figure 75 : Mesure des flux du rapport masse-sur-charge 47, suivant les différents paliers de dégazage à 100, 125 et 150 °C

Une étude plus approfondie et étendue à de nouveaux matériaux est nécessaire pour conclure sur les mécanismes prédominants. En particulier, l'intérêt se porte vers les mécanismes limités par la diffusion dans le dépôt et leur impact sur les prédictions en vol.

E.2.2. Etude des cinétiques de dégazage des molécules de l'EC2216

L'étude du dégazage représente un fort intérêt scientifique et industriel puisque, nous le verrons par la suite, le modèle de dégazage est le plus impactant sur les prévisions de dépôt en vol.

On rappelle que le dégazage est composé de deux étapes successives : la diffusion des molécules depuis l'intérieur du matériau vers la surface, puis la désorption des molécules dans le vide. Ces deux phénomènes ont vraisemblablement lieu en même temps : on cherche donc à évaluer quelle est le mécanisme limitant entre les deux.

La diffusion est régie par une loi de Fick (cf. partie « Modélisation de la réémission de la contamination moléculaire des satellites »). Les simulations des cinétiques de dégazage ont été réalisées à l'aide de lois simplifiées qui découlent de l'équation générale suivante :

$$\frac{\partial m_i}{S \partial t} = -C_{0i} \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 d^2}{D_i t}\right) \right] \quad (68)$$

Avec :

- m_i la masse initiale de contaminant i
- C_{0i} la concentration initiale
- D_i le coefficient de diffusion
- $2d$ l'épaisseur de contaminant
- t le temps
- S la surface

La loi de désorption est analogue à l'équation 6. L'objectif consiste donc à confronter les deux modèles grâce à l'étude des cinétiques réelles de dégazage des espèces.

En 2018, Emilie Vanhove et al. ont également pu étudier les cinétiques réelles lors du dégazage grâce aux informations obtenues par séparation des espèces. La molécule BDMP (identique à celle étudiée pour la réémission dans le chapitre précédent) a été observée en détails, via l'AMU caractéristique de son spectre, au moment du dégazage.

La simulation du dégazage du BDMP par des lois de type désorption et diffusion montre que la diffusion (rouge – graphique de droite) est beaucoup plus cohérente avec le signal expérimental (noir) que la désorption (rouge – graphique de gauche) cf. Figure 76. Le premier palier ne présente pas de signal de dégazage car la température de dégazage est trop proche de la température initiale de la cellule. Avec un modèle de désorption, on ne peut pas reproduire de manière satisfaisante à la fois l'intensité de chaque palier et la décroissance exponentielle en fonction du temps caractéristique du dégazage. On peut alors en déduire que le mécanisme limitant le dégazage du BDMP est très probablement la diffusion.

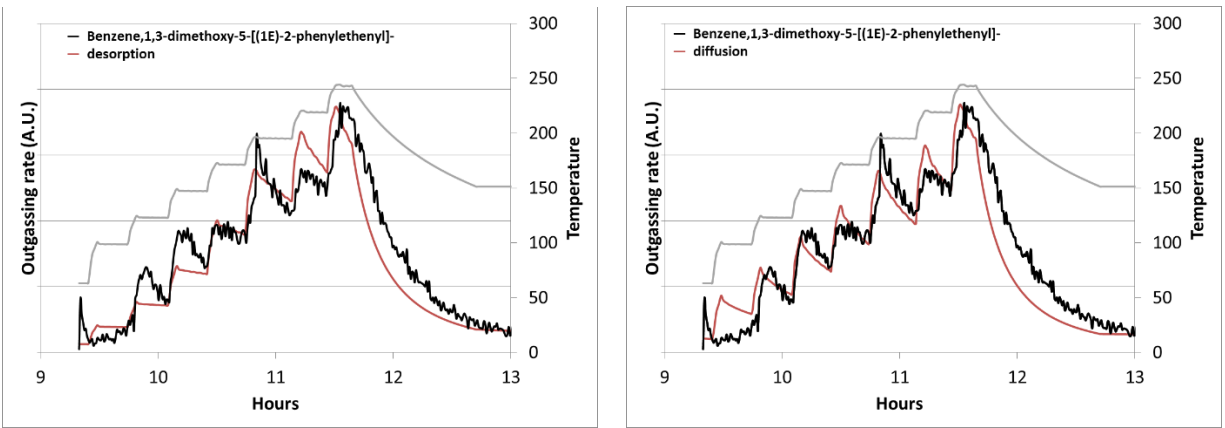


Figure 76 : Confrontation des cinétiques réelles de dégazage avec des cinétiques simulées de désorption (gauche) et de diffusion (droite) pour le BDMP

A l'instar du BDMP étudié pour la campagne d'essai de 2016, l'étude de la cinétique réelle de dégazage d'une autre molécule de la campagne d'essai de 2009 aboutit à la même conclusion. Il s'agit de l'heptanol, qui n'avait pas encore été identifiée lors de la réalisation de l'étude en 2018, via la cinétique de l'un de ses AMU caractéristiques (76). A nouveau, le modèle de désorption ne reproduit pas aussi bien que le modèle de diffusion l'intensité et la pente des cinétiques de dégazage des paliers cf. Figure 77 Figure 78.

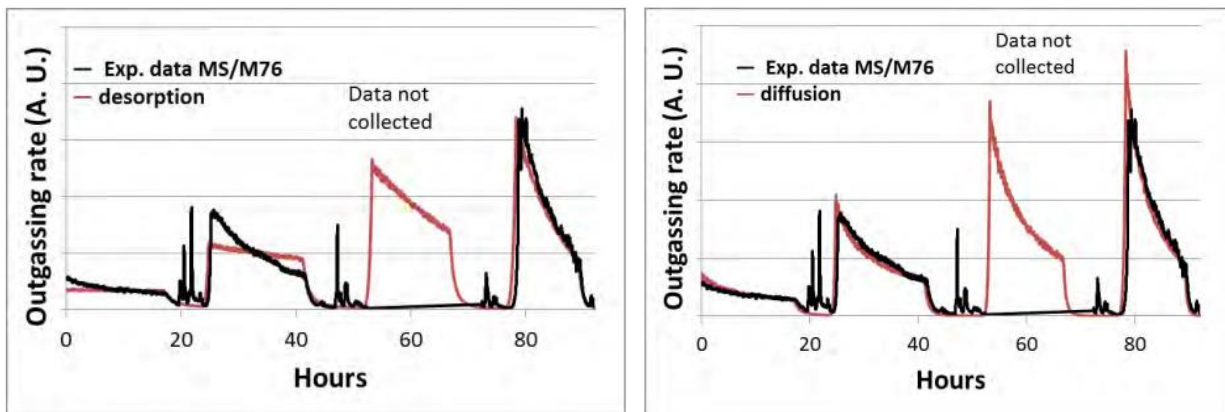


Figure 77 : Confrontation des cinétiques réelles de dégazage avec des cinétiques simulées de désorption (gauche) et de diffusion (droite) pour l'heptanol

Pour le dégazage, dans la plupart des cas réels (à l'exclusion des substances pures ou liquides), il semblerait que l'émission de molécules soit limitée par la diffusion. Il s'agit d'une information très importante car le choix du modèle de dégazage peut induire une sous-estimation des quantités dégazées lors de la mission spatiale.

A titre d'illustration, cf. la Figure 78, deux modélisations suivant les deux modèles (diffusion et désorption) très proches à l'échelle d'un test expérimental peuvent pourtant présenter des écarts très importants au niveau des quantités dégazées sur une période de 12 ans. En effet :

- dans le cas du modèle de désorption, la décroissance du taux de dégazage très rapide correspond à une déplétion de l'espèce dégazée au cours du test de caractérisation au sol ;
- dans le cas du modèle de diffusion, la décroissance du taux de dégazage suit une loi en $\sqrt{\frac{1}{t}}$ bien plus progressive.

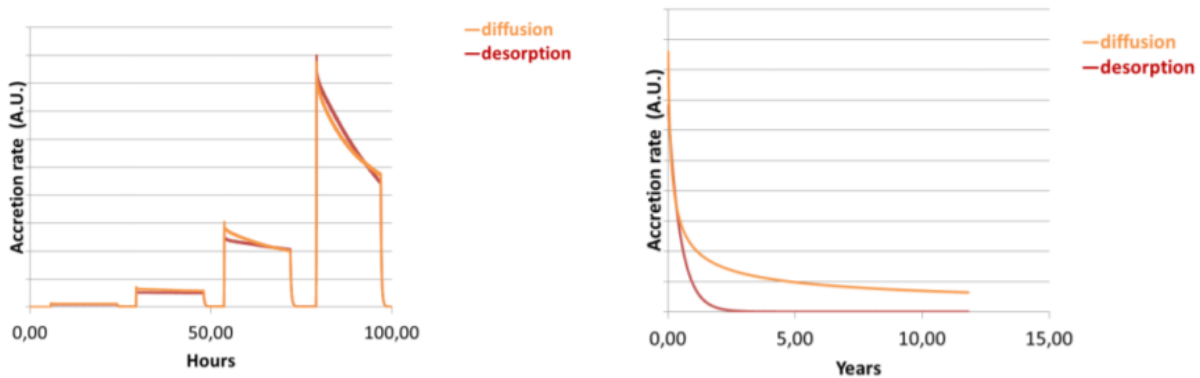


Figure 78 : Comparaison des cinétiques de désorption et de diffusion à l'échelle de l'expérience (gauche) et à l'échelle d'une mission spatiale de 12 ans (droite)

Ainsi, la méthode de prédiction des niveaux de contamination, basée sur la modélisation du dégazage par la désorption, tend à sous-estimer les niveaux de contamination en vol de manière importante.

Au-delà de la validation d'un modèle de contamination robuste, l'accès aux flux de chaque espèce est très important pour prédire de manière fiable les niveaux de contamination. Etant donné la très large extrapolation qui existe entre les tests réalisés au sol et la mission en vol, les espèces majoritaires en vol peuvent être minoritaires à l'échelle de la caractérisation en laboratoire. Une espèce qui contribue peu à la masse totale au sol, et donc dont les cinétiques ne peuvent pas être déterminées à partir de cette dernière, peut ainsi se révéler prépondérante à l'échelle de la mission spatiale. Une méthode de séparation des espèces est donc indispensable pour identifier la contribution de ces espèces pendant les caractérisations au sol. Une simulation d'un tel cas a été réalisée en considérant deux espèces ayant une énergie d'activation de dégazage différente (100 et 180 kJ/mol) cf. Figure 79 gauche. L'extrapolation de ces cinétiques conduit à l'identification de la prédominance de l'espèce présentant la plus faible énergie d'activation, alors que celle-ci n'était pas prépondérante à l'échelle du test au sol.

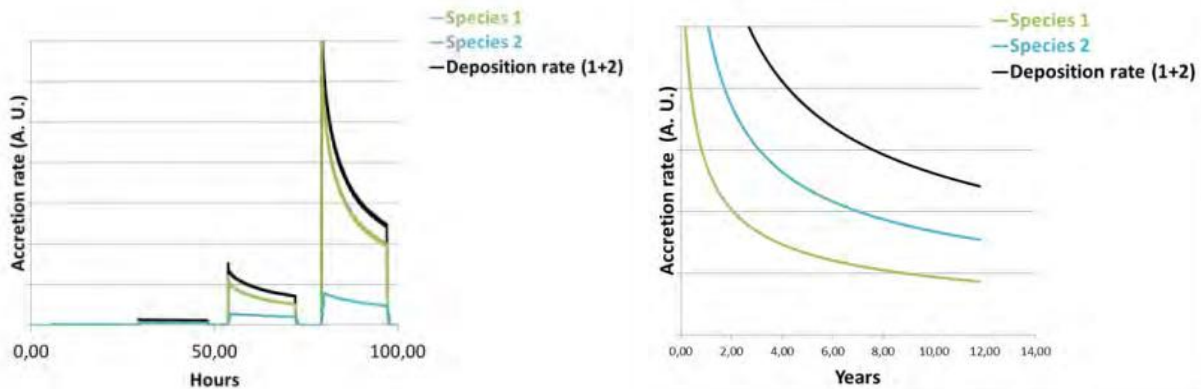


Figure 79 : Comparaison des cinétiques de dégazage de deux espèces présentant des énergies d'activation de dégazage différentes à l'échelle de l'expérience (gauche) et à l'échelle d'une mission spatiale de 12 ans (droite)

L'identification des espèces est également intéressante d'un point de vue chimique. En effet, certaines molécules détériorent davantage les performances des surfaces sensibles sur lesquelles elles se déposent. La connaissance des flux de chaque molécule permet alors de baser les critères de contrôle de la contamination sur la dégradation de la performance effective plutôt que sur une masse de contaminants.

Conclusion de la discussion sur les modèles de contamination

La séparation des espèces réalisée sur l'adhésif Scotch-Weld™ EC2216 a conduit à l'obtention de données inédites sur les cinétiques réelles de contamination des espèces. L'étude de ces cinétiques a permis de confronter les modèles de dégazage et de réémission et de montrer que :

- la réémission des espèces est plus cohérente avec le modèle d'évaporation (loi d'ordre 0) qu'avec le modèle de désorption (loi d'ordre 1) ;
- des effets de mélanges, impliquant une limitation des cinétiques de réémission par la diffusion des molécules les plus volatils dans le dépôt, peuvent apparaître et modifier les cinétiques de réémission des espèces, qui ne suivent alors ni un modèle de désorption, ni un modèle d'évaporation ;
- le dégazage des molécules est plus cohérent avec le modèle de diffusion qu'avec le modèle de désorption.

La connaissance des modèles de contamination a de lourdes conséquences sur les prédictions des niveaux de contamination puisque les différences entre les flux prédits peuvent être importantes suivant le modèle choisi. L'étude des modèles doit cependant être poursuivie et étendue à d'autres matériaux spatiaux. Au-delà du choix du modèle, la caractérisation des cinétiques de chaque espèce est indispensable pour une extraction correcte des paramètres de simulation.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LA SEPARATION DES ESPECES DE L'EC2216

Les développements de la méthode ATG/SM pendant la thèse ont permis de réaliser une séparation des espèces sur l'adhésif spatial Scotch-Weld™ EC2216. Les espèces mises en jeu ont pu être identifiées (spectres validés par une caractérisation GC/MS ex-situ) et leurs flux ont été estimés. Sur le point de vue métrologique, la méthode permet de séparer de façon fiable des pics de réémission très proches et dont les cinétiques de réémission sont très voisines (ex : 3,3,5,5-tetramethylcyclopentene et le benzene,1,3-dimethoxy-5-[(1E)-2-phenylethenyl]- dont les pics de réémission sont seulement séparés de 8°C).

L'exploitation des données a également mis en évidence les cinétiques réelles de réémission et de dégazage des espèces. La différence entre les cinétiques réelles des espèces et les fonctions de forme utilisées par l'algorithme de traitement des données conduit à la génération d'erreurs sur les flux et les spectres de masse. Deux pistes d'améliorations ont été proposées pour réduire les erreurs : implémenter des fonctions de formes plus proches des flux réels ou traiter plusieurs ATG différentes afin de réduire l'espace des solutions et de pouvoir utiliser un algorithme non supervisé.

L'accès aux cinétiques réelles de contamination des espèces a également permis de confronter les modèles de réémission et de dégazage. Les cinétiques de réémission s'avèrent être plus cohérentes avec un modèle d'évaporation (loi d'ordre 0) qu'avec un modèle de désorption (loi d'ordre 1). Le dégazage est, quant à lui, vraisemblablement limité par la diffusion, plutôt que par la désorption. L'impact de ces informations sur les prédictions est très conséquent car les flux prédits peuvent être très différents suivant le modèle choisi : si le dégazage et la réémission sont modélisés par la désorption, les flux dégazés et réémis peuvent être largement sous-estimés.

L'exploitation des données a aussi montré que certaines espèces ont des cinétiques de réémission perturbées par des effets de mélange. Les comportements de ces espèces ne peuvent alors être décrits ni par un modèle de désorption, ni par un modèle d'évaporation.

L'étude des cinétiques réelles de contamination des espèces nécessite d'être poursuivie pour conclure sur la validité des modèles et la description des effets de mélange. Elle pourrait s'appuyer notamment sur la

réalisation de séparations des espèces sur d'autres matériaux ainsi que sur l'utilisation d'un algorithme non supervisé sur plusieurs campagnes d'essai.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de développer la méthode de séparation des espèces mise en œuvre à l'ONERA à l'aide du moyen d'essai COPHOS (COntamination PHOton Synergy). Ces développements devaient permettre de réaliser une séparation des espèces robuste et exempte d'artefact thermique sur la plage de température [-80 ; 150]°C, afin de caractériser les molécules les moins volatils de la contamination. Dans cette optique, les efforts de recherche se sont focalisés sur la génération de données de spectrométrie de masse à haute température, et sur la résolution d'artefacts de régulation thermique du porte-échantillon du moyen d'essai.

Les contaminants les moins volatils sont plus susceptibles d'engendrer des dégradations sur les satellites en orbite car ils sont plus difficilement réémis. Au début de la thèse, les cinétiques de réémission à une température supérieure à 50°C étaient déformées à cause d'un artefact de transport. Pour détecter les molécules les moins volatils, la pression de contaminants à l'intérieur du spectromètre a été modélisée. Cela a permis d'évaluer les flux de contaminants et les temps caractéristiques de l'évolution de la pression dans le spectromètre et dans l'enceinte, et également de mettre évidence la présence de surfaces froides sur le trajet des molécules vers le spectromètre. Ce sont ces surfaces qui étaient responsables de l'artefact de transport, en l'occurrence la vanne de séparation entre l'enveloppe et le spectromètre, et le spectromètre en lui-même. L'élimination de la vanne de séparation, ainsi que le chauffage du spectromètre à 200°C, ont permis de caractériser un contaminant pur peu volatil sans déformation jusqu'à 130°C. Cependant, l'exposition du spectromètre à de si hautes températures a engendré un fluage du quadripôle et une panne. Cela a ainsi motivé l'acquisition d'un nouveau spectromètre de masse qui répond mieux au cahier des charges des mesures. Suite à une caractérisation mettant en jeu d'intenses flux moléculaires, le spectromètre a été contaminé, rendant celui-ci incapable de mesurer les flux de contaminants. L'analyse des causes de la contamination a révélé que le spectromètre présentait toujours de nombreuses surfaces froides et également que les contaminants qui évoluaient dans le spectromètre étaient mal évacués vers les pompes. Cela a donc favorisé la formation de dépôts moléculaires dans le spectromètre et donc une augmentation de la pression résiduelle. En augmentant la conductance du tube de transport et en réduisant encore les surfaces froides du spectromètre, l'évacuation des molécules vers la pompe cryogénique a été améliorée et le rapport signal

sur bruit du spectromètre a été augmenté. Cela a ainsi permis d'abaisser l'intensité du flux entrant dans le spectromètre en diminuant les flux dégazés, sans diminuer la sensibilité du spectromètre et ainsi de limiter le risque de contamination sans nuire à la qualité de la caractérisation.

Pour supprimer les artefacts de régulation thermique sur le porte-échantillon du moyen d'essai, les transferts thermiques au sein des éléments du porte-échantillon ont été modélisés. Par confrontation avec les observations expérimentales, les causes des artefacts ont été identifiées : il s'agissait de l'absence d'azote à l'état liquide et de la dégradation des résistances thermiques des rondelles en PTFE. Pour l'artefact lié à l'azote, une analyse expérimentale a révélé que le régulateur du porte-échantillon était défectueux. A son remplacement, une stratégie de régulation PID a été adoptée et a permis d'alimenter le porte-échantillon avec de l'azote à l'état liquide. La dégradation des résistances thermiques des rondelles en PTFE provenait quant à elle de déformations structurales dues aux hautes températures auxquelles elles sont soumises lors des décontaminations et du couple de serrage élevé pour garantir les contacts thermiques. Pour réduire la dégradation prématurée des rondelles, des suggestions ont été proposées afin d'éviter les expositions à de hautes températures sur de longues durées. Postérieurement à ces développements, la température des cristaux de quartz s'est avérée sensible aux variations de température du porte-échantillon dues à sa régulation. Implémenter une stratégie de régulation en boucle ouverte a ainsi permis de limiter les fluctuations parasites de fréquence des quartz. L'inconvénient d'une telle stratégie sur le porte-échantillon est l'importante formation de givre en sortie du moyen, dangereuse pour les installations. Un échangeur thermique en sortie de COPHOS a été installé pour réchauffer localement l'azote et réduire drastiquement le taux de givre. Grâce à ces développements, le moyen est désormais exempt d'artefacts de régulation, ce qui permet aujourd'hui de répondre parfaitement au cahier des charges de régulation pour la séparation des espèces.

Grâce aux développements de la méthode ATG/SM pendant la thèse, une séparation des espèces a été réalisée sur un matériau réel afin d'éprouver la méthode. Le matériau testé est l'adhésif spatial Scotch-Weld™ EC2216, un polymère de type polyépoxyde. Grâce à l'utilisation d'un algorithme de traitement de données développé à l'ONERA (COMPEX), les flux des espèces majoritaires ont été estimés et un spectre de masse numérique a été produit pour chaque espèce. Ces spectres ont été validés par une caractérisation GC/MS ex-situ du même matériau et les espèces ont été identifiées par comparaison avec des spectres issus de la banque de données chimiques NIST. Grâce à la méthode, deux cinétiques de réémission espacées de seulement 8°C pendant l'ATG ont été nettement différenciées.

Suite à l'utilisation de l'algorithme supervisé de traitement des données, des erreurs sur les flux et les spectres de masse ont été générées. Celles-ci sont dues à la différence entre les cinétiques réelles des espèces et les fonctions de forme utilisées par l'algorithme. Pour réduire ces erreurs, si un seul jeu de données a été produit sur le matériau, il est nécessaire d'implémenter des fonctions de formes plus proches des flux réels. Si plusieurs caractérisations ont été réalisées pour le même matériau, il est alors possible d'utiliser un algorithme non supervisé afin de réduire l'espace des solutions sans avoir à formuler d'hypothèse sur la forme des flux.

L'intérêt majeur de la séparation des espèces est de pouvoir mettre en évidence les cinétiques réelles de réémission et de dégazage des espèces. Celles-ci permettent non seulement de réaliser des prédictions des niveaux de contamination en vol plus fiables, mais également de valider les modèles de contamination. Ces modèles restent encore aujourd'hui très discutés par les laboratoires. Les modèles de réémission et de dégazage ont enfin pu être confrontés aux cinétiques réelles de contamination de chacune des espèces mises en évidence par la séparation des espèces dégazées par l'adhésif Scotch-Weld™ EC2216. Il s'est avéré que la réémission est plus cohérente avec un modèle d'évaporation qu'avec un modèle de désorption. Les cinétiques de dégazage correspondent, quant à elles, beaucoup plus à des cinétiques de diffusion que de désorption. Ces informations sont très importantes car les lois mathématiques des modèles sont extrapolées sur des périodes représentatives d'une mission spatiale. Une faible différence entre une cinétique réelle et un modèle moins fidèle à la réalité physique peut ainsi générer à l'échelle d'une mission de 15 ans des divergences très importantes par rapport aux niveaux de contamination réels. Il existe cependant des écarts aux modèles qui ne peuvent pas être modélisés facilement : il s'agit des effets de mélange. En effet, la séparation des espèces a également montré que certaines espèces ont des cinétiques de réémission perturbées par une limitation de la cinétique de réémission par la diffusion dans le film de contaminants. Les comportements de ces espèces dépendent alors fortement de l'affinité que les espèces mises en jeu ont entre elles. Les cinétiques de réémission de ces espèces ne correspondent alors ni à des cinétiques de désorption, ni à des cinétiques d'évaporation.

Les développements et les caractérisations réalisés au cours de cette thèse ont donc permis de valider la méthode de séparation des espèces et de commencer le travail de validation des modèles de la contamination. Celui-ci nécessite cependant d'être poursuivi en caractérisant des matériaux spatiaux appartenant aux grandes familles de matériaux polymères et silicones. Comme nous l'avons vu, l'utilisation d'un algorithme supervisé permet de réaliser une première séparation pour estimer les flux des espèces majoritaires et identifier leur nature. Cependant, il apparaît beaucoup plus intéressant de se tourner vers les méthodes non supervisées afin de déterminer les cinétiques des espèces avec encore plus de précision.

COPHOS a démontré avec succès qu'il était assez robuste pour réaliser des caractérisations fiables et reproductibles. Grâce à ses nouvelles capacités de caractérisation, il pourra également être utilisé pour l'étude de la synergie de la contamination avec les UV, ainsi que l'étude des effets de mélange dont le rôle semble très important pour interpréter correctement les cinétiques de réémission. L'amélioration de la compréhension et de la modélisation physique quantitative de ces phénomènes à l'échelle de chaque espèce chimique butait jusqu'à présent sur le verrou de leur caractérisation expérimentale à l'échelle moléculaire. Même s'il reste des améliorations à apporter, tant sur les plans expérimentaux que numériques, on peut aujourd'hui considérer que ce verrou est largement levé, et que la voie est tracée pour la suite.

Titre : Caractérisation de la contamination moléculaire des satellites : séparation des espèces par la méthode ATG/SM

Résumé :

La contamination moléculaire désigne la formation de dépôts de contaminants pouvant modifier les propriétés de surface des composants du satellite et diminuer leurs performances. Pour limiter le risque de dégradations, il est indispensable de réaliser des prédictions fiables des niveaux de contamination. Cependant, des erreurs de plusieurs ordres de grandeurs peuvent être générés si aucune méthode de séparation n'est utilisée pour obtenir le modèle adéquat pour chaque espèce moléculaire. Cette thèse a pour but de développer la méthode de séparation des espèces mise en œuvre à l'ONERA à l'aide du moyen d'essai COPHOS (COntamination PHOton Synergy) afin de réaliser une séparation des espèces robuste et exempte d'artefact thermique sur la plage de température [-80 ; 150]°C. Pour cela, la capacité de génération de données par spectrométrie de masse et la régulation thermique des éléments du porte-échantillon ont été étendues à la plage de température de caractérisation visée afin de caractériser les molécules les moins volatiles, qui sont plus susceptibles d'engendrer des dégradations en vol. Ces développements ont permis de réaliser une séparation sur l'adhésif spatial Scotchweld EC2216 afin d'éprouver la méthode. Celle-ci a permis d'estimer le flux des espèces majoritaires et de les identifier via leur spectre de masse. Grâce à la mise en évidence des cinétiques réelles des molécules, les modèles de contamination ont été confrontés, permettant de porter un regard nouveau sur la physique de la contamination.

Mots clés : Contamination moléculaire, séparation des espèces, ATG/MS

Title : Satellite molecular contamination characterization : species separation by TGA/MS method

Abstract:

Molecular contamination refers to the formation of molecular deposits that can modify the surface properties of satellites components and reduce their performances. To mitigate the degradation risks, realistic predictions of molecular contamination levels are essential. However, errors of several orders of magnitude can be made during predictions if no separation method is used to get the proper model for each molecular species. This thesis aims to develop the species separation method implemented at ONERA thanks the experimental apparatus COPHOS (COntamination PHOton Synergy) in order to carry out a species separation robust and free from thermal artefact within the thermal range [-80;150]°C. To meet this challenge, the mass spectrometry data generation capacity and the sample older thermal regulation have been extended to the aimed thermal range in order to characterize the less volatile molecules that are likely to induce in flight degradations. Those developments enabled to carry out a species separation on the space adhesive Scotchweld EC2216 to test the method. This separation allowed the estimation of the major species fluxes and their identification through their mass spectrum. Thanks to the real species kinetics determination, molecular contamination models were compared, bringing a fresh perspective on contamination physics.

Key words : Molecular contamination, species separation, TGA/MS