

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Kaisa Aab

ATOMAARSE HAPNIKU MÕJU MATERJALIDELE

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad:

Dr. Maido Merisalu,

Prof. Kaupo Kukli

Kaitsmisele lubatud (.....)

allkiri, kuupäev

Tartu 2024

Atomaarse hapniku mõju materjalidele

Käesolevas töös uuriti atomaarse hapniku mõju neljale erinevat tüüpi materjalile: Kapton (polüimiid), süsinikkiuga tugevdatud polümeer, trükkplaat ja polüetüleenist infrapuna aken. Uuritavaid materjale oli eelnevalt testitud Euroopa kosmoseagentuuri Maa-lähedase orbiidi katsekeskuses (*Low Earth Orbit Oxygen facility*, LEOX), kus simuleeriti objektide kokkupuudet atomaarse hapnikuga ühe aasta jooksul. Pindade karakteriseerimine viidi läbi skaneeriva elektronmikroskoopia ja energiadispersiivse röntgenmikroanalüüsiga, lainedispersiivse röntgenfluorestsents-spektroskoopiaga ning infrapunaspektroskoopiaga. Kaptonil, süsinikkuuga tugevdatud polümeeril ja infrapuna akna materjalil täheldati atomaarse hapniku kahjustusi pinnal ning arvatavaks korrosiooniproduktiks võis olla lenduv CO. Infrapuna aknal leiti ka tahkeid korrosiooniprodukte. Trükkplaadi puhul leiti, et metalliline osa oli atomaarse hapniku suhtes vastupidavam kui polümeerne osa.

Märksõnad: atomaarne hapnik, korrosioon, polümeerid.

CERCS kood ja nimetus: **P520** - Astronoomia, kosmoseuuringud, kosmosekeemia; **T150** - Materjalitehnoloogia; **T152** - Komposiitmaterjalid; **T320** - Kosmosetehnoloogia

The effect of atomic oxygen on materials

In this work, the effects of atomic oxygen on four different types of materials were investigated: Kapton (polyimide), carbon fibre reinforced polymer, printed circuit board and polyethylene infrared window. The materials to be tested had been previously tested at the European Space Agency's Low Earth Orbit Oxygen facility, where the samples were exposed to atomic oxygen, simulating exposure to 1 year of Low Earth Orbit environment. Characterisation of the surfaces of tested materials was carried out with scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. On the Kapton, the carbon fibre reinforced polymer and the infrared window material, atomic oxygen damage was observed on the surface and the suspected corrosion product may have been volatile CO. Solid corrosion products were also found on the infrared window. In the case of the printed circuit board, the metallic part was found to be more resistant to atomic oxygen than the polymeric part.

Keywords: atomic oxygen, corrosion, polymers.

CERCS codes and names: **P520** - Astronomy, space research, cosmic chemistry; **T150** - Material technology; **T152** - Composite materials; **T320** - Space technology

SISUKORD

KASUTATUD LÜHENDID	4
SISSEJUHATUS	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
1.1. Atomaarne hapnik	6
1.2. Atomaarse hapniku mõju materjalidele	6
1.3. Muud keskkonnategurid	7
1.4. Korrosioonitestid materjalidele kosmoserakendustes	8
1.5. Skaneeriv elektronmikroskoopia	8
1.5.1. Seadme ehitus ja tööpõhimõte	9
1.5.2. Detekteeritavad signaalid	10
1.5.3. Energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs	11
1.6. Röntgenfluorestsents-spektroskoopia	12
1.7. Infrapunaspektroskoopia	14
1.8. Probleemipüstitus	15
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	17
2.1. Uuritavad materjalid	17
2.2. Materjalide testimine atomaarse hapnikuga	17
2.3. Pindade karakteriseerimine	17
3. TULEMUSED	19
3.1. Atomaarse hapniku mõju Kaptonile	19
3.2. Atomaarse hapniku mõju süsinikkiuga tugevdatud polümeerile	21
3.3. Atomaarse hapniku mõju trükkplaadile	22
3.4. Atomaarse hapniku mõju polüetüleenist infrapuna aknale	25
4. TULEMUSTE ANALÜÜS	28
5. KOKKUVÕTE	30
6. SUMMARY	31
7. KASUTATUD KIRJANDUS	32

KASUTATUD LÜHENDID

ATOX - atomaarne hapnik; ing. k. *atomic oxygen*

ISS - Rahvusvaheline Kosmosejaam; ing. k. *The International Space Station*

MISSE - materjalide testimise eksperimendid rahvusvahelisel kosmosejaamal; ing. k. *The Materials International Space Station Experiment*

ESA - Euroopa Kosmoseagentuur; ing. k. *The European Space Agency*

LEOX - Euroopa Kosmoseagentuuris simuleeritud atomaarse hapniku testimise keskus; ing. k. *Low Earth Orbit Oxygen facility*

HR-SEM - kõrglahutusega skaneeriv elektronmikroskoop; ing. k. *high resolution scanning electron microscope*

FEG - väljaemissiooni kahur; ing. k. *field emitter gun*

EDS - energia dispersiivne spektroskoopia; ing. k. *energy dispersive spectroscopy*

XRF - röntgenfluorestsents-spektroskoopia; ing. k. *X-ray fluorescence spectroscopy*

WD-XRF - lainepikkuse dispersiivne röntgenspektroskoopia; ing. k. *wavelength dispersive X-ray fluorescence*

FTIR - Fourier pöörde tehnikal põhinev infrapunaspetskoopia; ing. k. *Fourier transform infra red spectroscopy*

ATR - nõrgestatud täieliku sisepeegelduse meetod; ing. k. *attenuated total reflectance*

CFRP - süsinikkiuga tugevdatud polümeer; ing. k. *carbon-fiber reinforced polymer*

PCB - trükkplaat; ing. k. *printed circuit board*

LPIB - laserimpulsi indutseeritud lagunemine; ing. k. *laser pulse induced breakdown*

HR-SEM - kõrglahutusega skaneeriv elektronmikroskoop; ing. k. *high resolution scanning electron microscope*

SISSEJUHATUS

Kosmosetööstus on tänapäeval väga kiiresti arenev ja kasvav valdkond. GlobalData Space Economy aruande kohaselt oli valdkonna väärtus 2022. aastal 450 miljardit dollarit ja eeldatakse, et selle aastane kasvumäär on 6-10% kuni 2030. aastani [1]. 7. märtsi 2024. aasta seisuga on satelliitide jälgimise veebisaidil "Orbiting Now" loetletud 9494 aktiivset satelliiti erinevatel Maa orbiitidel [2]. Materjalid, mida kosmosekeskkonnas kasutatakse, peavad vastu pidama karmidele keskkonnatingimustele, et tagada side- ja maavaatlus-satelliitide funktsionaalsus ettenähtud ajaks, mis on umbes 20-30 aastat [3].

Kiire arenguga kaasneb ka suur hulk kosmoseprügi meie Maa-lähedasel orbiidil. Hetkel tiirleb meie orbiidil üle 20 000 objekti, mille hulgas on inimtekkelist prügi, nagu näiteks kosmose raketite osi või enam mitte töötavaid satelliite [4]. Kosmoseprügi tekke trend on aga ainult kasvav [4]. Kui kosmoseprügi hulk Maad ümbritseval orbiidil muutub liiga suureks, ei saa enam saata vajalikke satelliite kosmosesse, kosmosetehnoloogia areng jääb seisma ning peame hakkama prügi probleemiga tegelema ka maaväliselt [5].

Kosmoses esinevad mitmed materjalidele kahjulikud tegurid nagu näiteks atomaarne hapnik, laetud osakesed, ioniseeriv elektromagnetkiirgus, temperatuurikõikumised ja kosmoseprügi. Kõik need kokku moodustavad väga korrodeeriva keskkonna, kus materjalide eluiga on piiratud. Eriti oluline on materjalide vastupidavus kosmoserakendustes, nagu näiteks kosmosejaamad ja satelliidid. See sõltub materjalist, materjali paksusest, nende asukohast orbiidil, missiooni pikkusest ja paljudest muudest teguritest [5].

Nimetatud teguritest on eriti ohtlik Maa-lähedase orbiidi kõige kahjulikum tegur - energeetiline atomaarne hapnik [6], mis on jääkatmosfääri peamine koostisosa. Reageerides materjaliga, kahjustab atomaarne hapnik materjali ning põhjustab korrosiooni. Varasemalt on läbi viidud erinevaid materjalide teste nii reaalses kosmosekeskkonnas [7,8] kui ka laboratoorses tingimustes [9]. Tulemused näitavad, et erinevad orgaanilised materjalid ja polümeerid on kosmosekeskkonna, nt atomaarse hapniku suhtes, eriti tundlikud [10].

Käesolevas töös antakse ülevaade, millist mõju on erinevatele materjalidele avaldanud laboritingimustes tekitatud atomaarse hapniku keskkond. See on osa suuremast uurimustööst, mille raames uuriti nanokatete kasutamist materjalide eluea pikendamiseks kosmoses [11].

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Atomaarne hapnik

Maa pinnast 200-700 km kõrgusel olevat keskkonda nimetatakse Maa-lähedaseks orbiidiks ning see on kõige levinum kõrgus satelliitide tööks [5]. Selles piirkonnas on väga suur mõju materjalide hävimisele just atomaarsel hapnikul, mistõttu on oluline keskenduda sellele tegurile materjalide korrosiooni ennetamiseks [5].

Atomaarne hapnik (ATOX, *atomic oxygen*) moodustab suure osa Maa-lähedasel orbiidil tiirlevast ainest, mis tekib, kui lühikese lainepikkusega (< 243 nm) ultraviolettkiirgus puutub atmosfääri lähedal kokku hapniku molekulidega [22]. Ultraviolettkiirgusel on piisavalt energiat, et lõhkuda 5.12 eV sideme energiaga hapniku molekulidele fotodissotsiatsiooni käigus atomaarseks hapnikuks [5, 6]. Tänu kõrgele vaakumi tasemele (10^{-7} mbar) on madalal orbiidil aatomite vabalennuteepikkus 108 m, mille tõttu ei suuda aatomid peale lõhustumist enam rekombineeruda molekulideks [22].

Atomaarse hapniku voo tihedus sõltub näiteks kõrgusest, päikese aktiivsusest, atomaarse hapniku tihedusest ja teistest faktoritest [6]. Päikesest põhjustatud erinevused Maa-lähedase orbiidi atmosfääri langevas ultraviolettkiirguses võivad oluliselt muuta aatomi hapniku tootmise kiirust. Kõrge ja madala päikese aktiivsuse perioodid võivad sõltuvalt kõrgusest muuta saabuvat voogu kuni 500 korda [22] ehk mida aktiivsem on Päike, seda rohkem tekib atomaarset hapnikku. Atomaarse hapniku moodustumine sõltub ka molekulaarse hapniku tihedusest. Mida kõrgemal Maa pinnast, seda vähemaks seda jääb ja seda vähem on molekule, mis võiks lõhustuda atomaarseks hapnikuks. Teisalt mõjutab atomaarset hapniku Päikeselt tulenev soojuskiirgus. Päikeselt tuleneva kiirguse tõttu suureneb Maa atmosfääris aatomite tihedus teataval kõrgusel, kui Maa pöörleb päikesetõusust keskpäeva suunas. Kuna atmosfäär pöörleb koos Maaga, lükatakse päikese poolt soojendatud atmosfääri paisu ettepoole. Selle tulemusena saavad päikese eest varjestatud pinnad, näiteks päikesepaneelide tagakülg, 25% rohkem atomaarse hapniku voogu kui päikese poolsed pinnad [22].

1.2. Atomaarne hapniku mõju materjalidele

Atomaarse hapniku ja pinna vastastikmõju võib põhjustada lenduvate oksiidide tekkimist sellistest materjalidest nagu polümeerid, süsinik ja osmium või tahkete oksiidide tekkimist, mis kooruvad pinnalt maha, nagu on täheldatud hõbeda puhul. Teatud juhtudel jääb tekkinud tahke oksiid pinnale kinni, moodustades mittepoorse kaitsekihi, mis takistab aluspinnal asuva materjali edasist oksüdeerumist. Sellist kaitsvat stsenaariumi võib täheldada

enamiku metallide, sealhulgas alumiiniumi, vase, terase ja räni puhul. Seevastu enamik polümeere toodab gaasilisi oksüdatsiooniprodukte, mis põhjustavad erosiooni [6].

Senised uuringud on näidanud, et materjalid, mis sisaldavad süsinikku, lämmastikku, väävlit või vesiniksidemeid, on eriti vastuvõtlikud atomaarsele hapnikule [5].

1.3. Muud keskkonnategurid

Väljudes Maa atmosfäärist, on esimene tegur, millega kokku puutume, vaakum. Avakosmoses on vaakumi suurusjärguks $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar- i kuni $1,33 \cdot 10^{-9}$ mbar-i. Selline vaakum võib põhjustada gaaside eraldumist materjalist (*outgassing*) ning seejärel nende sadenemist külmadele pindadele. Selline olukord on eriti suureks probleemiks optiliste komponentide korral [5], kus näiteks objektiivide puhtus on väga oluline kvaliteetse pildi saamiseks.

Suureks probleemiks on ka laetud osakesed, mis tulenevad galaktika kosmilisest kiirgusest, kiirgusvöönditest või on Päikeselt kiiratud suure energiaga prootonid. Polümeeride puhul põhjustab kosmiline kiirgus polümeerahelas ristsidemete teket või ahelate purunemist, mis muudab materjali rabedaks ja nõrgaks. Energeetilised osakesed mõjutavad ka elektroonikat, põhjustades süsteemi ja tarkvara rikkeid [5].

Samuti on oluliseks teguriks ultraviolettkiirgus, mis põhjustab pikaajalisel kokkupuutel materjalide värvi ja mehaaniliste omaduste muutust. Näiteks polümeeridel võib ultraviolettkiirgus põhjustada ristsidemete teket või sidemete purunemist, mis muudab vastavalt polümeeri kas kõvemaks või pehmemaks. Kui lisaks ultraviolettkiirgusele on mõjutajaks ka kõrge vaakum, siis see põhjustab oksiidides hapniku vakantse, mistõttu toimub värvimuutus [5].

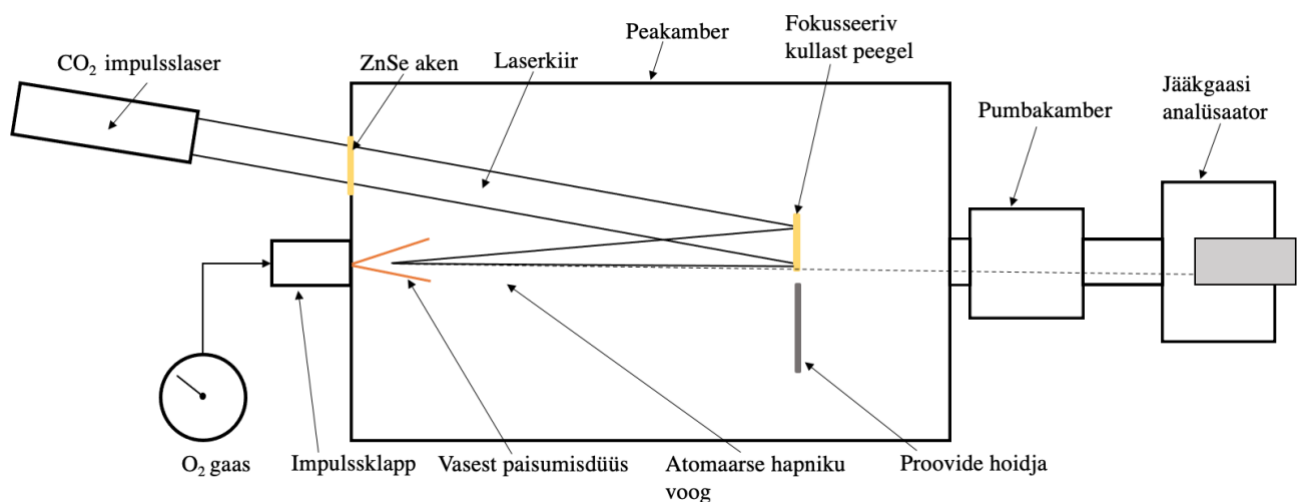
Kosmosejaama või satelliidi elutsüklis on oluline osa ka temperatuuri kõikumistel, mis on põhjustatud tiirlemisest ümber Maa mööda orbiiti, kus kosmoserakendus paikneb tsükliliselt Maa varjus ja Päikese valguses. Tavaliselt muutub temperatuur ühe sellise tsükli jooksul vahemikus $+120$ kuni -120 °C [5]. See nõrgendab oluliselt materjali mehaanilist tugevust ja seeläbi ka vastupidavust.

Oma missiooni vältel puutub kosmoseaparatuur kokku ka mikrometeoroididega, mis liiguvad keskmiselt 60 km/s [5]. Selline kokkupuude põhjustab materjalis silmnähtavaid defekte ning kui kokkupõrke tulemusena lõhutakse kaitsekate ja paljastub selle alune materjal on see väga ohtlik materjalidele, mis on tundlikud atomaarse hapniku poolt põhjustatud korrosioonile.

1.4. Korrosioonitestid materjalidele kosmoserakendustes

Kõige paremaks viisiks testida materjalide vastupidavust kosmosekeskkonnale on testid satelliitidel ja kosmosejaamadel. ISS (*ing. The International Space Station*) on rahvusvaheline kosmosejaam, mis tiirleb umbes 400 km kõrgusel Maa pinnast. ISS-i abil on läbi viidud mitmeid materjalide teste reaalses kosmosekeskkonnas, nagu näiteks MISSE (*ing. The Materials International Space Station Experiment*) testid. MISSE oli materjalide lennukatsete sari, mille käigus testiti tuhandeid materjale ja mille tulemused on senini väga olused mõistmaks materjalide käitumist kosmoses [5].

Materjalide omadusi ja käitumist kosmosekeskkonnas simuleeritakse ka laboratoorsetes tingimustes. Üheks selliseks näiteks on ESA (*ing. The European Space Agency*) atomaarse hapniku uurimiskeskus "LEOX" (*ing. Low Earth Orbit Oxygen facility*). Selle abil on võimalik testida kosmosematerjalide vastupidavust atomaarsele hapnikule pika aja vältel ja võimalikult mõistliku hinnaga [12, 19]. See testkamber (**Joonis 1**) kasutab CO₂ laserit, et ergastada puhastatud hapniku molekule, tekitades seeläbi hapniku plasma, mis dissotseerub atomaarseks hapnikuks. Kiir suunatakse vaakumkambrisse ja seal olevate peeglite abil uuritavate objektide poole, mis on spetsiaalse hoidiku küljes. Süsteem sisaldab ka jääkgaasi analüsaatorit ja vaakumpumpa, mis reguleerivad ja registreerivad atomaarse hapniku pulsse ja võimalikke gaasilisi korrosiooni produkte.



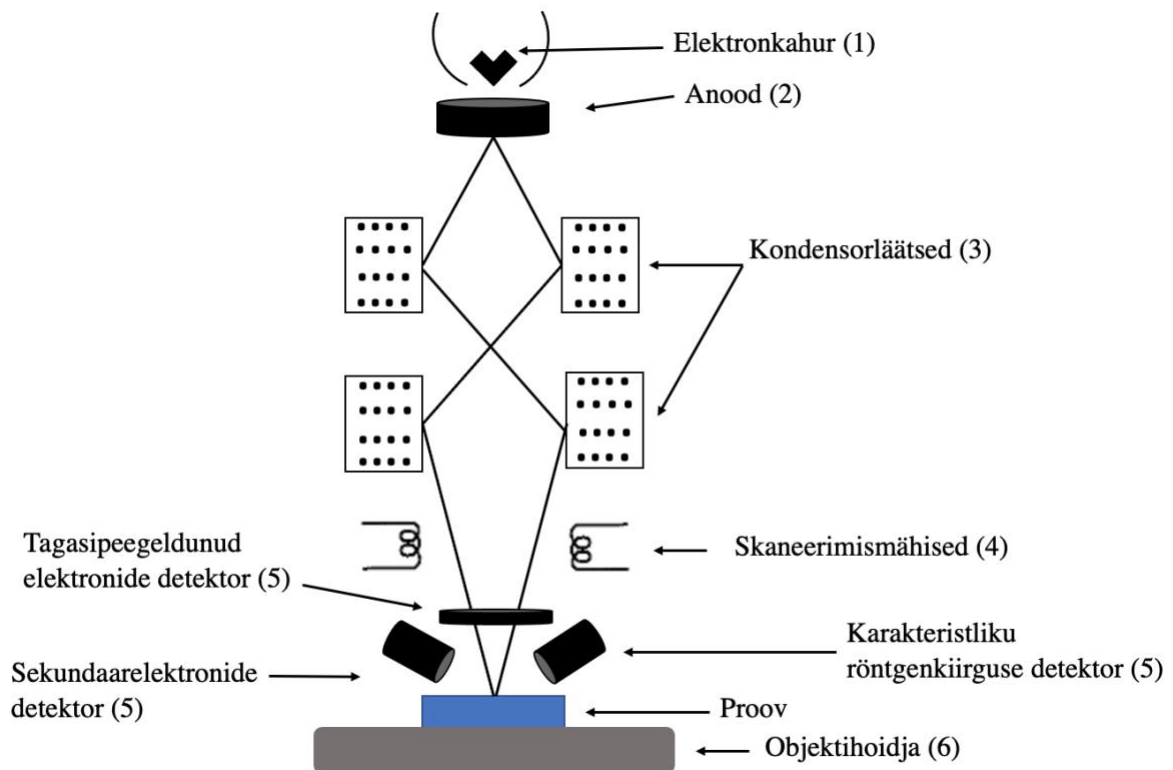
Joonis 1. LEOX seadme skeem [18].

1.5. Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM, *scanning electron microscope*) põhineb fokuseeritud elektronikiirega uuritava objekti pinna skaneerimisel ning selle tulemusena tekkinud signaalide detekteerimisel [13]. Sel viisil on võimalik saada infot materjali pinna topograafia, elemendilise koostise, mikrostruktuuri kohta ning hinnata ka materjalide lokaalset elektrilist juhtivust [13].

1.5.1. Seadme ehitus ja tööpõhimõte

SEM seadme põhimõtteline skeem on toodud **joonisel 2**. Elektronkahuri (**Joonis 2, koht 1**) eesmärk on elektronide allika abil tagada stabiilse intensiivsusega elektronkiir. Elektronallikat kuumutatakse kõrgetel temperatuuridel (1000 – 3000 °C), kuni see hakkab emiteerima elektrone. Tavaliselt on elektronallikateks nt volfram filament või Scottky FEG (*Field Emitter Gun*). Seejärel suunduvad elektronid anoodi (**Joonis 2, koht 2**) poole, mis kiirendab elektrone energiaga, mis jääb vahemikku 1 – 30 keV. Järgmiseks läbib kiirendatud elektronkiir kondensorläätsede (**Joonis 2, koht 3**) süsteemi, mille eesmärkiks on vähendada aberratsioone ning fokuseerida elektronkiir. Elektronsondi voolu reguleeritakse kiire fokuseerimise ja defokuseerimise abil. Kiirendatud elektronide voogu fokuseeritakse kuni selle läbimõõd on objekti tabamisel 2 – 10 nm [13]. Kondensorläätsedest järgmine on skaneerimismähiste süsteem (**Joonis 2, koht 4**), mille abil skaneeritakse peene elektronkiirga üle kogu objekti. Suurenduse valik toimub mikroskoobis olevate peeglite süsteemi aktiveerimise ja desaktiveerimise abil. Katseobjekt ise on kinnitatud spetsiaalse hoidja (**Joonis 2, koht 6**) külge, mida on võimalik vaakumkambris liigutada x, y ja z suundades. Lisaks sellele on objekti võimalik pöörata ning kallutada erinevate nurkade all. Aparatuur sisaldab ka detektoreid (**Joonis 2, koht 5**), mis koguvad erinevaid signaale. Kogu aparatuur on kõrgvaakumkambris, et vältida süsteemi saastumist ja elektronkiire hajumist enne katseobjektini jõudmist. Kõrgvaakum saavutatakse näiteks turbomolekulaar- või ioonpumpade abil ning on 10^{-11} mbar-i suurusjärgus. Kõrgvaakumpump eeldab ka eelvaakumpumba kasutamist, milleks võib olla näiteks õlivaba kerijapump, millega saavutatav vaakumi tase on 10^{-4} mbar-i suurusjärgus.



Joonis 2. Skaneeriva elektronmikroskoobi põhimõtteline skeem [13].

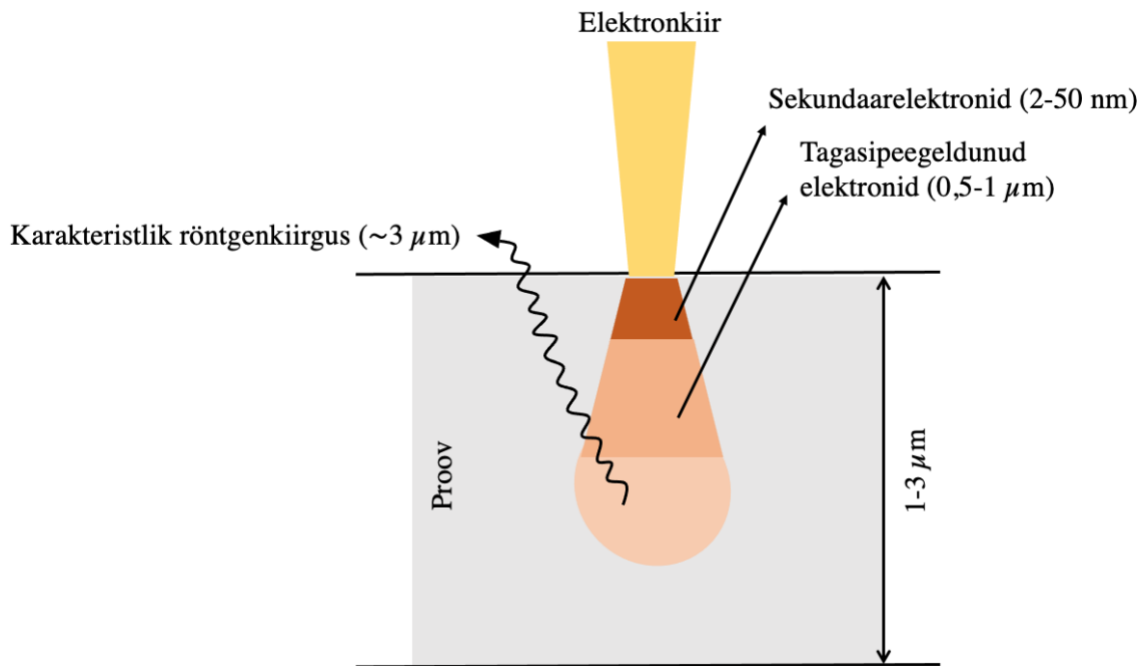
1.5.2. Detekteeritavad signaalid

Kiirendatud elektronide interaktsioonil uuritava objekti pinnaga tekivad erinevad signaalid, mis annavad infot materjali pinnamorfoloogia, koostise ja teiste omaduste kohta. Põhilisteks signaalideks skaneerivates elektronmikroskoopides on sekundaarsed ja tagasipeegeldunud elektronid ning karakteristlik röntgenkiirgus (**Joonis 3**) [13].

Sekundaarsed elektronid on üks kõige laialdaselt kasutatavam signaal SEM uuringutes. Sekundaarelektronid tekivad elektronikiire mitteelastel interaktsioonil pinna-aatomite elektronide elektriväljaga ning on väiksema energiaga kui tagasipeegeldunud elektronid [14]. Kuna sekundaarsed elektronid väljuvad proovi pinnalähedasest alast, saab nende detekteerimisel kõige parema lateraalse lahutusvõime [13]. Seetõttu kasutatakse neid põhiliselt pinna topograafia uuringuteks.

Tagasipeegeldunud elektronid tekivad primaarse elektronikiire elastsel interaktsioonil pinna-aatomite tuumade elektriväljadega, mille tulemusena muutub elektroni algne suund ilma eriliste energiakadudeta [14]. Tagasipeegeldunud elektronide saagis on otseses sõltuvuses elementide aatomnumbrita ehk mida suurem on aatomnumber, seda suurem on tagasipeegeldunud elektronide saagis. Tagasipeegeldunud elektrone kasutatakse topograafia, elemendilise jaotuse uurimiseks [14, 15].

Karakteristlikku röntgenkiirgust initsieerivad vastu objekti pinda pommitatud elektronid, mis ioniseerivad uuritava pinna aatomeid. Aatomi sisekattest lüüakse välja elektron juhul, kui primaarse elektroni energia ületab ergastatava aatomi sisekihi elektroni seoseenergiat. Seda tekkinud vakantsi asuvad täitma väliskihi elektronid ning elektronikihi vahetusega kõrgema energiaga kihist madalamale, emiteerib elektron röntgenkvandi, mille energia sõltub alg- ja lõppnivoo energiatega. Viimane on iseloomulik uuritava elemendi aatomile, millest tuleneb ka nimetus karakteristlik kiirgus [15].



Joonis 3. Skaneeriva elektronmikroskoobi primaarkiire vastasmõju uuritava ainega [13].

1.5.3 Energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs

EDS (*ing. energy dispersive spectroscopy*;) energiadispersiivset spektroskoopiat kasutatakse ka SEM-is lisaseadmena röntgenmikroanalüüsi läbiviimiseks. Kiirgusallikaks on röntgentoru, mis suunab objektile röntgenkiirgust ning proovist lähtuvat fluorestsentsi mõõdetakse energiadispersiivse detektoriga. Ainete tuvastamiseks kasutatakse detektorit, mis eristab elemendid nende karakteristliku fluorestsentskiirguse energia järgi, mis on igale elemendile iseloomulik. Detektor eraldab kogu proovist tuleneva fluorestsentskiirguse konkreetsetest elementidest tulevateks kiirgusteks. Seda eraldust nimetatakse dispersiooniks. Tavaliselt kasutatakse EDS süsteemides pooljuht-diood detektoreid, mis suudavad määrata elemente Na-st kuni U-ni ehk väga laias vahemikus. Registreeritakse kogu spekter korraka kõigi elementide jaoks. Selle meetodi eeliseks on odavus, kiirus ja lai elementide vahemik. EDS-i abil on võimalik teha punktanalüüsi, mille abil määratakse element mingis kindlas

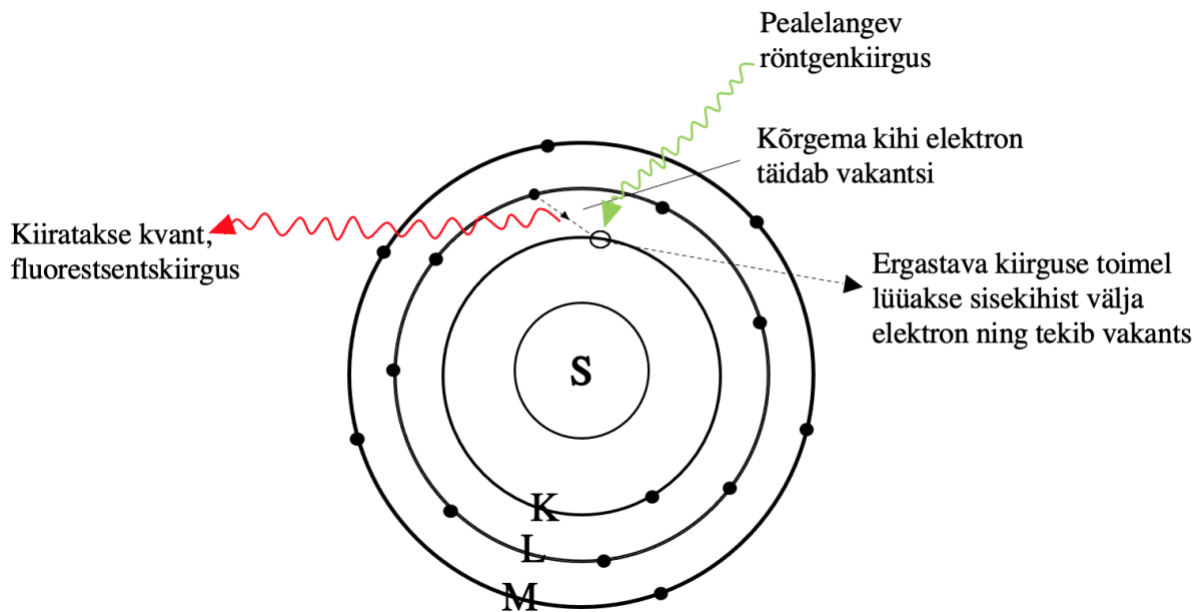
punktis. Lisaks sellele on võimalik määrata ka uuritava piirkonna keskmine elemendiline koostis ja teha elementkaardistust. Viimase puhul on näha elementide jaotus uuritaval alal. [16]

1.6. Röntgenfluorestsents-spektroskoopia

Röntgenfluorestsents-spektroskoopia (XRF, *ing. X-ray fluorescence*) on uurimismeetod, kus uuritavat pinda ergastatakse suurt energiat omava primaarse röntgenkiirgusega ja kiire interaktsioonil materjaliga eraldub karakteristik röntgenkiirgus, mis registreeritakse. Selle abil on võimalik saada infot materjalide elemendilise koostise kohta. Samuti on võimalik määrata õhukeste kilede puhul kihi paksused [16].

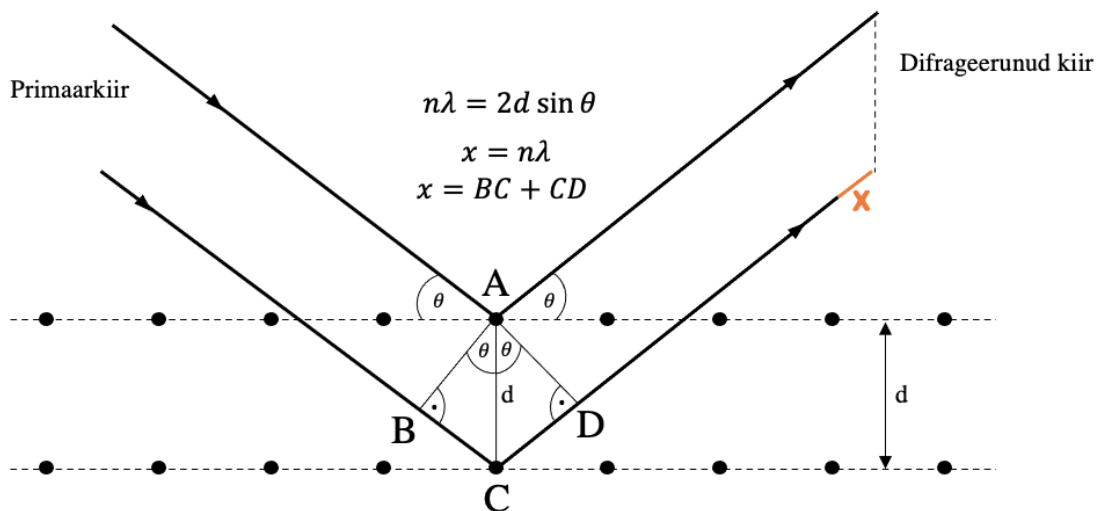
Fluorestsentskiirguse tekke põhimõtteline skeem on toodud **joonisel 4**. XRF puhul on röntgenkiirguse allikaks röntgentoru või sünkrotron. Röntgenkiir suunatakse uuritava objekti peale. Kiire interaktsioonil objektiga lööb röntgenkiirgus aatomi sisemisest kihi välja elektroni ja tekib sisekihi vakants. Aatom läheb kõrgema energiaga ergastatud olekusse. Kuna selline olek on ebapüsiv, naaseb aatom oma püsiolekusse, täites tekkinud vakantsi väliskihi elektroniga. Kuna väliskihi elektronil on rohkem energiat, kui sisekihile minekuks vaja on, emiteerib ta lisaenergia sekundaarse fluorestsents kiirgusena. Kiiratud footoni energia sõltub aatomikihtide vahelistest kaugustest ja kuna need on iga elemendi aatomitele erinevad, annab see meile võimaluse selle kaudu elemente detekteerida [16].

Mõõtes selle sekundaarse röntgenkiirguse energiat on meil võimalik määrata proovis sisalduvad elemendid ehk on võimalik teha kvalitatiivset analüüsi. Mõõtes ära nende energiatega intensiivsused spektris, saame teada selle elemendi koguse antud proovis ehk saame läbi viia kvantitatiivset analüüsi [16].



Joonis 4. Fluorestsentskiirguse tekke lihtsustatud mudel [16].

Lainepikkuse dispersiivne röntgenspektroskoopia (WD-XRF, *ing. wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) kasutab laia lainepikkuse vahemikuga ergastuskiirgust ja selektiivset detekteerimist. WD-XRF detekteerimise süsteem koosneb kollimaatoritest, analüsaatorkristallist ja detektorist. Kollimaatorid suurendavad proovist tulevate fluorestsentskiirte paralleelsust ja suunavad need analüsaatorkristallile. Analüsaatorkristall edastab detektorisse ainult kitsas lainepikkuste vahemikus difrakteerunud lainepikkusi. Lainepikkuste selekteerimine toimub Braggi seaduse alusel (**Joonis 5**), kus $n\lambda = 2d\sin\theta$, kus d on analüsaatori kristallile omane konstant (aatomtasandite vaheline kaugus) ning nurk θ on mõõtmise käigus muudetav nurk, et skaneerida üle lainepikkuse λ vahemiku. Elementide määramine toimub lainepikkuste järgi ehk igale elemendile vastab talle iseloomulik lainepikkus. Tavaliselt kasutatakse WD-XRF süsteemides gaasiga täidetud või stinillaator tüüpi detektoreid. Gaasiga süsteem suudab tuvastada elemente Be kuni Cu ja stinillaator Cu-st kuni U-ni. See meetod on võrreldes ED-XRF-iga aeglasem, kallim ja keerukama süsteemiga [16].



Joonis 5. Braggi seaduse põhimõtteline skeem [16].

1.7. Infrapunaspetskoopia

Infrapuna spektroskoopia on meetod, mille puhul mõõdetakse infrapunase kiirguse neeldumist uuritavas aines. Neeldumine tekib võnkeergastuste kaudu ning spektrijooned vastavad molekuli erinevate osade võnkumistele, mis on sageli omistatavad konkreetsetele sidemetele. Infrapuna spektromeetreid on kahte liiki: disperiooni ja interferomeetrilisel (Fourier pöörde) põhimõttel töötavad instrumendid [21].

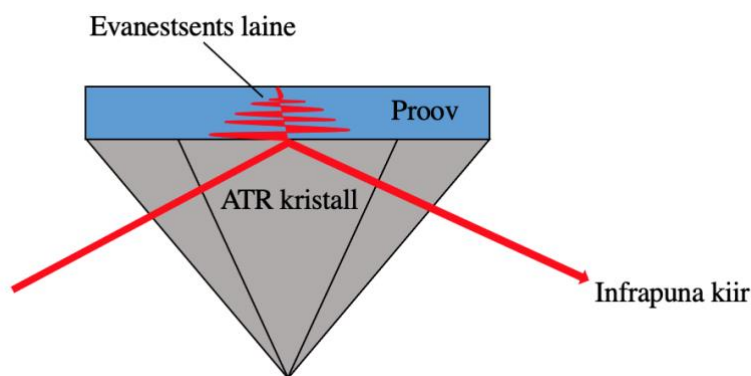
Fourier` pöörde infrapunaspetskoopia (FTIR, *ing. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) tehnika puhul moodustub kahe kiirgusvihu omavahelise interferentsi tulemusena interferogramm. Viimane on signaal, mis saadakse kahe kiirte vahelise teepikkuse muutuse funktsioonina. Kauguse ja sageduse kaks komponenti on konverteeritavad omavahel Fourier` pöörde matemaatilise meetodi abil [17].

FTIR-spektromeetris suunatakse allikast väljuv kiirgus enne detektorisse jõudmist läbi interferomeetri proovile. Pärast signaali võimendamist, mille puhul kõrgsageduslik osa on filtri abil kõrvaldatud, teisendatakse andmed analoog-digitaalmuunduri abil digitaalsele kujule ja edastatakse arvutisse Fourier` teisenduseks [17].

Peegeldusmeetodid võib jagada kahte kategooriasse. Sisepeegelduse mõõtmisi saab teha prooviga kokkupuutuva nõrgestatud täieliku sisepeegelduse mõõtekambri abil (ATR, *ing. attenuated total reflectance*) (Joonis 6). On olemas ka mitmesuguseid väliseid peegeldusmeetodeid, mille puhul kasutatakse infrapuna kiirt, mis peegeldub otse proovi pinnalt [17].

Nõrgestatud täieliku sisepeegelduse meetodi puhul langeb kristallile kiirgusvihk, mis läbib täieliku sisemise peegelduse juhul, kui proovi ja kristalli vahelisel piiril on langemisnurk suurem kui kriitiline nurk, mis sõltub kahe pinna murdumisnäitajatest. Kiir tungib murdosa lainepikkusest kaugemale peegeldavast pinnast ja kui kiirgust selektiivselt neelav materjal on tihedas kontaktis peegeldava pinnaga, kaotab kiir energiat sellel lainepikkusel, kus materjal neelab [17].

Saadud nõrgenenud kiirgust mõõdetakse ja kujutatakse spektrometriga lainepikkuse funktsioonina ning sellest saadakse proovi neeldumisspekter. ATR-i puhul on kõige sagedamini kasutatavad kristallid tsinkseleniid ($ZnSe$) ja teemant. ATR- i abil on võimalik mõõtmisi läbi viia nii vedelike, gaaside kui ka tahkiste puhul, mis annab talle teiste meetodite ees selge eelise [17].



Joonis 6. ATR meetodi mõõteraku põhimõtteline skeem [20].

1.8. Probleemipüstitus

Kosmosekeskkonnas opereerimiseks on tarvis korrodeerivale keskkonnale vastupidavaid materjale. Selleks, et mingeid materjale kosmoserakendustest kasutusele võtta tuleb eelnevalt nende vastupidavust testida, kas siis laboratoorsetes tingimustes või väiksematel kuupsatelliitidel. Alles hiljem saab neid vajaduse korral vastupidavamaks muuta näiteks erinevate kaitsekatete abil.

Paremaks arusaamiseks materjalide korrosioonist atomaarse hapniku tagajärjel, viidi läbi süstemaatilised uuringud. Detailsemalt uuriti nelja tüüpi materjale - polüimiid ehk Kapton, CFRP (süsinikkiuga tugevdatud polümeer, *ing. k. carbon-fiber reinforced polymer*), PCB (trükkplaat, *ing. k. printed circuit board*) ja infrapuna akna materjal, millest polüimiid oli võrdlusmaterjaliks.

Kapton on tuntud materjal kosmoserakendustes tänu selle dielektrilistele ja soojusomadustele [23]. Näiteks kasutatakse Kaptonit ARTEMIS kosmoseprogrammis, et

vähendada kaablite ja teiste komponentide vahelist elektrijuhtivust, kaitsta kaableid kiirguse eest ja vähendada elektromagnetilisi häireid [26].

Paljudes satelliitides kasutatakse välisseinte ehitamisel süsinikkiududega tugevdatud polümeeri [24]. Lisaks sellele kasutatakse kiududega tugevdatud plasti kosmoselaevade komponentide, näiteks antennitugede, vähese moonutusega raamide ja kergete robotkäte puhul [24]. Süsinikkiust komposiitide tihedus on $1,55 \text{ g/cm}^3$ (epoksüvaik 30%, süsinikkiud 70%), alumiiniumi puhul on see $2,7 \text{ g/cm}^3$ ehk süsinikkiust komposiidi tihedus on peaaegu 2 korda väiksem kui alumiiniumil [27]. Kaalu vähendamine ja selle juures materjali piisava tugevuse säilitamine on kosmoserakenduste jaoks väga oluline aspekt.

PCB plaadid on üheks tähtsaimaks osaks kosmoserakenduste elektroonikas, mistõttu on väga oluline, et nendes kasutatavad materjalid peaksid vastu korrodeerivale kosmose keskkonnale [25]. PCB plaadid koosnevad enamasti metallilisest ja polümeersest osast, mis käituvad atomaarse hapniku keskkonnas erinevalt. Siiski on oluline tagada, et säiliks just metalliliste komponentide omavaheline elektriline kontakt.

Infrapunadetektoreid kasutatakse üldiselt kosmosejaamades ja satelliitides kõikide objektide poolt kiiratava soojuskiirguse tuvastamiseks, kujutamiseks ja mõõtmiseks. [28]

Varasemalt on teada, et need materjalid on kosmosekeskkonnale tundlikud, kuid selle uuringu käigus uuriti nende korrosioonimehanismi detailsemalt. Selle alusuuringu abil on võimalik välja töötada nanokatted [11], mille abil saab eelpool toodud materjalid hiljem korrosioonile vastupidavaks muuta.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. Uuritavad materjalid

Uuritavateks materjalideks on $20 \times 20 \text{ cm}^2$ suurusega polüümiid (Kapton HN, DuPont), süsinikkiuga tugevdatud polümeer (CFRP, varustaja German Aerospace Center, DLR), trükkplaat (PCB, valmistatud ISOLA Group-is) ja polüetüleenil põhinev infrapuna Fresneli akna materjal (Edmund Optics).

2.2. Materjalide testimine atomaarse hapnikuga

Atomaarse hapnikuga testimine viidi läbi Euroopa kosmoseagentuuri Maa-lähedase orbiidi katsekeskuses (*Low Earth Orbit Oxygen facility*, LEOX). Katse põhineb laserimpulsi indutseeritud lagunemisel (*Laser Pulse Induced Breakdown*, LPIB), mis viidi läbi ESA materjalide ja elektriliste komponentide laboratooriumis [12].

Testimiseks rakendati atomaarse hapniku osakeste voogu (ing. k. *fluence (aatom/cm²)*), mis oli võrreldav umbes üheaastase atomaarse hapniku kokkupuutega Rahvusvahelise Kosmosejaama kõrgusel (400 km). Täpne osakeste voog iga objekti jaoks on välja toodud **tabelis 1**. Enne põhikatset tehti eelkatset, et mõõta keskmist voogu ja atomaarse hapniku osakeste voo levikut üle prooviplaadi, mis arvutati Kaptonist valmistatud proovikehade massikao põhjal.

Tabel 1. Atomaarse hapniku osakeste voog (aatom/cm²) iga uuritava materjali korral [11].

Materjal	ATOX voog (aatom/cm ²)
Polüümiid (Kapton HN)	2,28E+21
CRFP	2,86E+21
PCB	1,53E+21
Infrapuna akna materjal	8,82E+20

2.3. Pindade karakteriseerimine

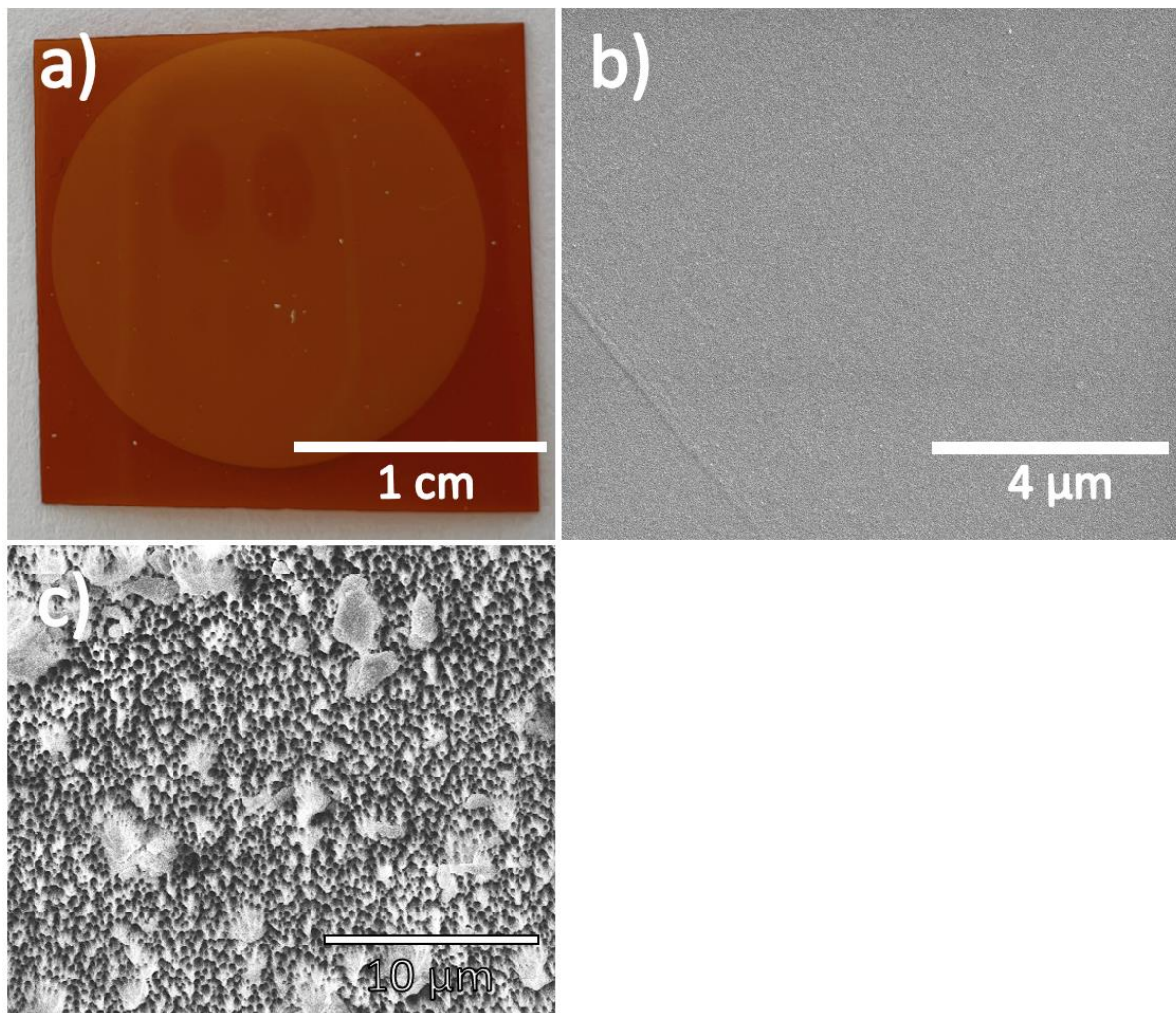
Uurimisobjektidest jäädvustati digitaalsed fotod Iphone 12-ga. Optilise mikroskoopia uuringud viidi läbi mikroskoobiga Eclipse LV150 (Nikon). Kõigi objektide pinnatopograafiat uuriti kahekiirelise SEM seadmega Helios Nanolab 600 (FEI), mille juurde kuulus ka röntgenspektromeeter (EDS) INCA Energy 350 (Oxford Instruments), mida kasutati röntgenmikroanalüüsi teostamiseks. Elementanalüüs viidi läbi röntgenfluorestsents

spektroskoobiga (WD-XRF) ZSX 400 (Rigaku). Infrapunaspektroskoopia uuringud viidi läbi keemia instituudis asuva Spectrum BX II (Perkin Elmer) seadmega.

3. TULEMUSED

3.1. Atomaarse hapniku mõju Kaptonile

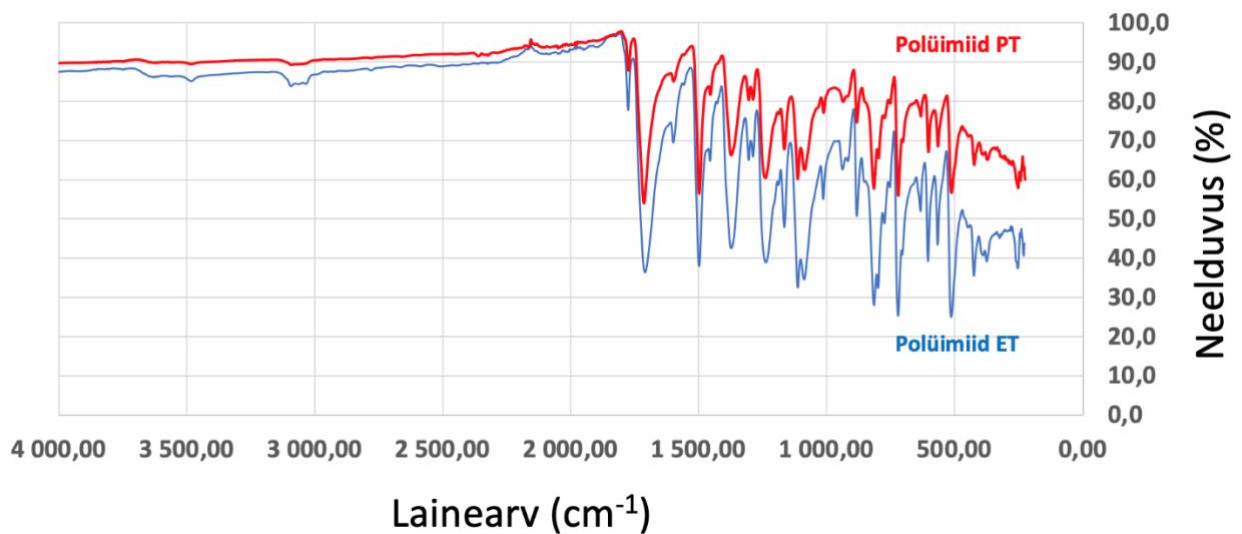
Fotol (**Joonis 7. a**) on nähtavalt eristatav ringikujuline testitud ala, kus ringi sisemus on kokku puutunud atomaarse hapnikuga. SEM uuringud Kaptonist (**Joonis 7. b, c**) näitavad, et atomaarse hapnikuga testitud ala (**Joonis 7. c**) on võrreldes testimata alaga (**Joonis 7. b**) korrodeerunud ebaühtlaselt ja moodustunud on mikroskoopiliselt kare auguline struktuur, kus tekkinud aukude suurus on paarisaja nanomeetri juures. Karedat struktuuri iseloomustavad terava otsaga moodustised, mis on ebaühtlase jaotuse ja suurusega.



Joonis 7. Foto (a) ja HR-SEM kaardistused Kaptonist enne (b) ja pärast (c) ATOX testi.

Korrosiooni mehhanismi Kaptoni puhul uuriti ka infrapunaspektroskoopia abil. **Jooniselt 8** on näha, et materjali neelduvusspekter on pärast ATOX testi jäänud kujult samaks, kuid neelduvus on suurenenud. See tuleneb materjali kareduse muutusest, mis toob endaga kaasa pinna tiheduse vähenemise, mistõttu väheneb ka optilise tee pikkus ja suureneb

neeldumine. Lisaks sellele selgus, et atomaarne hapnik ei põhjustanud karakteristlikke muutusi piikides, mis võib viidata C-O sidemete tekkele. Väiksemad muudatused spektri piikide vaherkordades viitavad polümeermaterjalide lagunemisele.



Joonis 8. Kaptoni infrapunaspetskoopia uuringud enne (ET) ja pärast (PT) atomaarse hapniku testi.

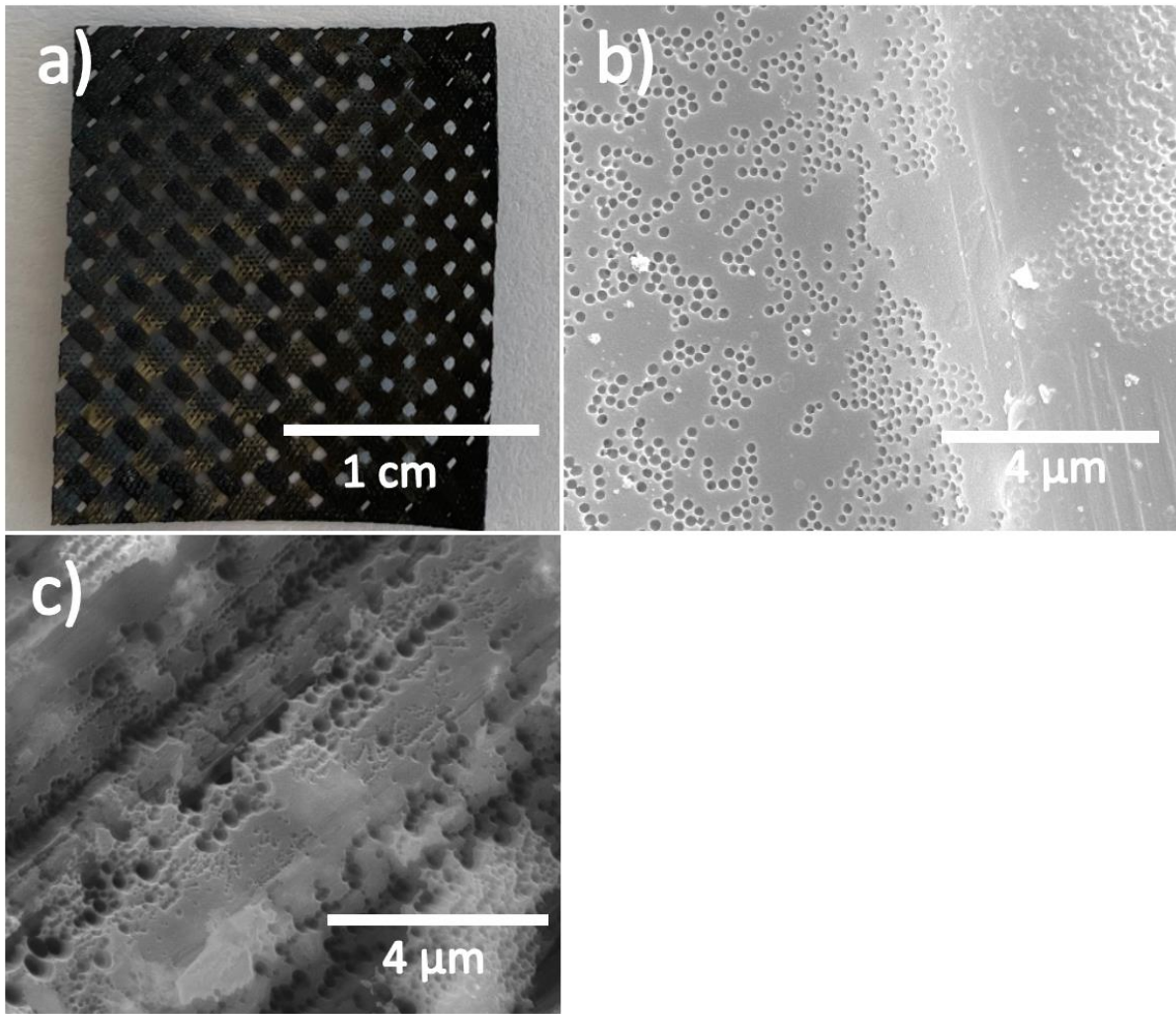
Atomaarse hapniku mõju materjalide elemendilisele koostisele hinnati SEM-EDS ja WD-XRF abil ning uuringute tulemused koondati tabelisse (**Tabel 2**). Kaptoni puhul on näha, et materjali koostis ei muutunud peale testi oluliselt, mis viitab sellele, et korrosiooniproduktid ei moodustu materjali pinnal. See tulemus langeb kokku ka Kaptoni infrapunaspetskoopia uuringute tulemustega.

Tabel 2. Uuritavate objektide elemendiline koostis enne (ET) ja pärast (PT) atomaarse hapniku testi. PCB andmed on saadud SEM-EDS abil, mistõttu võivad tulemused olla ebatäpsed. Teiste materjalide tulemused on saadud WD-XRF abil [11].

Materjalid	Elemendid (massi%)						Meetod
	C	O	N	Zn	Cu	Ag	
Kapton ET	62,9	26,6	10,5				XRF
Kapton PT	63,0	28,7	8,3				
CFRP ET	81,4	10,2	8,4				
CFRP PT	86,9	5,61	7,5				
PCB ET	7,5	3,2			69,1	20,2	SEM-EDS
PCB PT	5,3	1,2			81,7	11,9	
IP-aken ET	96,8	2,7		0,5			XRF
IP-aken PT	82,6	16,7		0,8			

3.2. Atomaarse hapniku mõju süsinikkiuga tugevdatud polümeerile

Fotol (**Joonis 8. a**) ei ole võimalik eristada atomaarse hapnikuga testitud ala. Välisel vaatlusel on siiski õrn kulumise jälg olemas. CFRP puhul on SEM piltidelt (**Joonis 8. b, c**) näha, et atomaarne hapnik on kahjustanud tugevalt süsinikkiude ja samuti moodustanud aukliku struktuuri.

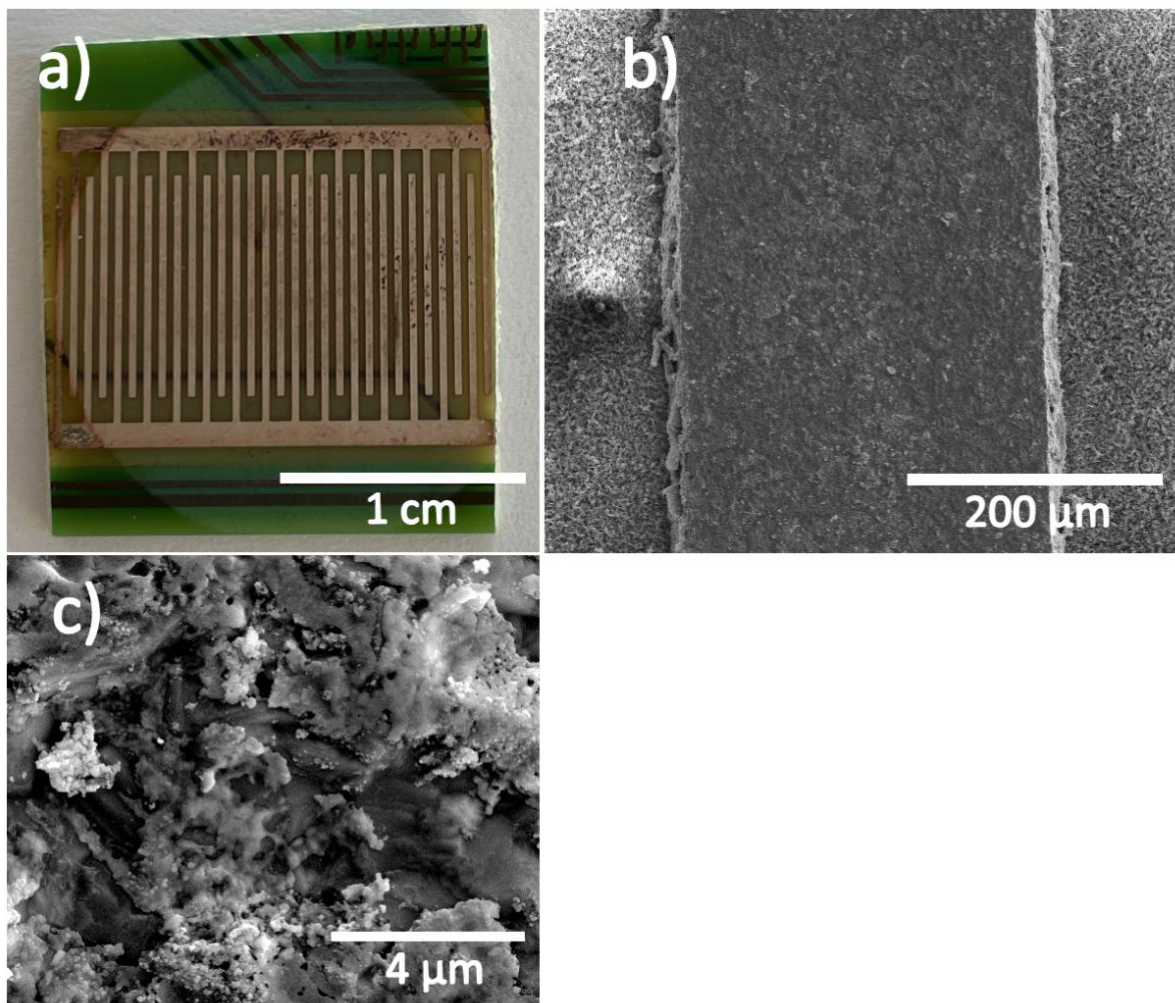


Joonis 9. Foto (a) ja HR-SEM pildid CFRP-st enne (b) ja pärast (c) ATOX testi.

XRF tulemused (**Tabel 2**) näitasid CRFP puhul, et hapniku sisaldus on vähenenud kahekordselt, mis võib olla põhjustatud sellest, et sideaine hävib kokkupuutel atomaarse hapnikuga kiiremini kui süsinikkiud.

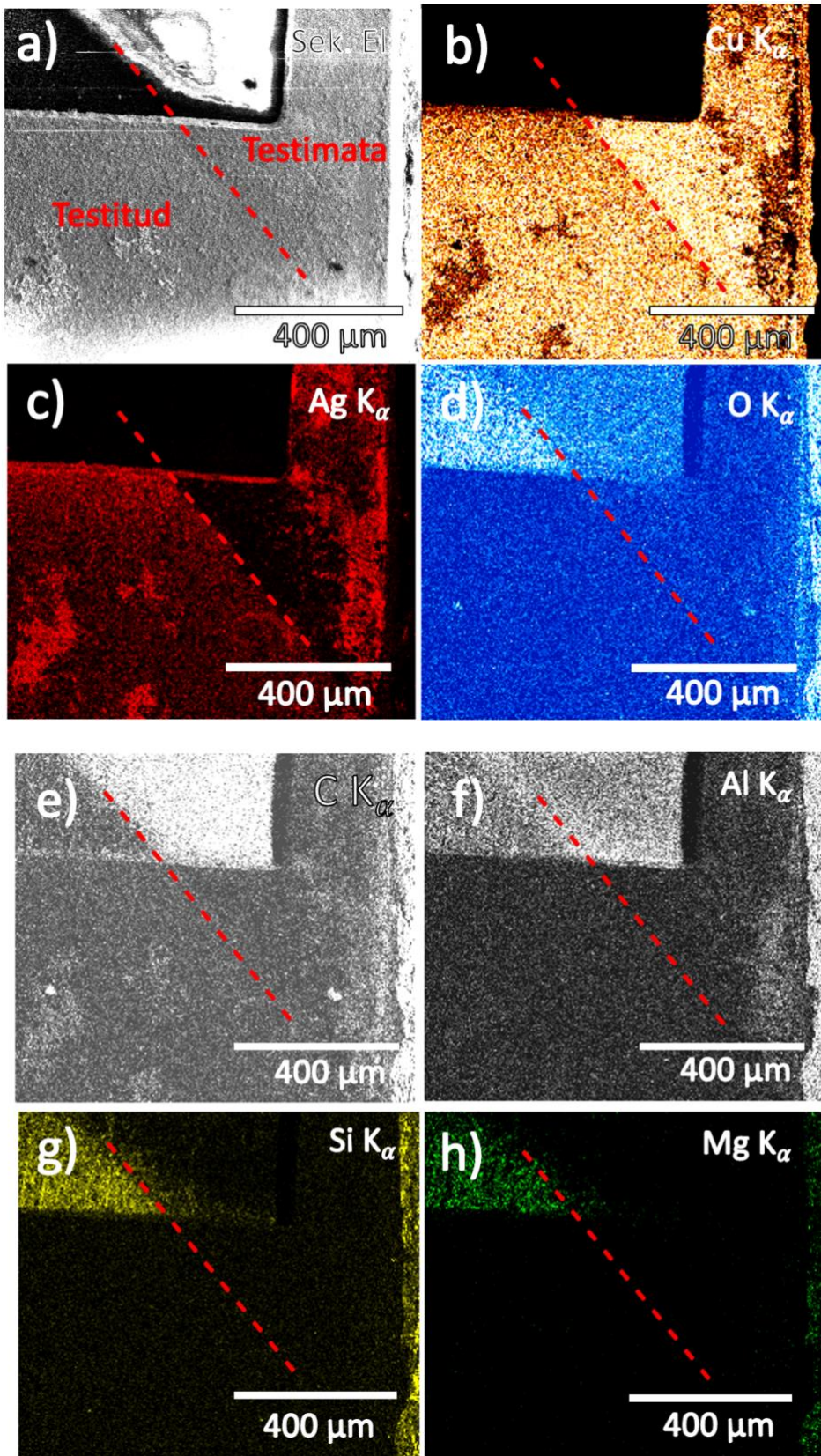
3.3. Atomaarse hapniku mõju trükkplaadile

Fotol (**Joonis 10. a**) ja ka silmaga vaatlusel on selgelt eristatav atomaarse hapnikuga testitud ala nii metallilisel kui ka polümeerist alal. Trükkplaadi SEM uuringute pildid (**Joonis 10. b, c**) näitavad, et trükkplaadi metalliline osa on saanud vähesel määral kahjustada ja võib eeldada, et elektriline juhtivus on säilinud.



Joonis 10. Foto (a) ja HR-SEM pildid trükkplaadi metallilisest osast (b,c) pärast ATOX testi.

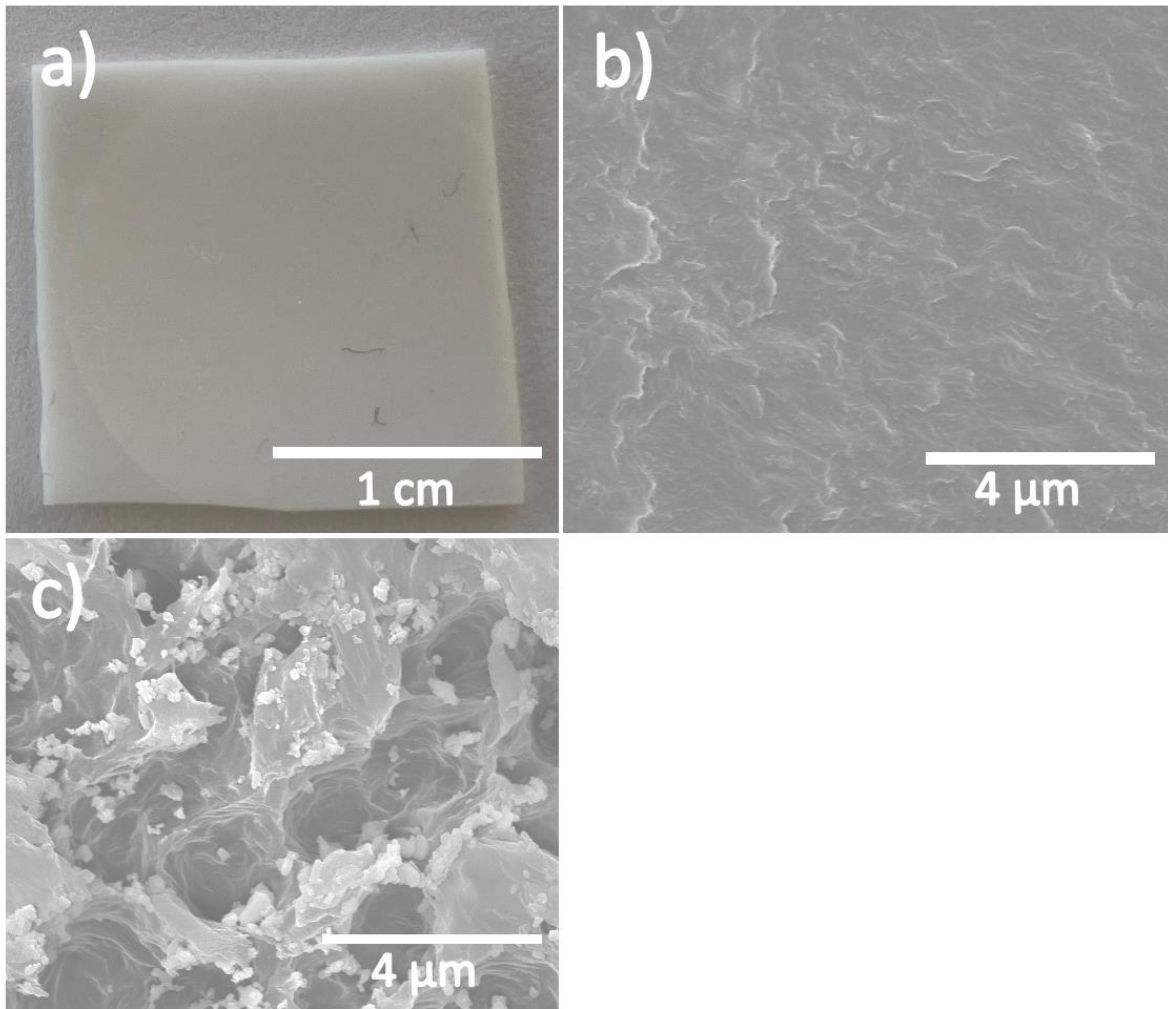
Trükkplaadi puhul on WD-XRF tulemusi (**Tabel 2**) raske hinnata, kuna selle meetodiga ei olnud võimalik uurida vaid metallilist osa vaid tulemused on saadud üle kogu trükkplaadi pinna. Antud objekti uuriti parema ülevaate saamiseks ka SEM-EDS abil. Kaardistati Cu, Ag, O, C, Al, Si ja Mg sisaldust atomaarse hapnikuga testitud ja testimata ala ülemineku piirkonnas. Kuigi HR-SEM uuringud (**Joonis 10. b, c**) näitasid minimaalset kahju metallilisele osale, siis SEM-EDS kaardistustelt (**Joonis 11. b, c**) on näha atomaarse hapnikuga kokku puutunud metallilises osas Cu (**Joonis 11. b**) sisalduse vähenemist ja Ag (**Joonis 11. c**) sisalduse suurenemist. Suuremat muutust on näha ka trükkplaadi polümeerses osas, kus atomaarse hapnik vähendas süsiniku (C) (**Joonis 11. e**), suurendas hapniku (O) (**Joonis 11. d**), räni (Si) (**Joonis 11. g**) ja magneesiumi (Mg) (**Joonis 11. h**) sisaldust.



Joonis 11. Trükkplaadi SEM-EDS röntgenmikroanalüüsi uuringud testitud ja testimata alast, kus on toodud HR-SEM pilt (a) ja järgmiste elementide jaotus: Cu (b), Ag (c), O (d), C (e), Al (f), Si (g) ja Mg (h) [11].

3.4. Atomaarse hapniku mõju polüetüleenist infrapuna aknale

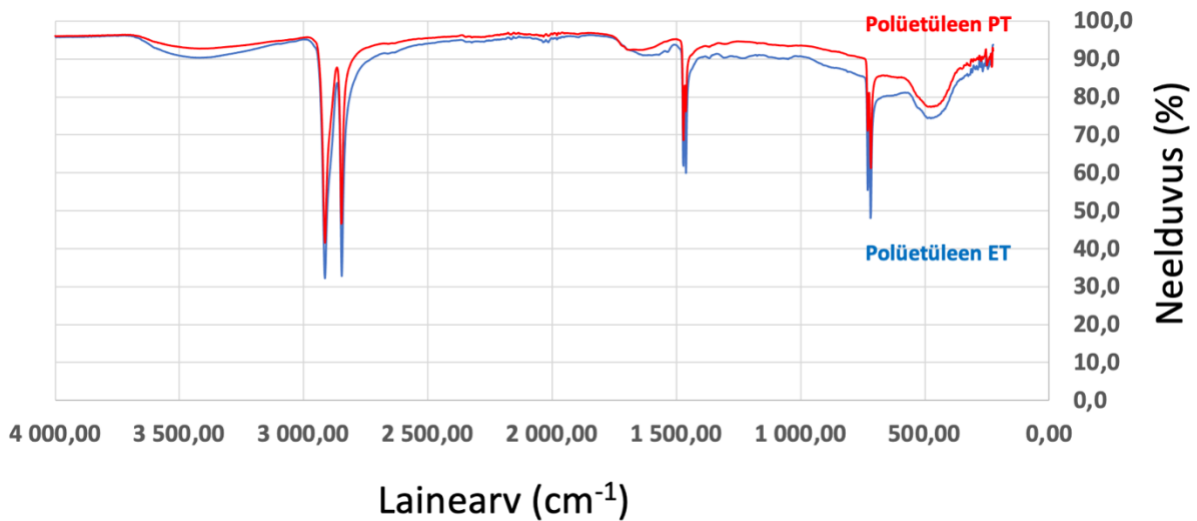
Fotolt (**Joonis 12. a**) on näha atomaarse hapnikuga testitud ringikujuline ala. Infrapuna akna materjali SEM uuringutest selgub, et kokkupuude atomaarse hapnikuga on põhjustanud mikroskaalal kraatreid, mis on täitunud nanoosakestega (**Joonis 12. c**).



Joonis 12. Polüetüleenist infrapuna-akna materjali foto (a) ja HR-SEM pildid enne (b) ja pärast (c) ATOX testi.

Korrosiooni mehhanismi polüetüleenist infrapuna akna puhul uuriti infrapunaspektroskoopia abil. **Jooniselt 13** on näha, et spektri kuju on jäänud peaaegu samaks, kuid mõlema materjali puhul on näha, et peale atomaarse hapniku testi on spektri neelduvus suurenenud. See tuleneb materjali kareduse muutusest enne ja peale testi nagu on ka näha **joonisel 12 b, c** pildidel. Materjali kareduse suurenemine toob endaga kaasa pinna tiheduse vähenemist, mistõttu väheneb ka optilise tee pikkus ja suureneb neeldumine. Lisaks sellele näitasid infrapunaspektroskoopia uuringud, et atomaarne hapnik ei põhjustanud

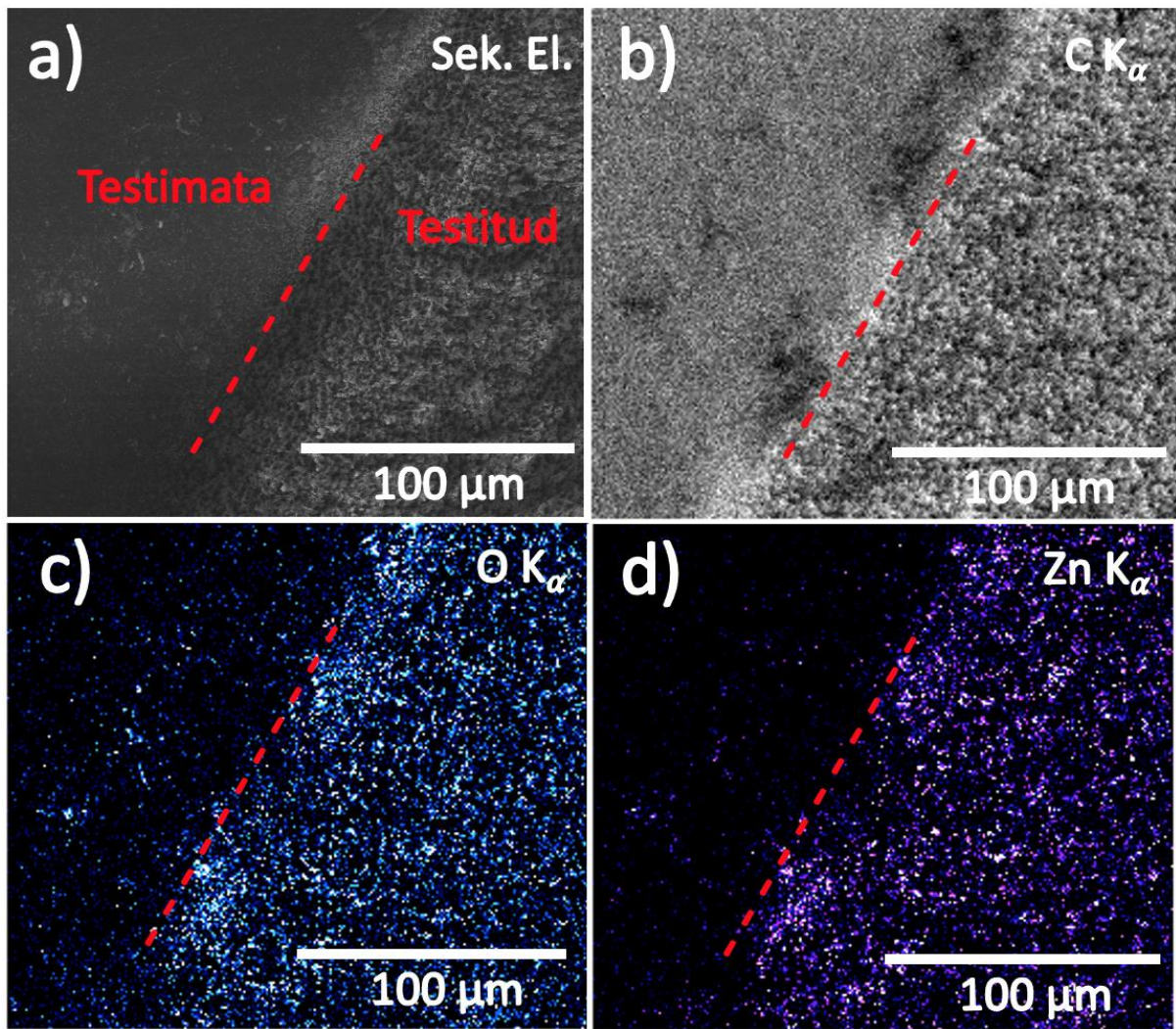
karakteristlikke muutusi piikides, mis võib viidata CO tekkele. Väiksemad muudatused spektri piikide vahelkordades viitavad polümeerimaterjalide lagunemisele.



Joonis 13. Polüetüleenist infrapuna akna materjali infrapunaspektroskoopia uuringud enne (ET) ja pärast (PT) atomaarse hapniku testi.

XRF uuringud infrapuna akna materjali puhul (**Tabel 2**) näitasid hapniku ja tsingi sisalduse suurenemist ning süsiniku sisalduse vähenemist.

SEM-EDS abil uuriti ka infrapuna akna materjali muutusi atomaarse hapnikuga testitud ja testimata ala ülemineku piirkonnas (**Joonis 14. a-d**). Sekundaarelektronide kaardistus näitab selget erisust testitud ja testimata piirkonna vahel (**Joonis 14. a**). SEM-EDS abil kaardistati elemente C, O ja Zn (**Joonis 14. b-d**). Hapniku (**Joonis 14. c**) ja tsingi (**Joonis 14. d**) sisaldused on atomaarse hapnikuga kokkupuute tõttu suurenenud, mis on kooskõlas ka WD-XRF abil saadud tulemustega (**Tabel 2**).

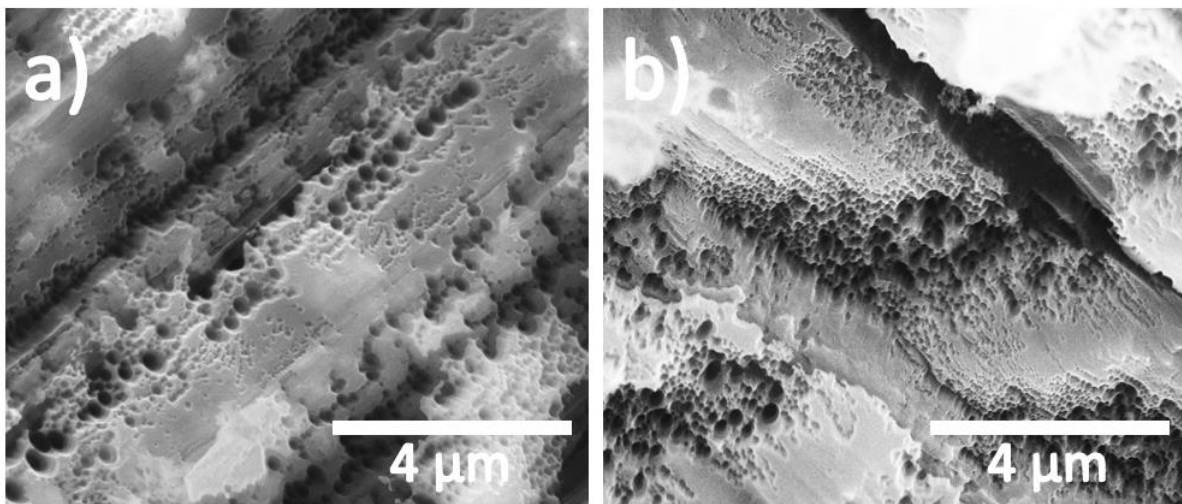


Joonis 14. SEM-EDS uuringud polüetüleenist infrapuna akna materjali testitud ja testimata alast, kus on toodud sekundaarsete elektronide pilt (a) ja elementide sisaldus: C (b), O (c) ja Zn (d) [11].

4. TULEMUSTE ANALÜÜS

Kaptoni puhul täheldati ühtlast korrodeerumist üle kogu atomaarse hapnikuga kokkupuutuva pinna, mille tulemusena muutus materjali pind oluliselt karedamaks. Selline käitumine on tõenäoliselt põhjustatud polüimiidi struktuurist, mille tõttu on teatud piirkonnad atomaarse hapniku suhtes vastupidavamad kui teised. Kuna WD-XRF uuringute tulemustes ei olnud näha hapniku sisalduse suurenemist peale testi, viitab see gaasilisele C-O korrosiooniproductile. Täpset korrosioonimehhanismi ei olnud võimalik välja selgitada kuna uurimissügavus infrapunaspetspektrometria puhul on mikromeetrites, aga korrosioon leiab aset nanomeetrite skaalas.

CFRP korrosioonimehhanism on sarnane polüimiidile, kus korrosiooniproductiks on ilmselt lenduv CO, mis lahkub koheselt pinnalt. HR-SEM piltidelt on näha, et süsinikkiud (**Joonis 15. a**) on atomaarse hapniku mõjul saanud vähem kahjustada kui süsinikkiudusid koos hoidev polümeer (**Joonis 15. b**). Peale atomaarse hapnikuga kokkupuudet moodustus pinnale ebahühtlaselt jaotunud auguline struktuur, mida on näha all olevatelt HR-SEM piltidelt.



Joonis 15. HR-SEM pildid CFRP pinnast peale atomaarse hapnikuga kokkupuudet süsinikkiudude (a) ja sideaineks oleva polümeeri (b) alast [11].

Trükkplaadi puhul põhjustas atomaarne hapnik kahjustusi nii metallilisele kui ka polümeersele osale. SEM-EDS (Joonis 11) uuringud näitasid, et metalliline osa on atomaarse hapniku suhtes vastupidavam kui polümeer. Trükkplaadi puhul on kõige olulisemaks osas elektrilised kontaktid, mis on valmistatud vasest ja hõbedast. Nende vastupidavuse tagamiseks tuleks kontaktid katta näiteks aatomkihtsadestuse meetodil valmistatud keraamilise kaitsekihiga, mis vähendaks atomaarse hapniku efekte.

Korrosioonimehhanism polüetüleenist infrapuna akna puhul on sarnane polüimiidi ja CFRP-ga, kus põhiliseks korrosiooniproduktiks on ilmselt gaasiline CO, mis lahkub tekkides koheselt pinnalt. WD-XRF uuringutest on näha hapniku sisalduse suurenemist peale testi. See võib viidata kas tahkete korrosiooniproduktide tekkele, nagu näiteks ZnO või sellele, et hapnik jäi pinnakihi alla lõksu. Kui kokkupuutel atomaarse hapnikuga moodustub O₂ või H₂O, siis see võib pinnakihi alla lõksu jääda ja ei pääse pinnalt minema. Infrapuna aken sisaldab tsinki, mis on võimeline oksüdeeruma oksiidiks, tõstes sellega hapniku sisaldust proovis. Kuid kuna tsingi sisaldus on proovis väga väike, siis suure tõenäosusega ei saa see olla nii suure hapniku koguse põhjustajaks. Lisaks sellele ei näita infrapunaspektroskoopia uuringud, et hapnik oleks moodustunud uusi sidemeid süsinikega polüetüleeniahelas. Sellised sidemed saaksid tekkida vaid pealmises pinnakihis, mis on infrapunaspektroskoopia uuringute jaoks liiga õhuke.

5. KOKKUVÕTE

Antud töös uuriti Kaptoni, CFRP, PCB ja infrapuna akna materjali vastupidavust ja korrosioonimehanismi atomaarse hapniku suhtes. Objekte testiti Euroopa Kosmoseagentuuris LEOX simuleeritud atomaarse hapniku testimise kambris. Simuleeriti kokkupuudet atomaarse hapnikuga ühe aasta jooksul. Korrosioonimehanismi välja selgitamiseks karakteriseeriti objekte visuaalse vaatluse ja fotografeerimise, skaneeriva elektronmikroskoopia, röntgenfluorestsents-spektroskoopia ning infrapunaspektroskoopia abil.

Kõikide uuritud katsekehade puhul oli juba välisel vaatlusel näha atomaarse hapnikuga kokkupuute tulemusena tekkinud ringikujulist ala, mis näitas, et pinnal olid toimunud topograafilised muutused. Kaptoni puhul muutis atomaarse hapnikuga kokkupuude materjali pinnale teravikulise struktuuri ja pind muutus karedamaks. Korrodeerumise käigus eraldus tõenäoliselt gaasiline korrosiooniprodukt, mistõttu ei näidanud uuringud hapniku sisalduse suurenemist materjalis. Sarnane korrosioonimehhanism on ka CFRP-l, kus samuti lahkeb pinnale lenduv CO. Süsinikkiu materjali puhul oli näha, et süsinikkiud oli atomaarse hapniku vastu tundlikumad kui neid siduv polümeer materjal, mistõttu oli atomaarse hapnikuga kokkupuute järel pind ebahühtlaselt augulise struktuuriga. Trükkplaadi puhul mõjutab atomaarne hapnik nii polümeerset kui ka metallilist osa, millest teine oli vastupidavam. Trükkplaadi keerulise ehituse tõttu ei olnud võimalik läbi viia täpsemaid korrosioonimehhanismi analüüse ja seda katsekeha tuleks võimalusel veel uurida. Polüetüleenist infrapunaakna puhul on korrosioonimehhanism sarnane Kaptonile ja CFRP-le ning korrosiooniproduktiks ilmselt lenduv CO. Samas on uuringutest näha väikest hapniku sisalduse suurenemist peale testi, mis võib viidata kas tahkete korrosiooniproduktide tekkele või sellele, et hapnik jäi pinnakihi alla lõksu.

Edasistes uuringutes tuleks masspektromeetriga määrata võimalike gaasiliste korrosiooniproduktide (nt CO) teket atomaarse hapniku testi vältel. Samuti tasuks läbivalgustava elektronmikroskoopia ja fotoelektronspektroskoopiaga uurida detailsemalt, mis juhtub materjalide pinnalähedases alas (mõne nm sügavusel) kokkupuutel atomaarse hapnikuga.

6. SUMMARY

This work investigated the resistance and corrosion mechanism of Kapton, CFRP, PCB and infrared window material when exposed to energetic atomic oxygen. The objects were tested in a simulated atomic oxygen test chamber "LEOX" at the European Space Agency. Exposure to atomic oxygen was simulated for one year. In order to determine the corrosion mechanism, the objects were characterized by visual observation, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy.

In all the test materials examined, a circular area resulting from exposure to atomic oxygen was already apparent on visual inspection, indicating that topographical or chemical changes had occurred on the surface. In the case of Kapton, the exposure to atomic oxygen resulted in rough pattern with cavities on its surface structure and the surface became rougher. The corrosion process likely resulted in a volatile corrosion product (e.g. CO), so the studies did not show an increase in the oxygen content of the material. A similar corrosion mechanism was also observed for CFRP. In the case of the latter material, it was seen that the binding material was more sensitive to atomic oxygen than the carbon fibers, resulting in a surface with a non-uniform pitted structure after exposure to atomic oxygen. In the case of the printed circuit board, the metallic part was more resistant to atomic oxygen than the polymer support. Due to the complex design of the printed circuit board, it was not possible to carry out more detailed analyses of the corrosion mechanism, and this test specimen was therefore not suitable for further analysis. For the polyethylene infrared window, the corrosion mechanism is similar to Kapton and CFRP, suggesting that the corrosion product is volatile CO. However, the studies show a small increase in the oxygen content after the test, which may indicate either the formation of solid corrosion products or that the oxygen was trapped under the surface layer.

Future studies should determine the formation of possible gaseous corrosion products (e.g. CO) during the atomic oxygen test by mass spectrometry. It would also be worthwhile to investigate in more detail by scanning electron microscopy and photoelectron spectroscopy what happens in the near-surface region of the materials (at a depth of a few nm) when exposed to atomic oxygen.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] GlobalData, "Space Economy – Thematic Intelligence", GDTMT-TR-S441-TH (2023), <https://www.globaldata.com/store/report/space-economy-theme-analysis/>.
[kasutatud: 17.05.24]
- [2] Orbiting Now, <https://orbit.ing-now.com/>. [kasutatud: 17.05.24]
- [3] Jesús Gonzalo, Diego Domínguez, Deibi López, "On the challenge of a century lifespan satellite", *Progress in Aerospace Sciences*, volume 70, lk 28-41 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2014.05.001>.
- [4] Skye Boag, "The Lifespan of Orbiting Satellites", *European Space Imaging* (2019), <https://www.euspaceimaging.com/the-lifespan-of-orbiting-satellites/>.
[kasutatud: 17.05.24]
- [5] Miria M. Finckenor, Kim K. de Groh, *International Space Station (ISS) Researcher's Guide: "Space Environmental Effects"*, NASA ISS Program Science Office (2015).
- [6] A. de Rooij, "Corrosion in space" kogumikus *Encyclopedia of Aerospace Engineering* (2010), <https://doi.org/10.1002/9780470686652.eae242>.
- [7] Kim K. de Groh, Bruce A. Banks, Joyce A. Dever, Donald A. Jaworske, Sharon K. Miller, Edward A. Sechkar, Scott R. Panko, "NASA Glenn Research Center's Materials International Space Station Experiments (MISSE 1–7)", NASA/TM—2008-215482 (2008).
- [8] Kim K. de Groh, Bruce A. Banks, "Atomic Oxygen Erosion Data From the MISSE 2–8 Missions", NASA/TM—2019-219982 (2019).
- [9] Adrian Tighe, Laurence Levan, "Atomic Oxygen Testing in the ESTEC Materials and Electrical Components Laboratory", *European Space Research and Technology Centre*, 2019, https://esamultimedia.esa.int/multimedia/industry/ESA_TECQE_AO_013375.pdf.
[kasutatud: 17.05.24]
- [10] Bruce A. Banks, Kim K. de Groh, and Sharon K. Miller, "Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Spacecraft Materials", NASA/TM—2004-213400 (2004).
- [11] M. Merisalu, K. Aab, Väino Sammelselg, Kaupo Kukli, Harry Alles, Ivan Netšipailo, Uno Mäeorg, Johanna Wessing, Agnieszka Suliga, Adrian Tighe, Leo Nyman, Marko Pudas, Emmi Manninen, "Coatings Made by Atomic Layer Deposition for the Protection of Materials from Atomic Oxygen in Space" kogumikus *IOP Conference*

- Series: Materials Science and Engineering (2023), DOI:10.1088/1757-899X/1287/1/012014*
- [12] Gabor Milassin, "Test method for atomic oxygen testing in the LEOX facility", ESA-TECQEE-LAB-PR-006707 (2021).
- [13] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, "*Electron microscopy and analysis- Third edition*" (Taylor & Francis, 2001).
- [14] Antonis Nanakoudis, "SEM: Types of Electrons and the Information They Provide", ThermoFisher Scientific (2019), <https://www.thermofisher.com/blog/materials/sem-signal-types-electrons-and-the-information-they-provide/>. [kasutatud: 17.05.24]
- [15] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, "*Physical Methods for Materials Characterisation - Second Edition*" (IOP Publishing Ltd, London, 2003).
- [16] Peter Brouwer, "Theory of XRF" (PANalytical BV, Taani, 2003).
- [17] B. Stuart, "*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*" (John Wiley & Sons, 2004).
- [18] D. Leveque , S. Duzellier , M. Vilaranda Fernandes , G. Chanteperdrix , D. Nguyen Van Sang , V. Perrin-Bailly , P. Jouanne , E. Laurent, "Interaction mechanisms between Atomic Oxygen and materials: investigation on reflected beam" kogumikus *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2023)*, DOI:10.1088/1757-899X/1287/1/012010.
- [19] "Atomic oxygen generator simulates fire in the sky", European Space Agency (2017), https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Engineering_Technology/Atomic_oxygen_generator_simulates_fire_in_the_sky. [kasutatud: 17.05.24]
- [20] "The Basics of ATR-FTIR spectroscopy", Spectac, <https://specac.com/theory-articles/introduction-to-atr-ftir-spectroscopy-part-1-the-basics/>. [kasutatud: 17.05.24]
- [21] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, "*Introduction to Spectroscopy - Third edition*" (Thompson Learning Inc., 2001).
- [22] B. Banks, S. Miller, K. de Groh, "Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Materials", NASA TM-220042213233 (2008), DOI: 10.2514/6.2004-5638.
- [23] Virginie Griseri, "Polyimide Used in Space Applications" kogumikus *Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications (2020)*, DOI: 10.5772/intechopen.93254.

- [24] A. Francesconi, C. Giacomuzzo, S. Kibe, Y. Nagao, M. Higashide, "Effects of high-speed impacts on CFRP plates for space applications", *Advances in Space Research*, volume 50(5), lk 539-548 (2012), <https://doi.org/10.1016/j.asr.2012.05.012>.
- [25] "Space-Grade PCBs: challenges in designing electronics for extreme environments", *Photo-electronics* (2024), <https://www.proto-electronics.com/blog/space-grade-pcbs-challenges-in-designing-electronics-for-extreme-environments>. [kasutatud: 17.04.24]
- [26] "Kapton Returns to the Moon", Dupont, <https://www.dupont.com/blogs/kapton-returns-to-the-moon.html>. [kasutatud: 17.05.24]
- [27] "Aluminium vs carbon fiber – comparison of materials", Dexcraft (2015), <http://www.dexcraft.com/articles/carbon-fiber-composites/aluminium-vs-carbon-fiber-comparison-of-materials/>. [kasutatud: 17.05.24]
- [28] A. Rogalski, "History of infrared detectors", *Opto-Electronics Review* (2012), volume 20(3), lk 279-308, <https://doi.org/10.2478/s11772-012-0037-7>.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaisa Aab,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose "Atomaarse hapniku mõju materjalidele", mille juhendajad on Dr. Maido Merisalu ja Prof. Kaupo Kukli, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Kaisa Aab

05.06.2024