

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06603

研究課題名(和文) 原子状酸素耐性付与技術の高度化とマルチ環境耐性の可能性に関する研究

研究課題名(英文) Feasibility study on improvement of atomic oxygen resistivity and multi-space environment resistivity

研究代表者

岩田 稔 (Iwata, Minoru)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80396762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では後処理で材料改質を行うことによって高い耐原子状酸素性を付与し、優れた耐宇宙環境性を持った宇宙用材料を生み出す基盤技術を創出することを目指した。本研究の耐原子状酸素性付与技術により材料改質処理を行った結果、ポリイミド材料は耐原子状酸素性を発現することが確認された。材料改質処理前後で機械特性・熱光学特性はほとんど変化しなかった。また耐放射線性も材料改質処理前後でほとんど変化しなかった。このことから材料改質の効果は材料表面近傍に局在化していたものの、本材料改質技術は有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to construct the fundamental technology to create high space environment resistive materials by using after-treatment material improvement technology to improve resistivity of atomic oxygen. As a result of our surface improvement treatment, we confirm high atomic oxygen resistivity on polyimide material. There are no change on the mechanical and thermo-optical properties of the polyimide material processed by using atomic oxygen resistivity improvement technique. In addition to this, There is no change on the radiation resistivity before and after processing. Therefore we concluded the technology of atomic oxygen resistivity improvement is useful, although the material improvement is localized near the surface of a material.

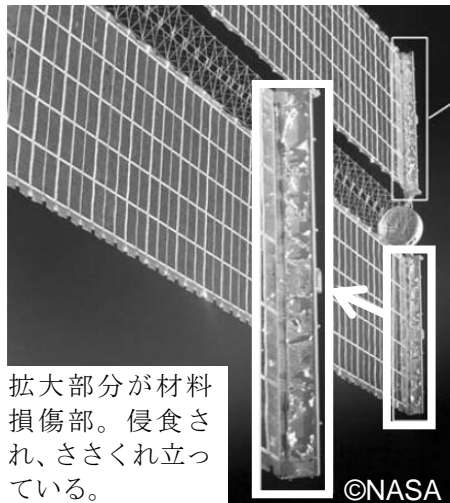
研究分野：宇宙環境工学

キーワード：劣化 耐宇宙環境性 原子状酸素 放射線

### 1. 研究開始当初の背景

低地球軌道に存在する原子状酸素（以下、AO）による材料の劣化は、人工衛星の安全信頼性確保において重大な懸念事項である。宇宙環境に曝露されている有機材料は、低地球軌道に存在する AO に曝されると表面が侵食され、年間数百 $\mu\text{m}$ にも及ぶ厚さが表面から消失すると言われおり、これらの材料の侵食はミッションの成否を左右する事象と成り得る。

現在、宇宙用材料として良く知られている 2 大材料といえば、フッ素樹脂とポリイミドである。フッ素樹脂は AO に対して極めて高い耐性を示すが、放射線に著しく弱い。一方、ポリイミドは AO に対して著しく弱い。フッ素樹脂の放射線に対する脆弱さを克服することが極めて困難である。一方で、ポリイミドは材料に手を加えることで AO に対する耐性を付与できる可能性があり、ポリイミドをベースとした AO 耐性付与技術が世界各国で開発されている。



拡大部分が材料損傷部。侵食され、ささくれ立っている。

図1 宇宙ステーションの材料損傷<sup>1)</sup>  
アルミニウム膜でAO耐性を付与したポリイミドがわずか4ヶ月でボロボロになった

現在、フッ素、シリコン（以下 Si）、リン等の元素を含む材料や、アルミニウム等の金属材料は AO に対して高い耐性を有することが分かっているので、ポリイミドへの AO 耐性付与技術として以下の 2 つの方法がとられている。

- (A) フッ素、Si、リン等の元素を含むコーティング膜、もしくはアルミニウム等の金属膜をポリイミドの表面に形成し、AO 耐性を付与する
- (B) フッ素、Si、リン等の元素をポリイミドの分子構造内に導入した材料を全く新しく合成し、AO 耐性のある材料を生み出す

(A)の膜形成による方法は、図1に示すように経時変化による膜の亀裂部分や膜の初期欠損部分から AO の侵食を受けて耐性を維持できなくなるため、AO 耐性付与技術の決定打とはなっていない。(B)については、表面損傷を受けても耐性を維持する「自己修復性」はあるものの、使用量の少ない宇宙開発用途だけのために材料メーカーが継続供給することは困難であることも決定的な対策となっていない要因の一つとなっている。

1) M. M. Finckenor 他 ,  
NASA-TM-2006-214325, 2006

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が研究開発を進めてきた Si 導入技術により、低地球軌道における原子状酸素に起因する表面侵食に対する耐性を向上させることができることを明らかにすると共に、Si 導入により材料の機械特性や熱光学特性（材料の宇宙空間における吸熱・放熱特性）が著しく低下せず、さらには原子状酸素以外の宇宙環境により、Si 導入前後で環境耐性が著しく低下しないかどうかを評価することにより、全ての宇宙環境に耐性を有する宇宙用材料を生み出す基盤技術を確立することを目指している。

### 3. 研究の方法

本研究ではポリイミド材料を変えて Si 導入処理をした後、X 線光電子分光分析とイオン銃を用いた表面スパッタリングによる深さ方向分析により Si 導入深さ分布を解析し、より材料の深部まで Si を導入できる材料を選び出し、同ポリイミド材料に対する評価を中心に、25  $\mu\text{m}$  および 75  $\mu\text{m}$  の 2 種類の膜厚に対して研究を進めた。膜厚 25  $\mu\text{m}$  のポリイミド材料は耐宇宙環境性評価に使用し、膜厚 75  $\mu\text{m}$  のポリイミド材料は分析用に使用した。

#### (1) 物性評価

材料に対して Si 導入処理を行うことによって、材料の物性に著しい変化が生じると実用上、大きな影響が出る。このため Si 導入処理前後の材料物性変化について評価を行った。物性は機械特性および熱光学特性について評価を行った。機械特性の測定には図2に示す卓上型万能試験機（EZ-L、島津製作所製）を用い、引張試験により弾性率、破断伸び、破断強度を測定し、機械特性変化を評価した。引張試験サンプルは幅 3 mm の短冊状試料を用い、チャック間距離 20 mm、クロスヘッドスピード 1 mm/min にて評価を実施した。熱光学特性は図3に示す紫外可視近赤外分光光度計（Cary5000、アジレントテクノロジー社製）を用いて太陽光吸収率を測定すると共に材料の反射率および透過率の変化を評価した。測定波長領域は 250~2,500 nm であり、20 mm $\phi$ 以上の大きさのサンプルを用いて評価を行った。



図2 卓上型万能試験機

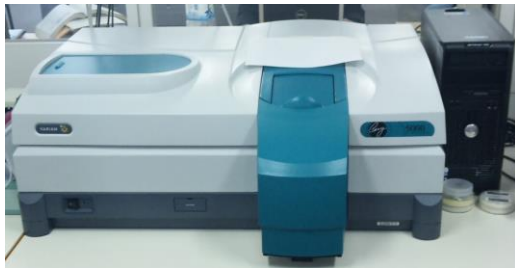


図3 紫外可視近赤外分光光度計

## (2) 材料分析

材料の Si 導入量の深さ方向分析および Si の状態分析は、X 線光電子分光装置および電子顕微鏡を用いて評価した。九州工業大学機器分析センターに設置してある X 線光電子分光装置 XPS (図 4、KRATOS AXIS-NOVA) では、イオン銃を使用した表面近傍の Si 導入量の深さ方向分析を実施すると共に Si の状態分析を行った。また同センターの 3 次元走査型電子顕微鏡 SEM (図 5、エリオニクス EMR-8800) を用いて材料の断面全体の Si 存在量をエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) により分析した。材料はエポキシ樹脂に包埋した後、切断により露出させた材料断面に対して分析を行った。膜厚 75  $\mu\text{m}$  の深さ方向に対して等間隔に 5 点、観察領域 12  $\mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$  内の Si 含有量の分析を実施した。Si 含有量は同深さの分析位置を変更した 3 点の平均値として定量した。同分析を Si 導入処理前後の材料で実施した。

さらに、より詳細な状態分析・深さ方向分析を行うため、東レリサーチセンターの設備を用いた。表面からの Si 導入量分布を詳細に評価するために、透過型電子顕微鏡 TEM を用い、収束イオンビーム装置 FIB を用いて分析サンプルを作成して評価を行った。さらに導入した Si の結合状態を明らかにするために同センターの X 線光電子分光装置 XPS (PHI Quantera SXM) を用いた。



図4 X線光電子分光装置



図5 3次元走査型電子顕微鏡

## (3) 耐宇宙環境性評価

Si 導入処理を行ったポリイミドフィルムは低地球軌道の原子状酸素に対して耐性が大きく向上すると考えられるが、Si 導入によりその他の宇宙環境に対する耐性が著しく低下することは避けなければならない。このため本研究では、Si 導入したポリイミド材料の原子状酸素に対する耐性を評価することは勿論のこと、その他の宇宙環境として放射線に対する耐性も評価した。

原子状酸素照射は九州工業大学に設置してある原子状酸素照射装置を用いて行った。原子状酸素照射装置を図 6 に示す。本研究では高度 500km 程度を考慮し、軌道上の年間フルエンスを  $3.2 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>2</sup> と想定して照射試験を実施した。照射装置による原子状酸素フルエンスはポリイミド Kapton-H の膜厚減少による重量変化から算出し、Si 導入処理を施したポリイミド材料の耐性評価は、原子状酸素照射前後の重量変化により評価を行った。材料の重量変化はウルトラマイクロ天秤 (メトラー・トレド社製、MX5) を用い、分解能 1  $\mu\text{g}$  にて秤量を行った。

放射線照射は九州工業大学に設置してある電子線照射装置 (浜松ホトニクス社製、EB-ENGINE) を用いて行った。電子線照射装置を図 7 に示す。照射は吸収線量 15 MGy お

よび 30 MGy とした。電子線照射は加速電圧 110 kV、照射電流 50  $\mu$ A、窓-サンプル間距離 15 mm とし、窒素ガスフロー 30 L/min (酸素濃度 100 ppm 以下)、ステージ移動速度 20 mm/sec、移動ピッチ 4 mm として幅 80 mm×長さ 100 mm の範囲で均一度 5%以内でスキャン照射を実施した。この照射により 1 回あたりの電子線照射量は約 445 kGy であり、繰り返し照射することにより目標線量を達成した。



図 6 原子状酸素照射装置



図 7 電子線照射装置

#### 4. 研究成果

本研究では 3 種類のポリイミド材料の中から Si 導入処理により最も深くまで Si を導入できたポリイミド材料を選定し、この材料に対して様々な評価を行った。

##### (1) Si 導入材料の耐原子状酸素性

まず Si 導入技術により導入した Si が耐原子状酸素性を発現するかどうかを確認するため、原子状酸素照射を実施した。照射後、ポリイミド材料の重量変化を測定することによって耐原子状酸素性の有無を評価した。図 8 にその結果を示す。Si 導入処理を施していないポリイミド材料に対しては、原子状酸素の照射量と共に重量が減少することが確認できた。その一方で Si 導入処理を施したポリイミド材料では原子状酸素の照射量を増加させても有意な重量減少が確認されなかった。このことから本研究の Si 導入技術によるポリイミド材料は耐原子状酸素性を

有することが確認できた。

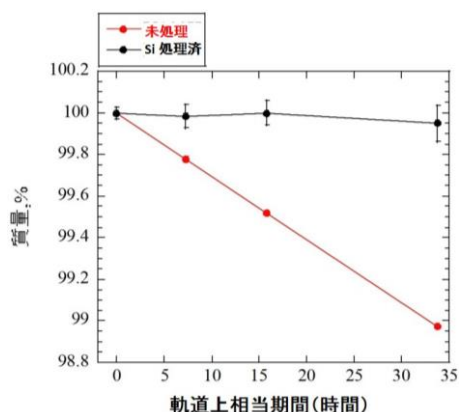


図 8 Si 導入による耐性変化評価結果

##### (2) Si 導入材料の分析

Si 導入処理により耐原子状酸素性を発現したポリイミド材料に対して、Si 導入量の深さ方向分析と Si の状態分析を実施した。分析は Si 導入処理済みのポリイミド材料であり、原子状酸素に曝露していないものを使用した。図 9 に SEM/EDS により分析した Si 導入量の深さ方向分析結果を示す。図 9 中のプロットは同じ深さの異なる 3 点の分析結果とそれらの平均 (黄色) を示している。Si 導入処理を施していないポリイミド材料では Si 元素の信号が検出されなかった一方で、Si 導入処理を施したポリイミド材料では極僅かに Si 元素の信号が検出された。一方で、TEM/EDS により表面近傍の Si 存在量を分析した結果を表 1 に示す。この結果、材料の表面には数  $\mu$ m 程度まで Si 元素が 1%以上の存在量で導入されており、これより深い位置にも極僅かに Si 元素が導入されていることが分かった。今後は試料作成時の汚染による影響も考慮しながら分析結果の妥当性を検証していく必要がある。

次いで導入された Si 元素の状態分析を行った。XPS による Si 2p ピークを図 10 に示す。この結果、導入された Si はそのほとんどが SiO<sub>x</sub> の状態となっており、表面に酸化膜を形成していることが分かった。原子状酸素照射を実施していないにも関わらずこのような表面の酸化膜が形成されている理由は、Si 導入処理後、材料を大気中に取り出したことによって酸化反応が起きたためであると考えられる。このような酸化膜は機械試験時にひび割れを起こし、材料損傷の起点となることが考えられ、材料の機械特性が低下する可能性が懸念される。

##### (3) Si 導入による材料物性の変化

Si 導入処理によりポリイミド材料の物性が著しく変化することは好ましくない。このため Si 導入処理前後の材料の機械特性・熱光学特性を評価した。評価結果を図 11 および表 2 に示す。Si 導入処理によるポリイミド

材料表面の酸化膜の形成により、機械特性の著しい低下が予想されたが、予想に反して機械特性の変化は認められなかった。この結果、Si 導入処理によりポリイミド材料の物性はほとんど変化しないことが分かった。

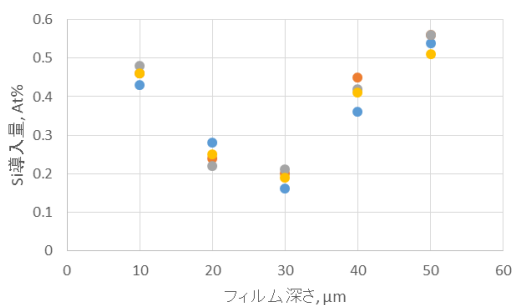


図9 SEM/EDSによる深さ方向分析結果

表1 TEM/EDSによる深さ方向分析結果

深さ	Si 存在量 [atom%]
1.0 nm	22.94
0.25 μm	1.07
1.0 μm	1.15

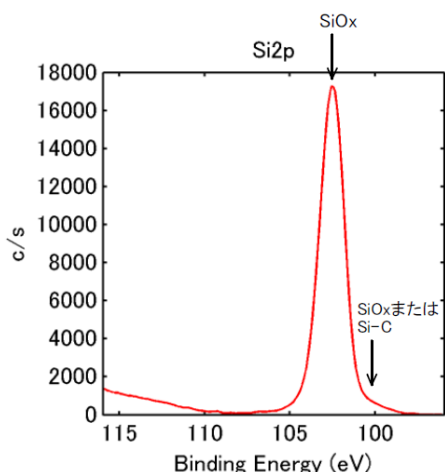


図10 Si状態分析結果

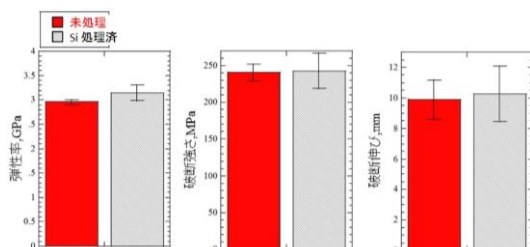


図11 Si処理前後の機械特性変化

表2 Si導入処理前後の太陽光吸収率変化

未処理	Si導入処理後
0.25	0.26

#### (4) Si導入材料の耐放射線性

Si導入処理により耐原子状酸素性を付与することに成功したが、その他の耐宇宙環境性が著しく低下することは好ましくない。このためSi導入処理前後の材料の耐放射線性を機械特性・熱光学特性で評価した。評価結果を図12、図13および表3に示す。未処理材料では30MGyの照射量で破断伸びの低下が認められたが、処理済みの材料では30MGyでも破断伸びの低下が認められなかった。一方、熱光学特性は放射線照射によって未処理およびSi導入処理済みいずれの材料でも変化が認められなかった。以上の結果から、本研究ではポリイミド材料にSi導入処理によって耐原子状酸素性を付与することに成功し、この処理は機械特性および熱光学特性に著しい特性変化を与えるものではなく、耐放射線性も良好に保たれていることが明らかとなった。

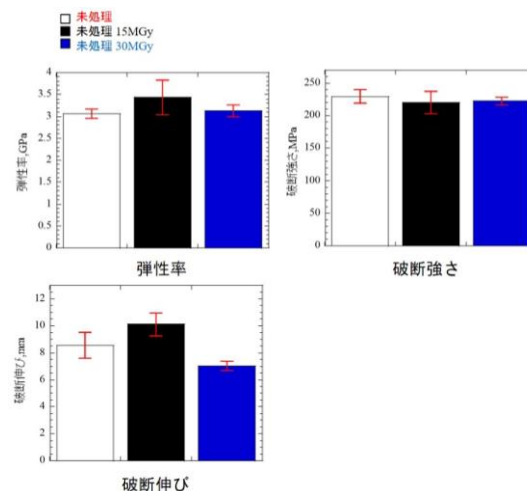


図12 電子線照射による未処理ポリイミド材料の機械特性変化 45%

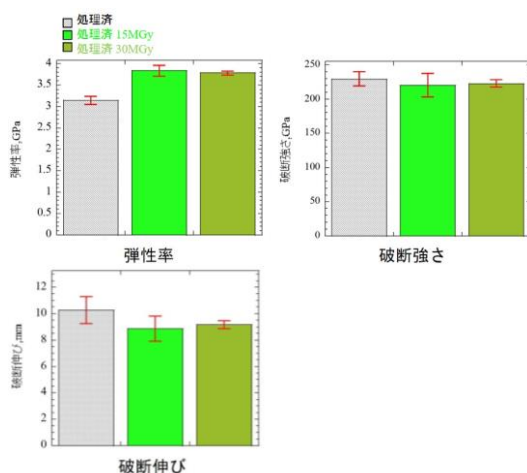


図13 電子線照射によるSi処理済ポリイミド材料の機械特性変化

表3 電子線照射による太陽光吸収率変化

	未照射	15 MGy	30 MGy
未処理	0.25	0.25	0.25
Si 導入処理後	0.26	0.26	0.26

#### (5) 今後の課題

本研究の Si 導入処理はポリイミド材料への耐原子状酸素付与技術として極めて有効であることが明らかとなった。その一方で、ポリイミド材料への Si の深さ方向導入量が不均一であり、導入された Si が酸化物の状態である点に課題が残る。今後は深さ方向の均一な Si 導入と、導入した Si の不活性化による酸化物形成の防止が必要と考えられる。

また耐宇宙環境性に関しても、原子状酸素照射後の材料物性を評価すると共に、紫外線照射による耐性評価が必要であると考えられる。また機械特性および熱光学特性に加えて、帯電放電特性などの電気特性についても評価を進めると共に、様々な宇宙環境が複合した際の相乗効果についても研究を進める必要があると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

岩田 稔 (IWATA, Minoru)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：80396762

##### (2) 研究協力者

宇田川 崇 (UDAGAWA, Takashi)

株式会社トリケミカル研究所

大津 志保 (OOTSU, Shiho)

宇部興産株式会社