

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360378

研究課題名(和文) 広領域非回収宇宙環境曝露試験のための高精度地上キャリブレーション

研究課題名(英文) Accurate ground-based calibration for non-retrieval material erosion tests in various altitudes

研究代表者

田川 雅人 (Tagawa, Masahito)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10216806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は超小型衛星対応日本型非回収宇宙材料曝露試験法の確立を目指すものである。そのため安価な国産宇宙用QCMシステムを導入し、宇宙材料実験への適用性、地上実験方法の確立を行った。その結果、本宇宙用QCMはコンタミネーションに注意すれば軌道上材料劣化試験への適用が可能であり、温度変化による発振周波数シフトをある程度補正できること、レーザーの間欠動作により地上対照実験に適用可能であること等が明らかになった。また材料個別の反応メカニズムが存在することから劣化メカニズム研究の重要性も示唆されている。さらに本分野の国際会議(ICPMSE-10J)を日本で初開催し、情報発信と共に技術情報収集にも成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is to establish a standard method of non-retrieval material test using small satellites. For this purpose, a low-cost space qualified quartz crystal microbalance (QCM) system was applied to the material tests. It was clarified that the QCM system could be applied for materials test, however, the importance of contamination control was obvious in the same time. Since this QCM system equips reference QCM crystal inside, the temperature variation in the orbit could be cancelled. In contrast, it was also observed that the electromagnetic compatibility of the QCM system is not enough so that the laser-induced plasma during the atomic oxygen tests affect the QCM operation. This problem could be solved by using sequential operation of the laser and QCM. The PI of this project conducted the international conference (ISMSSE-10J), which is the first time in Japan, and activated international collaboration in this research area.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：軌道上材料試験 原子状酸素 宇宙環境 複合効果 非回収宇宙試験 高分子

## 1. 研究開始当初の背景

これまでの宇宙環境曝露試験では、国際宇宙ステーション(ISS)等を用いて一定期間材料を宇宙環境に曝露した後に回収し、地上で分析を行ってきた。この方法では試料を回収する必要があることから宇宙実験は高度 400 km の ISS 軌道に制限され、静止軌道や超低高度地球軌道などの多様な宇宙環境での実験は不可能であるが、反面、地上での詳細な分析が可能という利点があった。ところが、2011年のスペースシャトルの引退でISSからの試料回収が困難になり、宇宙環境曝露試験の実施自体が不可能になるという事態が生じている。このような事態に対処して、米国では既にMISSE-7によりISS上にデータテレメトリ機能を備えた非回収型材料試験装置を開発・設置しているが、日本では今後の宇宙環境試験が独自に行えないという状況に陥りつつある。

本研究代表者はこれまで複合宇宙環境における材料反応について積極的に研究を行っており、反応メカニズムなど理学的バックグラウンドに裏打ちされた多くの研究実績を有している[1-3]。また、日本で初めてとなる本分野の国際会議[4]を沖縄に誘致するなど、オールジャパンとしての国内研究体制の構築にも尽力しており、JAXA 客員研究員として国内外の事情にも精通している。このような立場から本プロジェクトでは日本の現状と制限を打破する手段として、超小型非回収アクティブ宇宙環境曝露実験を提案した。試料回収を考慮しなくても良いことを逆手にとる逆転の発想で、超小型衛星にも搭載可能なシステムとすることにより、これまでISS軌道に制限されていた宇宙実験を、超低軌道領域から静止軌道や他の太陽系惑星周回軌道を含む極めて広範な宇宙環境への展開を可能とするという計り知れないメリットを享受できるようになる点に着目して企画されたプロジェクトである。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が保有するレーザーデトネーション原子状酸素(AO)発生装置と宇宙環境模擬実験装置ならびにNewSUBARUなどの日本が得意とする放射光科学分野の技術を活用して、期間内に以下に示す3点に関する明確な進展を得ることを目的とした。(1)小型非回収アクティブ宇宙環境曝露実験装置として、国産の水晶振動子マイクロバランス(QCM)の転用を行い、模擬宇宙環境下でキャリブレーション法を含んだ基本的な方法論の確立を行う。これにより安価な国産材料実験用衛星搭載センサー群を整備し、超小型衛星群への幅広い展開を加速し、宇宙環境計測およびその材料への影響



図1 本実験に用いたレーザーデトネーション型原子状酸素発生装置

を広く研究可能とする。(2)宇宙環境における化学反応論的な観点からAOや真空紫外線(VUV)・放射線が関与する表面反応について、反応メカニズム解析に資するための表面分析含め、放射光等の先進ビーム分析を用いた高精度キャリブレーションを実施する。(3)超小型衛星利用により初めて可能となる低地球軌道以外での宇宙曝露実験環境について、地上試験での試験条件を規定し、広範な宇宙環境での表面反応とキャリブレーション法について系統づける。

これらの研究を通して日本における非回収型宇宙材料曝露試験技術を確立し、平成27年度に打ち上げが決まっている超低軌道技術試験衛星(SLATS)で実施される非回収超低軌道材料曝露試験(世界初)とリンクした宇宙実証試験に対する基盤技術を確立する。

## 3. 研究の方法

図1に本研究で使用したレーザーデトネーション型AO発生装置の外観を示す[5]。レーザーデトネーション法ではパルスバルブから導入されたターゲットガスにTEA/CO<sub>2</sub>レーザーのジャイアントパルスが集光され、レーザープラズマが生成される。ノズルスロート部で発生した高密度レーザープラズマは衝撃波を伴いノズル内で膨張するが、衝撃波背後の高密度領域でレーザーエネルギーが効率よく吸収され、高エネルギーの原子ビームが生成される。

形成されたAOビームのキャラクタリゼーションは、四重極質量分析管を用いてエネルギー分布と組成測定を行うことにより行われた。AOフラックスは理学用QCMにポリイミド(PI)薄膜をコーティングしたクリスタルを取り付け、リアルタイムで測定した。複合効果を検証するためのVUV光源としては172nmのエキシマランプならびに重水素ランプを用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 宇宙用QCM

本プロジェクトでは(株)明星電気社製の宇宙機搭載用QCMを用いて実験システムの

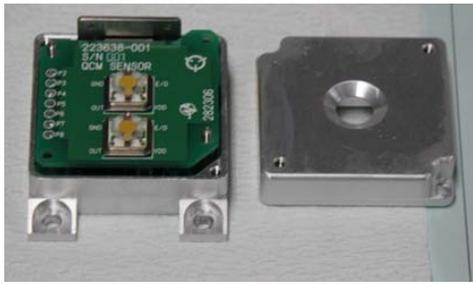


図 2 宇宙用 QCM システムの内部構造。左中央がサンプル用クリスタルで、その手前が温度補正用クリスタル

構築を試みた。宇宙機搭載用 QCM を図 2 に示す。宇宙機搭載用 QCM には質量変化測定用のクリスタルだけでなく、リファレンス用クリスタルが搭載されており、温度による水晶の発振周波数の変動を補正することが可能となっている。本システムは小型衛星 SDS-4 に搭載され、宇宙環境下での動作が確認されている。図 2 に示すように、QCM カバーの中心には開口部が設けられており、開口部直下の QCM クリスタルは模擬宇宙環境に曝露される。一方、リファレンス用クリスタルは外部環境と遮断されており AO 等の直接照射を受けない構造となっている。本 QCM システムの地上実験における能動的な温度可変には恒温水循環システムとペルチェ素子を併用した。

## (2) EMI 対策と地上試験適応性

宇宙機搭載用 QCM の周波数安定性を検証したところ AO 照射時に発振周波数が不安定になる挙動が観察された。これはレーザープラズマから発生する電磁波等による擾乱が主原因であると評価された。そこで、EMI 対策として AO 照射と周波数計測を分離する間欠照射モードを新たに設定した。これは 2 分おきに AO 照射・中断を繰り返し (1 サイクル 4 分)、AO 非照射時に QCM 周波数を測定するモードである。間欠測定モードにおける計測結果を図 3 に示す。AO 照射中断時には安定した周波数測定が実現されていることが確認されている。

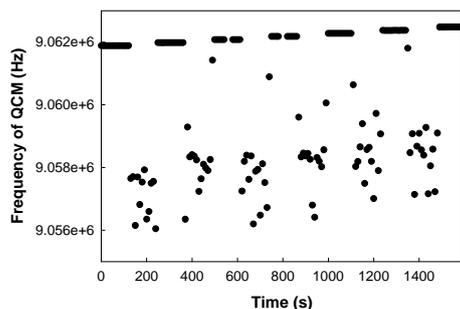


図 3 間欠照射モードにおける宇宙用 QCM のシステム応答。ビーム照射中断時には安定した測定が可能である

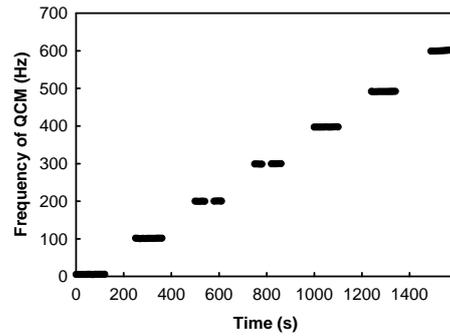


図 4 常温硬化型導電性接着剤 ECCO BOND 56C を用いて実装した QCM の AO 照射による周波数変化

## (3) コンタミネーションコントロール

前項において AO 間欠照射時の宇宙機搭載用 QCM 周波数応答特性の測定を行ったところ、当初、明星電気から納入された PI-QCM クリスタルでは全く質量減少が観測されないという事象が観察された。同一プロセスで作製した理学用 PI-QCM はこれまで問題なく地上実験に使用されてきたことを考えると、PI-QCM を宇宙用 QCM システムに実装する際に PI 表面が汚染されたものと推定された。明星電気からの技術情報により、QCM を実装する場合に加熱硬化型接着剤を用いることが判明し、加熱時の気化性反応物によりポリイミド表面が汚染されているものと推定された。同様の現象は SDS-4 搭載時にも生じたことが報告されており [6]、QCM を用いた材料試験ではコンタミネーションコントロールに配慮したクリスタルの実装方法の確立が重要であることが明らかになった。

この問題を解決するために、本研究では QCM クリスタル上にはワニスタイプの PI である SP-510 をスピコートし、150°C、60 分および 300°C、60 分の加熱処理で PI 薄膜を重合した。その後、常温硬化型の導電性接着剤 ECCO BOND 56C を用いて実装して実験に供した。図 4 は ECCO BOND 56C を用いて実装した QCM への AO 照射を行った場合の周波数変化を示している。照射中には周波数変化の線形的な増加 (質量の減少) が確認され、本システムが AO 照射環境でもデータ取得が可能であることが実証された。

本事象より QCM システムの軌道上材料試験への適用にあたっては厳密なコンタミネーションコントロールが極めて重要であることが示唆された。

## (4) 宇宙用 QCM の温度安定性

宇宙機搭載用 QCM には、温度変化補正用のリファレンスクリスタルが搭載されているが、2 枚のクリスタルの温度特性は同一である必要がある。そこで、クリスタル 15 枚の温度特性を調べた結果を図 5 に示す。各ク

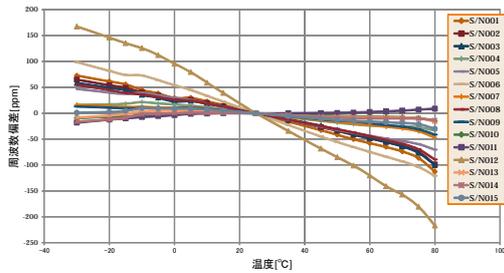


図 5 宇宙用 QCM システム用クリスタル 15 枚の温度特性

リスタルは異なる温度特性を有しているが、温度特性が類似したクリスタルの組合せ（照射用：S/N007、リファレンス用：S/N009）において、温度変化による周波数シフトは 1.5 Hz/°C 程度と計測された。この数値と実際の宇宙環境で見積られる周波数変化量と材料損失レートの比較を行った。軌道上での温度変化を 85°C とした場合の発振周波数の温度変動は約 130 Hz である。今、ISS 軌道（高度 450km）において地球を周回する軌道上曝露試験を考えると、その際の周波数変動は以下のように見積られる。まず、原子状酸素の平均密度は MSIS-E90 モデルによる計算から  $2.3E+7 \text{ cm}^{-3}$  と見積られる。周回軌道距離は  $4.3E+4 \text{ km}$ 、軌道速度  $7.4\text{km/s}$  で周期は 96.6 分となる。したがって、原子状酸素フルーエンスは約  $1.0E+17 \text{ atoms/cm}^2$  と計算される。その場合のポリイミド質量変化による QCM 共振周波数の増加は、ポリイミドの反応率を  $3E-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ 、密度を  $4.2 \text{ g/cm}^3$  とすると、地球一周で  $1.9E+3 \text{ Hz}$  と計算される。これが温度サイクルの 1 周期分に相当することから、130Hz の温度変動分に比べると約 15 倍の周波数シフトが質量変化により生じると考えられる。

以上の計算より、本 QCM を ISS 軌道上で材料試験に用いた場合には、温度による周期的な変動成分は観察されるものの、質量変化を十分観測できることが示された。また、温度変動による周波数シフトは可逆的であることから QCM システムの温度をモニターすることによっても周波数の校正が可能であり、本 QCM システムは軌道上曝露試験用 QCM として十分な適用性を有しているものと評価された。

#### (5) 紫外線同時照射効果

宇宙用 QCM を用いて、これまでの理学用 QCM では困難であった高温状態（70°C）での宇宙環境試験リアルタイム計測を行った。本実験で用いた PI 薄膜は、(3)項で示した方法により形成されたものであり、宇宙用材料として最も一般的な Kapton-H と同じ PMDA と ODA の縮重合構造を有する。AO ビーム及び 172nm VUV を直行させ、その交差点で

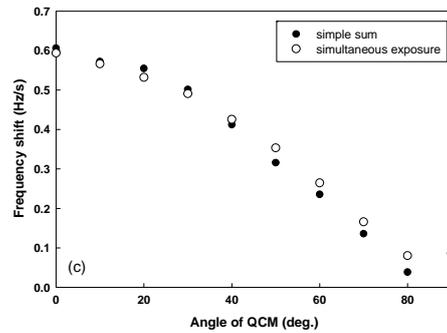


図 6 AO ビームと 172nm VUV の PI-QCM への同時照射効果（70°C）。●：AO と VUV の単独照射の和、○：AO と VUV の同時照射

PI-QCM の角度を 0°~90°まで 10°刻みで変化させた際の周波数変化量と角度の関係を図 6 に示す。PI-QCM 角度が 0°はサンプルが AO ビームに正対、90°は VUV に正対した状態を意味する。●が AO と VUV を各々単独照射した結果の和を、○が AO と VUV を同時照射した結果を表す。2 つのプロットにずれが生じている箇所では何らかの同時照射による複合効果が発現していると考えられる。図 6 の AO の相対強度が強い領域（10°~30°）と VUV の相対強度が強い領域（50°~70°）とを比較すると、VUV の相対強度が大きい高角度領域において周波数変化が大きくなる傾向が見られる。このことは、VUV は単独では PI の劣化因子にはならないが、VUV 強度が大きい条件下での AO と VUV の同時照射では複合効果が発現することを示唆している。

#### (6) 真空紫外線誘起脱離効果

前項で AO と VUV の同時照射効果が観察されたが、AO による効果と VUV の効果を分離するために、酸化された PI 表面へ VUV を単独照射した場合の PI-QCM の周波数変化を測定した。サンプル温度を -5°C、30°C、70°C に設定した状態で AO を照射し、PI-QCM の周波数変化が安定した後 AO 照射を終了し、

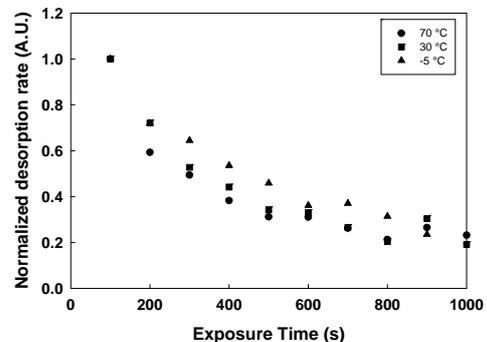


図 7 酸化された PI 表面へ VUV を単独で照射した場合の PI-QCM の周波数変化から計算した反応生成物の相対脱離速度

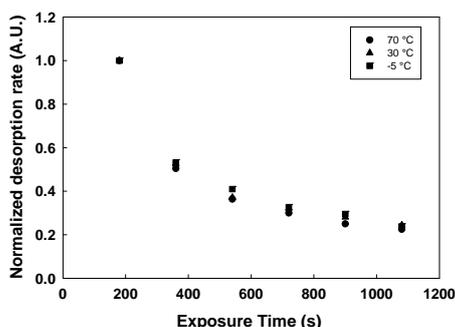


図 8 AO 単独照射後、Ar 照射を行った際の PI-QCM の周波数変化から計算した反応生成物の相対脱離速度

その後、VUV のみを照射した際の時間経過と QCM 共振周波数変化の関係を測定した。その値から反応生成物の相対的な脱離速度を測定した結果を図 7 に示す。VUV 照射直後には大きな脱離速度が観察されているが、照射時間の経過とともに漸減することが観察された。また、この現象は高温になるに伴い顕著となる傾向を示した。以上の結果から、VUV 照射は酸化物の脱離を促進すること、また脱離プロセスには温度依存性が存在することが確認された。

#### (7) 分子衝突誘起脱離効果

SLATS のような高度 200 km 程度の超低軌道を周回する宇宙機では AO 以外に  $N_2$  などの不活性ガス分子の高エネルギー衝突が同時に生じる。したがって、超低軌道での運用を考える場合には、不活性ガス分子衝突の影響を考慮する必要がある。そこで、AO を単独照射して PI 表面を酸化させた後、Ar 照射を行った際の PI-QCM の周波数変化を観察し、前項と同様に相対脱離速度測定した。その結果を図 8 に示す。VUV の場合と同様に Ar 照射開始と同時に大きな脱離速度が観察されるが、照射時間経過とともに低下する傾向が見られた。この結果は、Ar の高エネルギー衝突によっても VUV と同様の酸化物脱離現象が生じることを示したものである。また温度を変えて実験を行ったところ、 $-5^\circ\text{C}$  と  $+70^\circ\text{C}$  においても同様の結果が得られたことから、VUV の場合とは異なり、本実験の温度範囲と Ar フラックスレベルにおいては衝突励起脱離反応には表面温度の効果は限定的な影響しか与えないことが確認された。

#### (8) 研究結果の総括

本研究では、地上実験装置を用いた低地球軌道環境試験の定量性向上を目的として、広範囲の温度範囲で使用可能な宇宙機搭載用 QCM を用いた材料試験法の構築を試みたものである。そのためレーザーデトネーション型 AO 発生装置を用いて超熱原子ビームを

PI サンプルに照射し実験装置の性能評価を行った。その結果、宇宙機搭載用 QCM を用いた材料試験装置はペルチェ素子による温度制御により  $-5^\circ\text{C}$  から  $80^\circ\text{C}$  までの試料温度を実現することが可能であったが、宇宙機搭載用 QCM は AO 照射を行った際にノイズの影響で周波数変化を正しく測定できないことが明らかになった。このため、間欠照射モードを新たに設定することによりノイズの影響を除外し、周波数変化を測定できることが示された。また、QCM 上にサンプルを成膜する際にはコンタミネーション付着が生じる可能性がある加熱処理には注意を要するなど、宇宙用 QCM の軌道上材料試験への適用に際しては厳密なコンタミネーション管理が必要であることが示唆された。

これらの結果を総合すると、QCM システムを軌道上材料試験に適用することは可能であり、純国産技術で非回収軌道上材料試験を実施する技術的基盤が整備された。さらに本報告では割愛したが、AO ビーム形成に重要なレーザープラズマの EUV プラズマ診断、DLC 材料表面の放射光分析等も実施し、ビーム形成条件ならびに AO 反応メカニズム解明にも多くの知見が得られた。これらの結果は原著論文および国際学会等で発表している。

#### (9) 参考文献

- [1] M. Tagawa, K. Yokota, S. Tsumamoto, C. Sogo, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Applied Physics Letters, Vol.91 (2007) 033504.
- [2] K. Yokota, M. Tagawa, J. Spacecraft and Rockets, Vol.44, No.2 (2007) pp.434-438.
- [3] M. Tagawa, K. Yokota, Trans. Jpn Soc. Aeronautical Space Sci., Space Technol. Jpn., Vol.7 (2009) No.ists26, pp.Tr\_2\_21-Tr\_2\_26
- [4] ICPMSE-10J, Okinawa, June 11-15, 2011.
- [5] M. Tagawa, K. Yokota, J. Spacecraft and Rockets, Vol.41, No.3, (2004) pp.345-349.
- [6] K. Nishiyama, private communication.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

① "Hyperthermal atomic oxygen beam irradiation effect on the Ti-containing DLC film", K. Kanda, K. Fukuda, R. Imai, M. Niibe, S. Fujimoto, K. Yokota, M. Tagawa, Diamond and Related Materials, Vol.41 (2014) 49. (査読有)

② "A synchrotron radiation photoelectron spectroscopic study on the oxidation of Si in diamond-like carbon film by hyperthermal O-atom beam", K. Yokota, M. Tagawa, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, J. Surf. Anal., Vol.20 No.3 (2014) 221. (査読有)

③ "Relative Electron Impact Ionization Probabilities of O, O<sub>2</sub> and Ar Components in the

*Laser-Detonation Hyperthermal Beams*", K. Yokota, S. Yasuda, A. Mizutani, M. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.52 (2013) 038002. (査読有)

④ "*Experimental Study on Air Breathing Ion Engine using Laser Detonation Beam Source*", M. Tagawa, K. Nishiyama, K. Yokota, Y. Yoshizawa, D. Yamamoto, T. Tsuboi, H. Kuninaka, J. Propulsion and Power, Vol.29 (2013) 501. (査読有)

⑤ "*EUV emission from laser-sustained Plasma during atomic oxygen tests*", M. Tagawa, K. Kishida, K. Yokota, Y. Kimoto, M. Koga, H. Nishimura, J. Spacecraft and Rockets, Vol.50 (2013) 460. (査読有)

⑥ "*Comparison of macro and microtribological properties of molybdenum disulfide film exposed to LEO space environment*", M. Tagawa, K. Yokota, K. Ochi, M. Akiyama, K. Matsumoto, M. Suzuki, Tribology Letters, Vol.45, No.2 (2012) 349. (査読有)

その他 6 件

[学会発表] (計 89 件)

① "*A Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopic Study on the Oxidation Reaction of Si by O-atom with Collision Energies between 2 to 9 eV*", K. Yokota, M. Tagawa, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, PSA-13, Okinawa, November 10-15, 2013.

② "*Influence of 5 eV collision of O-atoms on material erosions in low earth orbit space environment*", M. Tagawa, K. Yokota, 19<sup>th</sup> Int. Vacuum Congress, Paris, September 9-13, 2013.

③ "*Use of laser-induced plasmas for gas-surface interaction studies on Earth observation satellites*", M. Tagawa, K. Yokota, Int. Conf. Research and Appl. of Plasmas Warsaw, Poland, September 2-6, 2013.

④ "*Synergistic effect of atomic oxygen and vacuum ultraviolet on polymeric materials at various temperatures*", Y. Ushioda, T. Tsuboi, K. Ide, M. Tagawa, K. Yokota, A. Okamoto, The 29th Int. Space Tech. Sci., Nagoya, June 2-9, 2013.

⑤ "*Flight evaluation program on survivability of FEP in super-low earth orbit environment*", K. Yokota, M. Tagawa, K. Aoyama, E. Miyazaki, Y. Kimoto, 64th Int. Astronautical Congress, Napoli, Italy, October 1-5, 2012.

⑥ "*Use of one-side silver-coated FEP on SALTS/MDM mission for mechanistic study of fluoropolymer erosion in LEO*", K. Yokota, S. Yasuda, M. Tagawa, K. Aoyama, E. Miyazaki, Y.

Kimoto, 12<sup>th</sup> Int. Symp. Mater. in Space Environment, Noordwijk, The Netherlands, September 24-28, 2012.

その他 83 件

[図書] (計 2 件)

① "宇宙機の熱設計", 金森康郎, 増本博光監修、大西晃, 杉田寛之, 田川雅人 編集, 名古屋大学出版会, 2014 (ISBN 978-4-8158-0758-0).

② "*Protection of Materials and Structure in a Space Environment*", Jacob I. Kleiman, Masahito Tagawa, Yugo Kimoto Eds., Springer, Heidelberg, 2013, (ISBN 978-3-642-30228-2).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.space-environmental-effect.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田川 雅人 (TAGAWA MASAHITO)  
神戸大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：10216806

### (2) 研究分担者

横田 久美子 (YOKOTA KUMIKO)  
神戸大学・大学院工学研究科・助手  
研究者番号：20252794

### (3) 連携研究者

岩田 稔 (IWATA MINORU)  
九州工業大学・工学研究院・助教  
研究者番号：80396762

神田 一浩 (KANNDA KAZUHIRO)  
兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授  
研究者番号：20201452

西山 和孝 (NISHIYAMA KAZUTAKA)  
宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授  
研究者番号：60342622

足立 幸志 (ADACHI KOSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10222621