

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656539

研究課題名（和文）不活性惑星高層大気分子との高速衝突による化学的材料損傷リスク評価

研究課題名（英文）Risk evaluation of chemical degradation of materials by high-velocity collision with inert gas molecules in upper atmosphere

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

研究成果の概要（和文）：宇宙環境工学の分野でこれまで全く考慮されてこなかった原子状酸素以外の大気成分と宇宙機表面との相互作用の可能性を、理論計算結果に基づいた実験により検証した。窒素 100% ガスを用いてビーム形成をすると窒素分子の解離が生じるため、単原子分子のアルゴンを用いて高質量不活性ビームを形成し実験を行った。その結果、ポリイミドは 9eV の衝突エネルギーを有するアルゴンで質量減少を生じないのに対して、実験に用いたフッ素系高分子薄膜では大きな質量減少を生じることが確認され、高質量不活性原子の高エネルギー衝突が材料劣化を生じることが実験的に確認され、高質量不活性ガスの衝突による材料劣化現象が確認された。

研究成果の概要（英文）：The possibility of materials erosion induced by heavy inert molecules in space environment was investigated. It was found that the 9 eV N₂ beam, which is the similar condition in space, was difficult to duplicate in the laser-detonation facility due to dissociation reaction of N₂. The heavy inert gas collision in space was successfully simulated by Ar beam with collision energy of 9 eV. The mass-loss of fluoropolymer due to Ar beam exposure was clearly observed whereas polyimide did not erode at all. The presence of the heavy inert gas collision-induced erosion was identified and, thus, the necessity of consideration on the material loss of fluoropolymers in super-low altitude region was addressed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：構造・材料、超低軌道惑星軌道環境

1. 研究開始当初の背景

低軌道における中性ガス環境としては、原子状酸素の高速衝突が宇宙用材料に大きな影響を与えるため、多くの研究がなされてきたが、軌道上における材料曝露試験結果と地上実験結果には常に不整合が生じることが知られている。これは20年以上にわたり原子状酸素と紫外線のシナジー（複合効果）として理解されており、軌道上宇宙実験を含めた研究が実施されてきた。しかし、申請者ならびに米国モンタナ州立大学の研究グループは、フ

ッ素系高分子材料に対して、シナジーを否定する結論を独立に導き、またジョージア工科大のグループが、原子状酸素より重い不活性分子の高速衝突が、単独でも一部の宇宙用材料の劣化現象を引き起こすとする計算化学結果を発表したことから、これまで全く考慮されてこなかった原子状酸素以外の大気成分に由来する材料劣化の可能性が指摘されている。しかし、本現象に対する実験的な検証は行われておらず、宇宙環境における危険因子としては未だ認識されていない。



図 1 実験に用いたレーザーデトネーションイオンビーム装置

2. 研究の目的

本研究では計算化学で理論的に予言された不活性中性分子の高速衝突が、実宇宙環境で本当に宇宙用材料劣化を引き起こすのかどうかを実験的に検証することを目的としている。本申請に関わる研究では、申請者が保有するレーザーデトネーション原子状酸素発生装置を用いて、期間内に以下の疑問に関する明確な解答を得ることを目標とする。

- ①計算化学で理論的に予言された不活性中性分子の高速衝突は実宇宙環境で本当に宇宙用材料劣化を引き起こすのか。
- ②それは宇宙材料の使用にインパクトを与えるレベルであるのか。
- ③不活性中性分子の高速衝突が材料劣化を引き起こすための必要条件は何か。

3. 研究の方法

低地球軌道上と同じ8 km/s (10eV) の高エネルギーN₂ ビームを形成する必要があるため、レーザーデトネーション装置を用いて超低高度領域(高度200km)における窒素分子衝突を模擬した分子ビームを形成した(図1)。ビームの評価は装置に具備された四重極質量分析管を検出器とする飛行時間(TOF)測定装置によって、組成、エネルギーの計測を行った。また高エネルギー分解能が必要な実験では高速チョッパーを用いてビームエネルギー

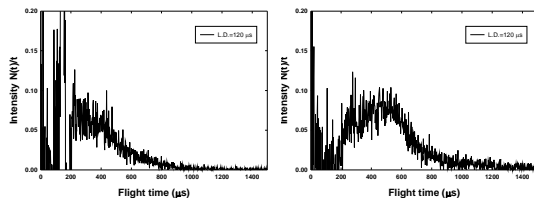


図 2 100%N₂ をターゲットガスに用いた場合の TOF スペクトル。(a): m/z=14, (b): m/z=28.

の選別を行った。このように評価したビームを水晶振動子上に成膜したMLI モデル材料であるフッ素系、ポリイミド系高分子等に照射し、リアルタイムで材料劣化の評価と衝突エネルギー依存性を同時に測定した。

4. 研究成果

窒素分子ビーム形成実験を行った結果を図2に示す。図2における窒素分子の平均並進エネルギーは9.5eVである。TOF スペクトル解析の結果、窒素 100%ガスでは窒素分子が解離し、原子状窒素を含むビームが形成されること、窒素分子の解離はビームの並進エネルギーが大きくなると促進される傾向があること、窒素原子の衝突エネルギーは窒素分子より小さいこと、などが明らかになった。これらの実験データから、超低軌道における窒素分子の高エネルギー衝突の効果を地上実験で再現するためには窒素ガスをターゲットガスに用いるのは適当ではないと結論された。そこで、解離を防ぐため、単原子分子であるアルゴン 100%ガスを用いてビーム形成を行った結果を図3に示す。質量電荷比40に明瞭なピークが確認でき、平均並進エネルギー10eV 程度のアルゴンビームを形成することができることが確認できた。

このアルゴンビームを水晶振動子(QCM)上に成膜したポリイミドおよびフッ素系高分子薄膜に照射し、共振周波数の変化から材料劣化現象の発現の有無を検証した。本研究で用いたフッ素系高分子薄膜は、低エネルギープラズマアシスト蒸着装置を用いて、またポリイミドはスピンコート法により QCM 上に蒸着した。

高速チョッパーを用いてアルゴン衝突エネルギーを変化させ(図4)、QCMの共振周波数の変化から質量減少率を測定した。測定結果を図5に示す。チョッパータイミングの調整によりビーム強度が変動することは、TOF スペクトル面積強度で除することにより補正している。図5からアルゴン衝突エネルギーが約6.5eVを超えるとフッ素系薄膜の質量減少率が大きくなることが示されている。同様の結果は窒素分子でも確認されてお

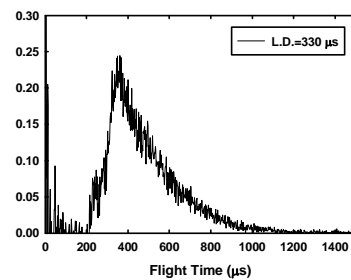


図 3 100%Ar をターゲットガスに用いた場合の TOF スペクトル (m/z=40)

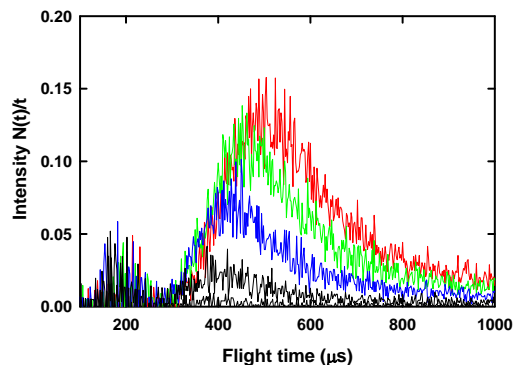


図4 チョッパーによりスライスした Ar ビームの TOF スペクトル

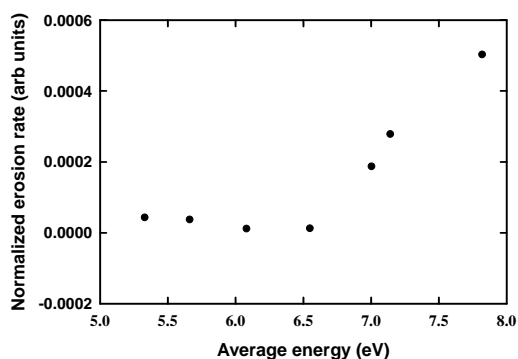


図5 Ar ビーム照射時のフッ素系薄膜コート QCM の共振周波数変化率。

り、アルゴンビームは窒素ビーム照射と同様の質量減少挙動を再現できることが確認された。

図6にアルゴン及び窒素ビーム照射前後におけるFEP薄膜 (Ag/FEP) のX線光電子分光法 (XPS) C1sスペクトルを示す。それぞれのスペクトルを比較するとケミカルシフトにより大きく形状が異なることがわかる。照射前のFEPは295eV付近にC-F2結合に起因するピークが明瞭に観察され、285eVのC-H結合のピークは小さい。それに対して窒素分子を照射した(b)、およびアルゴンを照射した(c)のスペクトルはいずれも285eVのピークの増大が確認され、C-F2結合の構造が減少していることが示されている。さらに照射後には290eVにC-F結合を示すピークが新たに確認できる。これらのスペクトル変化はMintonらによる研究結果とも一致する。彼らの研究では12.7eVの平均衝突エネルギーを持つアルゴンをFEPに照射し、FEPの表面から散乱される各生成物をQMSにより検出した結果、主な反応生成物はCF, CF₂, CF₃である事を同定している。これらと同様の反応が今回の実験でも起きていることが考えられることから、アルゴンあるいは窒素分子ビームの照射によりC-C間の主鎖が切断され、CF₂, CF₃が脱離し、ダン

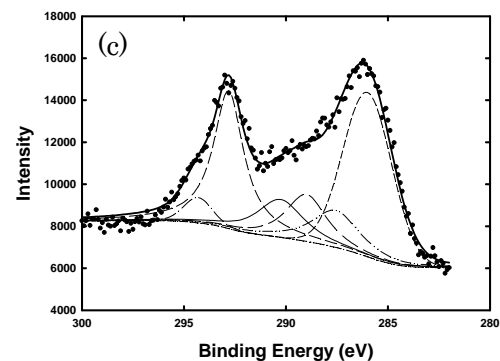
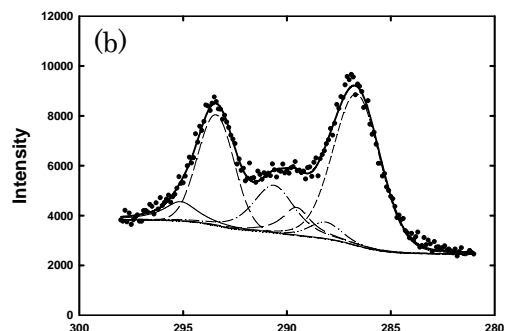
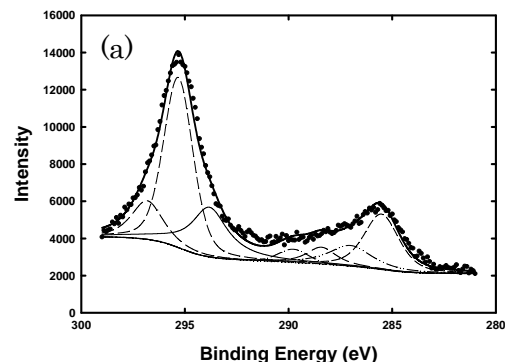


図6 ArおよびN₂ビーム照射前後でのFEPのXPSスペクトル。(a): 照射前、(b): N₂ビーム照射後、(c): Arビーム照射後。ビーム照射条件: 6.8eV, 36000shots

グリングボンドに水素が吸着し結合エネルギーの小さいCH由来のピークが増加したものと考えられる。これにより窒素分子ビームとアルゴンビーム照射における反応は、いずれもC-C結合が切断される衝突励起解離 (Collision-induced dissociation)が主な反応であると示唆され、質的に同様の反応が生じていると推察される。

以上の結果から、これまで無視されてきた高質量不活性分子の軌道上での高エネルギー衝突はフッ素系高分子材料の質量減少を誘起していることが確認された。また、フッ素系高分子のアルゴン衝突による質量減少は酸素原子あるいは窒素原子と同様の衝突

エネルギー依存性を発現することから、フッ素系高分子の劣化には酸素原子の化学的活性度は重要ではなく、質量減少には衝突エネルギーが大きな要因であることが示唆された。

一方、ミッションリスクアセスメントという立場から、超低軌道技術試験機 SLATS ミッションに関して、JAXA から提供を受けた予定軌道データと高層大気モデルである MSIS-E90 を用いて窒素分子フルーエンスの計算を行い、質量（膜厚）減少量の推定を行った。その結果、本研究グループが提案している SLATS 搭載実験により、本研究の結果が軌道上で確認できることも確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 6 件）

① Kumiko Yokota, Shigeru Yasuda, Akira Mizutani, Masahito Tagawa, “Relative Electron Impact Ionization Probabilities of O, O₂ and Ar Components in the Laser-Detonation Hyperthermal Beams”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2013, accepted.

② Masahito Tagawa, Kazuhiro Kishida, Kumiko Yokota, Yugo Kimoto, Mayuko Koga, Hiroaki Nishimura, “EUV emission from laser-sustained Plasma during atomic oxygen tests”, J. Spacecraft and Rockets, 査読有, 2013, accepted.

③ Masahito Tagawa, Kazutaka Nishiyama, Kumiko Yokota, Yasuo Yoshizawa, Daisaku Yamamoto, Takaho Tsuboi, Hitoshi Kuninaka, “Experimental Study on Air Breathing Ion Engine using Laser Detonation Beam Source”, J. Propulsion and Power, 査読有, 2013, accepted.

④ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Kunitaka Ochi, Masao Akiyama, Koji Matsumoto, Mineo Suzuki, “Comparison of macro and microtribological properties of molybdenum disulfide film exposed to LEO space environment”, Tribology Letters, 査読有, Vol. 45, No. 2 (2012) 349-356.

⑤ Kazuhiro Kanda, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Mayumi Tode, Yuden Teraoka, Shinji Matsui, “Effect of the Soft X-rays on Highly Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50 No. 5 (2011) 055801.

⑥ Kazuhiro Kanda, Noriko Yamada, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Masahito Niibe, Makoto Okada, Yuichi Haruyama and Shinji Matsui, “Fabrication of Fluorine-terminated Diamond-Like Carbon Thin Film Using a Hyperthermal Atomic Fluorine Beam”, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol. 20, 2011, pp703-706.

〔学会発表〕（計 42 件）

① 横田久美子、安田茂、大藪高詩、田川雅人、“衝突励起化学反応研究のためのレーザー加速超熱混合原子線”、兵庫県立大学Cat-on-cat新規表面反応研究センターシンポジウム 2012、2012年12月7日（上郡）。

② 田川雅人、大藪高詩、安田茂、横田久美子、“低地球軌道環境におけるFEP劣化に対する窒素分子寄与の可能性”、第9回宇宙環境シンポジウム 2012年11月5日（東京）。

③ 大藪高詩、安田茂、田川雅人、横田久美子、“超低軌道中性ガス環境シミュレーション技術の開発”、第56回宇宙科学技術連合講演会、2012年11月20日（別府）。

④ 田川雅人、安田茂、水谷朗、横田久美子、“超低軌道技術試験機を用いた窒素分子／フッ素系高分子材料相互作用に関する宇宙実験”、第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月11日（松山）。

⑤ 横田久美子、安田茂、水谷朗、田川雅人、“レーザーデトネーション法による超音速混合原子ビームの形成”、第58回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日（東京）。

⑥ Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Kazuhiro Aoyama, Eiji Miyazaki, Yugo Kimoto, “Flight evaluation program on survivability of FEP in super-low earth orbit environment”, 64th International Astronautical Congress, Napoli, Italy, October 1-5, 2012.

⑦ Masahito Tagawa, Akira Mizutani, Shigeru Yasuda, Kumiko Yokota, “Formation of multiple-composition beam for super-LEO space environmental simulation”, 12th International Symposium on Materials in Space Environment, Noordwijk, The Netherlands, September 24-28, 2012.

⑧ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, "Importance of beam-surface interactions on long-term missions of spacecraft in low planetary altitudes", Proceedings of JVC-14 / EVC-12 / AMDVG-11 / CroSloVM-19, Dubrovnik, Croatia, June 4-8, 2012.

⑨ Masahito Tagawa, Kazuhiro Kishida, Akira Mizutani, Takashi Ohyabu, Kumiko Yokota, Akio Okamoto, "Origin of fluoropolymer erosion in low earth orbit space environment", 12th Spacecraft Charging Technology Conference, Kita-Kyushu, May 14-18, 2012.

⑩ 安田茂、水谷 朗、横田久美子、田川雅人、"超低軌道領域におけるフッ素系高分子材料の材料劣化原因に関する地上研究"、第 55 回宇宙科学技術連合講演会、2011 年 11 月 30 日 (松山)。

⑪ "低軌道宇宙環境における高分子材料劣化", 田川雅人, 横田久美子, 高分子学会講演会「星を翔ける高分子—材料開発の視点から宇宙開発をみる—」, 2011 年 7 月 8 日 (東京)

⑫ Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, "Accuracy of Kapton-equivalent atomic oxygen fluence in a ground-based atomic oxygen experiments", 62nd International Astronautical Congress, Cape Town, South Africa, October 3-7, 2011.

⑬ Masahito Tagawa, Kazuhiro Kishida, Kumiko Yokota, Koji Matsumoto, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Jianming Zhang, Timothy K. Minton, "Survivability of silicon-doped diamond-like carbon films in energetic atomic/molecular oxygen beam environments", 10th International Space Conference, Protection of Materials and Structure in a Space Environment, Okinawa, June 12-17, 2011
(その他 29 件)

[図書] (計 2 件)

"宇宙機のシステム熱設計"、金森康郎、増本博光監修、大西晃、杉田寛之、田川雅人編集、分担執筆および編集.青葉堂、東京 (2011)
344(14-40,181-232)

"新版固体潤滑ハンドブック", 日本トライボロジー学会固体潤滑研究会編、分担執筆、養賢堂、東京 (2010) pp215-218.

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田川 雅人 (TAGAWA MASAHIITO)
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