

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25289307

研究課題名(和文) 不活性高質量原子による超低軌道環境における衝突励起材料劣化現象に関する包括的理解

研究課題名(英文) Comprehensive understanding on collision-induced material degradation phenomenon under inactive heavy atom in sub low earth orbit environment

研究代表者

横田 久美子 (YOKOTA, KUMIKO)

神戸大学・工学研究科・助手

研究者番号：20252794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では超低軌道複合宇宙環境下でのN₂衝突によるフッ素系高分子劣化に関する包括的理解を目的とした。宇宙材料劣化評価におけるリファレンス試料であるポリイミドでは原子状酸素とAr(N₂と同等の不活性、高質量分子)の同時照射では複合照射効果が発現したが、FEP/Agでは各単独照射の劣化量を足し合わせた結果となり、複合効果は見られなかった。これはフッ素系材料では原子状酸素とArが独立した反応系を有することを示している。本研究の結果より超低軌道宇宙環境でフッ素系材料の劣化現象を評価する場合には、原子状酸素のみならずN₂の高エネルギー衝突による影響を考慮する必要があることが初めて明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The erosion properties of fluorinated polymer exposed by atomic oxygen (AO) and N₂ in sub low earth orbit environment were studied. The synergistic effect of AO and Ar (inactive and heavy molecule same as N₂) was clearly observed on polyimide which is a reference material of material erosion studies in space. The reaction efficiency of AO increased 3 times compared with the standard reaction efficiency (3.0×10^{-24} cm³/atoms) by simultaneous Ar bombardment. On the other hand, no synergistic effect of AO and Ar was observed on FEP/Ag films. This result suggests that the reaction path of AO and Ar is independent on fluorinated polymer. It was concluded that N₂ collision, as well as AO collision, needs to be evaluated on the erosion of fluorinated polymers in sub-LEO environment.

研究分野：宇宙環境工学

キーワード：超低軌道宇宙環境 原子状酸素 窒素分子 材料劣化

1. 研究開始当初の背景

宇宙用材料・システムは宇宙環境からの影響により特性が変化することが知られている。End-Of-Life (EOL)における材料特性を保証することは、メンテナンスが不可能な宇宙機にとって重要なポイントである。EOLにおける特性に影響を与える宇宙環境要因としては、真空、熱サイクル、放射線、紫外線、原子状酸素(AO)、コンタミネーション等があるが、これらの宇宙環境要因が同時に作用した場合に、複合効果(シナジー)が生じて、単独因子では発現しない急速な特性劣化が生じることが懸念されてきた。その一連の研究の中で、フッ素系材料は原子状酸素と紫外線のシナジーによりエロージョンレートが大幅に増加すると20年にわたり信じられてきた常識を本研究グループとモンタナ州立大学の研究グループが共に否定する結論を導いた。両者の研究の結果は、フッ素系材料の劣化は酸素原子の化学的活性度に起因するものではなく、衝突原子の運動エネルギーに起因することを示すものであった。これらの研究結果より、これまで宇宙環境の分野では、その効果が全く無視されていた窒素分子(N₂)がフッ素系高分子の劣化要因である可能性がにわかに浮上してきた(化学的には活性度が低いが高質量であるため衝突エネルギーが大きい)。

もし、フッ素系高分子材料の劣化要因が、これまで信じられてきた原子状酸素ではなくN₂であるならば、N₂密度は高度低下に伴い急速に増大するため、現在、開発が進んでいる高度200 km程度を周回する超低高度衛星では極めて大きな材料劣化が生じる可能性がある。さらに、N₂衝突反応に対して紫外線や温度などの複合効果が存在すれば、超低高度領域(sub-LEO)におけるフッ素系材料の劣化現象はさらに大きくなる可能性があり、現在、フッ素系材料を主体に進んでいる超低軌道衛星の材料選定・材料開発のアプローチを根本から考え直す必要が生じる。

2. 研究の目的

本研究では、これまで宇宙環境の諸問題の中で全く考慮されてこなかったN₂に焦点を当て、N₂衝突が超低軌道環境において材料劣化に与える影響を、地上試験結果と軌道上試験結果の両面から多角的に評価し、さらに紫外線同時照射や試料温度などの付加的要因に対して反応メカニズムに立脚したシナジー発現条件を探索することにより、超低軌道複合宇宙環境下でのN₂衝突によるフッ素系高分子劣化に関する包括的理解を目指す。それにより、これまで宇宙曝露実験と地上試験結果の不整合として知られていた宇宙材料工学上の問題を、高質量原子衝突現象および

そのシナジーを考慮することにより解決できるか否かを明確化することを目標とする。

3. 研究の方法

(1) 紫外線複合効果の温度依存性

FEP/Ag フィルムにおける原子状酸素・真空紫外線単独照射時の劣化現象及び同時照射における複合効果と各照射における温度依存性について調べた。

サンプル温度はペルチェ素子を用いて-10、+30、+70°Cに設定した。原子状酸素ビームの平均運動エネルギーは4.5-4.9eVであった。真空紫外線源は172nmエキシマランプを用いた。また、本実験では原子状酸素・真空紫外線の条件をそろえるために、Fig. 1に示すようなブラインドを使用した。ブラインドをサンプルマウント上側から設置することによりマウント右側では真空紫外線を遮断しビーム単独照射となる。マウント左側ではビームが遮断され真空紫外線単独照射となる。サンプルマウント中央ではビーム・真空紫外線が同時に照射される複合照射となる。ブラインドを使用することにより、同じ実験中に各種照射条件を同時に再現することが可能となる。サンプルマウントは原子状酸素ビーム照射軸・真空紫外線照射軸それぞれに対して45°の角度に設置され、ブラインドの角度も45°に調整されている。装置の概略図をFig. 1に示す。

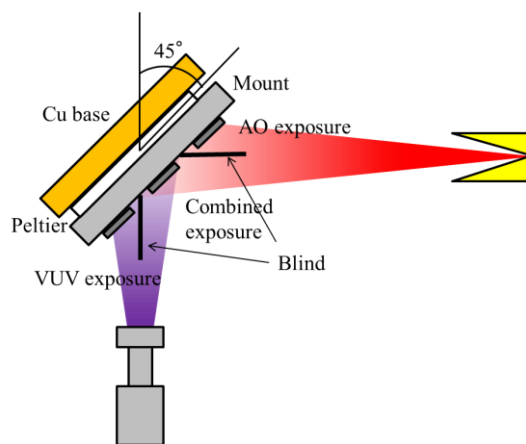


Fig. 1 Configuration of the laser detonation atomic oxygen source and VUV

温度を制御したサンプルに対して5時間の原子状酸素・真空紫外線照射を行った後に、サンプルを室温で大気中に取り出し質量計測を行った。計測を行ったサンプルは再びサンプルマウントに設置され、照射と計測をそれぞれ計5回繰り返し、合計25時間の照射を行った。また、-10°Cのサンプルに関しては、取り出しの際に低温状態による結露を防

ぐため、照射終了後にペルチェ温度を+30°Cに設定、10分ほど放置した後にサンプルを取り出した。

(2) AO・Ar 同時照射効果

Fig. 2 に本研究に使用したデュアルビームライン方式のレーザーデトネーション型原子ビーム発生装置の全体図を示す。基本構成はソースチャンバー、リアクションチャンバー、TOF チャンバーの3つのチャンバーで構成されている。本実験装置では TOF チャンバーについては2つのビームラインごとに1つずつ存在するが、ソースチャンバーは結合して1つのチャンバーになっている。各チャンバーはターボ分子ポンプで排気されている。

ビームライン1のソースチャンバー・リアクションチャンバー・TOF チャンバー間とビームライン2のソースチャンバー・TOF チャンバー間には可変アパーチャーが設置されており、各ビームラインの TOF チャンバーへのガス流入量すなわち QMS フィラメントに到達するガス量を調節している。各ビームラインはビームがサンプル位置で直交するように配置されている。サンプルの質量変化を測定するための QCM は各ビームラインの PSV のノズルから 62.5 cm の位置に設置されている。本構成により、これまで困難であった原子状酸素および Ar ビームエネルギーを独立に変更すること、各ビームの相対フラックスを調整することが可能になった。

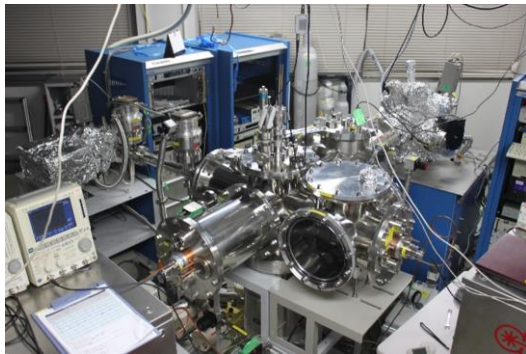


Fig.2 Dual-beam-line-type laser detonation atomic beam facility

4. 研究成果

(1) 紫外線複合効果における温度依存性

FEP/Ag フィルムに対して原子状酸素・真空紫外線を 25 時間照射した後のサンプルの質量計測により得られた質量損失率の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において縦軸は質量損失率を示しており、棒グラフの長さが下に長いほどより大きな質量損失を起していることを示している。棒グラフの色はそれぞれ、黒棒が左列の真空紫外線単独照射、緑棒が右

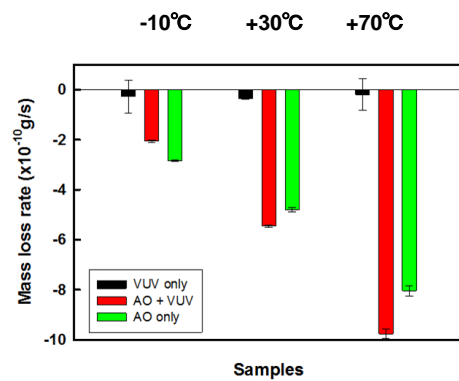


Fig.3 Dependence of FEP/Ag erosion exposed to AO,VUV,AO+VUV on sample temperature

列の原子状酸素単独照射、赤棒が中央列の原子状酸素・真空紫外線同時照射の結果である。黒、緑、赤の三本を1セットとし、左からそれぞれサンプル温度-10、+30、+70°Cの結果群となる。また、各温度における原子状酸素フラックスの違いを補正するため、フラックスが $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2/\text{s}$ となるような補正を行っている。

Fig. 3 における真空紫外線単独照射の結果より、原子状酸素に対して真空紫外線による質量損失は非常に小さいことが確認できる。宇宙環境における高分子材料の質量損失は、酸化物やラジカルの表面からの脱離が原因と考えられている。本実験の場合、FEP/Ag フィルムに対して真空紫外線を照射しても表面からの物質の脱離は生じにくいため質量損失がおこらなかったと考えられる。実際の宇宙環境で使用された FEP/Ag フィルムにおいても材料の割れや熱による(裏面の蒸着金属の)変形は報告されているが、サンプルの消失は報告されていない。しかし、波長が短く透過力の高い真空紫外線は材料表面ではなく、材料内部に侵入し原子間結合構造等に影響を与えることが考えられる。実際、宇宙で太陽光にさらされた FEP/Ag サンプルや地上で放射線を照射された FEP/Ag サンプルにおいては、破断伸び等の機械的特性が著しく変化していることが報告されている。本研究においても、真空紫外線を照射された FEP/Ag フィルムは質量損失こそ生じていないが、紫外線による内部構造の変化が誘起されているものと考えられる。

一方、原子状酸素単独照射の結果より、FEP/Ag フィルムは原子状酸素の照射によって大きな質量損失を引き起こしている事が確認できる。過去の研究より、原子状酸素による FEP/Ag の質量損失は原子状酸素による表面の酸化やビーム中の解離しきれなかった酸素分子による表面物質の脱離が原因と考えられる。また、結果を温度別に見た場合、高温になるに従って質量損失率が大きくな

っている。+70°Cにおいては原子状酸素のエネルギーが最も低いにもかかわらず最大の質量損失率を示している。原子状酸素の酸化反応はサンプルの温度に依存することがNicholsonらによっても報告されている。また、Fig. 3における原子状酸素・真空紫外線同時照射の結果より、原子状酸素と真空紫外線を同時に照射した場合、原子状酸素単独照射時に見られたような温度依存性を有する質量損失が発生していることに加え、質量損失率が原子状酸素単独照射に比べて顕著になる事が確認できる。

以上より、FEP/Agに原子状酸素を照射した場合、高温ほど質量損傷率が增大することが示された。原子状酸素によるFEP/Agの劣化現象はC-C結合の切断によるダングリングボンドの形成、ダングリングボンドが原子状酸素により酸化することで酸化物が脱離することによる劣化が主な原因と考えられる。また、高温状態ではC-C結合の切断に加え-CF₂の切断により多くの酸化物が形成されることが確認された。一方、原子状酸素と真空紫外線を同時に照射した場合、温度が高い場合に原子状酸素単独照射時よりも質量損失量が增大する劣化現象の複合効果が確認された。真空紫外線照射によりC-C結合の切断量の増加や-CF₂結合の切断により酸化物の生成が促進されたことが原因であると考えられる。また、低温時には負の複合効果が確認された。これらの実験結果は原子状酸素と紫外線の複合効果が温度に敏感であること、すなわち、熱活性化過程を伴う化学反応が律速していることを示唆するものである。

(2) Ar同時照射効果 (ポリイミド)

本実験では単独照射実験と同様にサンプルマウントに設置したKapton-Hフィルムに対し、Fig.2のデュアルPSVシステムを用いて原子状酸素とAr同時照射を行った。フィルムの質量減少量を単独照射による結果と比較することで、原子状酸素とArの同時照射がフィルムの劣化量に及ぼす影響について検証した。実験に用いた平均運動エネルギーは原子状酸素が約2.7 eV、Arが約9.7 eVであった。照射実験時におけるパルス周波数は1.5 Hzとし、44時間20分の照射を行った。

原子状酸素のフルーエンスは単独照射時のポリイミドの劣化量から算出し、Arのフルーエンスは原子状酸素とArのTOFスペクトル面積強度とイオン化効率、さらに各ビームラインにおける感度係数を用いて算出した。パルス周波数1.5 Hzと照射時間159,600 sを掛けることで同時照射における原子状酸素のフルーエンスを求めた。原子状酸素フルーエンスは2.16E+19 atoms/cm²、アルゴンのフルーエンスは2.97 E+19 atoms/cm²であった。

原子状酸素とのフルーエンスの比はAO : Ar = 0.42 : 0.58であり、おおよそsub-LEOにおける原子状酸素と窒素分子の比率を模擬できている。

同時照射による質量減少量と原子状酸素のフルーエンスから反応効率を算出した結果をFig. 4に示す。Fig. 4から同時照射時の反応効率は原子状酸素単独照射時の反応効率の3.1倍という値を示しており、顕著な複合劣化効果が発現した。このことから原子状酸素と高エネルギーの粒子が同時に衝突するsub-LEO環境では、AOフルーエンスと反応効率(3.00×10⁻²⁴ cm³/atoms)をベースに計算した劣化量に対して約3倍の劣化が生じることが予想される。この結果から、これまで宇宙環境における材料劣化に対して無視されてきた高エネルギー窒素分子衝突が、原子状酸素誘起材料劣化に大きな影響を与えることを世界で初めて定量的に検証することに成功した。

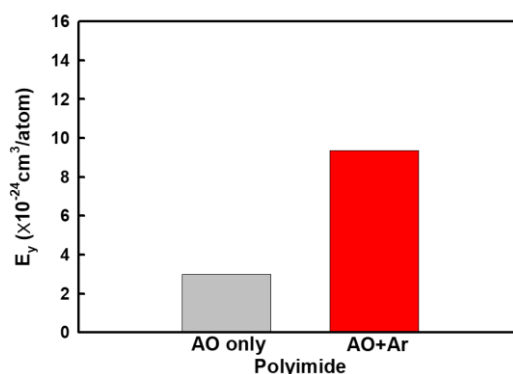


Fig.4 Erosion yield of polyimide with exposure of AO and AO+Ar

(3) Ar同時照射効果 (FEP/Ag)

FEP/Agについても上記と同様のAr同時照射実験を行った。その結果、同時照射では原子状酸素とArの各単独照射の劣化量を単純に足し合わせた結果となり、FEP/Agでは複合照射効果は見られなかった。このことから、フッ素系材料のsub-LEO環境における劣化現象を評価するためには原子状酸素のみならずN₂曝露量も推定し、両者による劣化を個別に評価し、合算することでsub-LEO複合環境でのFEP/Agの劣化量を推定可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

“Hyperthermal atomic oxygen beam irradiation effect on the Ti-containing DLC film”, Kazuhiro Kanda, Kazuhiro Fukuda, Ryo Imai, Masahito Niibe, Sinya Fujimoto, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Diamond and Related

Materials, Vol.41 (2014) pp.49-52.
DOI:10.1016/j.diamond.2013.10.006

“レーザーデトネーション法による低軌道宇宙環境地上シミュレーションと EUV”, 田川雅人, 横田久美子, レーザー研究 Vol.42, No.1 (2014) pp.50-54.

“Multiple-composition hyperthermal atomic beams formed by a laser-induced plasma for planetary environmental studies”, Kumiko Yokota, Daiki Watanabe, Junki Ohira, Masahito Tagawa, Physica Scripta, Vol.T161 (2014) 013035.
DOI: 10.1088/0031-8949/2014/T161/014035

“A synchrotron radiation photoelectron spectroscopic study on the oxidation of Si in diamond-like carbon film by hyperthermal O-atom beam”, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Journal of Surface Analysis, Vol.20 No.3 (2014) pp.221-225.
DOI: N/A

"Effect of Atomic Oxygen Irradiation on Field Emission Cathodes in Low Earth Orbit", Atsuko Shimada, Yoshinobu Tanaka, Yasushi Ohkawa, Koji Matsumoto, Masahito Tagawa, Makoto Matsui, Yoshiaki Yamagiwa, Aerospace Technology Japan, Vol. 12(2014) No. ists29 p.Pb_59-Pb_64.
DOI: N/A

“Hyperthermal atomic oxygen beam irradiation effect on the hydrogenated Si-doped DLC film,” Kengo Kidena, Minami Endo, Hiroki Takamatsu, Ryo Imai, Masahito Niibe, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Yuichi Furuyama, Keiji Komatsu, Hidetoshi Saitoh, Kazuhiko Kanda, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, Vol40, No.4, (2015) pp.353-358.

“Resistance of hydrogenated Ti-containing DLC film to hyperthermal atomic oxygen”, Kengo Kidena, Minami Endo, Hiroki Takamatsu, Masahito Niibe, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Yuichi Furuyama, Keiji Komatsu, Hidetoshi Saitoh, Kazuhiro Kanda, Metals, Vol.5, (2015) pp. 1957-1970.
DOI:10.3390/met5041957

“Soft X-ray irradiation effect on the fluorinated DLC film,” Hiroki Takamatsu, Makoto Okada, Masahito Niibe, XiaoLong Zhou, Kenji Komatsu, Hidetoshi Saito, Hiroki Akasaka, Akihiko Saiga, Koji Tamada, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Yuichi Furuyama, Kazuhiro Kanda, Diamond and Related Materials, Vol.79 (2017) 14-20.

[学会発表] (計 28 件)

”A pulsed supersonic valve aimed for Martian atmospheric simulation,” Ryota Okura, Minoru Iwata, Chee Sze Keat, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, 31st International Symposium on Space Technology and Science, June 3-9, 2017, Matsuyama, Japan

”A fast piezoelectric-driven pulsed supersonic valve using displacement enlargement mechanism for molecular beam applications,” Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Chee Sze Keat, 16th Joint Vacuum Conference, 14th European Vacuum Conference, June 6-10, 2016, Portoroz, Slovenia.

”A pulsed supersonic valve system for researches on collision-induced reactive thin film etching phenomena,” Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Tsubasa Yasukochi, Chee Sze Keat, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces, December 11-15, 2016, Kohala Coast, HI.

“Effect of high-energy inert gas collisions on the atomic oxygen-induced polymer erosion”, Masahito Tagawa, Kenta Ide, Yuki Yamasaki, Daiki Watanabe, Kumiko Yokota, 13th International Symposium on Materials in the Space Environment, June 22-26, 2015, Pau, France.

“Property of hyperthermal CO₂ beam formed by a laser-detonation facility for space environmental effect studies in upper Martian atmosphere,” Masahito Tagawa, Akimine Hatsuda, Kumiko Yokota, 13th International Conference on Laser Ablation, August 31 - September 4, 2015, Cairns, Australia.

“Laser-detonation facility for acceleration of gaseous materials: Etching and deposition of solid materials,” Kumiko Yokota, Kenta Ide, Junki Ohira, Yuki Yamazaki, Kaoru Morimoto, Hidetoshi Asada, Masahito Tagawa, 13th International Conference on Laser Ablation, August 31 - September 4, 2015, Cairns, Australia.

“Hyperthermal multiple component molecular/atomic beams: Formation and application to surface science on future space explorations,” Tsubasa Yasukochi, Kaoru Morimoto, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, January 24-25, 2017, Kyoto, Japan.

”A pulsed supersonic valve aimed for Martian atmospheric simulation,” Ryota Okura, Minoru Iwata, Chee Sze Keat, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, 31st International Symposium on Space Technology and Science, June 3-9, 2017, Matsuyama, Japan

“Mass-loss of FEP/Ag films in sub-low Earth orbit space environment,” Yusuke Fujimoto, Kazuki Kita, Yasuko Koshiba, Kenji Ishida, Minoru Iwata, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, 31st International Symposium on Space Technology and Science, June 3-9, 2017, Matsuyama, Japan

“Accelerating effect of atomic oxygen-induced polyimide degradation due to simultaneous collision of chemically inert molecules”, Kazuki Kita, Yusuke Fujimoto, Yuki Yamasaki, Minoru Iwata, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, 31st International Symposium on Space Technology and Science, June 3-9, 2017, Matsuyama, Japan

“A consideration on surface corrosion mechanism of fluoroethylenepropylene (FEP) films in sub-low earth orbit (LEO) environment,” Kumiko Yokota, Yusuke Fujimoto, Ryota Okura, Kazuki Kita, Masahito Tagawa, 33rd European Conference on Surface Science, August 27-September 1, 2017, Szeged, Hungary.

“Collision-induced enhancement of polyimide corrosion in sub-low Earth orbit (LEO) space environment,” Masahito Tagawa, Ryota Okura, Yusuke Fujimoto, Kazuki Kita, Kumiko Yokota, 33rd European Conference on Surface Science, August 27-September 1, 2017, Szeged, Hungary.

“Molecular beam source for degradation studies of polyimide-based thermal blanket in very low altitude space environment,” Kumiko Yokota, Ryota Okura, Chee Sze Keat, Masahito Tagawa, 21st European Thermophysical Properties Conference, September 3-8, 2017, Graz, Austria.

“A consideration on degradation of FEP-based radiator equipped to low altitude spacecraft,” Masahito Tagawa, Yusuke Fujimoto, Kazuki Kita, Kumiko Yokota, European 21st Thermophysical Properties Conference, September 3-8, 2017, Graz, Austria.

"原子状酸素誘起材料劣化地上試験に関わる複合効果について"

田川雅人、横田久美子

第60回宇宙科学技術連合講演会、2016年9月6日-9日（函館）

"変位拡大機構を用いた高速超音速分子線バルブ"

横田久美子、徐世傑、田川雅人

第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13日-16日（新潟）on DVD.

"火星高層大気環境シミュレーションを目指した超熱混合分子ビーム形成の試み"

横田久美子、初田光嶺、田川雅人

第37回日本熱物性シンポジウム、2016年11月28日-30日（岡山）on DVD

"原子状酸素ビーム誘起エッチングにおける高質量原子混合効果"

田川雅人、山崎勇希、横田久美子

第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日-9月16日（名古屋）on DVD.

他10件

〔その他〕

神戸大学大学院工学研究科における宇宙環境研究のページ <http://www.space-environmental-effect.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

寺岡有殿 (TERAOKA, Yuden)

日本原子力機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：10343922

神田一浩 (KANDA, 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

木本雄吾 (KIMOTO, Yugo)

宇宙航空研究開発機構・研究開発本部・主幹研究員

研究者番号：60425783