

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20360382

研究課題名(和文) 先進量子ビーム励起表面分析を用いた高精度宇宙環境材料試験技術の開発

研究課題名(英文) Development of quantitative space environmental simulation method using advanced quantum beam surface analyses

研究代表者

田川 雅人 (TAGAWA MASAHIRO)

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)：本研究では地上における宇宙環境試験条件の精査と実宇宙環境との詳細な比較、ならびに第3世代放射光施設など先進量子ビームを用いた高精度表面分析を併用することで、地上実験精度(定性・定量性)を向上させ、宇宙システムの信頼性向上に資することを狙うものである。本研究の結果、①宇宙環境模擬において衝突エネルギーの効果は無視できないこと、②紫外線照射効果は材料に強く依存するが、複合効果は大きな効果を与えないこと、③酸素原子以外の中性ガスによる影響は無視できないこと、④ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜においても、膜内水素量の低下が原子ビームの衝突エネルギーに関連すること、⑤金属添加DLCでは原子状酸素により表面にSiO<sub>2</sub>やTiO<sub>2</sub>の保護膜が形成されDLC保護効果があること等が明らかになった。これらの結果は大型放射光施設やNewSUBARUなどの先進量子ビームの利用により初めて明らかにされたもので、宇宙環境の地上実験方法の改善や新規材料の宇宙適用について、新たな指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：This research project reveals the detail analysis of experimental conditions in space environmental simulation for establishing the highly qualitative and quantitative ground-based simulation by using the 3<sup>rd</sup> generation quantum synchrotron radiation. We have obtained the following conclusions: 1. Collision energy of atoms influences the erosion of materials in simulation experiments; 2. Synergistic effect with ultraviolet does not appear on fluorinated materials; 3. Effect of neutral gases beside atomic oxygen cannot be neglected; 4. Release of hydrogen from DLC is affect by the collision energy of atomic oxygen; and 5. Protective oxide layer is formed at the Si- or Ti-doped DLC by atomic oxygen exposure. These experimental results and conclusions are obtained by the precise surface analysis with the use of synchrotron radiation and high-energy ion accelerators. Many important key points for the reliable space environmental simulation are discovered through this research project.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

研究分野：航空宇宙工学

科研費の分科・細目：構造・材料

キーワード：宇宙環境、量子ビーム、宇宙材料、地上試験

## 1. 研究開始当初の背景

軌道上宇宙環境により多くの高分子材料が劣化することはスペースシャトルの初期の飛行によって確認されており、それ以降 20 年が経過した現在、各種宇宙用材料の放射線、紫外線さらに原子状酸素という軌道上環境に対する地上試験が行われてきた。しかしながら、現在でも多くの材料が軌道上で宇宙環境により無視し得ない材料劣化の影響を受けており、宇宙工学上、未解決の問題となっている。このような材料に対する宇宙環境効果は宇宙機の長寿命化により、ますますその重要性を増している。宇宙ステーションやハッブル宇宙望遠鏡など実用システムを軌道上で運用中に、材料の破断が生じるという事態は、これまで行われてきた地上での耐宇宙環境性試験の「甘さ」を露呈するものである。現状での地上における宇宙材料の耐環境性試験は、必ずしも実宇宙環境との物理化学的な整合性を保証しているものではない。工学的に重要な質量減少レートについてさえ、実宇宙環境での値を定量的に模擬できているという保障は全くないのが現状である。それにも関わらず、2010 年以降、スペースシャトルの退役に伴い、独自の輸送手段を持たない我国においては、試料の回収を前提とする現在の宇宙材料曝露実験の実施は困難となり、新規宇宙用材料の耐環境性を地上実験のみで評価せざるを得なくなる可能性が高い。

## 2. 研究の目的

本研究では地上における宇宙環境試験条件の精査と実宇宙環境との詳細な比較、ならびに第 3 世代放射光施設など先進量子ビームを用いた高精度表面分析を併用することで、地上実験精度（定性・定量性）を向上させ、宇宙システムの信頼性向上に資することを狙う。具体的には ASTM により定められているリファレンス材料をターゲットとして、期間内に以下の 2 つの疑問に対する明確な解答を得ることを目標とする。①宇宙と同じ反応を地上実験装置で模擬するには、どのような条件が必要か？②地上模擬実験に絶対的な定量性を求めるには、どのような条件が必要か？さらに、地上実験の精度向上を果たすために必要なリファレンスデータを軌道上で取得するという観点から、新規な宇宙曝露実験への要求も明確化する。上記の点を明らかにすることにより、地上材料試験の定性的・定量的向上を図ることが本研究の目標である。さらに、軽量宇宙用材料として有望視されているダイヤモンドライクカーボン (DLC) の特性に大きな影響を及ぼす膜内水素の結合状態と含有分布を量子ビームにより評価し、その長期宇宙適用性についても明

らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本申請では、宇宙用材料の宇宙環境地上試験の手法として、事実上の世界標準である「レーザーデトネーション原子状酸素発生法」を用いる。図 1 に本研究で用いた実験装置の写真を示す。この方法はレーザー推進の原理を応用したもので、主として原子状酸素と材料の相対衝突速度を模擬することを主眼に開発された方法である。本方式はノズル内へパルスバルブから導入された酸素ガスに高出力炭酸ガスレーザー光を集光することで、酸素分子の解離・加速を行う。レーザーデトネーション法を用いた場合の原子状酸素照射条件をまとめると以下のようになる。

ビーム組成：O (50-90%) + O<sub>2</sub> (balance)

電子状態：O(<sup>3</sup>P)

平均速度：7.4 km/s

衝突方向：開き角 10 度のビーム

フラックス：10<sup>14</sup> atoms/cm<sup>2</sup>/s

紫外線：酸素プラズマからの放射

イオン：1%以下

これらの条件を宇宙環境と比較した場合、反応場を非常に良く再現していることがわかる。実際にこの装置を用いて、原子状酸素を高分子材料に照射した場合、shag carpet structure と呼ばれる独特の表面形状を宇宙同様に再現できることが知られており、これまで低軌道原子状酸素環境の地上シミュレーション方法として、日米欧の宇宙機関等で広く用いられている。さらに本研究では紫外線環境の模擬には 172nm エキシマランプと重水素ランプを用いた。

これらの装置を用いて模擬宇宙環境に曝露した試料の質量変化は水晶振動子マイクロバランスを用いて「その場」測定し、表面性状については第 3 世代大型放射光施設の軟



図 1 本研究に用いたレーザーデトネーション原子状酸素発生装置

X線ビームライン BL23SU における放射光光電子分光(SR-PES)、NewSUBARU BL-9 におけるX線吸収端微細構造(NEXAFS)および高エネルギー加速器 5SDH-2 による弾性反跳散乱分析(ERDA)等を利用した表面解析を行った。

#### 4. 研究成果

本プロジェクトで得られた研究成果を以下に示す。

(1) レーザーデトネーション法を用いた場合の原子状酸素照射条件は、いくつかの点で実宇宙環境とは条件が異なる部分がある。たとえば、原子状酸素並進エネルギー分布幅、酸素分子の存在、高エネルギーイオンの存在、紫外線のスペクトルと強度、パルスビーム(瞬間的原子状酸素密度)などである。

これらの材料劣化への影響を定量的に解析するため、高速回転チョッパーを導入し、まず、プラズマからの紫外線除去を行った。実験の結果、フッ素系高分子はレーザープラズマからの極端紫外線によりエロージョンが生じるものの原子状酸素との同時照射という条件下においても顕著な複合効果は見られないことが明らかになった。本実験結果から、これまでフッ素系高分子材料は酸素プラズマからの極端紫外線のため定量的な地上試験ができないとされてきたが、それが誤りであることが明らかになった。また、ポリイミドには紫外線の効果は見られないことが示された。

(2) エキシマランプおよび重水素ランプからの真空紫外線を原子状酸素と直角方向からフッ素系高分子材料に照射し、試料を回転さ

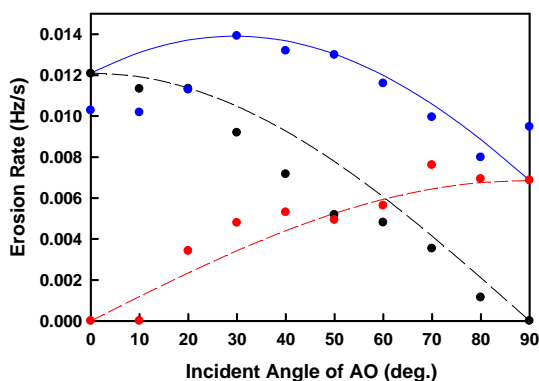


図 2 原子状酸素と真空紫外線の同時照射実験結果。黒：原子状酸素単独、赤：真空紫外線単独、青：原子状酸素+真空紫外線同時照射結果

せることにより原子状酸素と真空紫外線の相対強度を連続的に変化させ、その際の質量変化をQCMにより「その場」測定した。実験を図2に示す。紫外線による質量変化も原子状酸素による質量変化も、入射方向に対して余弦的な振る舞いを示す。さらに同時に照射した場合には単独照射の効果の単純和で記述できることが明らかになり、複合照射効果は発現しないことが確認された。本研究結果により、フッ素系材料の複合宇宙環境試験は原子状酸素と紫外線を個別に評価できることが明らかになり、複合宇宙環境での材料試験の単純化に向けた道筋が明らかになった。

(3) 宇宙環境よりも広いエネルギー分布幅を持つレーザーデトネーション装置における材料劣化に及ぼす原子状酸素の衝突エネルギーの効果を明らかにするために、高速回転チョッパーによりエネルギー分布幅の狭域化を行った。単色化されたビームを用いた実験の結果、図3に示すようにビーム中に含まれる原子状酸素のうち、高エネルギー成分がフッ素樹脂の材料劣化に大きく寄与していることが明らかになった。本実験結果は軌道上と地上実験におけるフッ素系高分子のエロージョン特性の不整合が地上試験時の原子状酸素エネルギー分布の相違に起因することを示唆しており、宇宙における衝突エネルギーを正確に模擬すれば宇宙環境劣化シミュレーションが定量的に評価可能であることが明らかになった。

(4) 前項で原子状酸素の高エネルギー衝突における原子状酸素の化学的活性度の寄与を明確化するため、同様の実験を化学的に不活性な Ar ビームを用いて行った。その結果、

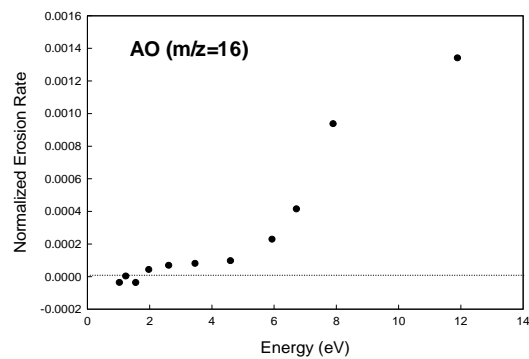


図 3 フッ素系高分子と原子状酸素の反応における入射エネルギー依存性

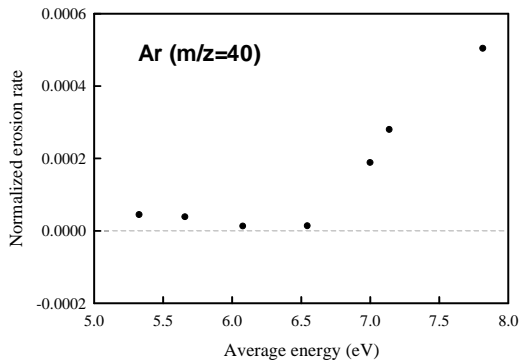


図 4 フッ素系高分子とアルゴンの反応における入射エネルギー依存性

図 4 に示すようにフッ素系高分子では Ar ビームでも原子状酸素ビームと同様なエロージョン特性が発現した。一方、ポリイミドでは Ar ビームではエロージョンは全く観察されなかった。このことから、フッ素系材料の宇宙環境におけるエロージョンの主要な原因は原子状酸素による酸化劣化ではなく、窒素分子による高エネルギー衝突による主鎖切断である新たな可能性が生じた。

(5) DLC 薄膜に原子状酸素および紫外線を照射し、照射による特性変化を SR-PES, NEXAFS, ERDA 等により分析した。これらの分析の結果、膜内水素量の低下は原子ビームの衝突エネルギーに関連し、深さ分布が異なること、金属添加 DLC では原子状酸素により表面に SiO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> の保護膜が形成され (図 5)、水素脱離が抑制されることなどが明らかになり、DLC 保護効果への金属添加の有効性が明らかになった。

以上、本研究で得られたこれらの結果は大型

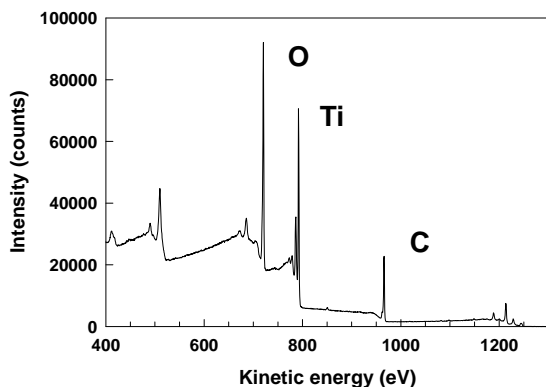


図 5 原子状酸素を照射した Ti ドープ DLC の SR-PES サーベイスpekトル。Ti2p ピーク形状から TiO<sub>2</sub> の形成が確認された。

放射光施設や NewSUBARU などの先進量子ビームの利用により初めて明らかにされたもので、スペースシャトル退役により軌道上曝露実験が困難になる状況の中で、宇宙環境地上実験方法の改善や高度化について、新たな指針を与える多くの結果が得られた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

1. "Fabrication of Fluorine-terminated Diamond-Like Carbon Thin Film Using a Hyperthermal Atomic Fluorine Beam", Kazuhiro Kanda, Noriko Yamada, Kumiko Yokota, Masato Tagawa, Masahito Niibe, Makoto Okada, Yuichi Haruyama and Shinji Matsui, *Diamond and Related Materials*, 2011, accepted, 査読有。

2. "Investigation into tolerance of polysiloxane-block-polyimide film against atomic oxygen", Eiji Miyazaki, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Rikio Yokota, Yugo Kimoto, Junichiro Ishizawa, *Acta Astronautica* Vol.66 No.5-6 (2010) pp.922-928, 査読有。

3. "Effect of ultraviolet emission from the oxygen plasma on the accelerated erosion phenomenon of fluorinated polymer in the atomic oxygen ground tests", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Kazuhiro Kishida, Akio Okamoto, Jun-ichiro Ishizawa, Timothy K. Minton, *High Performance Polymers* Vol.22 No.2 (2010) pp.213-224, 査読有。

4. "Degradation property of commercially available Si-containing polyimide in simulated atomic oxygen and VUV environments for low Earth orbit", Kumiko Yokota, Shingo Abe, Masahito Tagawa, Minoru Iwata, Eiji Miyazaki, Jun-ichiro Ishizawa, Yugo Kimoto, Rikio Yokota, *High Performance Polymers*, Vol.22 No.2 (2010) pp.237-251, 査読有。

5. "Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and near-edge x-ray absorption fine structure study on oxidative etching of diamond-like carbon films by hyperthermal atomic oxygen", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Akira Kitamura, Koji Matsumoto, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Kazuhiro Kanda, Masahito Niibe, *Applied Surface Science*, Vol. 256 No.24 (2010) 7678-7683, 査読有。

6. "A Consideration of Future Flight Material Exposure Experiments in Japan: Advanced Material Exposure Test Working Group's Proposal", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Mengu Cho, Minoru Iwata, Rikio Yokota, Mineo Suzuki, Koji Matsumoto, Yugo Kimoto, Eiji Miyazaki, Hiroyuki Shimamura, *Transactions of*

the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, Vol. 8, No. ists27 (2010) Th\_1-Th\_5, 査読有.

7. "Mechanistic studies of atomic oxygen reactions with polymers and combined effects with vacuum ultraviolet light", Masahito Tagawa, Timothy K. Minton, MRS Bulletin, Vol.35, No.1 (2010) 35-40, 査読有.

8. "Energy dependence of hyperthermal oxygen atom erosion of a fluorocarbon polymer: relevance to space environmental effect", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Kazuhiro Kishida, Akio Okamoto, Timothy K. Minton, ACS Advanced Materials and Interfaces, Vol.2, No.7 (2010) pp.1866-1871, 査読有.

9. "原子状酸素に対する木質炭素／シリコン材料の抵抗性", 梶本武志, 畑俊充, 田川雅人, 小嶋浩嗣, 今村祐嗣, 早川基, 上田義勝, 山川宏, 高温学会誌 (2010) Vol.36, No.4 (2010) 185-191, 査読有.

10. "Electronic structure of hydrogenated amorphous carbon thin films as a function of annealing temperature using photoemission spectroscopy", Yuichi Haruyama, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Shinji Matsui, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48, (2009) 055505, 査読有.

11. "Erosion of FEP Teflon and PMMA by VUV radiation and hyperthermal O or Ar atoms", Jianming Zhang, Ned F. Lindholm, Amy L. Brunsvold, Hari P. Upadhyaya, and Timothy K. Minton, Masahito Tagawa, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 1, No.3 (2009) 653-660, 査読有.

12. "Atomic oxygen concentrators for material exposure acceleration tests in low earth orbit", Masahito Tagawa, Hiroaki Doi, Kumiko Yokota, J. Spacecraft and Rockets, Vol.46, No.2 (2009) 226-229, 査読有.

13. "Hydrogen desorption from a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures", Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Akira Kitamura, Koji Matsumoto, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Applied Surface Science, Vol.255 No.13-14 (2009) 6710-6714, 査読有.

14. "Si-doping for the of hydrogenated diamond-like carbon films in a simulated atomic oxygen environment in LEO protection", Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Akira Kitamura, Koji Matsumoto, Akitaka Yoshigoe,

Yuden Teraoka, Julien Fontaine, Michel Belin, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, Vol. 7 (2009) No. ists26, Pc\_37-Pc\_42, 査読有

15. "Issues and consequences of space environmental effect on materials", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, Vol. 7 (2009) No. ists26, Tr\_2\_21-Tr\_2\_26, 査読有

16. "Effects of long-term irradiation with LEO environment effective factors on properties of solid lubricant", Koji Matsumoto, Masahito Tagawa, Masao Akiyama, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, Vol. 7 (2009), No. ists26, Pc\_31-Pc\_36, 査読有

17. "Atomic layer fluorination of highly oriented pyrolytic graphite using hyperthermal atomic fluorine beam", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Ken-ichi Maeda, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Applied Physics Express, Vol.2, No.6 (2009) 066002, 査読有.

18. "Fluorination of PMDA-ODA Polyimide using Hyperthermal Atomic Fluorine Beams", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Kensuke Akamatsu, Hidemi Nawafune, K. L. Mittal Ed., Polyimides and Other High Temperature Polymers Vol.5, (VSP, Leiden, NL, 2009) 249-260, 査読有.

19. "Durability of a Silicon-Containing Polyimide in a Simulated Low Earth Orbit Space Environment", Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Minoru Iwata, Eiji Miyazaki, Jun-ichiro Ishizawa, Mineo Suzuki, Rikio Yokota, K. L. Mittal Ed., Polyimides and Other High Temperature Polymers Vol.5, (VSP, Leiden, NL, 2009) 379-390, 査読有.

20. "Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: How do polymers react in a complicated space environment?", Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Acta Astronautica, Vol.62 (2008) 203-211, 査読有.

21. "低軌道宇宙環境曝露への曝露による MoS<sub>2</sub> 焼成膜のトライボロジー特性変化", 松本康司, 秋山正雄, 田川雅人, 真空, Vol.51, No.8 (2008) 554-558, 査読有.

[学会発表] (計 36 件)

1. "衛星搭載用原子状酸素センサーのキャリブレーション法について", 田川雅人、岸田和博、横田久美子, 第 26 回宇宙利用シンポジウム, 2010 年 1 月 26 日-1 月 27 日 (相模原) .
2. "原子状酸素地上試験の高精度化について", 横田久美子、岸田和博、田川雅人、第 26 回宇宙利用シンポジウム, 2010 年 1 月 26 日-1 月 27 日 (相模原) .
3. "高水素化DLC膜からの水素脱離に対する表面金属酸化膜の効果", 田川雅人、横田久美子、古山雄一、戸出真由美、吉越章隆、寺岡有殿, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日 (平塚) .
4. "高水素化DLC膜への真空紫外線照射効果", 横田久美子、田川雅人、古山雄一、神田一浩、戸出真由美、吉越章隆、寺岡有殿, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日 (平塚) .
5. "宇宙環境誘起材料劣化に及ぼす原子状酸素と真空紫外線の複合効果", 横田久美子、田川雅人、岡本昭夫, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2008 年 9 月 14 日-9 月 17 日 (長崎) .
6. "宇宙環境誘起材料劣化に及ぼす不活性分子衝突の効果", 田川雅人、横田久美子、岡本昭夫, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 14 日-9 月 17 日 (長崎) .
7. "宇宙環境地上試験の高度化について (2) 原子状酸素照射時にレーザープラズマから放射される極端紫外線スペクトル計測の試み", 田川雅人、岸田和博、水谷朗、横田久美子、島村宏之、木本雄吾、古賀麻由子、西村博明, 第 54 回宇宙科学技術連合講演会, 2010 年 9 月 9 日-9 月 11 日 (静岡) .
8. "宇宙環境地上試験の高度化について (1) 紫外線敏感材料における紫外線照射効果", 横田久美子、岸田和博、田川雅人、石澤淳一郎, 第 54 回宇宙科学技術連合講演会, 2010 年 9 月 9 日-9 月 11 日 (静岡)
9. "フッ素系高分子の原子状酸素誘起エロージョンにおける非線形エネルギー依存性", 田川雅人、岸田和博、横田久美子、岡本昭夫, 第 7 回宇宙環境シンポジウム, 20010 年 10 月 19-20 日 (東京) .

10. "ATOX-related researches at Kobe University", Masahito Tagawa, ESTEC QEM Seminar, November 04, 2011, (Noordwijk, The Netherlands).

11. "2008 年度軌道上材料曝露実験高度化ワーキンググループ活動報告", 田川雅人、横田久美子、趙孟佑、岩田稔、横田力男、鈴木峰男、松本康司、木本雄吾、宮崎英治、島村宏之, 第 25 回宇宙利用シンポジウム, 2009 年 1 月 14 日-1 月 15 日 (相模原) .

12. "宇宙材料の耐環境性試験：現状と問題点", 田川雅人, 宇宙材料の熱物性とシステムデザイン第 4 回研究会, 2009 年 3 月 19 日 (東京) .

13. "低軌道宇宙環境模擬用レーザーデトネーション型原子状酸素発生装置から発生する極端紫外線の評価とその応用に関する研究", 田川雅人、横田久美子, レーザー研シンポジウム 2009, 2009 年 4 月 23 日 (吹田) .

14. "フッ素系高分子のエッチングに及ぼす酸素原子衝突エネルギーの効果", 横田久美子、岸田和博、岡本昭夫、田川雅人, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日 (富山) .

15. "宇宙環境下で原子線表面反応により生成する分子コンタミネーション", 田川雅人、横田久美子, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日 (富山) . 他 21 件

[図書] (計 2 件)

1. "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) 215-218.

2. "熱物性ハンドブック", 日本熱物性学会編、分担執筆、養賢堂、東京 (2008) 373-381.

[その他]

ホームページ:

<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