

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）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：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360355

研究課題名（和文）複合宇宙環境下における材料加速劣化シナジー効果発現に関する包括的理解

研究課題名（英文）Comprehensive understanding on the synergistic effect of material erosion in complicated space environments

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

研究成果の概要（和文）：宇宙環境要因が宇宙用材料劣化におよぼすシナジー効果について、反応メカニズムに立脚した包括的な理解を行うための定量的な地上研究を行った。本研究の結果、炭化水素系材料では、原子状酸素による衝突励起酸化反応が質量減少の主たる反応であり、光励起脱離反応による律速過程の変化により紫外線とのシナジー効果が発現する場合があることが示された。一方、フッ素系材料では衝突誘起ならびに光誘起による主鎖切断反応とが支配的であることが示され、独立に作用するこれらの劣化メカニズムではシナジー効果が発現しないことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：A ground-based experiment was carried out in order to establish comprehensive understandings of the synergistic effect on the material degradation in a space environment. It was found that the collision-induced oxidative reaction is the major reaction pathway of the gasification reaction for hydrocarbons. The additional photon exposure accelerates desorption rate of reactive products, which is the rate-limiting process of mass-loss. In contrast, both collision-induced and photo-induced main chain scissions occur during the simultaneous exposure conditions of atomic oxygen and ultraviolet, however these reactions are parallel reactions such that synergistic effect is not observed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	12,100,000	3,630,000	15,730,000

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：複合宇宙環境、シナジー効果、宇宙材料、地上試験

## 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。ハッブル宇宙望遠鏡のMLI（Ag-Teflon）の破断例などNASA認定品でも一定の宇宙環境下では耐久性が不十分であることが問題視されている。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、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、単独照射以上の特性劣化を与えることが懸念されている。この様なシナジーについては未だに十分な理解が得られておらず、地上実験条件の設定すら理論的な裏打ちができない状態であ

る。もし、シナジーが存在しないか、あるいは宇宙工学上無視できる程度であるならば、宇宙環境試験は大幅に簡略化が可能となる。すなわち、各宇宙環境要因を分離した宇宙環境試験でも Worst Case を定量的に評価可能となる。これは、今後の超小型衛星大量打ち上げ時代に極めて大きなインパクトを持つ。すなわち、今後、大量実施が要求される超小型衛星システムや新規宇宙用材料の耐環境試験を、試験精度を落とさずに簡略化でき、スループットの大幅な向上が可能となる。これを実現するためには、“例外となる”宇宙用材料がシナジーを発現する条件を包括的に理解する必要がある。

## 2. 研究の目的

End-Of-Life (EOL) における材料特性を保証するためには、宇宙環境要因が同時に作用した場合における材料劣化のシナジー効果について定量的に理解することが重要である。昨年、本申請者らにより、これまで20年余にわたりシナジーの代表例とされていたフッ素系高分子への原子状酸素と紫外線照射時のシナジー効果が明確に否定された研究結果を受けて、炭化水素系宇宙用高分子においても本当にシナジーが存在するのか、存在するのであれば、その発現条件は何か、また宇宙工学上どの程度のインパクトを持つのかを定量的に精査することを目的とする。その結果に基づいて、今後、爆発的に増大することが予想される超小型衛星材料・システムの宇宙環境試験について、その精度を落とさずに簡略化し、スループットを向上させる方法を提案し、超小型衛星を用いた非回収型宇宙材料曝露試験との組み合わせによる日本型高定量性地上試験法の確立を目指す。

## 3. 研究の方法

シナジー効果を定量評価するためには宇宙環境を実験室で正確に再現することが重要である。そのため、平成22年度には本グループが所有する原子状酸素ビーム装置(図1)の酸素ガス導入用パルスバルブ(図2)の変更を行い、イオン密度と衝突エネルギー分散を減少させ、より正確な原子状酸素環境模擬を可能とした。平成23-24年度には代表的宇宙用高分子材料に対して、原子状酸素と真空紫外線のシナジー効果を本申請者のオリジナルである90度クロス法により精査し、シナジーの温度依存性や、衝突エネルギー依存性について定量実験を行った。実験に用いたサンプルは宇宙環境試験においてリファレンスとされているポリイミドとフッ素系高分子である。本研究で用いたポリイミド薄膜は、ポリアミド酸溶液をQCM上に滴下し、12000 rpmで10秒間ス



図1 実験に用いたレーザーデトネーションビーム装置



図2 本プロジェクトで導入した新型超音速パルスバルブ

ピンコートし、150°Cで60分、300°Cで60分間窒素分子の中でキュアを行ったものである。この方法により成膜されたポリイミドは、宇宙用材料として最も一般的なKapton-Hと同じPMDA-ODA構造を有している。一方、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QCM上に蒸着した。両者とも膜厚は0.2-2ミクロンである。紫外線源としては30W D<sub>2</sub>ランプと172nmエキシマランプを用いた。

## 4. 研究成果

### (1) パルスバルブの換装

ビーム中に含まれるイオン量の低減と、安定性向上のため、ガス導入用のパルスバルブを応答性の良いシステムに変更した。その結果、背圧が増加したことによる1パルスあたりのフラックスの増加と繰り返し周波数の増大(1 Hz→3 Hz)が可能になり、フルエンスの1桁以上の増大(図3)と安定動作が実現された。

### (2) 紫外線と原子状酸素のシナジー効果

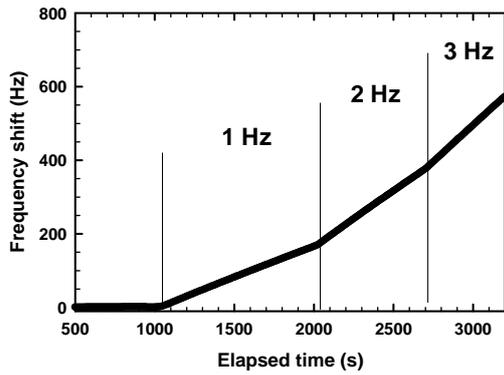


図3 PSV 動作周波数の増大によるフルーエンス増大効果

58°Cに設定したポリイミドに原子状酸素と真空紫外線 (D<sub>2</sub>ランプ) を同時照射し、QCMを0° から90° まで回転させた時の試料角度とエロージョンレートとの関係を図4に示す。●は原子状酸素と真空紫外線を同時に照射した結果であり、○は原子状酸素と真空紫外線を単独で照射した結果の合計である。図4からQCM角度が50~90° においてプロットにずれが生じていることがわかる。ポリイミドは紫外線単独では直接劣化されないことから、QCM角度50~90° におけるプロットのずれは光励起脱離反応による反応生成物の脱離増速効果によるものと考えられる。一方、フッ素系高分子において同様の実験を行った結果 (38°C) を図5に示す。高角度においてもプロットのずれは小さく、紫外線との複合効果が発現しないことがわかる。これは過去の研究で得られた、フッ素系高分子材料における原子状酸素と真空紫外線同時照射による劣化現象は原子状酸素と真空紫外線の単独照射の重ね合わせであるという結果に一致する。

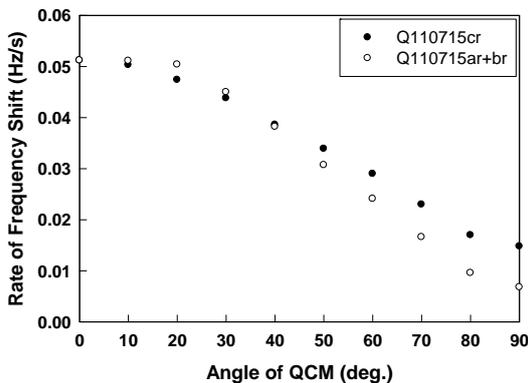


図4 ポリイミドにおける原子状酸素と真空紫外線 (D<sub>2</sub>ランプ) の同時照射によるシナジー効果。原子状酸素並進エネルギー6.2eV, 温度 58°C

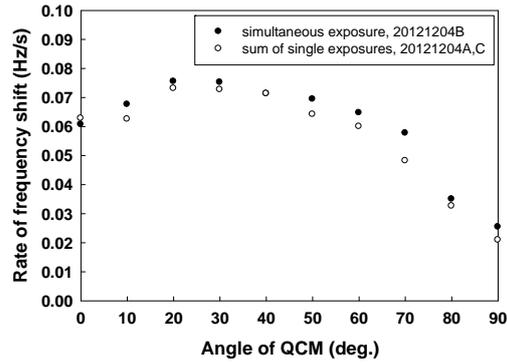


図5 フッ素系高分子における原子状酸素と真空紫外線 (Xe ランプ) の同時照射によるシナジー効果。原子状酸素並進エネルギー6.3eV, 温度 38°C

(3) 紫外線と不活性分子衝突のシナジー効果

58°Cに設定した各ポリイミド QCM にアルゴンビームと真空紫外線 (D<sub>2</sub> ランプ) を同時照射し、QCM 角度を 0° から 90° まで変化させた時の、試料角度とエロージョンレートとの関係を図6に示す。全ての角度でポリイミドは劣化を示さないことがわかる。アルゴンのような不活性な原子を高エネルギー状態で照射してもポリイミドには影響を与えず、真空紫外線との相乗効果も発現しないことが示されている。一方、フッ素系高分子で行った実験結果 (38°C) を図7に示す。全ての角度でプロットのずれは見られず、アルゴンビームと真空紫外線を同時照射した際の劣化量はアルゴンビームと真空紫外線を単独照射した時の劣化量の単純合計となり、シナジー効果は発現しないことがわかる。

以上より、シナジーはポリイミドにおける原子状酸素ビームと真空紫外線の組み合わせ

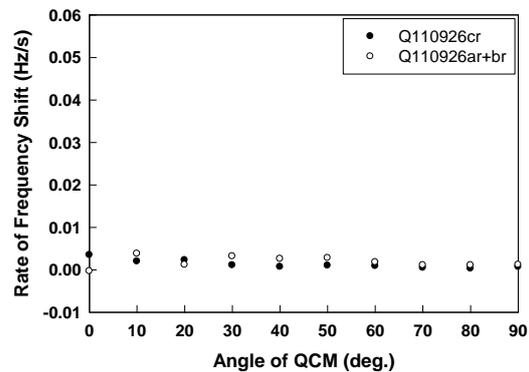


図6 ポリイミドにおけるアルゴンと真空紫外線 (D<sub>2</sub>ランプ) の同時照射によるシナジー効果。原子状酸素並進エネルギー4.5eV, 温度 58°C

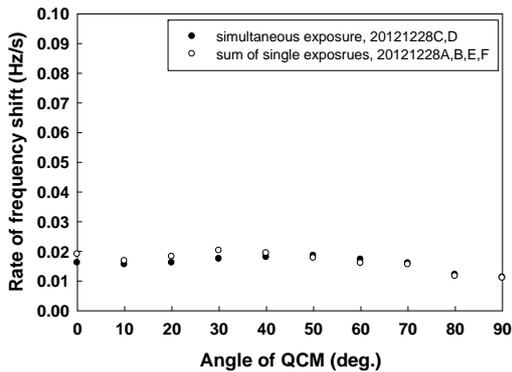


図 7 フッ素系高分子におけるアルゴンと真空紫外線 (D<sub>2</sub> ランプ) の同時照射によるシナジー効果。原子状酸素並進エネルギー9.8eV, 温度 38°C

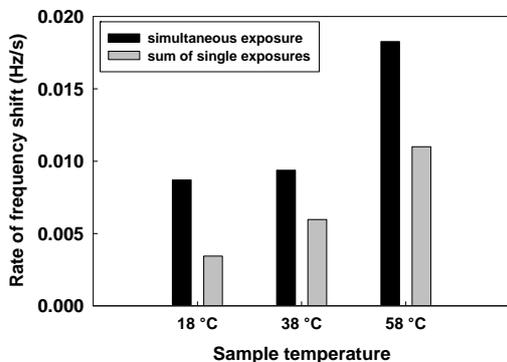


図 8 ポリイミドにおける原子状酸素と真空紫外線 (D<sub>2</sub> ランプ) のシナジー効果の温度依存性

せでのみ発現し、これは原子状酸素の衝突誘起脱離反応に光励起脱離反応が組み合わせられ、律速過程が変化することによりシナジーが発現するものと理解できる。

#### (4) シナジー効果の温度依存性

また図 8 には単独照射の和と同時照射の周波数変化率の温度変化を示している。各温度においてポリイミド QCM 角度が 70 ~ 90° における平均値を計算したものである。18 °C においては同時照射時には単独照射和の 2.5 倍の周波数変化率を示しており、他の温度における値 (38 °C: 1.6, 58°C: 1.7) と比較しても大きなシナジー効果が現れている。これは低温であるため、原子状酸素単独照射時には脱離されなかった反応生成物が真空紫外線によって光脱離されたため生じたものと考えられ、低温時においてより顕著なシナジー効果が発現することが示された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 14 件)

- ① 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.
- 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 Kumiko Yokota, Shigeru Yasuda, Akira Mizutani, Masahito Tagawa, “Relative Electron Impact Ionization Probabilities of O, O<sub>2</sub> and Ar Components in the Laser-Detonation Hyperthermal Beams”, Japanese Journal of Applied Physics, 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, 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.
- ⑥ 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.
- ⑦ Eiji Miyazaki, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Rikio Yokota, Yugo Kimoto, Junichiro Ishizawa, “Investigation into tolerance of polysiloxane-block-polyimide film against atomic oxygen” Acta Astronautica, 査読有 Vol. 66 No. 5-6 (2010) pp. 922-928.
- ⑧ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Kazuhiro Kishida, Akio Okamoto, Jun-ichiro Ishizawa, Timothy K. Minton,

"Effect of ultraviolet emission from the oxygen plasma on the accelerated erosion phenomenon of fluorinated polymer in the atomic oxygen ground tests", High Performance Polymers, 査読有, Vol. 22 No. 2 (2010) pp. 213-224.

⑨ Kumiko Yokota, Shingo Abe, Masahito Tagawa, Minoru Iwata, Eiji Miyazaki, Jun-ichiro Ishizawa, Yugo Kimoto, Rikio Yokota, "Degradation property of commercially available Si-containing polyimide in simulated atomic oxygen and VUV environments for low Earth orbit", High Performance Polymers, 査読有, Vol. 22 No. 2 (2010) pp. 237-251.

⑩ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Akira Kitamura, Koji Matsumoto, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Kazuhiro Kanda, Masahito Niibe, "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", Applied Surface Science, 査読有, Vol. 256, No. 24 (2010) 7678-7683.

⑪ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Mengu Cho, Minoru Iwata, Rikio Yokota, Mineo Suzuki, Koji Matsumoto, Yugo Kimoto, Eiji Miyazaki, Hiroyuki Shimamura, "A Consideration of Future Flight Material Exposure Experiments in Japan: Advanced Material Exposure Test Working Group's Proposal", Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, 査読有, Vol. 8, No. ists27 (2010) pp. Th\_1-Th\_5

⑫ Masahito Tagawa, Timothy K. Minton, "Mechanistic studies of atomic oxygen reactions with polymers and combined effects with vacuum ultraviolet light", MRS Bulletin, 査読有, Vol. 35, No. 1 (2010) 35-40.

⑬ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Kazuhiro Kishida, Akio Okamoto, Timothy K. Minton, "Energy dependence of hyperthermal oxygen atom erosion of a fluorocarbon polymer: relevance to space environmental effect", ACS Advanced Materials and Interfaces, 査読有, Vol. 2, No. 7 (2010) pp. 1866-1871.

⑭ 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、"原子状酸素に対する木質炭素/シリコン材料

の抵抗性", 高温学会誌, 査読有, Vol. 36, No. 4 (2010) 185-191.

[学会発表] (計 70 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 潮田陽介、坪井堯甫、横田久美子、田川雅人"宇宙機材料の原子状酸素・真空紫外線同時照射による複合劣化現象"、第 33 回日本熱物性シンポジウム、2012 年 10 月 3 日 (大阪)。

④ 横田久美子、大藪高詩、安田茂、水谷朗、田川雅人、"レーザー誘起超音速混合原子ビーム照射による高分子劣化特性"、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 11 日 (松山)。

⑤ 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.

⑥ Kumiko Yokota, Shigeru Yasuda, Masahito Tagawa, Kazuhiro Aoyama, Eiji Miyazaki, Yugo Kimoto, "Use of one-side silver-coated FEP on SALTS/MDM mission for mechanistic study of fluoropolymer erosion in LEO", 12<sup>th</sup> International Symposium on Materials in Space Environment, Noordwijk, The Netherlands, September 24-28, 2012.

⑦ Kumiko Yokota, Akira Mizutani, Shigeru Yasuda, Masahito Tagawa, "Formation of hyperthermal multiple composition beams for space environmental simulation in super low earth orbit", JVC-14 / EVC-12 / AMDVG-11 / CroSloVM-19, Dubrovnik, Croatia, June 4-8, 2012.

⑧ 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)。

⑨ Takaho Tsuboi, Yosuke Ushioda, Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Akio Okamoto, "Temperature effect on synergistic erosion of polyimide under simultaneous

exposure conditions of atomic oxygen and vacuum ultraviolet”, Proceedings of 12th Spacecraft Charging Technology Conference, Kita-Kyushu, May 14-18, 2012.

⑩ 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を用いた超音速混合原子ビームの形成と評価”、第52回真空に関する連合講演会、2011年11月16日(東京)。

⑪ 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.

⑫ “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)。

⑬ Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, Koji Matsumoto, Yuichi Furuyama, Akira Kitamura, Kazuhiro Kanda, Mayumi Tode, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka,  
“Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen exposures”, 10th International Space Conference, Protection of Materials and Structure in a Space Environment, Okinawa, June 12-17, 2011.

⑭ 横田久美子、岸田和博、田川雅人、石澤淳一郎、  
“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”、第54回宇宙科学技術連合講演会アブストラクト集、2010年9月9日(静岡)。

⑮ Kumiko Yokota, Masahito Tagawa,  
“Combined effect of atomic oxygen and vacuum ultraviolet on polymer degradation: Relevance to space environmental effect on polymer degradation”, Pacificchem 2010, Oahu, HI, Dec. 15-Dec.20, 2010.

⑯ Masahito Tagawa, Kumiko Yokota,  
“Role of Inert Gas Collision on a Material Degradation in Low Earth Orbit”, 61<sup>st</sup> International Astronautical Congress, Prague, Czech Republic, September 27-October 1, 2010.

⑰ 横田久美子、田川雅人、岡本昭夫、  
“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”、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月14日(長崎)

(その他 53件)

〔図書〕(計2件)

① “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)

② “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

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 MASAHIRO)  
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

岩田 稔 (IWATA MINORU)  
九州工業大学・宇宙環境技術研究センター・助教

研究者番号：80396762

北村 晃 (KITAMURA AKIRA)  
神戸大学・大学院海事科学研究科・教授  
研究者番号：10093543

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

宮崎 英治 (MIYAZAKI EIJI)  
宇宙航空研究開発機構・研究開発本部・主幹開発員

研究者番号：90323815