

超低軌道宇宙環境におけるFEP/Agフィルムの劣化原因に対する考察

A consideration of erosion mechanism of FEP/Ag in sub-low earth orbit space environment

○藤本 友介 (神戸大), 北 一貴 (神戸大), 大倉 僚太 (神戸大), 岩田 稔 (九州工業大), 横田 久美子 (神戸大), 田川 雅人 (神戸大)

Yusuke Fujimoto (Kobe University), Kazuki Kita (Kobe University), Ryota Okura (Kobe University), Minoru Iwata (Kyusyu Institute of Technology), Kumiko Yokota (Kobe University) and Masahito Tagawa (Kobe University)

Abstract: It has been recognized that fluoroethylenepropylene (FEP) is durable to the hyperthermal atomic oxygen (AO) attack in low earth orbit (LEO) compared to the other hydrocarbon polymers. However, the densities of N₂ in sub-LEO are higher than LEO, and the durability of FEP in sub-LEO environment is still unclear. In this study, simultaneous exposure experiment of AO and Ar, which is simulating N₂ collision in sub-LEO, was performed on FEP/Ag film samples. It was confirmed that the erosion of FEP by hyperthermal Ar beam was greater than that by AO beam. In addition, the synergistic effect was not confirmed at the simultaneous exposures of AO and Ar. The importance of N₂-induced erosion of FEP in sub-LEO was commented.

Key Words: atomic oxygen, nitrogen, FEP/Ag, Sub-LEO, material degradation

1. 目的及び背景

現在、多くの宇宙機が低地球軌道(LEO)を周回しているが、このLEOは原子状酸素(AO)や不活性分子、真空紫外線などの複合環境である。この中でも特にAOが熱制御材などとして用いられるポリイミド(PI)を代表とする高分子材料を劣化させる主要因の一つであることが確認されている。テフロンFEPはLEOにおいて、他の高分子材料と比較してAO衝突への耐性が高いことが知られており^{1,2)}、今年度に宇宙航空研究開発機構(JAXA)より打ち上げが予定されている世界初の超低地球軌道(sub-LEO)を周回する超低高度衛星技術試験機つばめ(SLATS)のラジエーター材料にも選定されている³⁾。SLATSが周回する高度200km程度の軌道では主要な大気成分はAOとN₂であるが、AOとN₂の大気密度は国際宇宙ステーション(ISS)軌道(450km)と比較して10³~10⁴倍増加する⁴⁾。また、AOに対するN₂の割合も数%から50%程度へと上昇する。このような環境において、AO照射中のN₂の存在によりポリイミドのエロージョンレートが増大するという複合劣化効果を起こす可能性が報告されている⁵⁾。一方、sub-LEO環境でのFEPのエロージョン特性は十分理解されていない。

そこで本研究では、AOとsub-LEOでのN₂衝突を模

擬したArの照射実験をFEP/Agフィルムサンプルに対して行った。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 レーザーデトネーション型原子状酸素照射装置

本実験では、宇宙機と中性粒子の衝突エネルギーを再現するためにレーザーデトネーション型原子状酸素照射装置を用いた⁶⁾。この装置ではCO₂レーザービームをターゲットガスに集光することで粒子を加速しLEO環境での衝突速度を再現したビームを生成することができる。原子ビームの飛行時間(TOF)スペクトルは四重極質量分析管(QMS)によって計測され、ビーム組成と平均運動エネルギーが分析された。本実験でN₂の代わりにArを用いた理由は、レーザーをN₂に集光するとN₂が反応性の高いNに解離され、分子量が1/2になることで衝突エネルギーの低下を引き起こすためである。本実験では、AOとArの同時照射を行う際に、レーザーデトネーション装置を二台組み合わせたデュアルビームライン方式を採用した⁷⁾。図1にデュアルビームライン型レーザーデトネーション装置の構成を示す。デュアルビームライン方式を用いることで、AOとArのビームの生成条件を独立して変更することが可能となる。

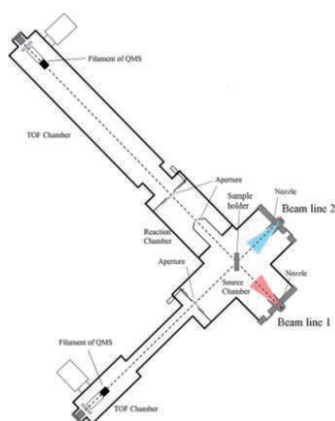


図1 Configuration of the dual-beam-line laser-detonation system.

2.2 フィルムサンプル

2.2.1 テフロン®FEP

図2にFEPの分子構造を示す。本実験では、シェルダール社によって製造されたFEPフィルムの裏面にAgを蒸着させたFEP/Agフィルムを用いた。フィルムは厚さ25 μm で10mm x 10mmに切り出された。本サンプルは、SLATSに搭載されるMDMミッションに用いられるサンプルと同一ロットから用意されたものである。

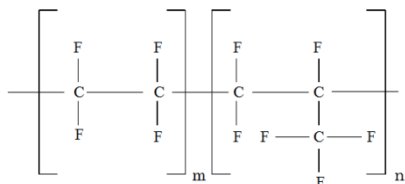


図2 Molecular structure of FEP.

2.2.2 ポリイミド

図3にポリイミドの分子構造を示す。本実験では、デュポン社によって製造された標準的なKapton-Hフィルムを用いた。本サンプルも10mm x 10mmに切り出されている。AOフラックスはKapton-Hフィルムの質量減少量から反応効率(3.00E-24 cm³/atom)を用いて計算した⁸⁾。

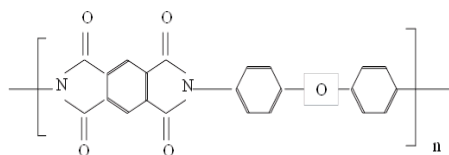


図3 Molecular structure of polyimide (Kapton-H).

2.2.3 サンプルマウント

FEP/AgとKapton-Hサンプルに対し超熱AO及びArビームを同時に照射した。図4に本実験で用いたサンプルマウントを示す。2つのビーム軸に平行な2枚のビームバリアを用いることで、AO単独照射、Ar単独照射、AO+Ar同時照射を同時に行うことが可能である。また、全ての照射は室温で行われた。

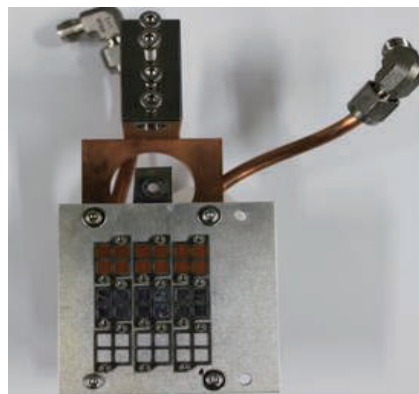


図4 Sample mount used in this study. Beam barrier is not shown.

2.3 質量測定

質量測定はShimadzu社製の電子天秤を用いて行われた。質量測定の前に、静電気除去がイオナイザを用いて行われた。質量測定法は、NASA/JPLによって推奨される以下に示す方法に従って行われた⁹⁾。サンプルは質量計測の直前まで真空チャンバー内で保管され、大気中においては吸湿を抑制するためにデシケター内で保管された。デシケター内からサンプルを出すと同時にストップウォッチをスタートさせ、1分毎に5分間記録する。FEPサンプルにおいては大きな吸湿性を持たないことから、5分間の平均値をとることで質量を推定した。また、Kapton-Hフィルムでは吸湿性を考慮し、得られた5分間の結果を時刻0に外挿することでデシケターから取り出した瞬間の質量を推定した。

3. 結果・考察

3.1 複合照射実験

表1にパルスバルブ(PSV)セッティングとレーザーエネルギーを示す。平均運動エネルギーはQMSによって測定され、AOビームは2.7eV、Arビームは9.0eVであった。

表1 Condition of PSV and laser energies

Target Gas	Beam line 1	Beam line 2
	Ar	O ₂
Gas Backpressure (MPa)	0.70	0.70
PSV Voltage (V)	900	900
Frequency (Hz)	3.0	1.8
Laser energy (J/pulse)	6.36	6.17

表2は各サンプル位置でのAO、Ar、AO+Arフラックスを示している。AOフルエンスは、ASTM standard⁸⁾に従いKapton-Hの質量減少量から計算された。Arフラックスは直接計測することが困難な為、本研究ではAOフラックス、QMSで得られた各ビームのTOFスペクトル、QMSフィラメントのイオン化効率を利用してArフラックスを推定した⁵⁾。サンプルマウントの角度によるノズル-サンプル間距離の補正は行われている。AOに対するArの割合が70%となるように、パルス周波数はAOを1.8Hz、Arを3.0Hzに設定した。

表3に15時間照射後のフィルム質量減少量を示している。表3よりKapton-Hは、Ar単独及びAO単独では質量減少がほとんど観測されないが、Arが化学的に不活性であり、またAOの衝突エネルギーが2.7eVと小さいためと考えられる。一方、同時照射ではAO、Ar単独に比べて大きな質量減少が認められた。これはAOの化学反応性とArの高エネルギー衝突の相乗効果であり、シナジーとして報告されている現象である⁵⁾。FEP/AgについてはKapton-Hよりも大きな質量減少が確認されているが、これは地上試験ではしばしば見られる現象である。特筆すべきはArに対してきわめて大きな質量減少を示すことで、FEP/AgはAOよりもAr（あるいはN₂）の高エネルギー衝突によって劣化することが示されている。

表2 Fluxes of AO and Ar at the sample position

	Ar	AO+Ar	AO
Flux (atoms/cm ² /s)	5.33E+14	2.22E+14(AO) 5.14E+14(Ar)	2.30E+14

表3 Mass-loss of the samples

	Ar	AO+Ar	AO
Kapton-H (g)	0.00001	0.00014	0.00003
FEP/Ag (g)	0.00026	0.00042	0.00011

図5は、表3の質量減少結果を可視化したものである。縦軸はFEP/Agフィルムの質量減少量を表している。図5より、AO+Ar同時照射におけるFEP/AgのエロージョンがAO単独照射とAr単独照射におけるエロージョンのおよそ足し合わせ程度となっていることが確認される。これより、FEP/AgではAO+Ar同時照射において複合劣化効果が発現しないことが示唆される。

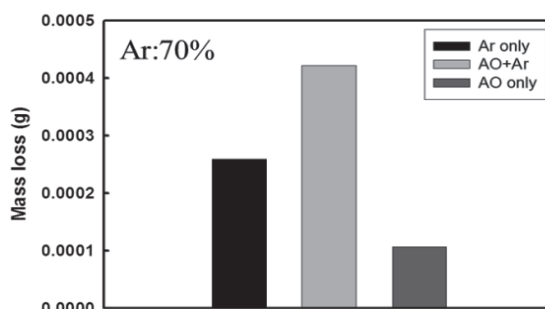


図5 Mass-loss of FEP/Ag samples in the exposure conditions of hyperthermal AO, Ar and Ar70%+AO30%

また、AOに対するArの割合を15%に設定しFEP/Agへの同時照射実験を行ったが、Ar70%の場合と同様の結果が得られた。

本実験によりFEP/Agの同時照射によるエロージョンは各単独照射によるエロージョンの足し合わせで表せることが定量的に示され、このことよりFEPのエロージョンではAOとArでそれぞれ独立した反応経路を有することが示唆された。

3.2 単独照射実験

次に、シングルビームライン型を用いて行った各単独照射の結果を示す。複合照射実験ではデュアルビームライン方式を用いたが、ビームラインを2本有する為QMSシステムが共通ではない。ArフラックスはAOフラックスとQMSで得られた各ビームのTOFスペクトルから求めるが、デュアルビームライン方式のようにQMSシステムが異なる場合には各ビームラインのQMSシステムの感度比を用いて求める必要がある。反応効率を算出する際により正確なフラックスを求めるため、共通のQMSシステムを有するシングルビームライン方式を用いて単独照射実験を行った。平均運動エネルギーはAOは2.9eV、Arは9.1eV

であった。表4にKapton-H、FEP/Agフィルムの本実験で得られたAO、Arに対する反応効率を示す。

	AO	Ar
Kapton-H (cm ³ /atom)	3.00E-24	2.22E-25
FEP/Ag (cm ³ /atom)	1.77E-24	3.29E-25

表4より、Arに対する反応効率ではKapton-HよりもFEP/Agの方が大きく、またFEP/Agの反応効率がAOよりもArの方が大きいことから、FEPはAr衝突の影響を強く受けるという結果が得られた。

現在ASTM E2089-00ではFEPの劣化量はAO量だけで評価しているが、表4の結果よりN₂の密度・割合が飛躍的に上昇するSub-LEO環境においてはAO量だけで劣化量を評価することは困難であることが示唆されている。

表4に示すFEP/AgフィルムのAO単独照射による反応効率は軌道上での結果¹⁰⁾と比較して10倍程度大きくなっている。この現象は地上実験においてはよく知られている事実である¹¹⁾。エロージョンイールドが軌道上より大きくなってしまいう理由として、レーザーから発生するプラズマの紫外線の影響¹²⁾やビーム中の高エネルギー粒子の影響¹³⁾などが考えられる。本実験においては、ビーム中の高エネルギー粒子の影響を減少させるため、AOの平均運動エネルギーを2.7eVで照射を行った。しかしながら、本実験においても軌道上と比較してFEPのエロージョンが大きく計測される現象が確認された。

3.3 理論計算との比較

これらの単独照射・同時照射によって得られたFEPのエロージョン特性は、Kapton-Hのエロージョン特性と全く異なるものである¹⁴⁾。FEPでは表面酸化が起こらないため、高エネルギー粒子による主鎖切断が主なエロージョンメカニズムであると考えられる。主鎖切断における衝突エネルギーの重要性はTroyaらによって計算されている^{15,16)}。彼らはAO及び高エネルギーのAr原子とC₂H₆及びC₂F₆分子の衝突に関する軌道計算と電子状態計算を行い、C₂F₆分子のC-F結合に対するC-C結合の解離エネルギーが低いことや、PI

などの炭化水素と比較してFEPなどのフッ化ポリマーは衝突粒子からのエネルギー移動が起こりやすいといった結果を報告している。彼らの計算結果はFEPエロージョンにおいて衝突粒子のエネルギーが影響するという結果を示しており、本実験で得られた結果は彼らの計算結果と定性的に一致するものである。

4. 結論

sub-LEO環境におけるFEPの定量的分析をレーザーデトネーション装置を用いて行った。本実験より、sub-LEO環境でのN₂衝突を模擬したAr衝突はFEPのエロージョンにAOよりも大きな影響を与えることが示された。また、AO+Arの同時照射において顕著な複合劣化効果は確認されなかった。sub-LEOにおけるFEP材料劣化においては高エネルギー粒子衝突の影響が顕著であり、sub-LEOでの材料試験ではN₂衝突を模擬する必要があることが明らかになった。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金 #25289307, #26289322, #15K14252, #15K14253、および文部科学省宇宙航空科学技術推進委託事業「宇宙利用を支える宇宙材料劣化研究拠点の形成」の援助により行われたものである。

参考文献

- 1) de Groh K. K., Banks B. A., Dever J. A., Jaworske D. A., Miller S. K., Sechkar E. A., Panko S. R. : NASA Glenn research center's materials international space station experiments (MISSE 1-7), Proc. Internal Symposium. SM/MPAC&SEED Experiment, Tsukuba, Japan, March 2008 pp.91-119.
- 2) Yang J. C., de Groh K. K. : Materials issues in the space environment, MRS Bulletin, Vol.35, No.1 (2010) 12-19
- 3) Kawasaki H. (JAXA) : private communication
- 4) Hein A. E. : MSIS-86 thermospheric Model, J. Geophys. Res 92(1987). Pp. 4649-4662
- 5) Tagawa M., Ide K., Yamasaki Y., Watanabe D., Yokota K. : Effect of high-energy inert gas collisions on the atomic oxygen-induced polymer erosion, 13th International Symposium on Materials in the Space

- Environment, June 22-26, 2015, Pau, France.
- 6) Caledonia G. E., Krech R. H., Green D. B. : A high flux source of energetic oxygen atoms for material degradation studies, *AIAA Journal* Vol.25, No.1 (1987) pp.59-63.
 - 7) Yokota K., Ide k., Yamasaki Y., Hatsuda A., Morimoto K., Tagawa M. : Laser-detonation beam facilities for sub-LEO material erosion studies, 13th International Symposium on Materials in the Space Environment, June 22-26, 2015, Pau, France.
 - 8) Standard practice s for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Applications, ASTM E2089-00 (2006).
 - 9) Chung S. Y., Brinza D. E., Minton T. K., Stiegman A. E., Kenny J. T., Liang R. H. : Flight and Ground Test Correlation Study of BMDO SDS Materials, Phase I Report, 1993, pp.35
 - 10) Bruce A. Banks., Jane A. Backus., Michael V. Manno., Deborah L. Waters., Kevin C. Cameron., Kim K. de Groh. : Atomic Oxygen Erosion Yield Prediction for Spacecraft Polymers in Low Earth Orbit, NASA/TM—2009-215812, E-17074, 2009, pp.5
 - 11) Zhang J., Lindholm N. F., Brunsvold A. L., Upadhyaya H. P., Minton T. K., Tagawa M. : Erosion of FEP Teflon and PMMA by VUV radiation and hyperthermal O or Ar atoms, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 1, No.3 (2009) 653-660.
 - 12) Weihs B., van Eesbeek M. : Secondary VUV erosion effect on polymers in the ATOX atomic oxygen exposure facility, *Proceedings of 6th International Symposium on Materials in a Space Environment*, ESA SP-368, 1994, pp.277.
 - 13) Tagawa M., Yokota K., Kishida K., Okamoto A., Minton T. K. : Energy dependence of hyperthermal oxygen atom erosion of a fluorocarbon polymer: relevance to space environmental effect, *ACS Advanced Materials and Interfaces*, Vol.2, No.7 (2010) pp.1866-1871.
 - 14) Kita K., Fujimoto Y., Yamasaki Y., Iwata M., Yokota K., Tagawa M. : Accelerating effect of atomic oxygen-induced polyimide degradation due to simultaneous collision of chemically inert molecules, 31st International Symposium on Space Technology and Science, June 3-9, 2017, Matsuyama, Japan, companion paper.
 - 15) Tasic U., Hein P., Troya D. : Theoretical study of the dynamics of Ar collisions with C₂H₆ and C₂F₆ at hyperthermal energy, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 111 (2007) pp.3618-3632.
 - 16) Troya D., Schatz G. C. : Theoretical study of reactions of hyperthermal O(3P) with perfluorinated hydrocarbons, *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, J. I. Kleiman Ed., Springer, Leiden, The Netherlands, 2006, pp.365-375.