

宇宙航空研究開発機構研究開発報告  
JAXA Research and Development Report

宇宙環境曝露によるポリイミドフィルムの機械特性劣化とその予測法

Mechanical Properties Degradation and its Prediction Methods of  
Polyimide Films Exposed to Space Environment

島村 宏之<sup>\*1</sup>, 中村 孝<sup>\*2</sup>

Hiroyuki SHIMAMURA<sup>\*1</sup> and Takashi NAKAMURA<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> 研究開発本部 電子部品・デバイス・材料グループ

Electronic Devices and Materials Group, Aerospace Research and Development Directorate

<sup>\*2</sup> 北海道大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

Division of Mechanical and Space Engineering, Graduated School of Engineering, Hokkaido University

2011 年 1 月

January 2011

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

## 目次

1. 序論.....	7
1.1. はじめに.....	7
1.2. 宇宙環境因子による高分子材料の劣化 .....	8
1.2.1. 原子状酸素.....	8
1.2.1.1. 原子状酸素環境.....	8
1.2.1.2. 原子状酸素による高分子材料の劣化.....	9
1.2.2. 紫外線.....	13
1.2.2.1. 紫外線環境.....	13
1.2.2.2. 紫外線による高分子材料の劣化 .....	14
1.2.3. 放射線.....	17
1.2.3.1. 放射線環境.....	17
1.2.3.2. 放射線による高分子材料の劣化 .....	17
1.2.4. 熱サイクル及び熱負荷 .....	19
1.2.4.1. 熱環境 .....	19
1.2.4.2. 熱サイクル及び熱負荷による高分子材料の劣化.....	19
1.2.5. 高真空.....	20
1.2.5.1. 真空環境.....	20
1.2.5.2. 高真空及びコンタミネーションによる高分子材料の劣化 .....	21
1.3. ポリイミドフィルムの特性と宇宙機への適用 .....	24
1.3.1. ポリイミドフィルムの特性.....	24
1.3.2. 熱制御材への適用 .....	25
1.3.3. 宇宙膜構造物構造材への適用と課題.....	27
1.4. 本研究の目的.....	29
1.5. 本論文の構成.....	29
2. 軌道上材料曝露実験(SM/SEED 実験) .....	31
2.1. 緒言 .....	31
2.2. 実験方法.....	31
2.2.1. サンプル .....	31
2.2.2. 張力負荷機構.....	33
2.2.3. SM/MPAC&SEED 実験.....	34
2.2.4. 評価方法 .....	36

2.2.4.1. 外観観察.....	36
2.2.4.2. 質量測定.....	36
2.2.4.3. 反応効率計算 .....	36
2.2.4.4. 膜厚計算.....	36
2.2.4.5. 引張試験.....	37
2.2.4.6. 曝露面形態評価.....	37
2.2.4.7. 破面観察.....	41
<b>2.3. 評価結果.....</b>	<b>41</b>
2.3.1. 外観 .....	41
2.3.2. 質量減少量.....	41
2.3.3. 反応効率 .....	42
2.3.4. 膜厚減少量.....	43
2.3.5. 引張特性 .....	43
2.3.6. 曝露面形態.....	44
2.3.7. 破面様相 .....	49
<b>2.4. コンタミネーションの成分と影響.....</b>	<b>50</b>
2.4.1. コンタミネーションの成分 .....	50
2.4.2. コンタミネーション付着の影響.....	52
2.4.2.1. 質量増加.....	52
2.4.2.2. 原子状酸素保護層 .....	52
2.4.2.3. 曝露面に観察された局所的に深い穴 (Hole) の形成.....	52
<b>2.5. 結言 .....</b>	<b>53</b>
<b>3. 地上模擬試験 .....</b>	<b>54</b>
3.1. 緒言 .....	54
3.2. 実験方法.....	54
3.2.1. サンプル .....	54
3.2.2. 張力負荷機構.....	54
3.2.3. 地上模擬試験.....	55
3.2.3.1. 真空複合環境試験設備.....	55
3.2.3.2. 紫外線照射装置.....	58
3.2.3.3. 原子状酸素照射試験条件 .....	60
3.2.3.4. 紫外線照射試験条件 .....	60
3.2.3.5. 電子線照射試験条件 .....	60
3.2.4. 評価方法 .....	61

3.2.4.1. 外観観察.....	61
3.2.4.2. 質量測定.....	61
3.2.4.3. 反応効率計算 .....	61
3.2.4.4. 膜厚計算.....	61
3.2.4.5. 引張試験.....	61
3.2.4.6. 照射面形態評価.....	62
3.2.4.7. 破面観察.....	62
3.3. 評価結果.....	63
3.3.1. 外観 .....	63
3.3.2. 質量減少量.....	63
3.3.3. 反応効率 .....	64
3.3.4. 膜厚減少量.....	65
3.3.5. 引張特性 .....	66
3.3.6. 照射面形態.....	69
3.3.7. 破面様相 .....	75
3.4. 結言 .....	77
4. 宇宙環境曝露によるポリイミドフィルムの機械特性劣化 .....	78
4.1. 緒言 .....	78
4.2. き裂進展挙動 .....	78
4.3. 機械特性劣化の主要因とメカニズム .....	81
4.4. 宇宙環境曝露中の引張応力の影響 .....	83
4.5. 結言 .....	83
5. 原子状酸素によるコーティング付ポリイミドフィルムの機械特性劣化 .....	85
5.1. 緒言 .....	85
5.2. 実験方法.....	85
5.2.1. サンプル .....	85
5.2.2. 原子状酸素照射試験 .....	85
5.2.3. 評価方法 .....	86
5.2.3.1. 外観観察.....	86
5.2.3.2. 質量測定.....	86



5.2.3.3. 反応効率計算 .....	86
5.2.3.4. 引張試験.....	86
5.2.3.5. 照射面観察.....	86
5.2.3.6. 破面観察.....	86
5.3. 評価結果.....	87
5.3.1. 外観 .....	87
5.3.2. 質量減少量.....	87
5.3.3. 反応効率 .....	88
5.3.4. 引張特性 .....	89
5.3.5. 照射面形態.....	90
5.3.6. 破面様相 .....	92
5.4. き裂進展挙動 .....	95
5.5. 機械特性に対する Undercut cavity の影響.....	95
5.6. 結言 .....	96
6. 破壊力学による強度劣化予測 .....	97
6.1. 緒言 .....	97
6.2. 破壊靱性評価.....	97
6.2.1. 実験方法 .....	97
6.2.1.1. サンプル .....	97
6.2.1.2. 微小欠陥の導入.....	97
6.2.1.3. 評価方法.....	99
6.2.1.3.1. 引張試験.....	99
6.2.1.3.2. 表面観察.....	99
6.2.1.3.3. 破面観察.....	99
6.2.1.3.4. 破壊靱性値計算 .....	99
6.2.2. 評価結果 .....	100
6.2.2.1. 引張特性.....	100
6.2.2.2. 表面様相.....	100
6.2.2.3. 破面様相.....	101
6.2.2.4. 破壊靱性値 .....	101
6.3. 破壊起点となる欠陥寸法と原子状酸素フルエンスの関係 .....	103
6.3.1. ミラー部寸法と原子状酸素フルエンスの関係 .....	103
6.3.2. Undercut cavity 寸法と原子状酸素フルエンスの関係 .....	107

6.4. 強度劣化予測.....	108
6.4.1. 破壊力学に基づく引張強さ算出手順.....	108
6.4.1.1. Flight-PI、AO-PI の引張強さ算出手順 .....	108
6.4.1.2. AO-ITO/PI の引張強さ算出手順.....	111
6.4.2. 破壊力学的手法の有効性.....	116
6.5. 今後の展開 .....	118
6.6. 結言.....	119
7. 総括.....	121
APPENDIX.....	124
1. 大気密度の高度と太陽活動による変化 .....	124
2. 大気温度の高度変化 .....	125
3. 原子状酸素入射角とフラックスの関係 .....	126
4. シャトルグロー .....	127
5. 原子状酸素と高分子材料の反応経路 .....	128
6. 各種高分子材料の反応効率 $E_y$ .....	129
7. ポリイミドにおける原子状酸素の入射角と反応効率 $E_y$ の関係 .....	130
8. ポリイミドにおける原子状酸素のエネルギー及びサンプル温度と反応効率 $E_y$ の関係 .....	131
9. AM0 及び地上における太陽光スペクトル分布の比較.....	132
10. UV と高分子材料の反応 .....	133
11. 高分子材料の結合分解エネルギーと光の波長の関係 .....	134
12. UV による劣化の回復 .....	135
13. 一次宇宙線 (バンアレン帯、銀河宇宙線、太陽宇宙線) .....	136
14. 各種高分子材料の耐放射線性.....	139
15. 放射線劣化に対する温度の影響 .....	141
16. 放射線劣化に対する線質の影響 .....	142
17. 酸素環境における放射線劣化.....	143
18. 放射線による劣化の回復.....	144
19. 吸収線量の予測 .....	145
20. 4 枚積層及び単層ポリイミドフィルムの応力-ひずみ曲線 .....	146
21. 極値統計を用いた最大初期クラック長さ $a_{0max}$ の算出手順 .....	147
22. ポリマーアッシュ除去前後における原子状酸素照射面の比較.....	149
23. 宇宙環境曝露中及び原子状酸素照射試験中における引張応力の変化 .....	150
24. Undercut cavity 幅 $W_{uc}$ の増加に伴うコーティング付 UPILEX-S の引張強さ予測線の変化 .....	151

REFERENCES .....	152
------------------	-----

# 宇宙環境曝露によるポリイミドフィルムの機械特性劣化とその予測法\*

島村 宏之<sup>\*1</sup>、中村 孝<sup>\*2</sup>

## Mechanical Properties Degradation and its Prediction Methods of Polyimide Films Exposed to Space Environment\*

Hiroyuki SHIMAMURA<sup>\*1</sup> and Takashi NAKAMURA<sup>\*2</sup>

### Abstract

The mechanical properties of polyimide (PI) films, which were exposed to the space environment in the SM/SEED (Service Module/Space Environment Exposure Device) experiment, were evaluated with tensile tests. Additionally, PI films irradiated by atomic oxygen (AO), ultraviolet, and electron beam using ground facilities were similarly evaluated. Through comparison of these PI films' results, it was revealed that AO was the main space environmental factor degrading the mechanical properties of the PI films. Tensile strength and elongation of the PI films reduced concomitantly with increased AO fluence ( $F_{AO}$ ). The PI films expressed rough surfaces because of AO erosion and ruptured from the rough surfaces. In addition, their surface roughness increased as the  $F_{AO}$  increased. These facts suggest that the degradation of mechanical properties is attributable to the increase in surface roughness. The mechanical properties of ITO (Indium Tin Oxide)-coated PI films (ITO/PI films) irradiated by AO were also evaluated. Generally, ITO/PI films have a high durability to AO erosion because ITO coating blocks AO. Therefore, ITO/PI film surfaces remain smooth even after AO irradiation. Tensile strength and elongation of the ITO/PI films, however, reduced with  $F_{AO}$  increasing, marking higher degradation than the case of non-coated PI films. The AO-irradiated ITO/PI films have many undercut cavities at defect sites of their ITO coatings and ruptured from the undercut cavities. The undercut cavity developed as  $F_{AO}$  increased, leading to significant degradation of the mechanical properties. The relationship between  $F_{AO}$  and tensile strength in PI and ITO/PI films was predicted with fracture mechanics. The predicted results almost corresponded with the experimental results. The evaluation indicated that fracture mechanics is an effective approach for strength deterioration analysis of PI films exposed to the space environment.

### 概要

SM/SEED (Service Module/Space Environment Exposure Device) 実験により実宇宙環境に曝露したポリイミド (PI: Polyimide) フィルムの機械特性を引張試験により評価した。また、地上設備を用いて原子状酸素 (AO: Atomic Oxygen)、紫外線、電子線を照射した PI フィルムについても同様の評価を行った。これら評価結果の比較から、PI フィルムの引張強さ・伸びに影響を与える宇宙環境因子は AO であり、AO フルエンス ( $F_{AO}$ ) の増加に伴い PI フィルムの引張強さ・伸びは低下することが明らかとなった。この結果は、AO の浸食により形成された粗い面が破壊の起点となり、 $F_{AO}$  の増加に伴いその表面粗さが大きくなるためだと考えられる。さらに、本研究では、

---

\* 平成 22 年 11 月 4 日受付 (Received 4 November 2010)

<sup>\*1</sup> 研究開発本部 電子部品・デバイス・材料グループ

Electronic Devices and Materials Group, Aerospace Research and Development Directorate

<sup>\*2</sup> 北海道大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

Division of Mechanical and Space Engineering, Graduated School of Engineering, Hokkaido University

AO に対する耐性の高い ITO (Indium Tin Oxide) コーティング付 PI フィルム (ITO/PI フィルム) に対しても同様の評価を実施した。ITO コーティングが AO をブロックすることにより、ITO/PI フィルム表面では AO による浸食が生じない。そのため、AO 照射後においても、ITO/PI フィルムは平坦な面を維持している。しかし、ITO/PI フィルムの引張強さ・伸びは  $F_{AO}$  の増加に伴い低下し、その低下の程度はコーティングのない PI フィルムと比較して大きかった。これは、ITO コーティングの欠陥部に形成された Undercut cavity が破壊の起点として作用し、その深さが  $F_{AO}$  の増加に伴い大きくなることが原因だと考えられる。破壊力学を用いて、PI フィルム及び ITO/PI フィルムにおける引張強さの低下と  $F_{AO}$  の関係を予測したところ、予測結果は実験値とほぼ一致した。すなわち、PI フィルムの宇宙環境曝露による強度劣化評価に対する破壊力学的手法の有効性が示された。

**Keywords:** SM/MPAC&SEED、原子状酸素、ポリイミドフィルム、機械特性、破壊力学

## Nomenclature

$\rho$	density, g/cm <sup>2</sup>
$\rho_K$	density of Kapton H, 1.42 g/cm <sup>2</sup>
$\Delta d_{AO}$	average erosion depth by atomic oxygen, $\mu\text{m}$
$\Delta l$	crosshead travel distance, mm
$\Delta m$	mass loss, g
$\Delta m_K$	mass loss of Kapton H, g
$\Delta t_{AO}$	thickness loss by atomic oxygen erosion, $\mu\text{m}$
$2W$	specimen width, mm
$2a_m$	width of mirror region, $\mu\text{m}$
$A$	exposure area, cm <sup>2</sup>
$A_K$	exposure area of Kapton H, cm <sup>2</sup>
$A_d$	defect area, $\mu\text{m}^2$
$A_m$	area of mirror region, $\mu\text{m}^2$
$A_{uc}$	area of undercut cavity, $\mu\text{m}^2$
$C$	constant
$E_y$	erosion yield, cm <sup>3</sup> /atom
$E_{yK}$	erosion yield of Kapton H, 3.0E-24 cm <sup>3</sup> /atom
$F$	tensile load, N
$F_{AO}$	atomic oxygen fluence, atoms/cm <sup>2</sup>
$F_{UV}$	ultraviolet fluence, ESD
$G$	strain energy release rate, J/m <sup>2</sup> (crack extension force, N/m)
$G_c$	crack extension resistance, N/m
$K$	stress intensity factor, MPam <sup>1/2</sup>
$K_I$	the mode I stress intensity factor, MPam <sup>1/2</sup>
$K_{I\max}$	the mode I maximum stress intensity factor, MPam <sup>1/2</sup>
$K_c$	fracture toughness, MPam <sup>1/2</sup>
$L$	predicted length, $\mu\text{m}$
$R$	crack extension resistance, N/m
$RSm$	mean width of the roughness profile elements, $\mu\text{m}$
$Ra$	arithmetic mean deviation of the roughness profile, $\mu\text{m}$
$Rp_i$	maximum peak height in sampling length, $\mu\text{m}$
$Rpm$	mean peak height of the roughness profile, $\mu\text{m}$
$Rv$	maximum valley depth of the roughness profile, $\mu\text{m}$
$Rv_i$	maximum valley depth in sampling length, $\mu\text{m}$
$Rvm$	mean valley depth of the roughness profile, $\mu\text{m}$
$T$	return period
$TD$	total dose, kGy

$T_g$	glass transition temperature, °C
$W_{uc}$	width of undercut cavity, $\mu\text{m}$
$Xs_i$	width of the roughness profile elements, $\mu\text{m}$
$a$	crack length
$a_0$	initial crack length, $\mu\text{m}$
$a_{0\text{max}}$	maximum initial crack length, $\mu\text{m}$
$b_m$	depth of mirror region, $\mu\text{m}$
$d_{uc}$	depth of undercut cavity, $\mu\text{m}$
$f(x)$	deviation from mean line, $\mu\text{m}$
$h$	Planck's constant, $6.626\text{E-}34 \text{ Js}$
$h_c$	cone height, $\mu\text{m}$
$l_0$	gauge length, mm
$ln$	evaluation length, $\mu\text{m}$
$lr$	sampling length, $\mu\text{m}$
$m$	Weibull modulus
$r_m$	radius of mirror region, $\mu\text{m}$
$t$	specimen thickness, $\mu\text{m}$
$t$	thickness
$t_0$	initial specimen thickness, $\mu\text{m}$
$t_{AO}$	thickness of AO-PI, $\mu\text{m}$
$t_{EB}$	thickness loss of EB-PI, $\mu\text{m}$
$t_{Flight}$	thickness of Flight-PI, $\mu\text{m}$
$t_{UV}$	thickness of UV-PI, $\mu\text{m}$
$x$	X-axial distance, $\mu\text{m}$
$y$	reduced variate
$\phi$	eccentric angle of semi-elliptical crack, °
$\alpha_S$	solar absorptance
$\gamma$	surface energy, $\text{J/m}^2$
$\varepsilon$	infrared emittance
$\varepsilon$	strain, %
$\varepsilon_N$	normal infrared emittance
$\lambda$	wavelength
$\nu$	Poisson's ratio
$\nu$	light frequency, $\text{s}^{-1}$
$\sigma$	stress, MPa
$\sigma_B$	breaking strength, MPa
$\varphi$	diameter

**Abbreviation**

ADEOS	Advanced Earth Observing Satellite
ADEOS-II	Advanced Earth Observing Satellite-II
ADXPS	Angle-Dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscope
AM0	Air Mass 0
AO	Atomic Oxygen
ASTM	American Society for Testing and Materials
CME	Coronal Mass Ejection
CTA	Cellulose triacetate
CVCM	Collected Volatile Condensable Material
EB	Electron Beam
EPMA	Electron Probe Micro-Analysis
ESD	Equivalent solar days, 1 ESD=1.02E7 J/m <sup>2</sup> ( $\lambda$ =200–400 nm)
EWf	Essential Work of Fracture
F-OSR	Flexible Optical Solar Reflector
GEO	Geostationary Earth Orbit
ISS	International Space Station
ITO	Indium Tin Oxide
JAXA	Japan Aerospace Exploration Agency
JIS	Japanese Industrial Standards
LDEF	Long Duration Exposure Facility
LEO	Low Earth Orbit
MD	Machine direction
MISSE 2	Materials International Space Station Experiment 2
MLI	Multi-Layer Insulation
NUV	Near Ultraviolet
PEEK	Poly-ether-ether-ketone
PES	Polyethersulfone
PI	Polyimide
QCM	Quartz Crystal Microbalance
RF	Radio-frequency
RH	Relative humidity
SAA	South Atlantic Anomaly
SEES	Space Environment and Effects System
SEM	Scanning Electron Microscope
SM	Service Module
SM/MPAC&SEED	Service Module/Micro-Particles Capturer and Space Environment Exposure Device

TD	Transverse direction
TEM	Transmission Electron Microscope
TML	Total Mass Loss
UV	Ultraviolet
VUV	Vacuum Ultraviolet
X-ETFE	Cross-linked ethylene-tetrafluoroethylene
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy



## 1. 序論

### 1.1. はじめに

人工衛星、宇宙ステーション等、長期に亘り宇宙空間を軌道飛行する人工構造物を総称して宇宙機という。全ての宇宙機は宇宙輸送機(ロケット、スペースシャトル等)に搭載され、打ち上げられる。すなわち、宇宙機の設計上、その重量が宇宙輸送機の打ち上げ能力内に収まるのが絶対条件となる。よって、宇宙機用材料はまず軽量であることが要求され、加えて用途に応じた様々な特性が必要となる。

金属やセラミックスと比較して、高分子材料は軽量である。さらに、高分子材料は成形加工性が高く、高断熱、高絶縁、高靱性等の優れた特性を有している。そのため、宇宙機には繊維強化複合材、接着剤、熱制御材、被覆剤、塗料など、広範囲にわたり高分子材料が用いられている[1-6]。代表的な宇宙機用高分子材料としてポリイミド(PI: Polyimide)が挙げられる。PI は高分子材料の中でも特に耐熱性、耐宇宙環境性、比強度、寸法安定性に優れ、主に膜材(フィルム、シート)として使用される。PI フィルムは、宇宙環境に直接曝露される熱制御材に適用される他、宇宙空間で伸展・展開する宇宙膜構造物(フレキシブル太陽電池パドル、大型アンテナ、ソーラーセイル、サンシェード等)へ積極的に活用されている[4-8]。

宇宙空間には、紫外線(UV: Ultraviolet)、放射線、熱サイクル・熱負荷、高真空等、高分子材料の性能を低下させる多くの環境因子が存在する[1-8]。また、高度 200-600 km の低地球軌道(LEO: Low Earth Orbit)環境では、原子状酸素(AO: Atomic Oxygen)も高分子材料の性能を著しく劣化させる環境因子として考慮する必要がある。表 1-1 に宇宙環境因子と高分子材料の劣化についてまとめる[6, 8]。信頼性の高い宇宙機を設計するには、各宇宙環境因子が高分子材料に与える影響について十分に理解し、ミッション期間における性能劣化の程度を正確に見積もる必要がある。

本章では、宇宙環境因子による高分子材料の劣化について概要を述べる。また、代表的な宇宙機用高分子材料である PI フィルムの特性をまとめる。そして、PI フィルムの熱制御材及び宇宙膜構造物構造物材への適用について説明すると共に、宇宙膜構造物構造物材への適用については課題を指摘する。最後に、本研究の目的及び本論文の構成を示す。

表 1-1 宇宙環境因子と高分子材料劣化[6, 8]

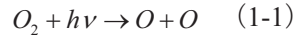
宇宙環境因子	高分子材料劣化
原子状酸素	酸化分解→浸食→質量減少、表面形態変化、変色
紫外線	分解→低分子化、架橋→変色、脆化
放射線	分解→低分子化、架橋→変色、脆化
熱サイクル・熱負荷	低温→脆化 高温→軟化 熱ひずみ→形状変化、クラック、剥離
高真空	添加物の揮発→脆化 アウトガスの放出→コンタミネーションの付着→変色、AO 保護層

## 1.2. 宇宙環境因子による高分子材料の劣化

### 1.2.1. 原子状酸素

#### 1.2.1.1. 原子状酸素環境[9-24]

AO は、大気中の酸素分子 ( $O_2$ ) が太陽から放射される高エネルギーの UV により光解離することで生成する。



ここで、 $h$  はプランク定数 ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js)、 $\nu$  は光の振動数 ( $s^{-1}$ ) であり、 $h\nu$  は UV のエネルギーを表す。 $O_2$  の解離エネルギーは 5.12 eV であるから、波長 243 nm 以下の UV により  $O_2$  は AO に分解する[14, 20, 22, 23]。LEO 環境において、ほとんどの AO は基底状態 ( $^3P$ ) である[14, 23]。LEO における粒子の平均自由行程は約  $10^8$  m と非常に大きいので、AO が再結合し  $O_2$  を生成する確率、また、AO と  $O_2$  が結合しオゾン ( $O_3$ ) を生成する確率は低いと考えられる[14, 23]。なお、大気成分に酸素を含む火星、金星等の環境においても AO は生成される[25-27]。

高度 200–600 km の LEO 環境では、AO が大気の主成分である(図 1-1) (Appendix 1.)[19]。AO は LEO 環境における大気の約 80% を占めるが、その密度は  $10^7$ – $10^9$  atoms/cm<sup>3</sup> 程度である。しかし、宇宙機はこの希薄な AO の中を高速(約 8 km/s)で周回するため、宇宙機の進行方向に対して垂直な面(RAM 面)には  $10^{13}$ – $10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>・s の AO が衝突する。RAM 面に衝突する単位時間当たりの AO の粒子数( $10^{13}$ – $10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>)は、固体表面の原子密度に匹敵する値である。AO の密度、フラックスの高度と太陽活動による変化を図 1-2 に示す[19]。太陽活動は AO の密度及びフラックスに強く影響する。太陽活動の極大期と極小期では、LEO 環境における AO の密度は 1–3 桁変動する。また、11 年周期の太陽活動の変動に伴い、AO の密度は増加・減少の周期を示す。

LEO 環境における AO の温度は約 1000 K である(Appendix 2.)。このときの AO の熱運動エネルギーは約 0.1 eV であり、マクスウェル・ボルツマン分布に従う[14, 23]。宇宙機と AO の相対速度が約 8 km/s である場合、この熱運動により、AO の衝突エネルギーは約 5 eV をピークとした分布を有する(図 1-3)[19]。また、AO の入射角が宇宙機の進行方向に対して 90°以上ある場合においても、AO の熱運動により宇宙機と AO の衝突が生じる(Appendix 3.)。

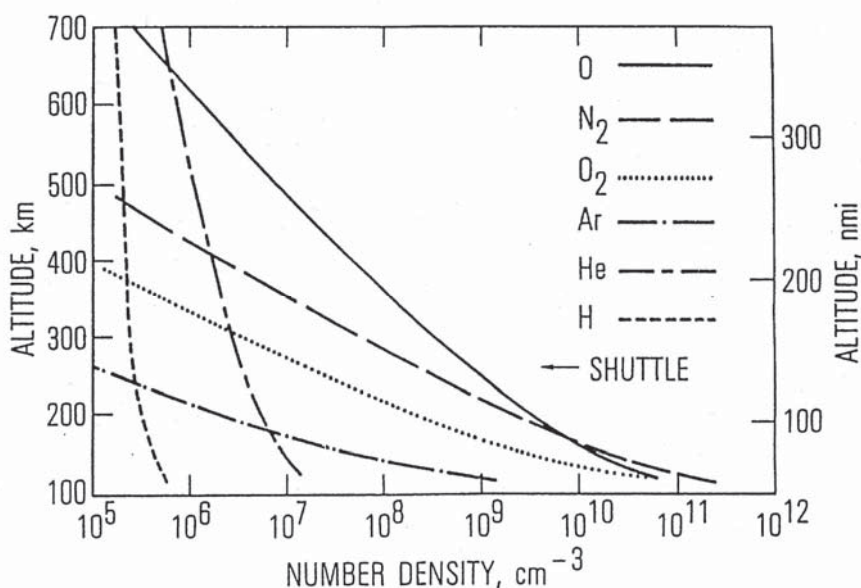


図 1-1 各種大気成分密度の高度変化[19]

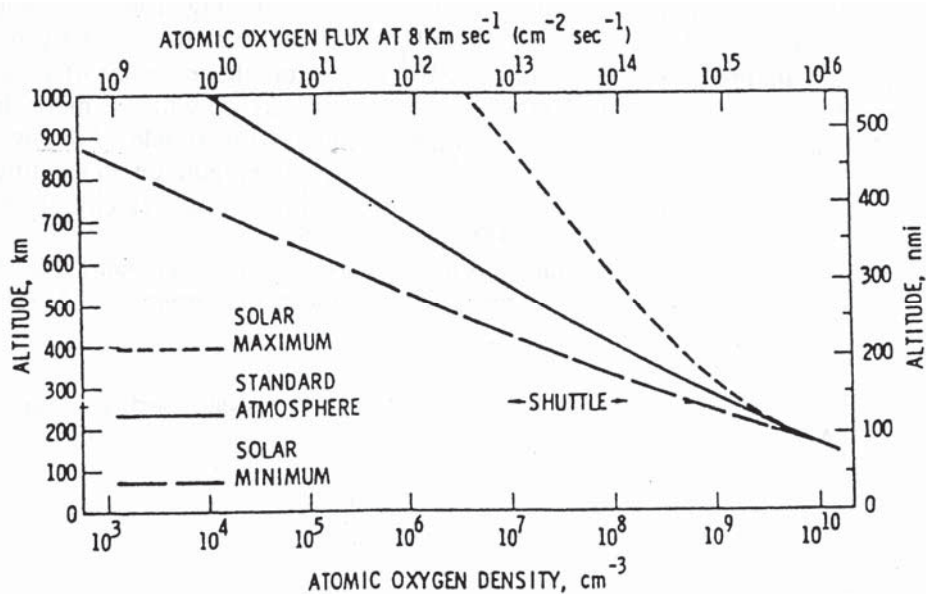


図 1-2 AO の密度及びフラックスの高度と太陽活動による変化[19]

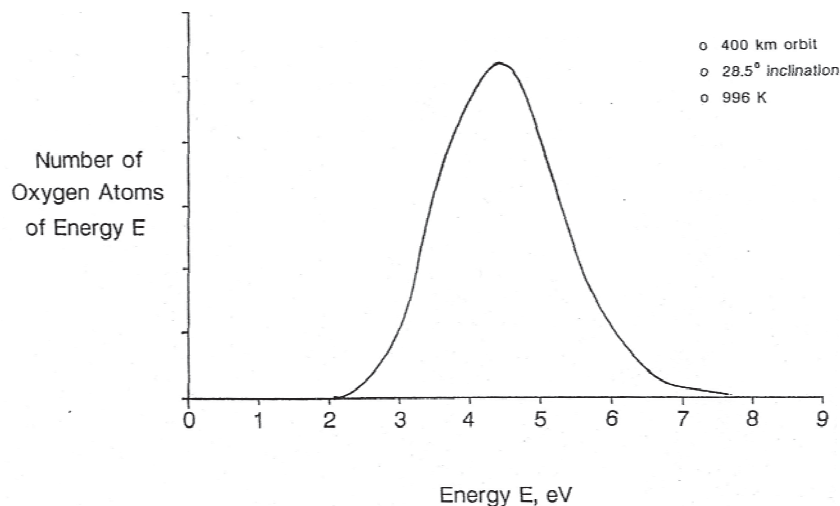


図 1-3 高度 400 km における AO のエネルギー分布[19]

### 1.2.1.2. 原子状酸素による高分子材料の劣化[11-24, 28-31]

AO による高分子材料の劣化は、LEO 環境に直接曝露した高分子材料をスペースシャトルにより回収することが可能となったことで顕在化した[32]。それ以降、種々の高分子材料に対し、スペースシャトルや国際宇宙ステーション(ISS: International Space Station)を利用した軌道上材料曝露実験や地上設備を用いた AO 照射試験が実施され、AO による高分子材料の劣化について盛んに研究されている。

約 5 eV のエネルギーを有する AO は、高分子材料表面において様々な化学的及び物理的現象を引起す(図 1-4)[28]。主要な現象として「シャトルグロー」と「浸食」が挙げられる。シャトルグローについては、Appendix 4.を参照されたい。以下、AO による高分子材料の浸食について説明する。

AO の衝突エネルギー(約 5 eV)は、物理的なスパッタリングのしきい値(約 40 eV)より小さい。すなわち、AO による浸食は単なる物理的なスパッタリングによるものではない。AO と高分子材料が衝突すると、高分子炭化水素

鎖が酸化・分解され、最終的に揮発性の分解生成物が生じる(Appendix 5.)。その結果、高分子材料は浸食され、質量減少が生じる。

AOの浸食による高分子材料の質量変化に関する田川らの結果を図1-5に示す[33–35]。田川らは水晶振動子(QCM: Quartz Crystal Microbalance)に塗布したPIに対してAO照射を行い、QCMの周波数変化よりPIの質量変化を計測した。QCMの周波数増加・減少は、塗布したPIの質量減少・増加にそれぞれ対応する。図1-5から分かるように、AO照射直後には、PI表面に酸素が吸着することによる質量増加が見られるが、その後は酸化・分解が進行し、質量は減少し続ける。つまり、LEO環境に曝露された高分子材料の肉厚は、曝露期間の増加に伴い徐々に小さくなる。そして、最終的に高分子材料は消失する。肉厚減少は耐荷重の低下を意味し、特に宇宙膜構造物構造材に使用する高分子フィルムでは大きな問題となる。

AOの浸食により高分子材料の表面形態は大きく変化する。LEO環境曝露後のPI及びテフロン表面の電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)写真を図1-6に示す[14, 23, 24]。図1-6から分かるように、AOの浸食を受けた高分子材料表面には、コーン状の微小突起が無数に形成される。コーンの先端はAOの入射方向を向き、その高さはAOフルエンス( $F_{AO}$ , atoms/cm<sup>2</sup>)の増加に伴い大きくなる。軌道上材料曝露実験、地上設備によるAO照射試験、計算シミュレーション等により確認されている[36–39]。また、このような表面形態の形成メカニズムについては、高分子材料表面における構造または組成の不均一性に起因するというモデルが提案されている[40]。AOによる表面形態の変化は、高分子材料の熱光学特性(太陽光吸収率( $\alpha_s$ : Solar absorptance)、赤外放射率( $\varepsilon$ : Infrared emittance))に強く影響する。宇宙機外壁に貼付する熱制御材に適用される高分子フィルムにとって、熱光学特性の劣化は重要な問題となる。

AOによる酸化・分解を受ける領域は極表面のみだと考えられている。AO照射したPI及びポリスチレンについて、AO照射面に形成された酸化層を角度依存X線光電子分光(ADXPS: Angle-Dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy)により計測した結果、酸化層の厚さは数nmであった[22]。また、Siウェハについては、表面温度が高くなるほどAOにより形成されるSiO<sub>2</sub>層が厚くなる[41, 42]。しかし、493 KにおけるSiO<sub>2</sub>層の厚さは約2 nmであり、材料が高温である場合においてもAOとの反応は極表面のみで生じる。

なお、高分子材料に衝突したAOの全てが反応するわけではない。高分子材料に衝突したAOの一部は反応せず、他のAOと結合して酸素分子を形成するか、または、非弾性散乱する。高分子材料は、散乱したAOでも浸食されることが報告されている[43]。

AOと材料との反応率を表す指標として、反応効率( $E_y$ , cm<sup>3</sup>/atom)が広く用いられている。この値は、1つのAOによりガス化して失われる体積を意味しており、以下の式で表される。

$$E_y = \frac{\Delta m}{A \rho F_{AO}} \quad (1-2)$$

ここで、 $\Delta m$ は質量減少量(g)、 $A$ は曝露面積(cm<sup>2</sup>)、 $\rho$ は密度(g/cm<sup>3</sup>)である。一般に、軌道上材料曝露実験または地上設備を用いたAO照射試験前後での質量を比較し、質量減少量 $\Delta m$ から(1-2)式を用いて $E_y$ が計算される。各種高分子材料の $E_y$ をAppendix 6.に示す。また、AOの入射角、AOのエネルギー、サンプル温度がPIの $E_y$ に与える影響についてAppendix 7.、8.に述べる。

高分子材料に耐AO性を付与する手法としては、表面に無機材料をコーティングする手法[44–47]、表面に耐AO性の高い原子(F、P等)を導入し改質する手法[48, 49]、AOと反応することにより耐AO膜を表面に形成する原子(Si等)を添加する手法[50–54]が挙げられる。その中で、最も頻繁に適用される手法は無機材料のコーティングである。一般に、スパッタまたは真空蒸着により、ITO(ITO: Indium Tin Oxide)、SiO<sub>2</sub>、Ge、Al等のコーティン



グ( $t$ =数 10～数 100 nm)を高分子材料表面に塗布する。曝露面は無機材料をコーティングすることにより、 $E_y$ は大きく低下するが、コーティングの欠陥部(コーティングが施されていない領域)においては、下地の高分子材料がAOの浸食を受ける[55, 56]。この現象をUndercutと呼ぶ。Undercutの解説図を図1-7に示す[30]。欠陥部より侵入したAO及び内部で散乱したAOにより下地の高分子材料は浸食され、深い穴(Undercut cavity)が形成される。LEO環境曝露後のAlコーティング付PIフィルム表面のSEM写真を図1-8に示す[14, 23, 24]。曝露後にAlコーティングを除去したところ、下地のPIフィルムには多くのUndercut cavityが形成されていた。高分子フィルムでは、Undercut cavityが裂け・破断の起点となることにより、強度が大きく低下する可能性がある。さらに、長期間LEO環境に曝された場合、Undercut cavityは徐々に広がり、破れ・めくれ等の損傷が生じる。図1-9は、ISSの太陽電池パドル端面に使用された両面Alコーティング付PIフィルム( $t=25.4\ \mu\text{m}$ )の外観写真である。LEO環境に約1年間曝露された結果、AOのUndercutにより両面Alコーティング付PIフィルムは激しく破損した[57–59]。

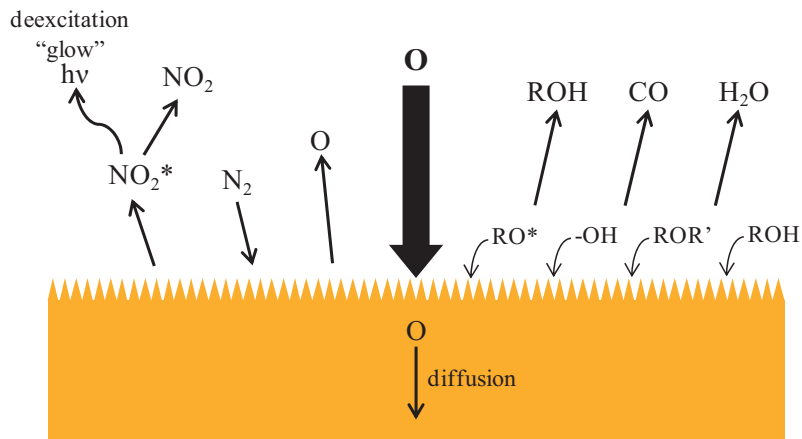


図 1-4 AOと高分子材料表面の反応[28]

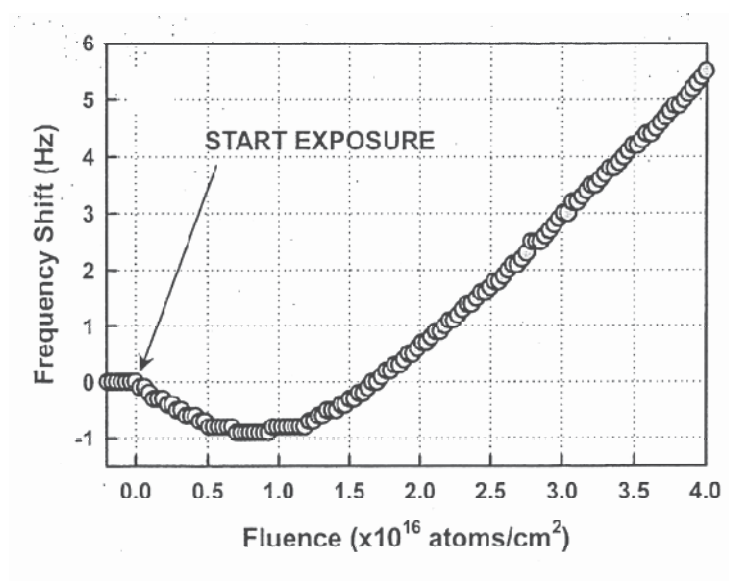


図 1-5 AO照射によるPIの質量減少[33–35]

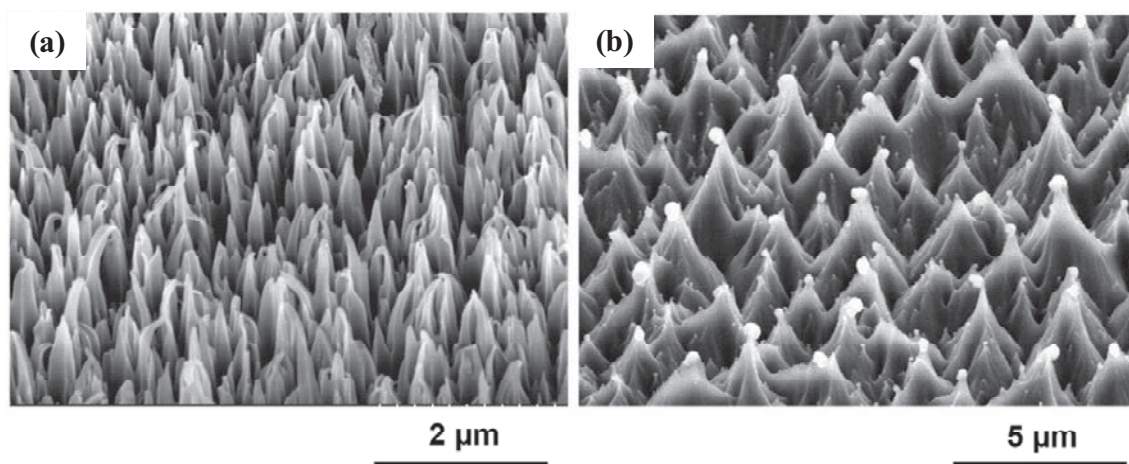


図 1-6 LEO 環境に曝露した(a)PI 及び(b)テフロン表面の SEM 写真[14, 23, 24]

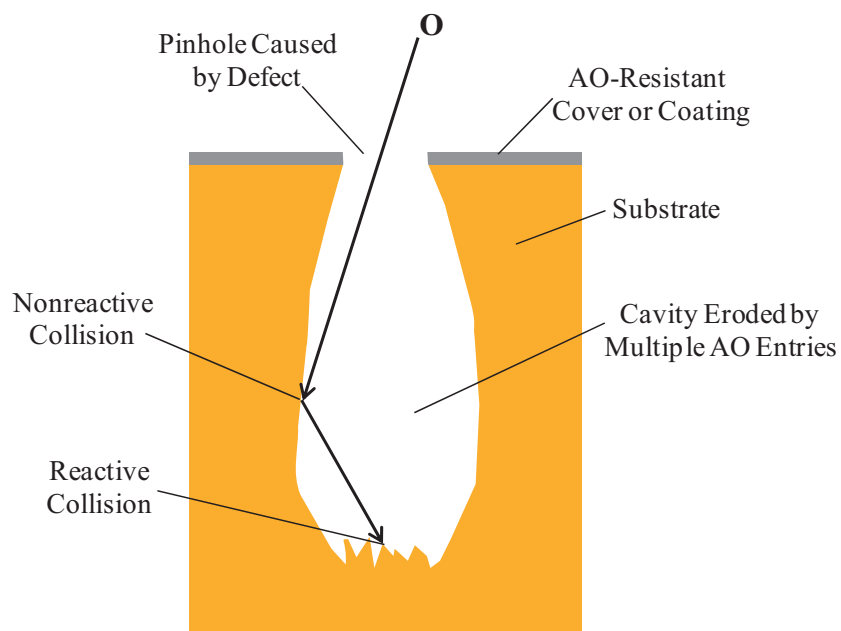


図 1-7 Undercut の解説図[30]

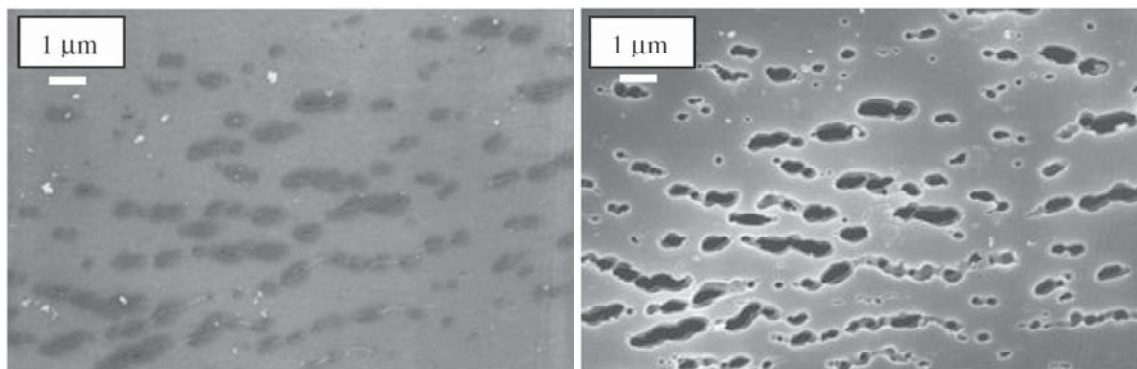


図 1-8 LEO 環境に曝露した Al コーティング付 PI フィルム表面の SEM 写真  
(左: Al コーティング除去前、右: Al コーティング除去後) [14, 23, 24]

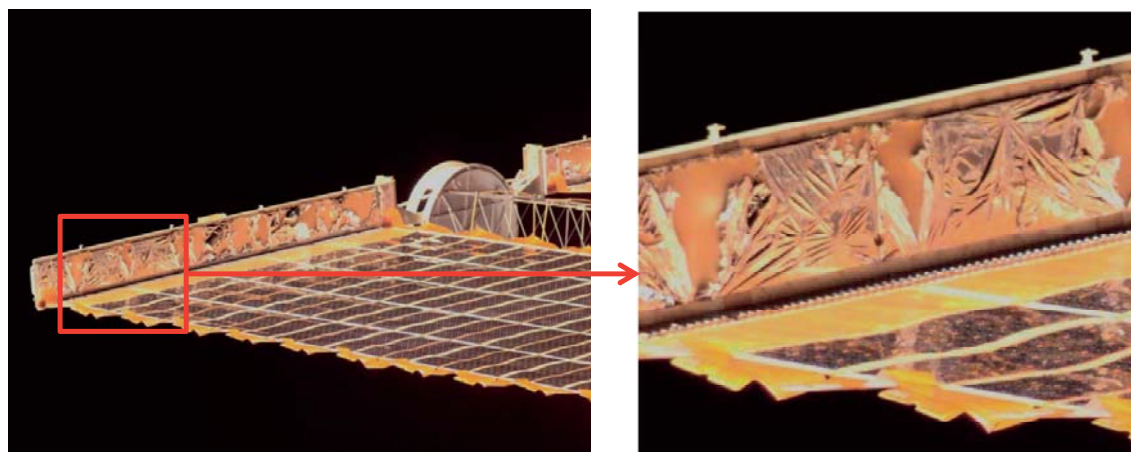


図 1-9 ISS 太陽電池パドル端面に使用された両面 Al コーティング付 PI フィルムの破損[57–59]

## 1.2.2. 紫外線

### 1.2.2.1. 紫外線環境[9, 11–18, 60–62]

太陽放射エネルギーの大部分は波長 150 nm–10  $\mu\text{m}$  の電磁波として放射される。大気圏外 (AM0: Air Mass 0) における太陽光スペクトルを図 1-10 に示す[63]。AM0 において、太陽光の強度は波長約 200 nm から高くなり、波長約 500 nm にピークを有する。AM0 及び地上における太陽光スペクトル分布の比較を Appendix 9.に示す。

地球大気表面に垂直に入射する太陽光エネルギーは太陽定数として知られており、約 1366  $\text{W}/\text{m}^2$  である[63]。太陽定数は一定ではなく変動する。太陽定数の変動には、地球の公転軌道が楕円であり、地球と太陽との距離が変化することに起因する年間周期変動 ( $\pm 3.3\%$ ) と、11 年周期の太陽活動の変動に伴う光入力変動 ( $\pm 0.1\%$ ) がある[60]。なお、高度に伴う太陽定数の変化はほとんどない。

AM0 太陽光スペクトルの各波長域におけるフラックスレベルを表 1-2 に示す[63]。一般に、波長が 4–400 nm の光を UV と呼ぶ[14]。また、波長 200–400 nm を近紫外線 (NUV: Near Ultraviolet)、波長 200 nm 以下を真空紫外線 (VUV: Vacuum Ultraviolet) に分類する。表 1-2 から分かるように、太陽光における UV ( $\lambda \leq 400.5$ ) の強度は、太陽定数の約 8% である。

表 1-2 AM0 太陽光スペクトルの各波長域におけるフラックスレベル[63]

Wavelength Range, nm	Integrated solar irradiance in wavelength range, $\text{W}/\text{m}^2$	Percent of Solar Constant within wavelength range, %
$\lambda \leq 120.5$	3.12E-4	2.28E-5
$\lambda \leq 200.5$	0.104	7.65E-3
$\lambda \leq 250.5$	2.12	0.155
$\lambda \leq 400.5$	107.43	7.86
$\lambda \leq 2500$	1320.43	96.66
$\lambda \leq 1.0\text{E}6$	1366.1	100

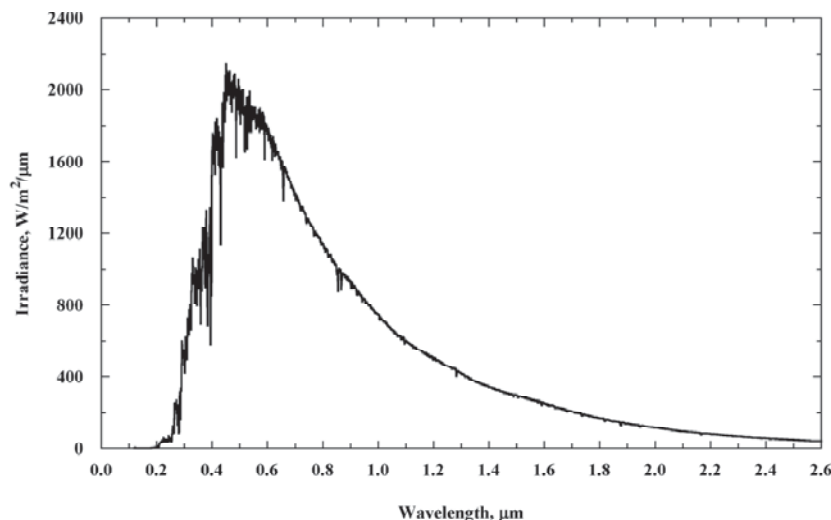
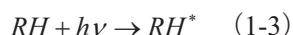


図 1-10 AM0 太陽光スペクトル[63]

### 1.2.2.2 紫外線による高分子材料の劣化[11-18, 31, 61, 62]

UV と高分子材料の反応を以下に示す。



UV の光子エネルギー ( $h\nu$ ) を吸収した分子は励起状態に遷移する。そして、励起状態の分子が十分なエネルギーを有していたとき、結合は分解し、ラジカルが生じる (Appendix 10.) [61]。図 1-11 から分かるように、高分子材料において主要な結合のほとんどが UV により分解される (Appendix 11.) [31]。分解反応によって生じたラジカルは、分子間運動により互いに近接すると反応し、架橋等の分子結合状態変化が生じる。分子結合状態の変化は、高分子材料の変色、脆化の原因となる。




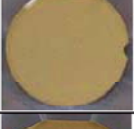
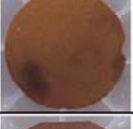
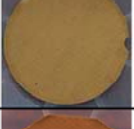
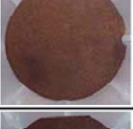


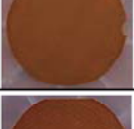
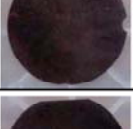


架橋 ETFE (X-ETFE: Cross-linked ethylene-tetrafluoroethylene) (Raychem Spec 55/) の UV 照射による外観変化を表 1-3 に示す[64]。X-ETFE は耐熱性、耐クリープ性、耐アークトラッキング性に優れ、宇宙機用電線被覆材として頻繁に使用されている。なお、UV フルエンス ( $F_{UV}$ , ESD) の単位である ESD の意味は Equivalent solar days である。1 ESD は AM0 太陽光の 1 日分の照射量に相当し、波長 200–400 nm では 1 ESD=1.02 kJ/cm<sup>2</sup> である。表 1-3 から分かるように、UV 照射により X-ETFE は茶色に変化し、 $F_{UV}$  の増加に伴い茶色は濃くなる。また、照射中のサンプル温度が高いほど着色が強い。これは、高温であるほど UV による分子鎖切断で生じたラジカルの拡散が顕著になり、結合状態の変化が促進されるためだと考えられる。表 1-3 に示した X-ETFE の  $\alpha_s$  変化を図 1-12 に示す[64]。 $F_{UV}$  の増加、つまり X-ETFE の色が濃くなるに従い  $\alpha_s$  は増加する。なお、真空中で UV 照射した後、サンプルを大気曝露すると、UV による着色が消え、UV 照射前の外観に戻る現象が報告されている[61, 65, 66]。これを回復現象と呼ぶ。回復現象については Appendix 12. に述べる。

ほとんどの高分子材料では、入射した UV の 95% が表面から深さ 300 nm 以内で吸収される[14]。つまり、UV による分子鎖の切断や架橋は極表面のみで生じ、材料内部における分子結合状態の変化はほとんどない。しかし、UV により表面に形成された脆化層はクラック発生の原因となり、高分子フィルムの機械特性を大きく劣化させる可能性がある。PEEK (PEEK: Poly-ether-ether-ketone) フィルムの UV 照射による破断伸びの変化を図 1-13 に示す[67]。また、引張試験後における PEEK の UV 照射面を図 1-14 に示す[67]。UV 照射により PEEK フィルム



の破断伸びは大きく劣化し、UV 照射面には無数のクラックが確認された。

表 1-3 UV 照射による X-ETFE の外観変化[64]

UV fluence (ESD)	Testing temperature	
	Below 313 K	373 K
0		
15		
30		
60		
120		
240		
300		

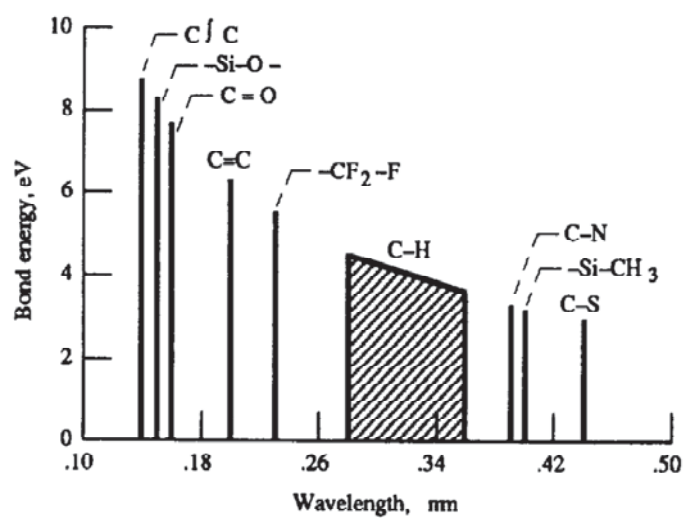


図 1-11 高分子材料の結合分解エネルギーと光の波長の関係[31]

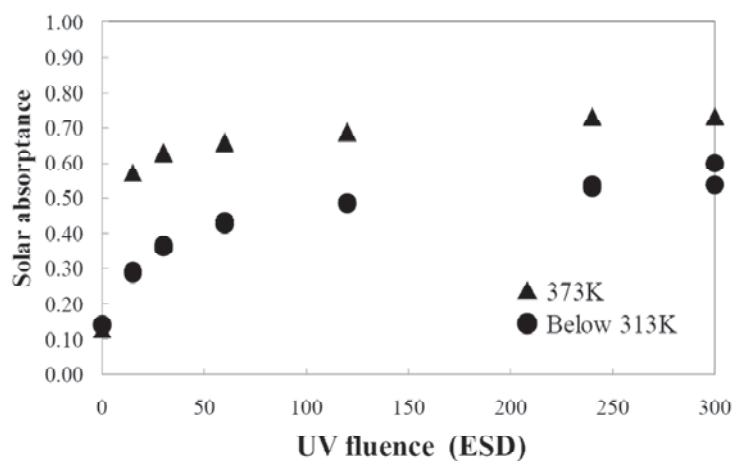
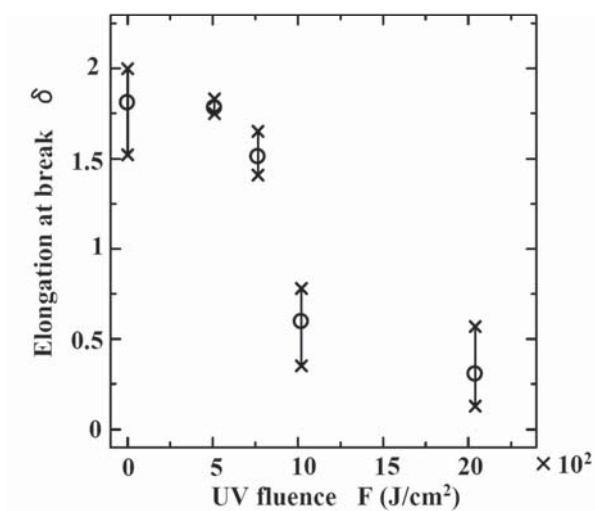
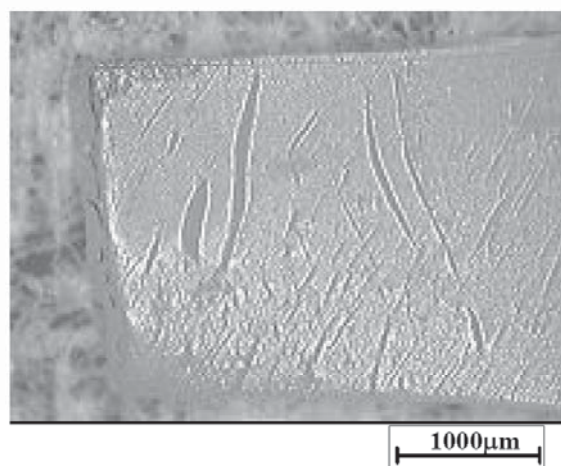
図 1-12 UV 照射による X-ETFE の  $\alpha_s$  変化[64]

図 1-13 UV 照射による PEEK フィルムの破断伸びの変化[67]

図 1-14 UV 照射した PEEK フィルムの引張試験後の表面 ( $F_{UV}$ :  $2.04 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$ ) [67]

### 1.2.3. 放射線

#### 1.2.3.1. 放射線環境[9, 11-18, 68-71]

宇宙環境における各種放射線のエネルギーとフラックスの関係を図 1-15 に示す[16]。宇宙環境では、様々な放射線が高いエネルギー状態で複合して存在する。宇宙放射線はその起源と地球との位置関係によって、放射線帯(バンアレン帯)、銀河宇宙線、太陽宇宙線の3種類に大別される。これらを一次宇宙線と呼ぶ。この一次宇宙線が宇宙機の壁等に衝突し、原子核を破壊して発生した陽子、中性子等を二次宇宙線と呼ぶ。宇宙機に使用した高分子材料に対し、特に影響を与えるのは一次宇宙線である。一次宇宙線(バンアレン帯、銀河宇宙線、太陽宇宙線)の詳細については Appendix 13.を参照されたい。

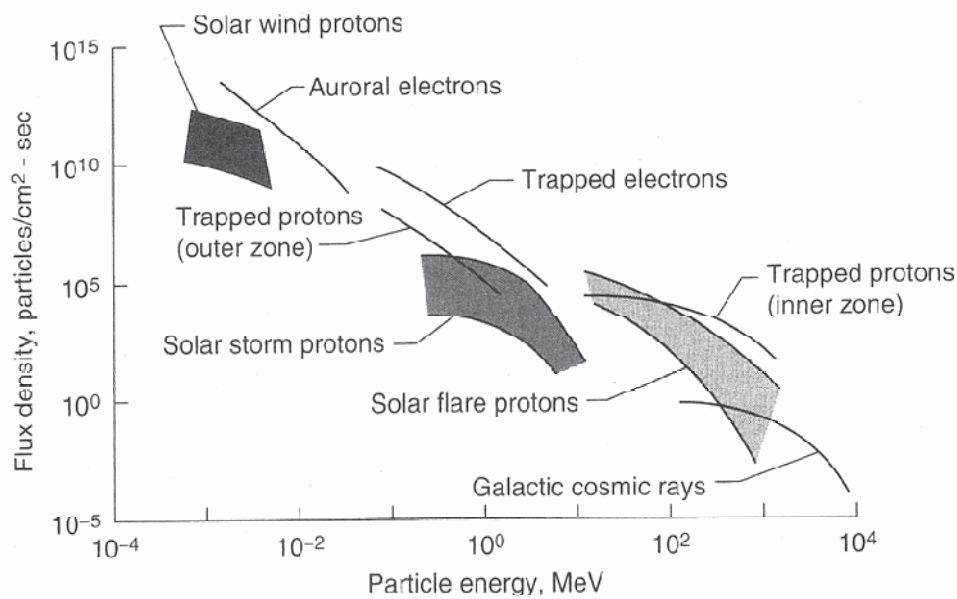


図 1-15 宇宙環境における各種放射線のエネルギーとフラックスの関係[16]

#### 1.2.3.2. 放射線による高分子材料の劣化[12, 14-18, 72-78]

放射線と高分子材料の相互作用の初期段階について図 1-16 に示す[74]。高分子材料に放射線が照射されると、そのエネルギーは材料中に吸収され、コンプトン散乱、光電子放出、電子対生成等の過程を経て、分子の電離または励起が生じる。そして、高分子材料の内部には、反応活性種であるイオンやラジカルが生成される。高分子材料中でのエネルギー吸収の仕方は放射線の種類によって異なるが、いずれの放射線においても最終的にはイオンやラジカルが生成される。

イオン、ラジカル等の反応活性種は様々な化学反応を引起す。反応活性種が生成した後に引続き起こる反応を図 1-17 に示す[73]。放射線を受けた高分子材料では、1.2.2.2.で示した UV の場合と同様、分子鎖の切断や架橋が生じ、分子結合状態が変化する。その結果、熱光学特性、機械特性等が劣化する。

なお、UV による分子結合状態の変化は表面のみで生じるのに対し、放射線は材料内部の分子結合を変化させる。そのため、UV と比較し、放射線は高分子材料の機械特性に大きな影響を与える。各種高分子材料の耐放射線性を Appendix 14.に示す。一般に、芳香族高分子は耐放射線性が高い[79, 80]。それは、共役した  $\pi$  電子により、吸収した放射線エネルギーが非局在化し、光や熱エネルギーとして系外に放出されるためである。

放射線劣化に対する温度、線質の影響等については Appendix 15.-19.を参照されたい。

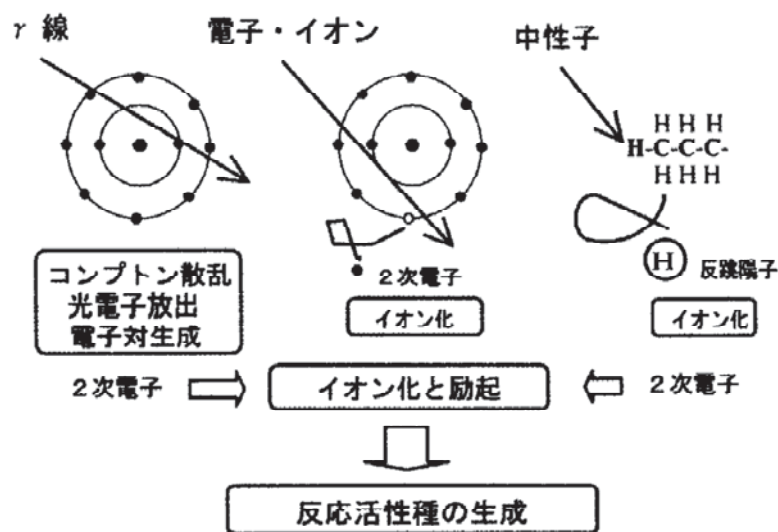


図 1-16 放射線と高分子材料の相互作用の初期段階[74]

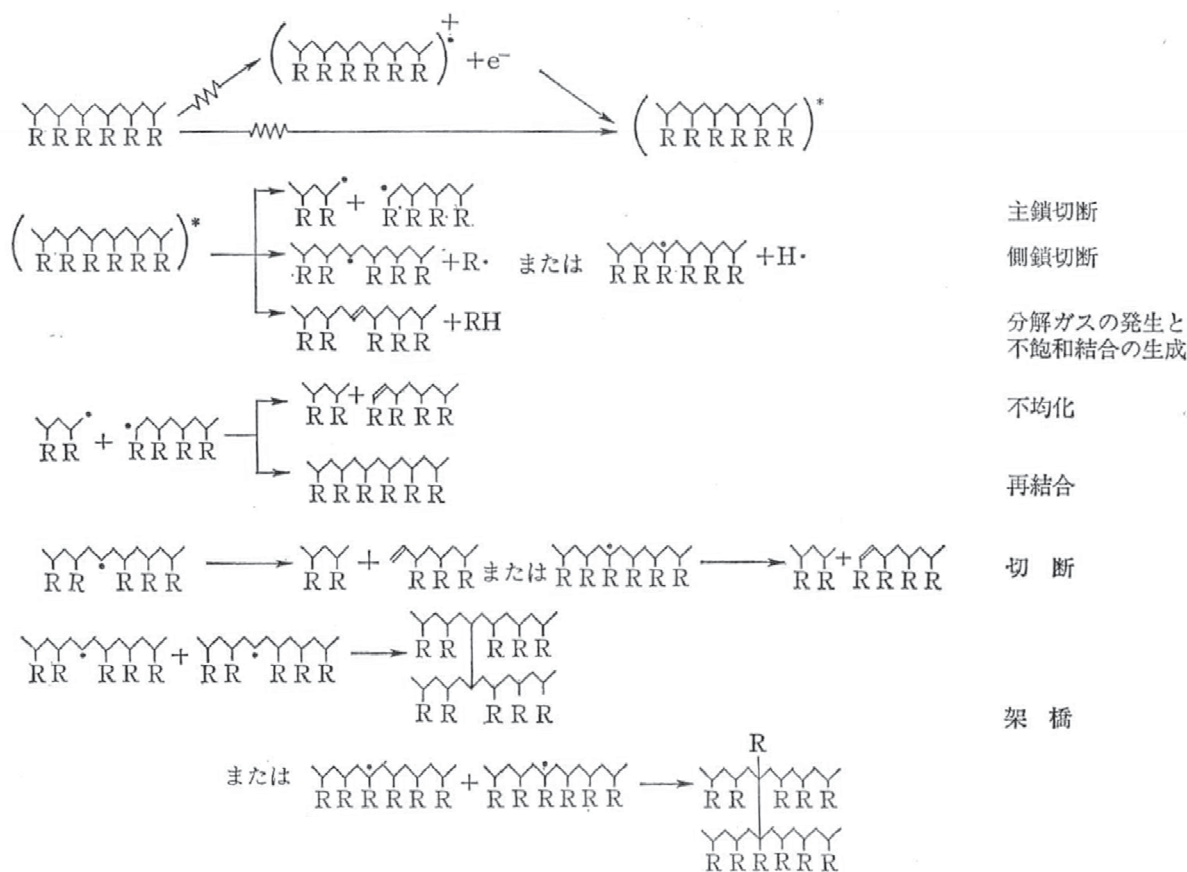


図 1-17 放射線照射により生じる高分子材料の化学反応[73]

## 1.2.4. 熱サイクル及び熱負荷

### 1.2.4.1. 熱環境[2, 9, 11, 13, 16-18]

地球近傍を飛行する宇宙機は、太陽からのエネルギー放射(太陽放射)、地球及びその大気による太陽放射の反射成分(地球アルベド)、そして、地球自身からの熱放射(赤外放射)による熱負荷を受ける。各熱入力の高さは、太陽放射が約  $1.37 \text{ kW/m}^2$ 、地球アルベドが約  $0.4 \text{ kW/m}^2$ (太陽放射の約 30%)、赤外放射が約  $0.24 \text{ kW/m}^2$  である。これら大きな熱入力がある一方、宇宙空間は  $2.7 \text{ K}$  のヒートシンクであるため、日照中と地球の陰に入る日陰中とでは宇宙機における熱収支が大きく異なる。その結果、地球を周回する宇宙機は  $+200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $-150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  の極めて高振幅な熱サイクルを受ける。

LEO を周回する宇宙機は、地球を約 90-100 分で 1 周し、1 周回毎に地球の陰に入る。宇宙機の寿命を 10 年とした場合、約 55,000 回の熱サイクルを受けることとなる。また、高度約 35,786 km の静止地球軌道(GEO: Geostationary Earth Orbit)を周回する宇宙機は、地球を約 1 日で 1 周し、1 年間に約 90 日間地球の陰に入るため、10 年間で約 900 回の熱サイクルを受ける。

### 1.2.4.2. 熱サイクル及び熱負荷による高分子材料の劣化[2, 14, 16-18]

一般に、高分子材料の機械特性は温度の影響を強く受け、低温では脆化、高温では軟化が生じる。PI フィルムにおける応力-ひずみ曲線の温度変化を図 1-18 に示す[81]。図 1-18 より、PI フィルムの引張強さ・伸び、弾性率等が試験温度に依存して大きく変化することが分かる。

宇宙空間の高振幅な熱サイクル及び長期間の熱負荷により、熱膨張係数の異なる材料の界面には熱ひずみが蓄積される。繊維強化複合材では、繊維と樹脂の界面に熱ひずみが生じる。繊維強化複合材において、熱ひずみの蓄積はクラックや層間剥離の原因となり、強度を大きく低下させる可能性がある[82-83]。また、コーティングやペイント等を施した材料においても、基板との熱膨張係数の差異から界面に熱ひずみが生じる。そして、熱ひずみが蓄積されると、クラックや剥離が生じる。Al 基板に塗布した白色塗料(Z-93-C55)の高温曝露( $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、518 h、真空中)後における表面写真を図 1-19 に示す[85]。高温曝露により白色塗料の表面には無数のクラックが発生した。また、繊維強化複合材の基板に塗布した白色塗料(Z-93-C55)に対し、熱サイクル試験( $-100 \rightarrow +277 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、8 サイクル)を実施した結果を図 1-20 に示す[86]。熱サイクルにより、白色塗料の大部分が基板から剥離した。

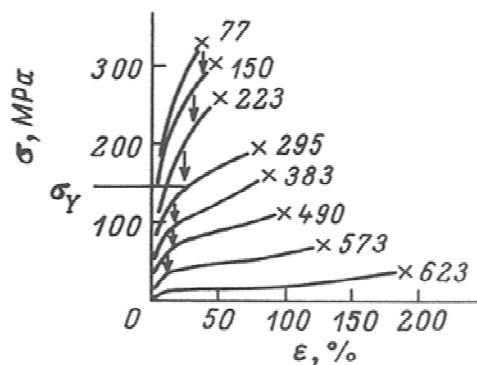


図 1-18 PI フィルムにおける応力-ひずみ曲線の温度変化[81]





図 1-19 高温曝露 (350 °C、518 h、真空中) 後における白色塗料 (Z-93-C55、Al 基板) の表面[85]

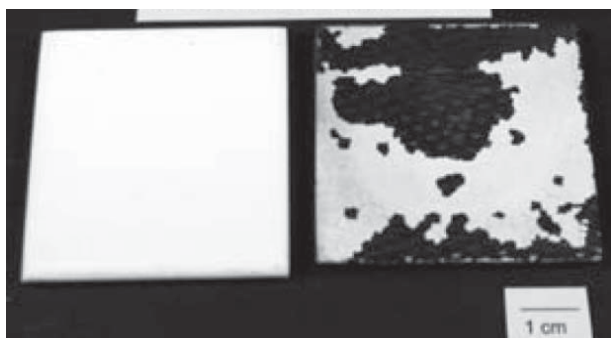


図 1-20 熱サイクル試験 (-100+277 °C、8 サイクル) による白色塗料 (Z-93-C55、複合材基板) の剥離  
(左: 熱サイクル試験前、右: 熱サイクル試験後)[86]

## 1.2.5. 高真空

### 1.2.5.1. 真空環境[2, 9, 11-13, 15-18, 87, 88]

気圧の高度変化を図 1-21 に示す[88]。地上で約  $1.013 \times 10^5$  Pa である気圧は、高度が高くなるに従い指数関数的に減少する。LEO 環境における気圧は  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  Pa である。GEO 環境の気圧は  $10^{-13}$  Pa、惑星間空間では  $10^{-14}$  Pa 以下に達すると考えられている[11]。

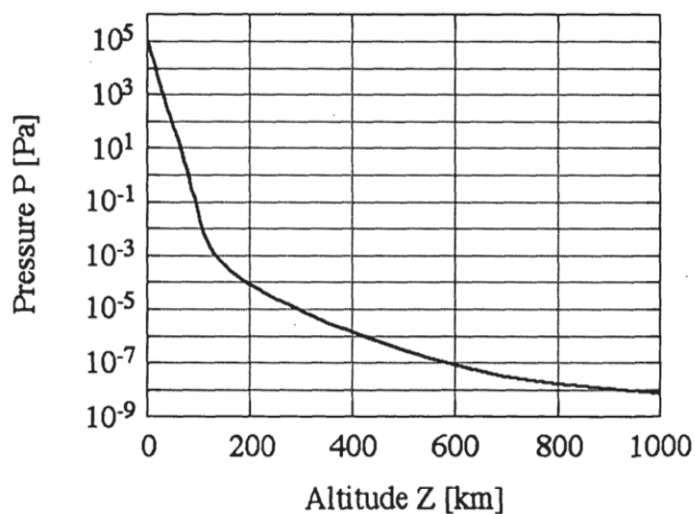


図 1-21 気圧の高度変化[88]

### 1.2.5.2. 高真空及びコンタミネーションによる高分子材料の劣化[2,11-18]

一般に、高分子材料には可塑剤、酸化防止剤、UV 吸収剤等の低分子有機物が添加されている。高真空環境下において、これら低分子有機物はガス化し、材料から放出される。可塑剤を多く含むゴム材、固体潤滑材等では、真空曝露により可塑剤が揮発し、脆化やダンピング特性の劣化が生じる。

高分子材料が真空環境に曝されると、上述した低分子有機物に加え、材料中に含まれる未反応のモノマーや溶媒がガス化し、材料から放出される。真空曝露により材料から放出されるガスをアウトガスと呼ぶ。アウトガスの放出により、宇宙機周囲の真空圧力は軌道条件から予測される値より 2-3 桁高くなる[87, 89]。また、アウトガスの放出量は温度依存性があり、材料の温度が高いほどアウトガスの放出量は大きい。そのため、宇宙機に太陽光が当たり、宇宙機が高温状態にあるときはアウトガスの放出量が大きく、宇宙機周囲の真空圧力は高くなる[90]。つまり、宇宙機周囲の真空圧力は、日照・日陰の周期に伴い変動する。

また、放出されたアウトガスは周囲の材料表面に凝集し、表面汚染物質(コンタミネーション)となる。コンタミネーションの付着は材料の透過率、反射率、熱光学特性を劣化させ、太陽電池、ラジエータ、光学センサ等の性能低下を引起す。特に、シリコンを含むコンタミネーションの付着は、AO、UV 等の宇宙環境因子と反応することで材料に様々な影響を及ぼすため問題視されている。シリコンを含むコンタミネーションの発生源は、接着剤、ポッティング剤、潤滑剤等として宇宙機に多量に使用されているシリコン系樹脂である。

シリコンを含むコンタミネーションが宇宙機の曝露面に付着した場合、コンタミネーション表面は AO により酸化され、シリカ層が形成される。シリカ層が形成されることにより、宇宙機に太陽光が当たり曝露面が高温になってもコンタミネーションは揮発しない。つまり、AO によりコンタミネーションは材料表面に固着される。LEO 環境を周回する宇宙機の曝露面では、シリコンを含むコンタミネーションの付着と AO による固着が繰り返され、シリカ層は徐々に厚くなる。図 1-22 は、SM/MPAC&SEED (SM/MPAC&SEED: Service Module/Micro-Particles Capturer and Space Environment Exposure Device) 実験により LEO 環境に曝露した F-OSR (F-OSR: Flexible Optical Solar Reflector) の断面 TEM (TEM: Transmission Electron Microscope) 写真(曝露面近傍)である[91, 92]。SM/MPAC&SEED 実験とは、ISS を利用した JAXA の軌道上材料曝露実験である。SM/MPAC&SEED 実験では、各種材料を ISS の外壁に設置した後、曝露期間を変えて回収し、曝露期間と材料劣化の関係を評価した。当該実験の詳細は 2.2.3. に述べる。図 1-22 において、ITO/CeO<sub>2</sub> が F-OSR の最外層である。また、New layer が宇宙環境曝露により F-OSR 表面に付着したコンタミネーションである。XPS (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析により、このコンタミネーションの成分はシリカであることが確認された。図 1-22 より、F-OSR 表面に形成したシリカ層の厚さは、曝露期間の増加に伴い徐々に大きくなることが分かる。

シリカは耐 AO 性が高い。そのため、AO により表面がシリカに変化したコンタミネーションは AO 保護層として作用する。その結果、シリコンを含むコンタミネーションが付着した高分子材料の AO による浸食量は、予想よりも遥かに小さくなる。SM/MPAC&SEED 実験の  $F_{AO}$  について、SEES (SEES: Space Environment and Effects System) [93] により予測した値と  $F_{AO}$  モニタ材の評価より求めた値の比較を図 1-23 に示す[94-96]。SEES とは、宇宙環境とその影響に関するデータベースであり、宇宙機の軌道条件から、その宇宙機が受ける  $F_{AO}$ 、 $F_{UV}$  等を予測することができる。一方、 $F_{AO}$  モニタ材とは PI シートの Vespel (DuPont) であり、AO の浸食による Vespel の質量減少から  $F_{AO}$  を算出することができる。図 1-23 から分かるように、Vespel の質量減少から算出した  $F_{AO}$  は、SEES の予測値よりも 1 桁以上小さい値となった。Vespel 表面(図 1-24)には、粒状のコンタミネーションが密に付着していることが確認され、このコンタミネーションが AO をブロックしたため、SEES の予測値と大きな差が生じたと考えられている[96]。なお、シリコンを含むコンタミネーションが AO 保護層として作用する現象は、地上設備による模

擬実験によっても確認されている[97]。

シリコンを含むコンタミネーションは、UV により茶色に変色する。図 1-25 は、LDEF (LDEF: Long Duration Exposure Facility) 実験 (NASA の軌道上材料曝露実験) により、宇宙環境に長期間曝露したサンプルトレイの外観写真である[98]。図 1-25 において、白色のサンプルがシリコン系材料であり、その周囲には茶色のコンタミネーションが付着している。これは、シリコン系材料から放出したアウトガスがコンタミネーションとしてその周囲に付着し、AO により固着された後、UV により変色したものと考えられている。なお、シリコン系材料の極近傍には、茶色に変色していない部分が見られる。これは、当該サンプルに対する AO の入射方向がサンプル面法線方向より  $38^\circ$  ずれていたため、サンプルの極近傍は陰になり、コンタミネーションと AO の衝突が生じなかったことに起因する。つまり、サンプル極近傍のコンタミネーションは固着せず再揮発したため、UV による着色が生じなかったと考えられる。

コンタミネーションの原因となる高分子材料のアウトガスを低減させるには、ベーキング等の処置が有効である。また、宇宙機に使用する高分子材料は、アウトガス評価試験により求められる重量減少率 (TML: Total Mass Loss) が 1.0% 以下、かつ、再凝縮物質質量比 (CVCM: Collected Volatile Condensable Material) が 0.1% 以下のものが推奨される[99, 100]。

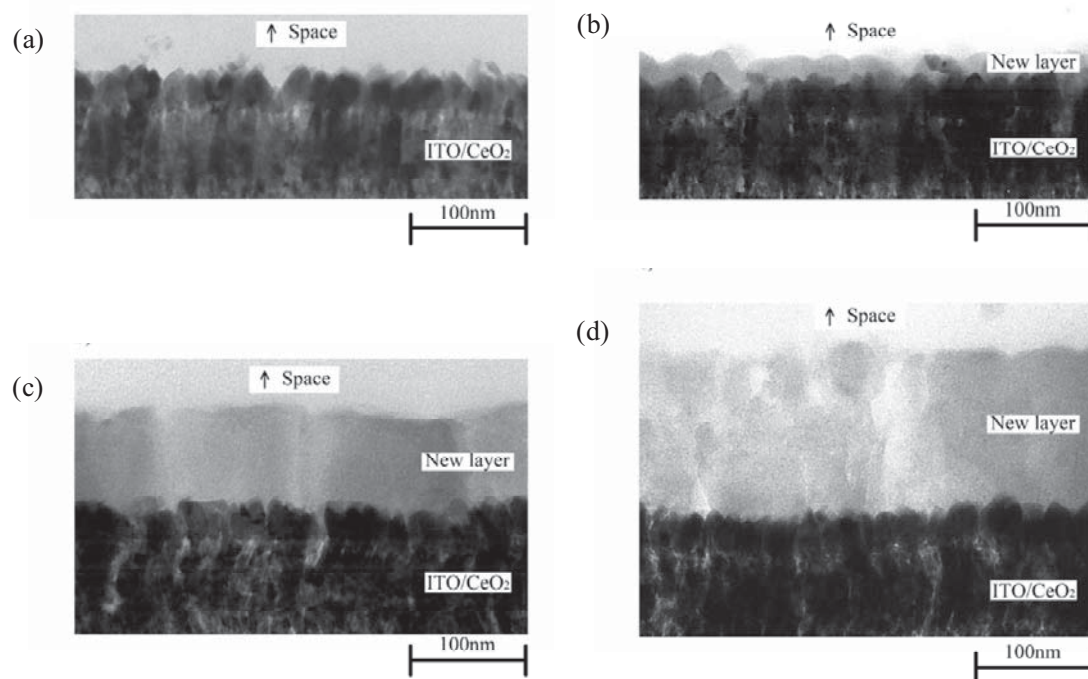


図 1-22 (a)–(d) SM/MPAC&SEED 実験により LEO 環境に曝露した F-OSR の断面 TEM 写真(曝露面近傍)  
((a) 未曝露、(b) 315 日曝露後、(c) 865 日曝露後、(d) 1403 日曝露後)[91, 92]



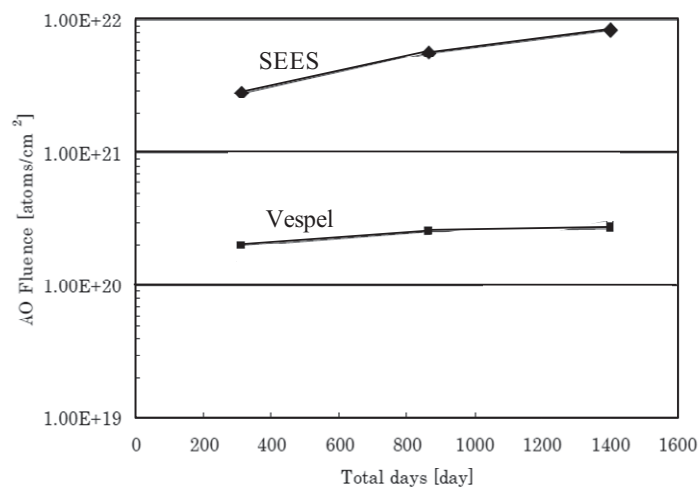
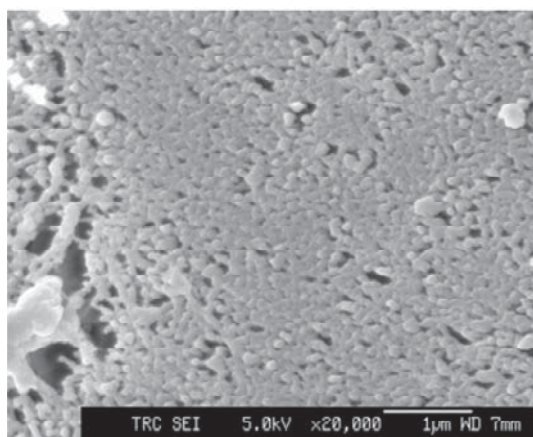
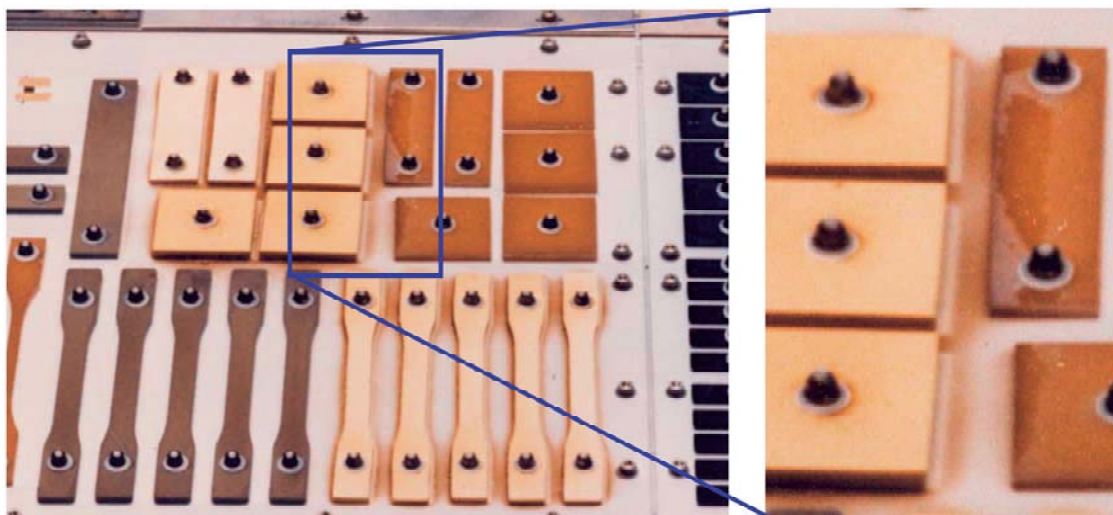
図 1-23 SM/MPAC&SEED 実験における曝露期間と  $F_{AO}$  の関係[94-96]図 1-24  $F_{AO}$  モニタ材 (Vespel) 曝露面の SEM 写真[96]

図 1-25 LDEF 実験により宇宙環境に長期間曝露したサンプルトレイ[98]

### 1.3. ポリイミドフィルムの特性と宇宙機への適用

#### 1.3.1. ポリイミドフィルムの特性

代表的なエンジニアリング・スパーエンジニアリングプラスチックと市販 PI フィルムの性能を表 1-4 に示す[4, 101–106]。PI フィルムは、非常に高い耐熱性を有し、機械特性に優れる。また、熱膨張係数が小さく、寸法安定性が高い。さらに、PI フィルムは高い耐放射線性を有する。図 1-26 は、芳香族高分子フィルムの耐放射線性を破断伸びの変化で表したものである[6, 8, 80]。芳香族高分子は一般に高い耐放射線性を有するが、その中でも PI は特に高い耐性を示す。PI フィルムは UV に対する耐性も高く、300 ESD の UV 照射後においても、 $\alpha_S$  及び垂直赤外放射率( $\epsilon_N$ : Normal infrared emittance)はほとんど変化しないことが確認されている[107, 108]。アウトガス特性についても、PI フィルムは宇宙機用材料として推奨される条件(TML $\leq$ 1.0%、CVC $\leq$ 0.1%)を満たしている(図 1-27)[109]。一方、PI フィルムの反応効率  $E_y$  は約  $3.0E-24$  cm<sup>3</sup>/atom であり(表 A6-1)、AO に対する耐性は他の高分子材料と同様に低い。

表 1-4 エンジニアリング・スパーエンジニアリングプラスチックと PI フィルムの性能[4, 101–106]

樹脂名	PA 66	PC	PEEK	PSF	PES	PEI	PTFE	PFA	FEP	ETFE	PI	PI	PI	PI	PI
商品名			FS-1100C	FS-1200	FS-1300	FS-1400					Kapton HN	Apical AH	Apical NP1	UPILEX-S	UPILEX-RN
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.14	1.2	1.27	1.24	1.37	1.27	2.13-2.20	2.12-2.17	2.15-2.17	1.73-1.77	1.42	1.42	1.45	1.47	1.39
融点(°C)	265		334				327	310	260	220-270					
ガラス転移温度(T <sub>g</sub> )(°C)	70	150	143	190	223	216					360-410	>500	>500	>500	285
連続使用温度(°C)			240	150	180	170	260	260	200	150					
引張弾性率(GPa)			3.01	2.01	2.03	2.41	0.40-0.60	0.31-0.35	0.32-0.36	0.70-0.85	2.5	3.2	4.1	9.3	3.9
引張強さ(MPa)	36-50	50-80	147	77	83	114	22-35	25-35	20-30	38-42	231	260	300	530	402
破断伸び(%)	270-300	140	150	123	57	104	200-400	300-350	250-330	300-400	72	110	75	42	172
熱膨張係数(ppm/K)			46	56	56	56	100	120	90	60	20	32	18	12	12
加熱収縮率(%)											0.17	0.08	0.08	0.2	0.1
引用文献	[4]	[4]	[101]	[101]	[101]	[101]	[102]	[102]	[102]	[102]	[103]	[104]	[104]	[105]	[106]

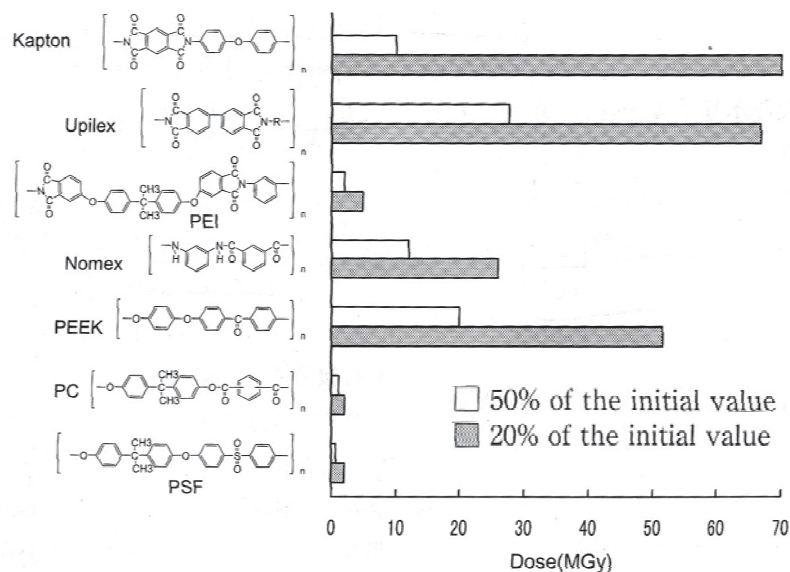


図 1-26 電子線照射(真空中)した芳香族高分子フィルムの残存伸びと線量の関係[6, 8, 100]

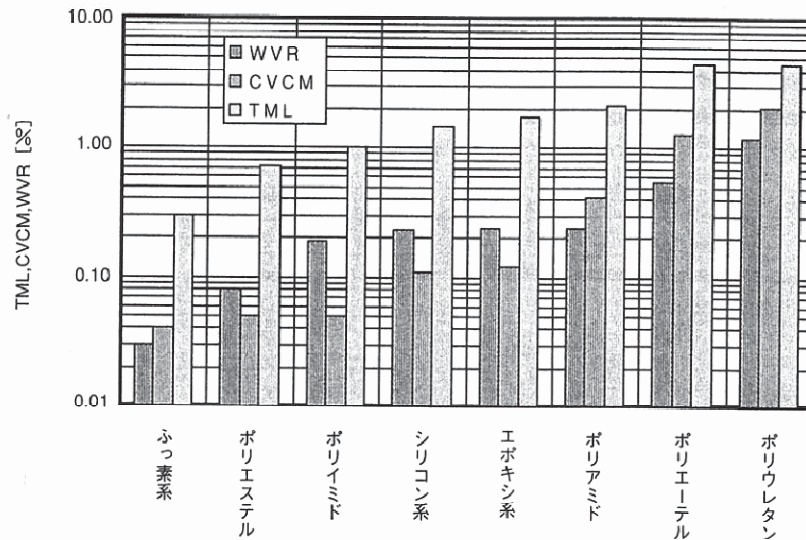


図 1-27 各種高分子材料のアウトガスデータ[109]

### 1.3.2. 熱制御材への適用

宇宙機における PI フィルムの代表的な用途として、多層断熱材 (MLI: Multi-Layer Insulation) の最外層が挙げられる[5, 6, 8, 110, 111]。MLI はサーマルブランケットとも呼ばれる。MLI は宇宙機外壁に貼付され、その目的は、宇宙空間と宇宙機との熱の出入りを最小にし、搭載機器への熱の影響を少なくすることである。

MLI の外観及び構成を図 1-28, 29 にそれぞれ示す[110, 111]。MLI の最外層には、反射率を高めるため裏面に Al ( $t$  約 100 nm) を蒸着した PI フィルム ( $t$  25–50  $\mu\text{m}$ ) が使用される。MLI の内部は、熱の放射を抑えるため両面に Al 蒸着した PET フィルム ( $t$  約 10  $\mu\text{m}$ ) と、熱伝導率が低い PET 製のネットを交互に 10 層程度重ねた構造となっている。PET 製ネットを挿入することで、両面 Al 蒸着 PET フィルム同士の接触が抑制され、MLI の厚さ方向への熱の伝達は主として熱放射だけとなる。MLI は軽量で複雑な形状の宇宙機外壁への装着が容易なため、ほぼ全ての宇宙機で使用されている。

MLI の最外層としては、太陽光の吸収が少なく、熱放射が大きい、すなわち  $\alpha_s/\varepsilon$  がゼロに近い特性を有する材料が望ましい。種々の熱制御材における  $\alpha_s$  と  $\varepsilon$  の関係を図 1-30 に示す[112, 113]。Al 蒸着 Kapton (PI フィルム) と Ag 蒸着テフロンは、広範囲の  $\varepsilon$  を示す。これは Kapton 及びテフロンの膜厚に依存して  $\varepsilon$  が変化するためである。通常、高分子フィルムの  $\varepsilon$  は膜厚が大きいほど高くなる。また、Kapton は膜厚の増加に伴い色が濃くなる。そのため、Al 蒸着 Kapton では  $\varepsilon$  の増加、つまり膜厚の増加に伴い  $\alpha_s$  が増加する。図 1-30 から分かるように、Ag 蒸着テフロンや白色ペイントと比較して、Al 蒸着 Kapton の  $\alpha_s$  は大きい。つまり、Al 蒸着 PI フィルムより、Ag 蒸着テフロンや白色ペイントの方が  $\alpha_s/\varepsilon$  が小さく、MLI 最外層に適した性能を有していると言える。それにもかかわらず、MLI 最外層には Al 蒸着 PI フィルムを使用するのが一般的である。その理由は、PI フィルムが耐熱性、耐宇宙環境性、アウトガス特性に非常に優れるからである。

MLI 最外層には、ミッションに応じて様々な処理を施した PI フィルムが使用される。膜表面の帯電防止が必要な場合には、曝露面に ITO コーティングを施した PI フィルムや、カーボン粉末を添加・分散させ、導電性を付与した通称ブラック Kapton が使用される。また、耐 AO 性が要求される場合には、曝露面に ITO、SiO<sub>2</sub>、Ge 等のコーティングを施した PI フィルムが使用される。特に ITO コーティングを施した PI フィルムは、導電性、耐 AO 性のどちらも有しており、頻繁に使用されている。



図 1-28 MLI の外観

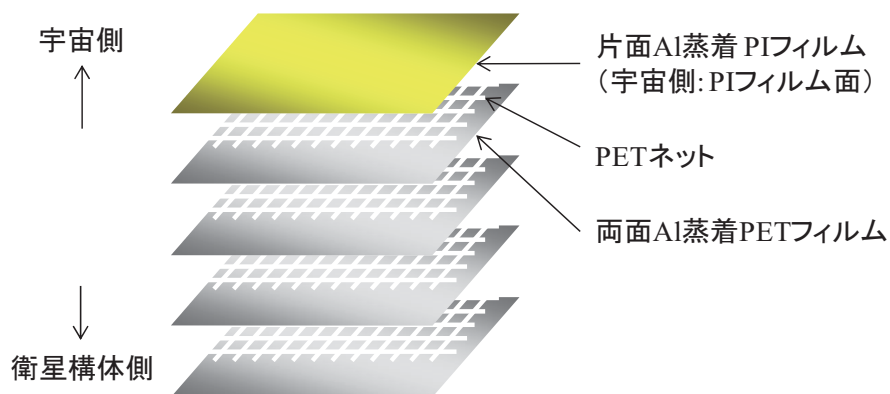
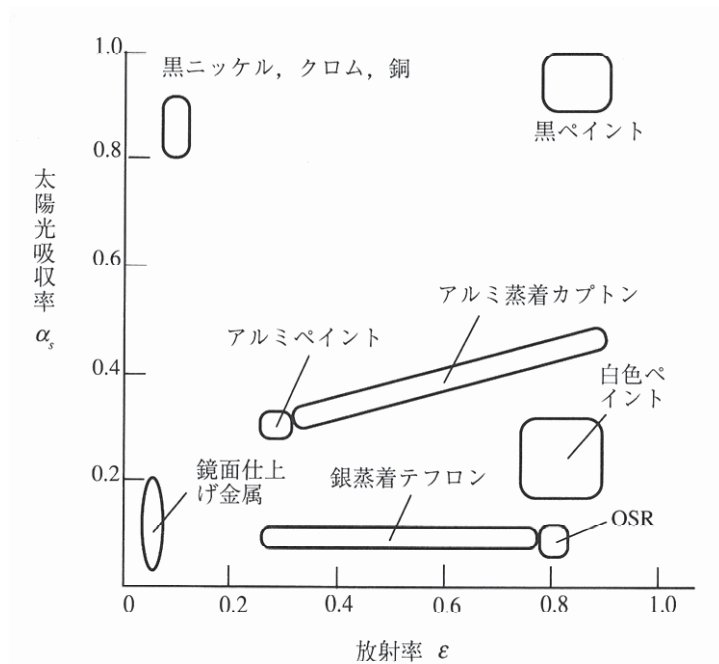


図 1-29 MLI の構成[110, 111]

図 1-30 種々の熱制御材における  $\alpha_s$  と  $\varepsilon$  の関係[112, 113]



### 1.3.3. 宇宙膜構造物構造物材への適用と課題

宇宙機のサイズや形状は、宇宙輸送機(ロケット、スペースシャトル等)の搭載容積に拘束される。そのため、地上で小さく収納して輸送機に搭載し、打上げ後、宇宙空間で伸展・展開する宇宙膜構造物(フレキシブル太陽電池パドル、大型アンテナ、ソーラーセイル、サンシェード等)は、宇宙開発において欠かすことのできない技術である。1.3.1.で述べたように、PIフィルムは耐熱性、耐宇宙環境性に優れ、比強度及び寸法安定性が高い。そのため、宇宙膜構造物構造物材にはPIフィルムが一般的に使用される[5-8, 114-118]。

図1-31、32は、ISS及び環境観測技術衛星「みどりII」(ADEOS-II: Advanced Earth Observing Satellite-II)のフレキシブル太陽電池パドルである。これら太陽電池パドルでは、PIフィルムをベースフィルムとして、その上に太陽電池セルが貼り付けられている[6, 8, 115-117]。フル展開したISS太陽電池パドルのサイズは約11.5×35 m、ADEOS-II太陽電池パドルのサイズは約2.6×23 mと、どちらも非常に巨大な宇宙膜構造物である。図1-33は、ソーラーセイル構造モデルの宇宙展開実験において、展開に成功したソーラーセイルの写真である。当該実験で使用了ソーラーセイルは直径約10 mのクローバー型であり、Al蒸着PIフィルム( $t=7.5\ \mu\text{m}$ )を張り合わせて作製された[6, 8, 118]。

以下、PIフィルムを宇宙膜構造物構造物材へ適用する上での課題をまとめる。

宇宙膜構造物において、構造物材の機械特性劣化は構造物全体の変形または破壊を引起し、宇宙機ミッションの失敗に繋がる可能性が高い。そのため、宇宙膜構造物の材料設計において適切なマージンを見込んだ強度を設定できるよう、宇宙環境曝露によるPIフィルムの機械特性劣化について事前に評価または予測することが極めて重要となる。これまでの研究により、宇宙環境に曝されたPIフィルムの引張強さ・伸びは、大きく低下することが明らかとなっている[119-121]。しかし、宇宙環境曝露によるPIフィルムの機械特性劣化に関する研究実績は非常に少なく、曝露期間とPIフィルムの機械特性劣化の関係を統計的に整理できるまでに至っていない。また、PIフィルムの機械特性劣化メカニズムが不明であるため、宇宙環境曝露による機械特性劣化の程度を予測することは困難である。

また、LEOを周回する宇宙膜構造物には耐AO性が要求されるため、曝露面にコーティングを施したPIフィルムが使用される。しかし、1.2.1.2.で述べたように、コーティング付PIフィルムが宇宙環境に曝されると、コーティングの欠陥部でAOによる浸食が生じ、フィルム表面には多くのUndercut cavityが形成される[55, 56]。このUndercut cavityにより、コーティング付PIフィルムの機械特性は大きく劣化することが懸念されるが、Undercut cavityが機械特性に与える影響について評価した実績は世界的にない。

さらに、宇宙空間で展開した膜構造物には、微小重力下で展開した形状を維持するため張力が負荷される[122]。つまり、宇宙膜構造物構造物材に使用したPIフィルムは、引張応力が負荷された状態で様々な宇宙環境因子の影響を受けることとなる。宇宙環境曝露による高分子フィルムの劣化に対する曝露中の引張応力の影響について、これまでにいくつかの研究結果が報告されている[119, 123-126]。しかし、不明な点が多く、未だ統一的な見解は得られていない。信頼性の高い宇宙膜構造物を設計する上で、曝露中の引張応力がPIフィルムの機械特性劣化に与える影響の有無について、さらに、曝露中の引張応力が劣化を加速させるのであれば、その程度について明らかにすることは非常に重要である。

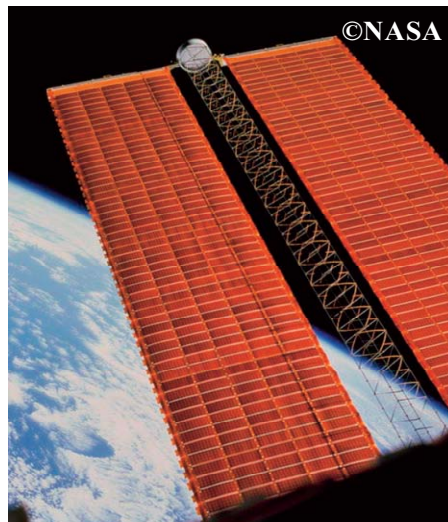


図 1-31 ISS の大型フレキシブル太陽電池パドル



図 1-32 ADEOS-II の大型フレキシブル太陽電池パドル[117]



図 1-33 宇宙で展開したソーラーセイル実験機[6, 8, 118]



## 1.4. 本研究の目的

1.3.3.に述べた PI フィルムを宇宙膜構造物構造物へ適用する上での課題を踏まえ、本研究の目的を以下の通りとした。

- ① 曝露期間と PI フィルムの機械特性劣化の関係を明らかにする。
- ② PI フィルムの機械特性に影響を与える宇宙環境因子を特定する。
- ③ 宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズムを解明する。
- ④ PI フィルムの機械特性劣化に対する宇宙環境曝露中の引張応力の影響を把握する。
- ⑤ PI フィルムの機械特性に対する Undercut cavity の影響を把握する。
- ⑥ PI フィルム及びコーティング付 PI フィルムの強度劣化予測法を開発する。

目的①–⑥に関する知見は、いずれも今後の宇宙膜構造物の材料設計において非常に有用である。

## 1.5. 本論文の構成

本論文は全 7 章から成る。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、AO、UV、放射線等の宇宙環境因子について解説すると共に、各宇宙環境因子による高分子材料の劣化について説明した。また、PI フィルムを宇宙膜構造物構造物へ適用する上での課題について述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章では、SM/SEED 実験により実宇宙環境に曝露した PI フィルムの引張試験、曝露面形態評価、引張試験後の破面観察等の結果を示す。SM/SEED 実験では、3 式の PI フィルムを ISS の外壁に設置し、曝露期間を変えて 1 式ずつ地球に回収した。本章では、回収した各 PI フィルムの引張試験より、曝露期間と PI フィルムの機械特性劣化の関係について明らかにする(目的①)。また、機械特性劣化メカニズムを考察する上で重要となる、曝露期間と曝露面形態及び破面様相の関係について述べる。なお、SM/SEED 実験では、引張応力を負荷した PI フィルムも宇宙環境に曝露し、回収後、同様に評価した。さらに、実宇宙環境に曝露した PI フィルム表面にはコンタミネーションが全体的に付着しており、このコンタミネーションが PI フィルムの評価結果に与える影響について考察した。

第 3 章では、地上模擬試験に供した PI フィルムの引張試験、照射面形態評価、引張試験後の破面観察等の結果を示す。地上模擬試験とは、各種照射設備を用いて宇宙環境を模擬する試験である。本研究では、PI フィルムの機械特性に影響を与え得る宇宙環境因子として AO、UV、電子線(EB: Electron Beam)を選択し、PI フィルムに対しこれらの照射試験を実施した。本章では、AO、UV、EB による PI フィルムの引張特性、表面形態、破面様相の変化を示す。なお、引張応力を負荷した状態で各照射試験に供した PI フィルムについても、同様の評価を行った。

第 4 章では、まず各 PI フィルムのき裂進展挙動について破面様相より考察する。そして、実宇宙環境に曝露した PI フィルム及び地上模擬試験に供した PI フィルムのき裂進展挙動を比較することにより、PI フィルムの機械特性劣化に寄与する宇宙環境因子を特定する(目的②)。さらに、き裂伸展挙動と曝露期間の増加に伴う表面形態変化から、宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズムについて考察する(目的③)。また、曝露中に引張応力を負荷したサンプルと負荷していないサンプルの結果を比較することにより、PI フィルムの機械特性劣化に対する宇宙環境曝露中の引張応力の影響についてまとめる(目的④)。

第 5 章では、AO 照射したコーティング付 PI フィルムの引張試験、照射面観察、引張試験後の破面観察等の結果を示す。また、破面様相より、コーティング付 PI フィルムのき裂伸展挙動について考察する。評価したサンプ

ルは、宇宙機に頻繁に使用される ITO コーティング付 PI フィルム (ITO/PI フィルム) である。ITO/PI フィルムに AO 照射すると、フィルム表面には Undercut cavity が形成される。本章では、AO 照射した ITO/PI フィルムの引張試験及びき裂伸展挙動より、PI フィルムの機械特性に対する Undercut cavity の影響について考察する(目的⑤)。

第 6 章では、PI フィルム及び ITO/PI フィルムの機械特性劣化を破壊力学的立場から検討し、これら PI フィルムの宇宙環境曝露による強度劣化の予測を試みる(目的⑥)。強度予測に先立ち、PI フィルムの破壊靱性値 ( $K_{IC}$ : Fracture Toughness,  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) を求める。続いて、PI フィルム及び ITO/PI フィルムの破壊起点となる欠陥寸法について考察する。そして、 $K_{IC}$  及び破壊起点となる欠陥寸法より、破壊力学的手法を用いて強度を計算し、実験値と比較する。予測結果と実験値の整合性から、破壊力学手法の有効性について検討する。

第 7 章では、本研究で得られた知見を総括する。

## 2. 軌道上材料曝露実験(SM/SEED 実験)

### 2.1. 緒言

SM/MPAC&SEED 実験は、ISS のロシアサービスモジュール(SM: Service Module)を利用した日本の宇宙実験であり、2001 年 8 月から 2005 年 8 月にかけて実施された[127, 128]。SM/MPAC&SEED 実験は、スペースデブリ、マイクロメテオロイド等の宇宙空間に存在する微小粒子を捕獲し、その起源や存在・分布量の把握を目的とした微小粒子捕獲実験(SM/MPAC 実験)、及び、宇宙機用部品・材料の耐宇宙環境性評価を目的とした材料曝露実験(SM/SEED 実験)の 2 つの実験で構成される。SM/MPAC&SEED 実験では、同一のサンプルを搭載したユニット 3 式を同時に打上げ、SM の外壁に設置し、曝露期間を変えて 1 式ずつ回収した。この方法は世界初の試みであり、ほぼ同一の宇宙環境における微小粒子の存在・分布量の変化、及び、部品・材料の経年劣化を評価することができる。

本研究で用いた PI フィルムは SM/SEED 実験サンプルの 1 つとして LEO 環境に曝露された。回収後、LEO 環境曝露による機械特性劣化を引張試験により評価した。また、その劣化メカニズムを解明するため、曝露面形態評価、破面観察を実施した。さらに、SM/SEED 実験では、引張応力を負荷した PI フィルムも LEO 環境に曝露した。そして、回収後、同様に評価を行い、曝露中の引張応力が機械特性劣化に与える影響について調査した。なお、LEO 環境に曝露した PI フィルムの表面には、コンタミネーションが全体的に付着していた。1.2.5.2.で述べたように、コンタミネーションの付着は、PI フィルムの評価結果に様々な影響を及ぼすと考えられる。そこで、コンタミネーションが付着した曝露面の組成分析を行い、コンタミネーションの成分について調査すると共に、コンタミネーション付着の影響について考察した。

本章では、SM/SEED 実験により実宇宙環境に曝露した PI フィルムの引張試験、曝露面形態評価、破面観察等の評価結果を示す。さらに、曝露面に付着したコンタミネーションが、これら評価結果に与える影響について考察する。

### 2.2. 実験方法

#### 2.2.1. サンプル

SM/SEED 実験に使用した PI フィルムは、膜厚 125  $\mu\text{m}$  の UPILEX-S(宇部興産)である。UPILEX-S の化学構造を図 2-1 に示す。UPILEX-S は市販 PI フィルムの中でも特に耐熱性、引張弾性率・強さ、寸法安定性に優れ(表 1-4)、宇宙膜構造物構造材に適している。実際に、UPILEX-S はフレキシブル太陽電池パドルのベースフィルムとして宇宙機に使用された実績を有する[6, 8]。

SM/SEED 実験のサンプルは、ダンベル型のダイスを用いてロール状の UPILEX-S から打抜いて作製した。サンプル形状を図 2-2 に示す。サンプル形状は、狭い平行部の長さを除いて ASTM (ASTM: American Society for Testing and Materials) 規格 D-638-03[129]の「Type IV」に準拠している。SM/SEED 実験で使用したダンベル型サンプルの狭い平行部の長さは、「Type IV」における当該長さの約 1/3 である。

PI フィルム作製装置の概略図を図 2-3 に示す[130]。一般に、PI フィルムの製造工程は、フィルム状にキャスト(流延)したポリアミド酸溶液(芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物の重合反応より生成)を低温で自立フィルムになるまで脱溶媒及び部分的に脱水環化(イミド化)する前工程と、高温で残留溶媒を除くと共にイミド化を完結させる後工程で構成される[130-134]。このような工程で製造された PI フィルムでは、ポリイミド鎖がフ

フィルム面方向に配向する[132–134]。この特徴的な分子配向を面内配向と呼ぶ。面内配向を有する PI フィルムにおいて、フィルムの流れ方向 (MD (MD: Machine direction) 方向) とフィルムの幅方向 (TD (TD: Transverse direction) 方向) では分子配向の程度が異なる。そして、分子配向は引張特性に影響する。そのため、PI フィルムの引張特性は異方性を有する。一般に、TD 方向より MD 方向に配向したポリイミド鎖の割合が高く、MD 方向の方が若干高い引張強さを示す。全てのサンプルの初期引張特性を同一とするため、SM/SEED 実験に使用したダンベル型サンプルは、長手方向 (引張試験における荷重方向) が MD 方向となるよう作製した。

1.2.1.2.で述べたように、LEO 環境に曝露された PI フィルムは、AO の浸食により膜厚が減少し、表面にはコーン状の微小突起が形成される。LEO 環境曝露による PI フィルムの断面形状変化を図 2-4 に示す。ここで、AO による平均的な浸食深さ ( $\Delta d_{AO}$ ,  $\mu\text{m}$ ) は以下の式で表される。

$$\Delta d_{AO} = 10^4 \frac{\Delta m}{A\rho} = 10^4 E_y F_{AO} \quad (2-1)$$

SEES[93]より、SM/SEED 実験における最大  $F_{AO}$  は  $8.41\text{E}21 \text{ atoms}/\text{cm}^2$  と計算された (表 2-1) [94–96]。PI フィルムの反応効率  $E_y$  を  $3.0\text{E}-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  としたとき、SM/SEED 実験における PI フィルムの最大  $\Delta d_{AO}$  は、(2-1) 式より  $252 \mu\text{m}$  と計算される。また、ISS を利用した宇宙実験では、ISS の運用状況等により実験スケジュールが変更されることがある[98]。計画よりも長い期間、LEO 環境に曝露された場合においても、回収後の評価に資するための十分な膜厚が確保できるように、PI フィルムは 4 枚積層した状態で搭載した。

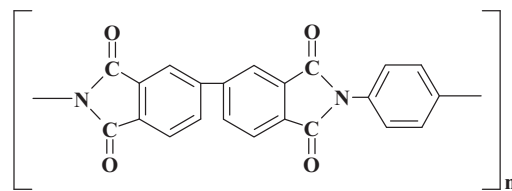


図 2-1 UPILEX-S の化学構造

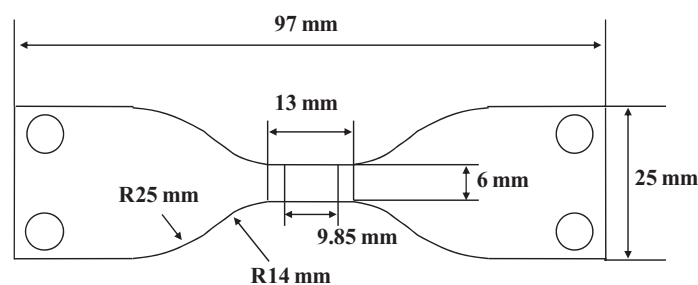


図 2-2 サンプルの形状

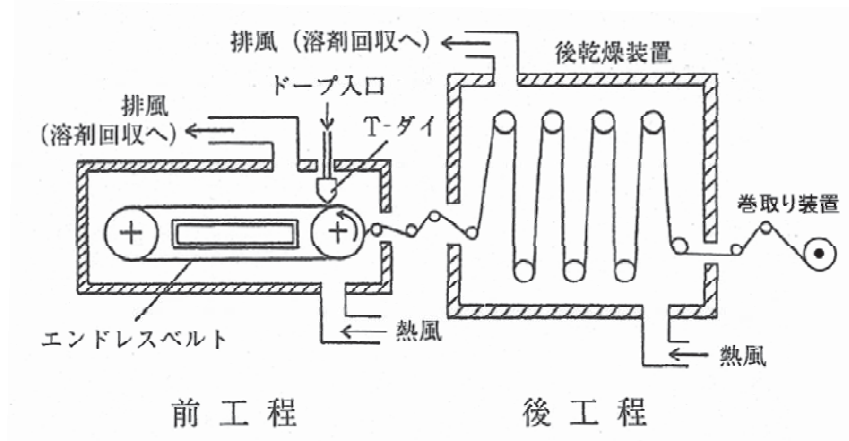


図 2-3 PI フィルム作製装置の概略図[130]

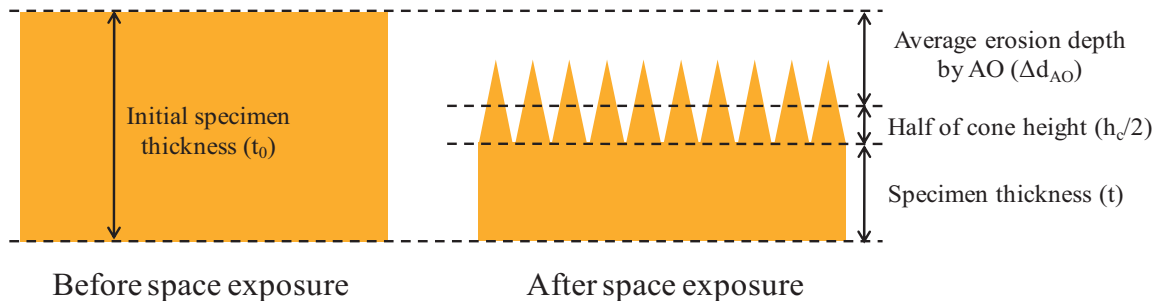


図 2-4 LEO 環境曝露による PI フィルムの断面形状変化

### 2.2.2. 張力負荷機構

4 枚積層した PI フィルムを張力負荷機構に搭載した。そして、引張応力を負荷した状態で LEO 環境に曝露した。張力負荷機構の外観及び断面構成図を図 2-5、6 に示す。張力負荷機構では、サンプルの一端を固定し、他端をバネで牽引することにより、サンプル長手方向に一定の引張応力を負荷する。また、バネの長さを調整することにより、引張応力を任意に設定することが可能である。SM/SEED 実験では、曝露中の引張応力を 0、1.4、7.0 MPa に設定した。以後、引張応力を 0 MPa に設定した場合を無応力下と呼ぶ。これら曝露中における引張応力の条件は、地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」(ADEOS: Advanced Earth Observing Satellite) のフレキシブル太陽電池パドルに負荷した応力 (Nominal stress=1.4 MPa) [135] を参考に決定した。

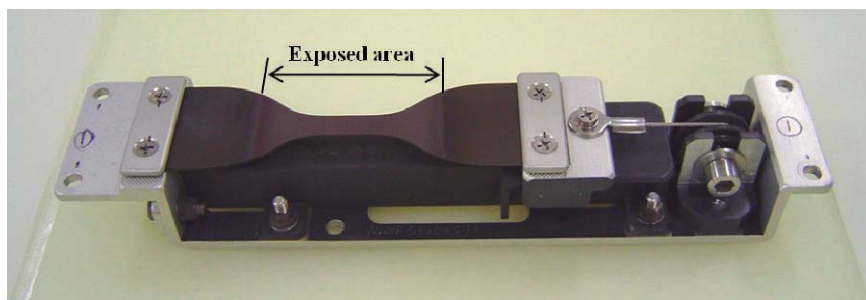


図 2-5 SM/SEED 実験で使用した張力負荷機構の外観



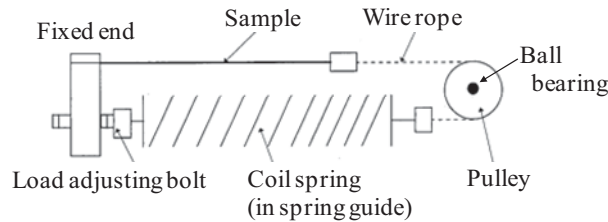


図 2-6 SM/SEED 実験で使用した張力負荷機構の断面構成図

### 2.2.3. SM/MPAC&SEED 実験[127, 128]

SM/MPAC&SEED ユニット(RAM 面)の外観、及び、張力負荷機構に設置した 4 枚積層 PI フィルムの搭載位置を図 2-7 に示す。ダンベル型 PI フィルムのつかみ部を Al プレートでカバーし、狭い平行部近傍のみを LEO 環境に曝露した。PI フィルムの曝露面積  $A$  は  $3.93 \text{ cm}^2$  である。PI フィルムの搭載数は、各引張応力下について 2 つである。なお、SM/MPAC&SEED ユニットには、PI フィルムの他、宇宙航空研究開発機構(JAXA: Japan Aerospace Exploration Agency)、国内の大学、企業、研究機関より提案された計 28 種類のサンプルが搭載された。同一の SM/MPAC&SEED ユニートを 3 式製作し、3 式のユニートを 2001 年 8 月 21 日にロシアのバイコヌール宇宙基地からソユーズロケットにより打上げ、プログレス宇宙船により ISS へ輸送した。そして、2001 年 10 月 10 日、船外活動によりロシアの SM「Zvezda」の外壁に 3 式同時に設置し(図 2-8)、LEO 環境曝露を開始した。3 式のユニートを 315、865、1403 日間の曝露後、1 式ずつ ISS 船内に回収し、ソユーズ宇宙船により地球へ輸送した。本論文では、315、865、1403 日間の曝露後に回収した PI フィルムを、それぞれ Flight #1、Flight #2、Flight #3 と呼ぶ。また、これら PI フィルムを Flight-PI と総称する。

SM/MPAC&SEED ユニット(RAM 面)における宇宙環境条件を表 2-1 に示す[94-96]。

$F_{AO}$  については、ISS の軌道条件から SEES を用いて計算した値と、SM/MPAC&SEED ユニートに搭載した  $F_{AO}$  モニタ材(Vespel)の質量減少より算出した値を示した。ここで、SEES により計算した値は、ISS の軌道環境に存在する AO の量を意味する。一方、Vespel の質量減少より算出した値は、実際にサンプルと反応した AO の量と考えることができる。通常、 $F_{AO}$  は曝露期間にほぼ比例して増加する。しかし、Vespel の質量減少から算出した  $F_{AO}$  は、そのような傾向を示さなかった。また、SEES により計算した  $F_{AO}$  と Vespel の質量減少から算出した  $F_{AO}$  には大きな差が生じた(図 1-23)。回収後の Vespel 表面にはコンタミネーションが付着しており(図 1-24)、このコンタミネーションが AO 保護層として作用したことが、これら結果の原因だと考えられる。

$F_{UV}$  は、SM/MPAC&SEED ユニートに搭載した  $F_{UV}$  モニタ材(ポリウレタンシート)の  $\alpha_S$  変化量より求めた。通常、曝露期間の増加に伴い  $F_{UV}$  は増加する。しかし、ポリウレタンシートの  $\alpha_S$  変化量より求めた  $F_{UV}$  は、曝露期間の増加に伴い減少する傾向を示した。Vespel 表面と同様、回収後のポリウレタンシート表面にはコンタミネーションが付着していた。また、1.2.5.2. で述べたように、コンタミネーションの付着は、材料の光学的特性に対して強く影響する。よって、ポリウレタンシートの  $\alpha_S$  変化量より求めた  $F_{UV}$  は、サンプルが宇宙空間で受けた実際の UV の量を示していない可能性が高い。

トータルドーズ( $TD$ , kGy)は、Al プレート( $t=0.15 \text{ mm}$ )の下側に搭載したアラニン線量計より求めた。

サンプルの最高到達温度は、SM/MPAC&SEED ユニート表面(RAM 面)に使用した Al プレート( $t=1 \text{ mm}$ )の非曝露面に貼り付けたサーモラベルを用いて測定した。Flight-PI の最高到達温度は、いずれも UPILEX-S のガラス転移温度( $T_g > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ )と比較して十分に低かった。



表 2-1 SM/MPAC&amp;SEED ユニット(RAM 面)における宇宙環境条件[94-96]

Sample designation		Flight-PI		
		Flight #1	Flight #2	Flight #3
Exposure duration, days		315	865	1403
AO fluence ( $F_{AO}$ ), atoms/cm <sup>2</sup>	(Model calculation (SEES))	2.85E21	5.70E21	8.41E21
	(Monitoring sample: Vespel)	2.04E20	2.57E20	2.70E20
UV fluence ( $F_{UV}$ ), ESD <sup>*1</sup> (Monitoring sample: Polyurethane sheet)		18.1	15.8	13.4
Total dose ( $TD$ )* <sup>2</sup> , kGy (Monitoring sample: Alanine dosimeter)		1.95E-3	1.53E-2	3.20E-2
Maximum temperature <sup>*3</sup> , °C		60	90	90

<sup>\*1</sup> Equivalent Solar Day, 1 ESD=1.02E7 J/m<sup>2</sup> ( $\lambda$ =200–400 nm)

<sup>\*2</sup> Shield thickness; 0.04 g/cm<sup>2</sup>

<sup>\*3</sup> Temperature on the unexposed surface of 1-mm-thick aluminum plate used in the ram side of the SM/MPAC&SEED unit.

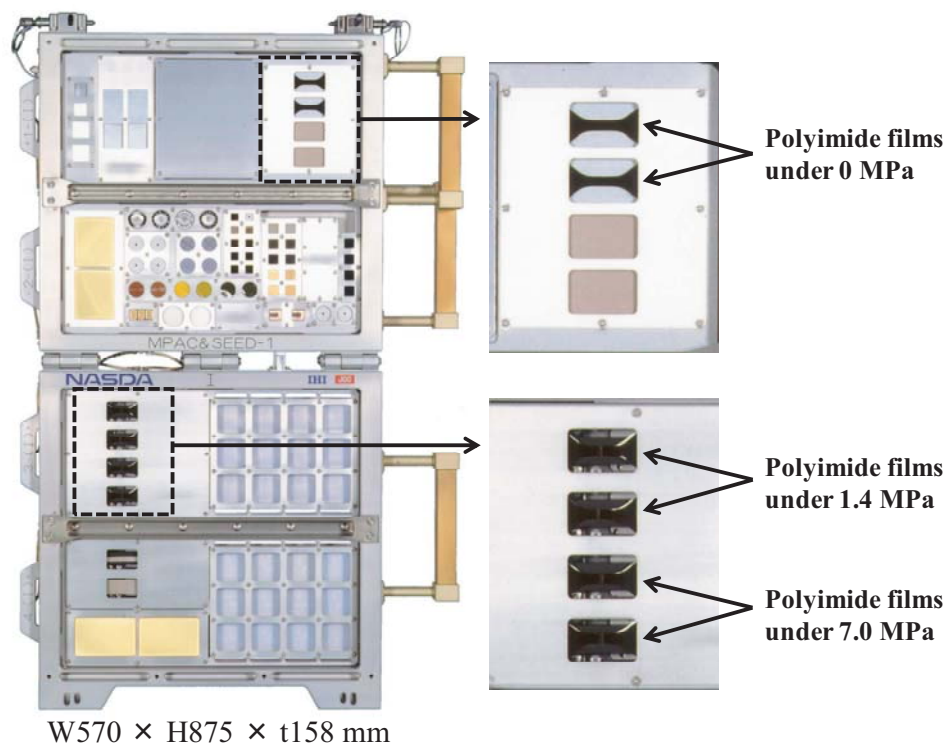


図 2-7 SM/MPAC&SEED ユニット(RAM 面)の外観、及び、張力負荷機構に設置した 4 枚積層 PI フィルムの搭載位置

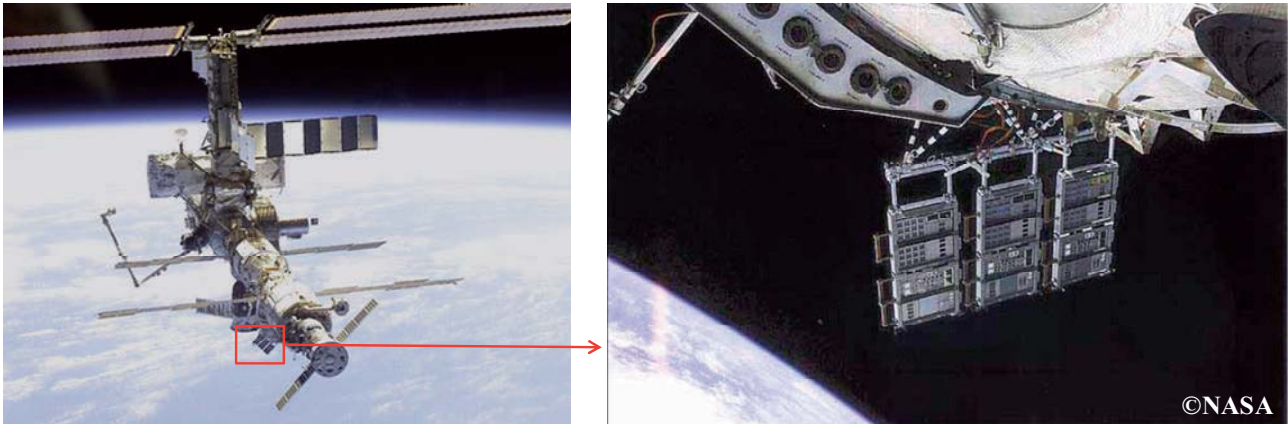


図 2-8 SM 外壁に設置した SM/MPAC&amp;SEED ユニット

## 2.2.4. 評価方法

### 2.2.4.1. 外観観察

デジタルカメラを使用して、LEO 環境曝露前後における PI フィルムの外観を撮影した。

### 2.2.4.2. 質量測定

電子分析天秤 AEL-16(島津製作所)を使用して、LEO 環境曝露前後における PI フィルムの質量測定を実施した。高分子材料の質量は湿度の影響を受けやすい。そのため、質量測定に際し、PI フィルムの吸湿量を一定にする必要がある。本実験では、PI フィルムを  $23 \pm 2$  °C、 $50 \pm 5\%$  RH (RH: Relative humidity) の環境下で 6 時間以上保管した後、質量測定を実施した。

### 2.2.4.3. 反応効率計算

質量減少量と  $F_{AO}$  モニタ材 (Vespel) より求めた  $F_{AO}$  (表 2-1) から、(1-2) 式を使用して Flight-PI の反応効率  $E_y$  を計算した。なお、UPILEX-S の密度  $\rho$  は  $1.47 \text{ g/cm}^2$  である[105]。

### 2.2.4.4. 膜厚計算

1.2.1.2. に述べたように、LEO 環境に曝露した PI フィルムの膜厚は AO の浸食により徐々に減少し、AO の浸食を受けた表面にはコーン状の微小突起が形成される。LEO 環境曝露後の PI フィルムの膜厚は、(2-1) 式から計算される AO による平均的な浸食深さ  $\Delta d_{AO}$  と、表面に形成したコーンの高さ ( $h_c$ ,  $\mu\text{m}$ ) を考慮して計算する必要がある。本実験では、 $\Delta d_{AO}$  と  $h_c/2$  の和を AO の浸食による膜厚減少量 ( $\Delta t_{AO}$ ,  $\mu\text{m}$ ) とし、 $\Delta t_{AO}$  を初期膜厚 ( $t_0$ ,  $\mu\text{m}$ ) から差引くことにより Flight-PI の膜厚 ( $t_{\text{Flight}}$ ,  $\mu\text{m}$ ) を計算した (図 2-4)。

$$t_{\text{Flight}} = t_0 - \Delta t_{AO} \quad (2-2)$$

$$\Delta t_{AO} = \Delta d_{AO} + \frac{h_c}{2} \quad (2-3)$$

なお、 $h_c$  は  $\Delta d_{AO}$ 、 $E_y$ 、及び、Kapton H の反応効率 ( $E_{yK}$ ,  $3.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ ) より、以下の式で表されることが実験的に求められている[36]。

$$h_c = 0.318 \Delta d_{AO} \sqrt{\frac{E_{yK}}{E_y}} \quad (2-4)$$

(2-4)式に(2-1)式を代入することにより、 $h_c$ は以下の式で表される。

$$h_c = 3.18 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \quad (2-5)$$

そして、(2-3)式に(2-1)、(2-5)式を代入することにより、 $\Delta t_{AO}$ は次式で計算される。

$$\Delta t_{AO} = 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \quad (2-6)$$

#### 2.2.4.5. 引張試験

未曝露のPIフィルム(Control-PI)及びFlight-PIに対し、ASTM D-638-03[129]に準拠した引張試験を実施した。引張試験に使用した装置は Instron 5565 (インストロン) 及び Autograph AG-5kNI (島津製作所) である。つかみ具間の初期間隔は 60 mm、クロスヘッド速度は 50 mm/min に設定した。

本実験では、最大応力を引張強さ、PI フィルムが破断したときのひずみを伸びと定義する。Control-PI 及び Flight-PI の応力( $\sigma$ , MPa)は、以下の式より求めた。

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_0 \times 10^{-3}} \quad \text{for Control-PI} \quad (2-7)$$

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_{Flight} \times 10^{-3}} \quad \text{for Flight-PI} \quad (2-8)$$

ここで、 $F$ は引張荷重(N)、 $2W$ はサンプル幅(mm)である。一方、Control-PI 及び Flight-PI のひずみ( $\varepsilon$ , %)は、以下の式より計算した。

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (2-9)$$

ここで、 $\Delta l$ はクロスヘッド移動量(mm)、 $l_0$ は標線間距離(9.85 mm)である。

Flight-PI は 4 枚積層した状態で引張試験に供した。引張試験中にフィルム間で滑りが生じるのを防ぐため、各フィルムを接着剤で張り合わせた。接着箇所はつかみ部のみとした。Flight-PI の引張試験に先立ち、4 枚積層 PI フィルムと単層 PI フィルムの応力-ひずみ曲線を比較し、4 枚積層した状態でも PI フィルムの引張特性を適切に評価できることを確認した(Appendix 20.)。

#### 2.2.4.6. 曝露面形態評価

Flight-PI の曝露面形態評価として、SEM を使用した曝露面観察及び曝露面近傍の断面観察を実施した。比較のため、Control-PIについても同様の観察を行った。さらに、Flight-PIについては、断面観察から取得した断面曲線より、曝露面の表面性状パラメータを求めた。以下に、曝露面観察方法、断面切削・観察方法、表面性状評価方法について説明する。

Flight-PI の曝露面観察には、引張試験後の試験片を使用した。使用した試験片には、SEM 観察中の帯電を防ぐため Pt 蒸着を施し、導電性を付与した。また、表面形態を立体的に捉えるため、試験片を約 45°傾斜させて観察を行った。使用した SEM は JSM-6360NS (JEOL) である。

Flight-PI の断面観察には、引張試験後の試験片を使用した。まず、曝露面形状を保護するため、曝露面に対し Pt 蒸着( $t$ :約 80 nm)を施した。そして、試験片をドデカン(Dodecane)に浸漬した後、約-150 °C の極低温下においてマイクロームによる断面切削を行った。使用したマイクロームは RM2265 (ライカ) である。マイクロームにより切

削した試験片の断面模式図を図 2-9 に示す。切削方向は膜厚方向に対して垂直な方向とした。また、引張試験の荷重方向に対し、断面が垂直となるように切削した。切削した試験片を乾燥させ、Pt 蒸着を施した後、SEM (JSM-6360NS (JEOL)) による断面観察を行った。

断面観察より断面曲線を取得し、Flight-PI 曝露面の表面性状を定量的に評価した。本実験で評価した表面性状パラメータは算術平均粗さ ( $Ra$ ,  $\mu\text{m}$ )、断面曲線要素の平均長さ ( $RSm$ ,  $\mu\text{m}$ )、AO の浸食により形成したコーンの高さ ( $h_c$ ,  $\mu\text{m}$ )、初期クラック長さ ( $a_0$ ,  $\mu\text{m}$ )、最大初期クラック長さ ( $a_{0\text{max}}$ ,  $\mu\text{m}$ ) である。各パラメータの定義及び意味を以下に説明する。なお、各パラメータを求めるために用いた断面曲線の X 軸方向の長さ(基準長さ ( $lr$ : Sampling Length,  $\mu\text{m}$ ))、評価長さ ( $ln$ : Evaluation Length,  $\mu\text{m}$ ))は、日本工業規格 (JIS: Japanese Industrial Standards) B 0633[136]を参考に表 2-2 の通りとした。

表 2-2 表面性状パラメータ評価のための基準長さ  $lr$  及び評価長さ  $ln$

断面曲線要素の平均長さ $RSm$ , $\mu\text{m}$	基準長さ $lr$ , $\mu\text{m}$	評価長さ $ln$ , $\mu\text{m}$
$0.13 < RSm \leq 0.4$	0.8	4
$0.4 < RSm \leq 1.3$	2.5	12.5
$1.3 < RSm \leq 4$	8	40
$4 < RSm \leq 13$	25	125
$13 < RSm \leq 40$	80	400

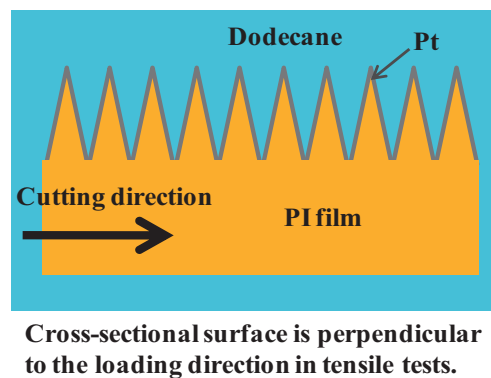


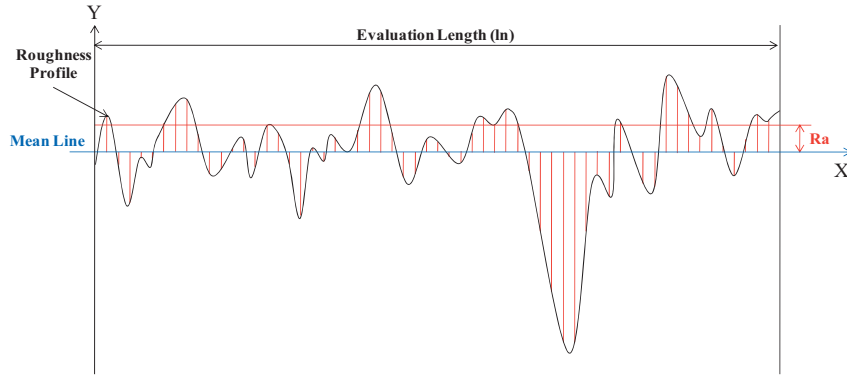
図 2-9 断面切削における試験片の断面模式図

(1) 算術平均粗さ ( $Ra$ : Arithmetic Mean Deviation of the Roughness Profile) [137]

断面曲線から X 軸方向に  $ln$  だけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から断面曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値を  $Ra$  とする(図 2-10)。

$$Ra = \frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} |f(x)| dx \quad (2-10)$$

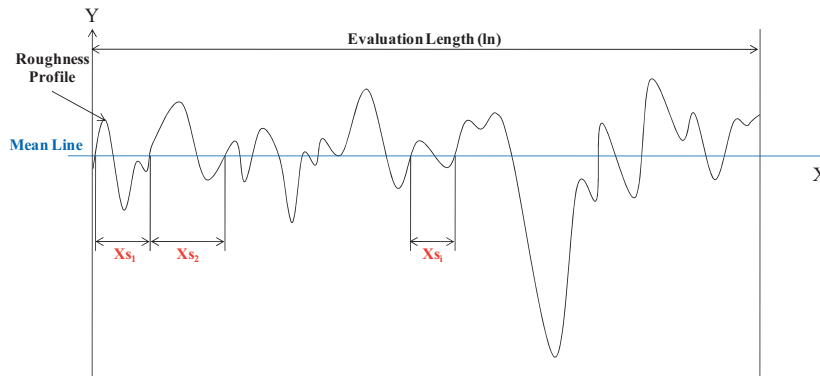
$Ra$  は平均的な表面粗さを表す。

図 2-10 算術平均粗さ ( $Ra$ )(2) 断面曲線要素の平均長さ ( $RSm$ : Mean Width of the Roughness Profile Elements) [137]

断面曲線から X 軸方向に  $ln$  だけ抜き取り、1 つの山及びそれに隣り合う 1 つの谷に対応する平均線の長さ(断面曲線要素の長さ( $Xs_i$ ,  $\mu m$ ))の和を求め、平均した値を  $RSm$  とする(図 2-11)。

$$RSm = \frac{1}{l_n} \sum_{i=1}^n Xs_i \quad (2-11)$$

$RSm$  は表面に形成した凹凸の平均的な間隔を表す。また、 $1/2RSm$  は AO の浸食により形成したコーンの平均的な太さに相当すると考えられる。

図 2-11 断面曲線要素の平均長さ ( $RSm$ )(3) AO の浸食により形成したコーンの高さ ( $h_c$ : Cone Height)

断面曲線から X 軸方向に  $ln$  だけ抜き取り、かつ、 $lr$  毎に区切る。そして、各  $lr$  において平均線から最も高い山頂までの高さ( $Rp_i$ ,  $\mu m$ )、及び、平均線から最も低い谷底までの深さ( $Rv_i$ ,  $\mu m$ )を求める。続いて、 $ln$  における  $Rp_i$  の平均値(平均山高さ( $Rpm$ : Mean Peak Height of the Roughness Profile,  $\mu m$ ))、及び、 $Rv_i$  の平均値(平均谷深さ( $Rvm$ : Mean Valley Depth of the Roughness Profile,  $\mu m$ ))を計算し、 $Rpm$  と  $Rvm$  の和を  $h_c$  とする(図 2-12)。

$$h_c = Rpm + Rvm \quad (2-12)$$

$$Rpm = \frac{Rp_1 + Rp_2 + Rp_3 + Rp_4 + Rp_5}{5} \quad (2-13)$$

$$Rvm = \frac{Rv_1 + Rv_2 + Rv_3 + Rv_4 + Rv_5}{5} \quad (2-14)$$

$h_c$  は表面に形成した凹凸の平均的な高さ、つまり AO の浸食により形成したコーンの平均的な高さを表す。

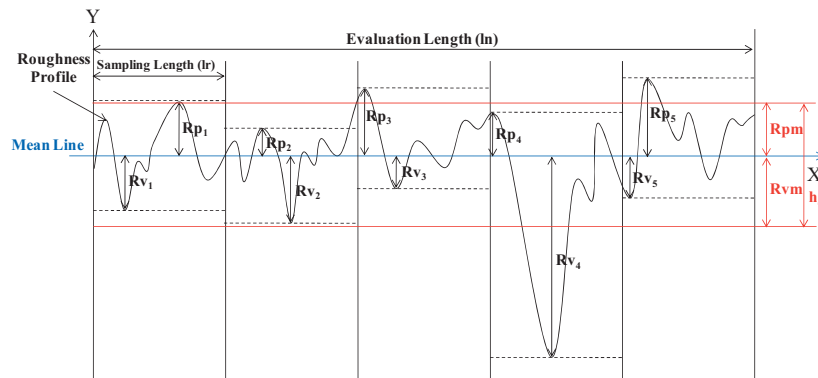


図 2-12 AO の浸食により形成したコーンの高さ( $h_c$ )

#### (4) 初期クラック長さ( $a_0$ : Initial Crack Length)

断面曲線から X 軸方向に  $ln$  だけ抜き取り、平均線から最も低い谷底までの深さ( $R_v$ ,  $\mu\text{m}$ )を求める。 $R_v$  から  $R_{vm}$  を差し引いた値を  $a_0$  とする(図 2-13)。

$$a_0 = R_v - R_{vm} \quad (2-15)$$

図 2-4 に示したように、本研究では、 $\Delta d_{AO}$  と  $h_c/2$  の和を膜厚減少量  $\Delta t_{AO}$  とした。すなわち、AO の浸食により形成した高さ  $h_c$  のコーンの底から下側を膜厚とした(図 2-13)。PI フィルム表面に、平均的な谷深さ  $R_{vm}$  より深い谷が存在すれば、その谷は初期クラックとして作用し、破壊の起点になると考えられる。 $a_0$  は、この初期クラックの長さに相当する。

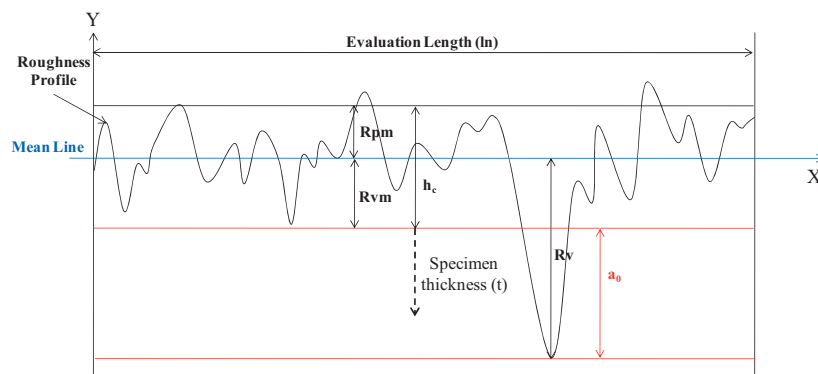


図 2-13 初期クラック長さ( $a_0$ )

#### (5) 最大初期クラック長さ( $a_{0\text{max}}$ : Maximum Initial Crack Length)

材料の強度は、材料に含まれる微細な欠陥のうち、最も大きな欠陥によって決まることが多い。Flight-PI で言えば、曝露面に存在する初期クラック  $a_0$  のうち、最も深い  $a_0$  によって強度が定まると考えられる。そこで、曝露面に存在する  $a_0$  の最大値を極値統計により推定し、その値を  $a_{0\text{max}}$  とした。極値統計による  $a_{0\text{max}}$  の算出手順については、Appendix 21. に記載した。



### 2.2.4.7. 破面観察

引張試験後、Control-PI 及び Flight-PI 破面の SEM 観察を実施した。使用した SEM は JSM-6360NS (JEOL) である。なお、観察用試験片には Pt 蒸着を施した。

## 2.3. 評価結果

### 2.3.1. 外観

Control-PI 表面及び Flight-PI (無応力下) 曝露面の外観を図 2-14、15 に示す。Control-PI は光沢のある表面を呈しているのに対し、Flight-PI 曝露面は光沢を失い、若干白色化していた。また、Flight #1-3 の曝露面はほぼ同等の外観であり、曝露期間の増加に伴う変化は見られなかった。さらに、曝露中の引張応力の違いによる外観の変化も確認されなかった。なお、4 枚積層した Flight-PI のうち、曝露面側から 2-4 層目の PI フィルムの外観に変化はなく、Control-PI と同等の外観を有していた。



図 2-14 Control-PI の外観

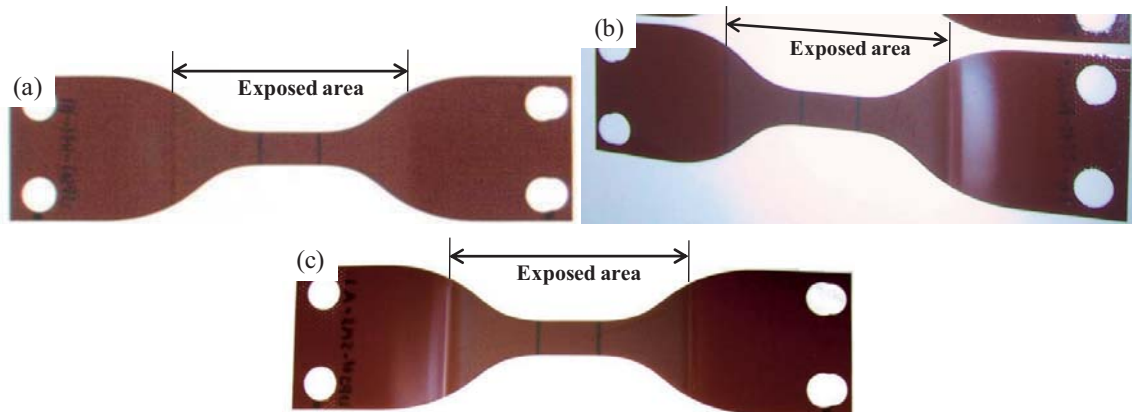


図 2-15 (a)–(c) Flight-PI (無応力下) 曝露面の外観 ((a) Flight #1、(b) Flight #2、(c) Flight #3)

### 2.3.2. 質量減少量

4 枚積層した Flight-PI のうち、LEO 環境に直接曝露された PI フィルムのみに顕著な質量減少が生じ、2-4 層目の PI フィルムの質量は、曝露前とほとんど変化がなかった。よって、最外層の PI フィルムのみが AO による浸食を受けたと考えられる。

最外層の PI フィルムにおける単位面積当たりの質量減少量 ( $\Delta m/A$ ,  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) と曝露期間の関係を図 2-16 に示す。ここで、 $\Delta m/A$  は質量減少量  $\Delta m$  を曝露面積  $A$  ( $3.93 \text{ cm}^2$ ) で除することにより求めた。曝露期間の増加、つまり  $F_{AO}$  の増加に伴い、Flight-PI の  $\Delta m/A$  は大きくなると予想される。しかし、曝露期間に伴う  $\Delta m/A$  の変化ほとんどなく、いずれの Flight-PI においても約  $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  であった。また、曝露中に引張応力下にあったサンプルの  $\Delta m/A$  は、無応力下のサンプルと同程度の値を示した。

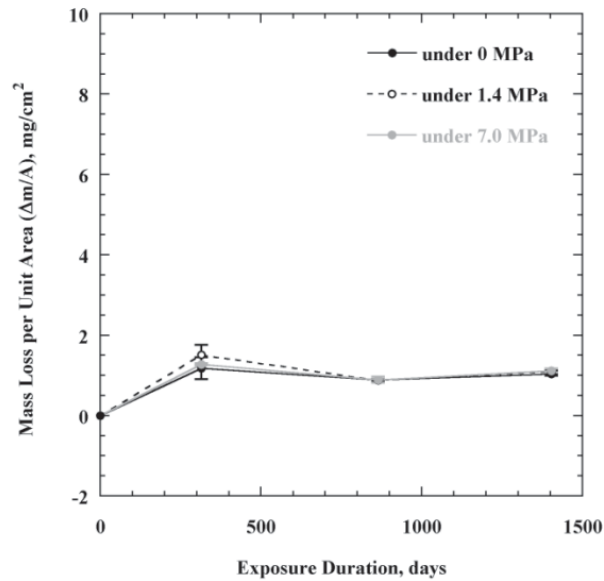


図 2-16 曝露期間と Flight-PI の単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m/A$  の関係

### 2.3.3. 反応効率

Flight-PI の反応効率  $E_y$  と曝露期間の関係を図 2-17 に示す。Flight #1 の  $E_y$  は  $3.0\text{--}6.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であったが、Flight #2 及び Flight #3 の  $E_y$  は約  $2.5\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であり、PI フィルムにおける一般的な値 (約  $3.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ ) とほぼ同等であった。 $E_y$  に対する曝露中の引張応力の影響について、Flight #1 ではバラツキが大きく判断できない。一方、Flight #2 及び Flight #3 では、曝露中の引張応力による  $E_y$  の変化は見られなかった。

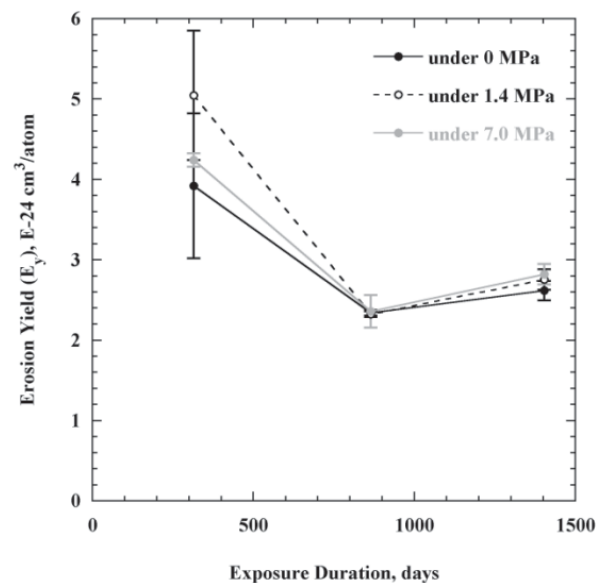


図 2-17 曝露期間と Flight-PI の反応効率  $E_y$  の関係

### 2.3.4. 膜厚減少量

Flight-PI の膜厚減少量 $\Delta t_{AO}$ と曝露期間の関係を図 2-18 に示す。Flight-PI の $\Delta t_{AO}$ はいずれも約 10  $\mu\text{m}$  であり、図 2-16 に示した単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m/A$ と同様、曝露期間に伴う変化はほとんどなかった。 $\Delta t_{AO}$ が約 10  $\mu\text{m}$ であったことから、Flight-PI の膜厚  $t_{Flight}$  は(2-2)式より約 115  $\mu\text{m}$  と計算される。

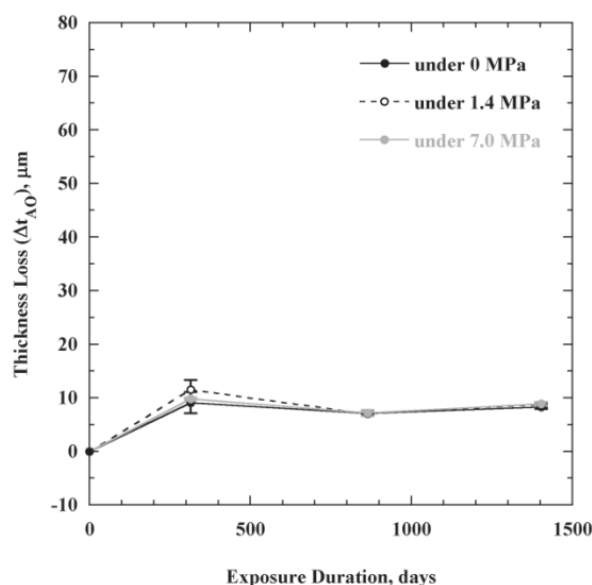


図 2-18 曝露期間と Flight-PI の膜厚減少量 $\Delta t_{AO}$ の関係

### 2.3.5. 引張特性

曝露期間と Flight-PI の引張強さ・伸びの関係を図 2-19 に示す。Flight-PI の引張強さ・伸びは、曝露期間の増加に伴い減少する傾向を示した。Flight #3 の引張強さは、Control-PI の引張強さの約 80%であった。一方、Flight #3 の伸びは Control-PI の約 30%であり、伸びの方が顕著な劣化を示した。引張強さ・伸びに対する曝露中の引張応力の影響は見られなかった。

Flight-PI (無応力下) の応力-ひずみ曲線を図 2-20 に示す。いずれの Flight-PI においても、弾性変形の後、ネッキングすることなく破断に至った。図 2-20 から分かるように、Flight-PI の応力-ひずみ曲線は Control-PI のものと重なり、弾性率、5%ひずみ時引張応力(約 215 MPa)、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は見られなかった。つまり、Flight-PI は、Control-PI と同じ応力-ひずみ曲線上で引張強さ・伸びが低下した。

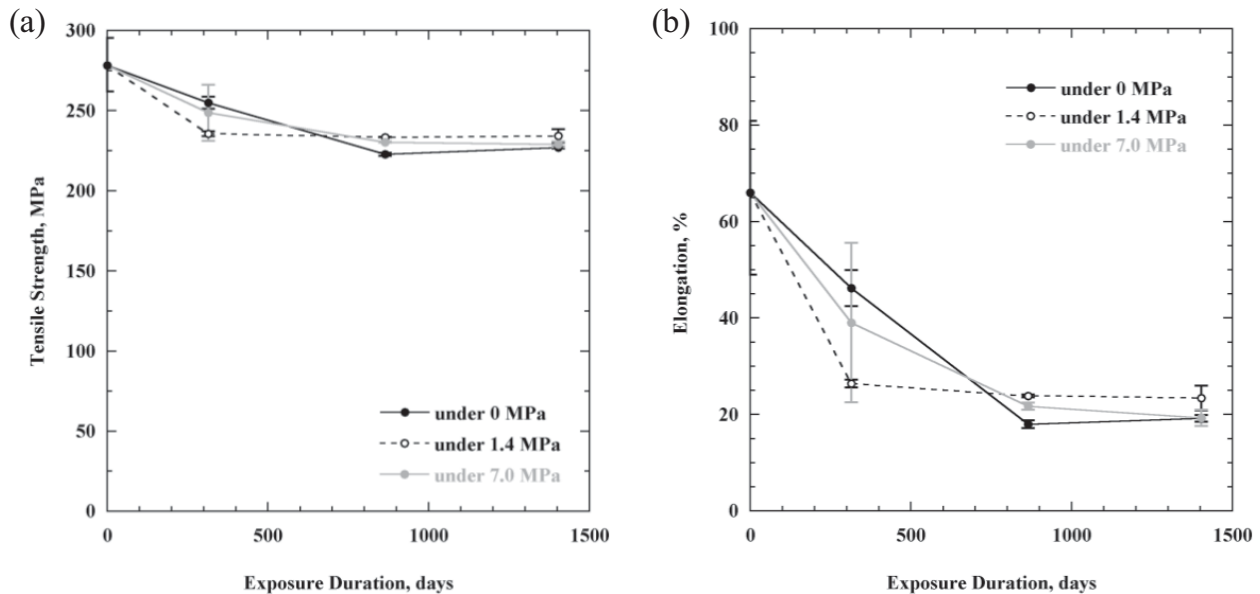


図 2-19 曝露期間と Flight-PI の(a)引張強さ及び(b)伸びの関係

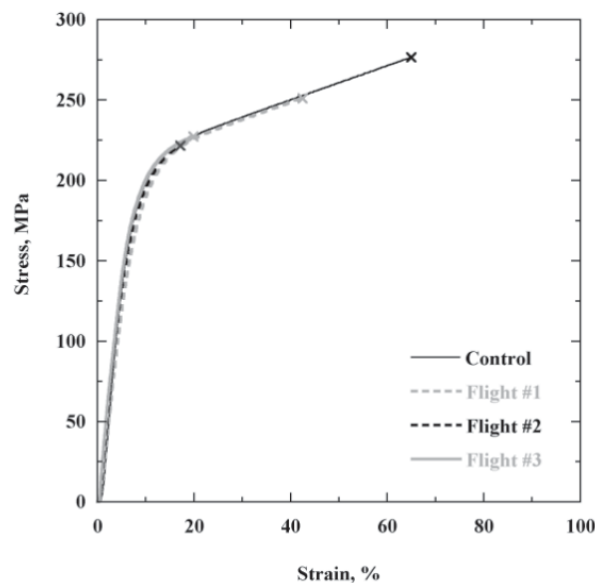


図 2-20 Flight-PI(無応力下)の応力-ひずみ曲線

### 2.3.6. 曝露面形態

Control-PI 表面及び Flight-PI(無応力下)曝露面の SEM 写真を図 2-21、22 に示す。Flight-PI は AO の浸食を受けており、粗い面を呈していた。また、いずれの Flight-PI 曝露面にも、コンタミネーションが全体的に付着しており、かつ、周囲と比較して深く浸食された穴が随所に存在した。本論文では、この穴を Hole と呼ぶ。なお、曝露中に引張応力下にあったサンプルの曝露面は、無応力下のサンプルと同様の形態を示した。

Control-PI 表面及び Flight-PI(無応力下)曝露面近傍の断面 SEM 写真を図 2-23、24 に示す。図 2-24 では、

SEM 写真の中央付近に曝露面があり、上が宇宙環境側、下が PI フィルム側となっている。曝露面の SEM 写真(図 2-22)と同様、断面 SEM 写真(図 2-24)からも、Flight-PI 曝露面は粗い面を呈していること、周囲と比較して深い谷(Hole)が随所に存在することが確認された。さらに、Flight-PI 曝露面上には、コンタミネーションの層が見られ、その厚さは曝露期間の増加に伴い徐々に大きくなった。Flight #1、#2、#3 におけるコンタミネーション層の厚さは、それぞれ約 200、約 350、約 450 nm であった。

曝露期間と Flight-PI(無応力下)曝露面における算術平均粗さ  $Ra$ 、断面曲線要素の平均長さ  $RSm$ 、AO の浸食により形成したコーンの高さ  $h_c$ 、コーンのアスペクト比(コーン高さ/コーン太さ= $h_c/(1/2RSm)$ )の関係を図 2-25 に示す。 $Ra$ 、 $RSm$ 、 $h_c$  は曝露期間の増加に伴い大きくなった。つまり、曝露期間の増加に伴い、Flight-PI 曝露面の凹凸の高さ及び間隔は大きくなり、表面粗さは増加した。一方、Flight-PI 曝露面に形成したコーンのアスペクト比はほぼ一定であった。

曝露期間と  $h_c$  の関係を表すグラフ(図 2-25(c))には、平均山高さ  $Rpm$  及び平均谷深さ  $Rvm$  をプロットした。図 2-25(c)から分かるように、いずれの Flight-PI においても  $Rpm$ 、 $Rvm$  はほぼ同等であった。よって、膜厚減少量計算の際に考慮した  $h_c/2$  と  $Rvm$  は同等であると言える(図 2-4、13)。

曝露期間と Flight-PI(無応力下)曝露面における初期クラック長さ  $a_0$ 、及び、最大初期クラック長さ  $a_{0max}$  の関係を図 2-26 に示す。 $a_0$ 、 $a_{0max}$  は曝露期間の増加に伴い大きくなった。図 2-13 に示した  $a_0$  の定義から分かるように、 $a_0$  は局所的に深い谷の深さを表す。よって、Flight-PI における  $a_0$ 、 $a_{0max}$  の増加は Hole が深くなることを意味する。以上より、Flight-PI 曝露面の Hole は曝露期間の増加に伴い深くなると考えられる。



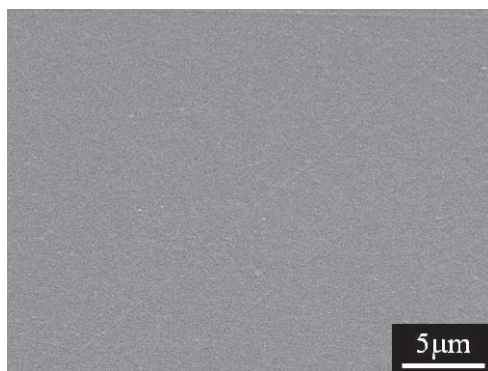


図 2-21 Control-PI 表面の SEM 写真

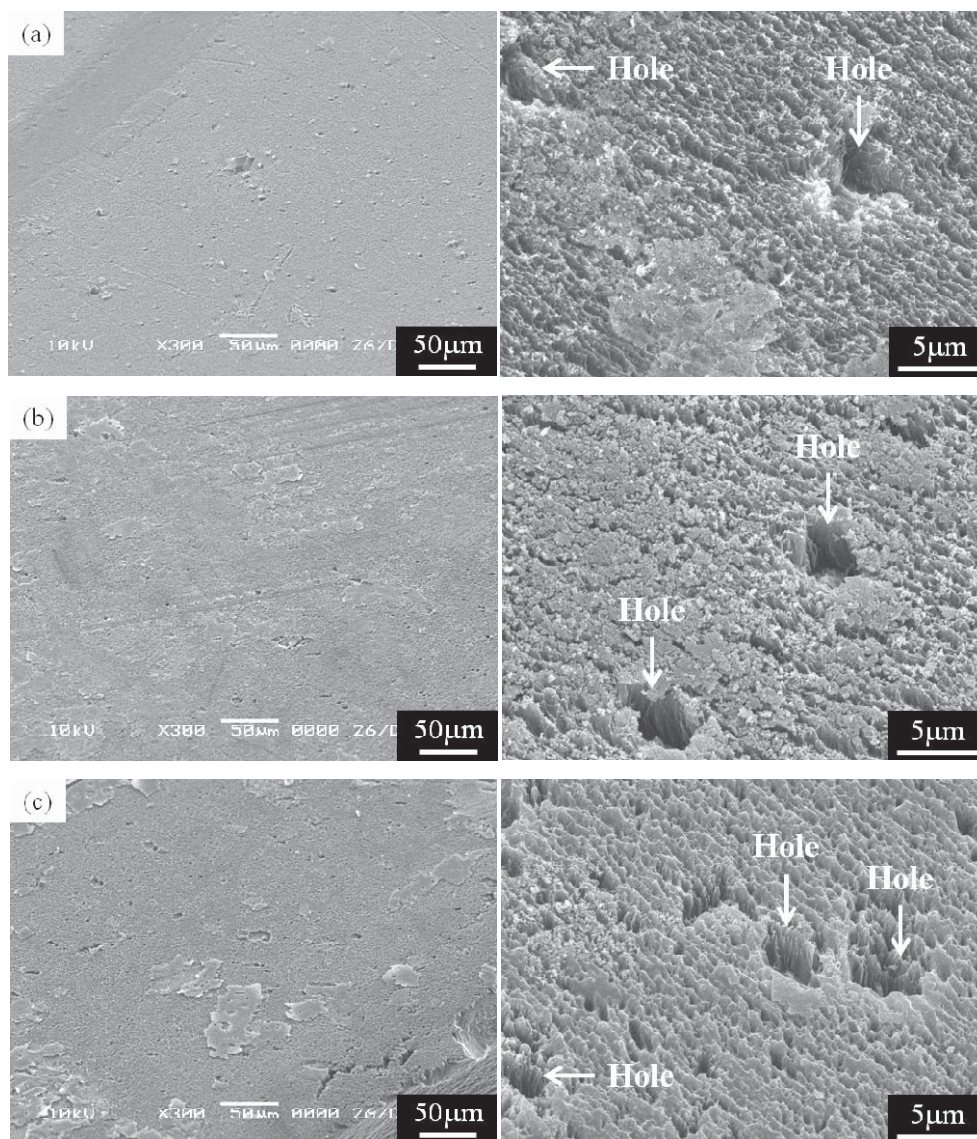


図 2-22 (a)–(c)Flight-PI(無応力下)曝露面の SEM 写真((a)Flight #1、(b)Flight #2、(c)Flight #3)  
(左: 低倍率、右: 高倍率)



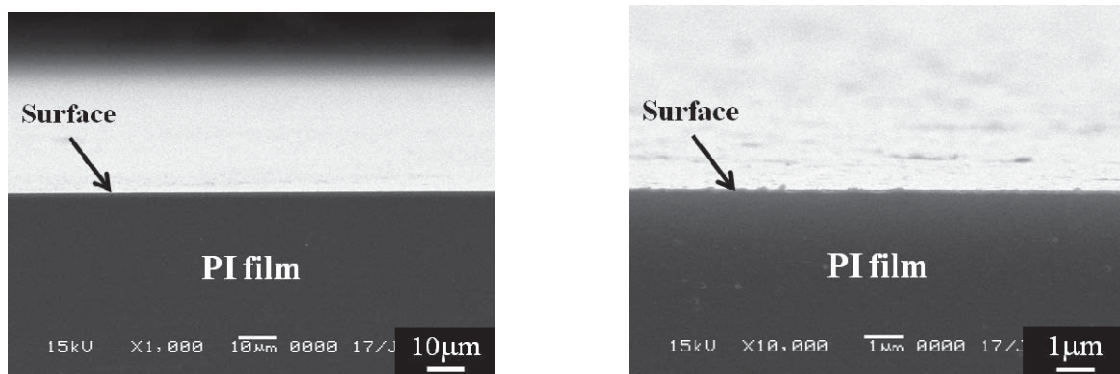
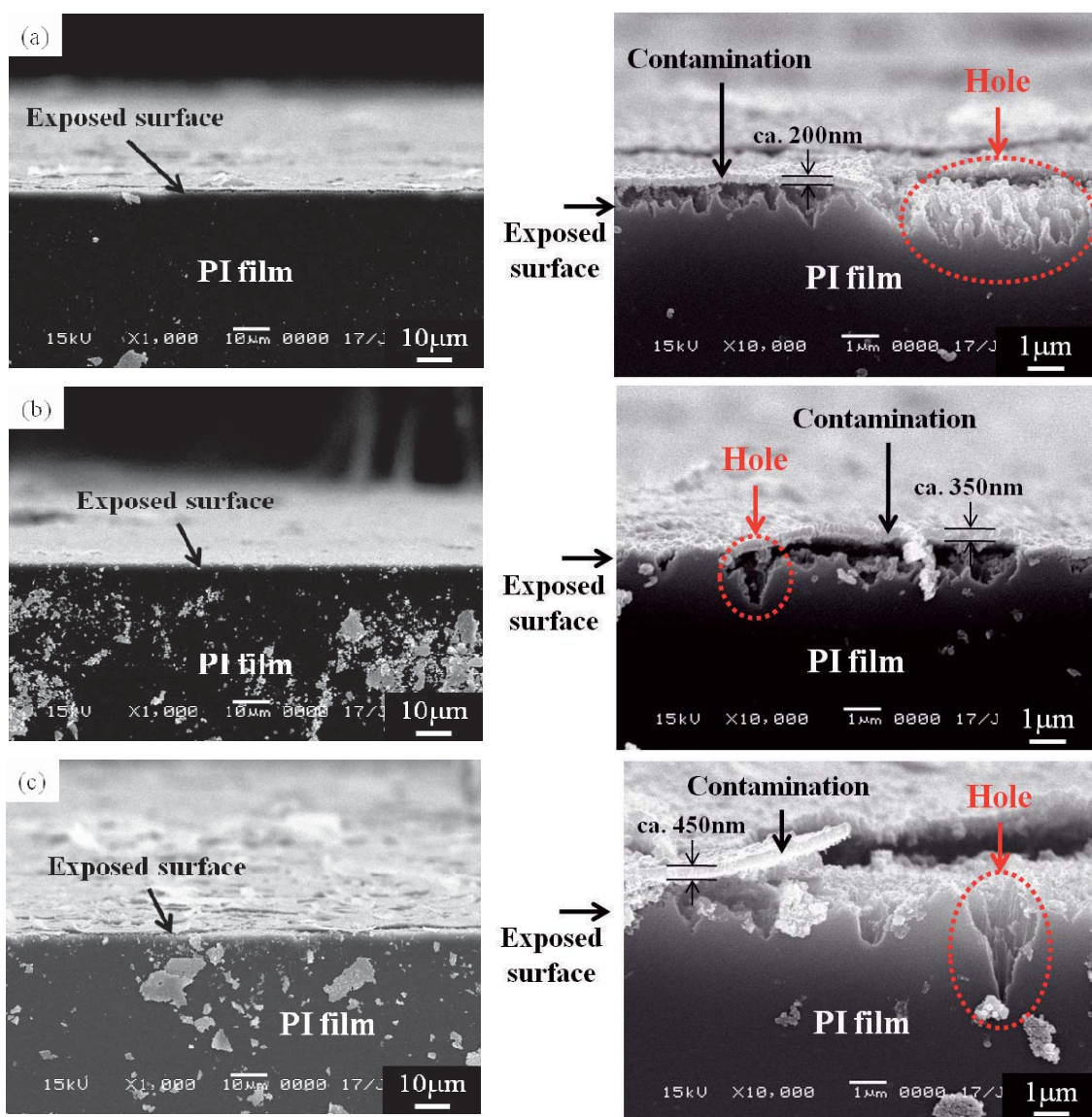


図 2-23 Control-PI 表面近傍の断面 SEM 写真(左: 低倍率、右: 高倍率)

図 2-24 (a)–(c) Flight-PI(無応力下)曝露面近傍の断面 SEM 写真((a) Flight #1、(b) Flight #2、(c) Flight #3)  
(左: 低倍率、右: 高倍率)

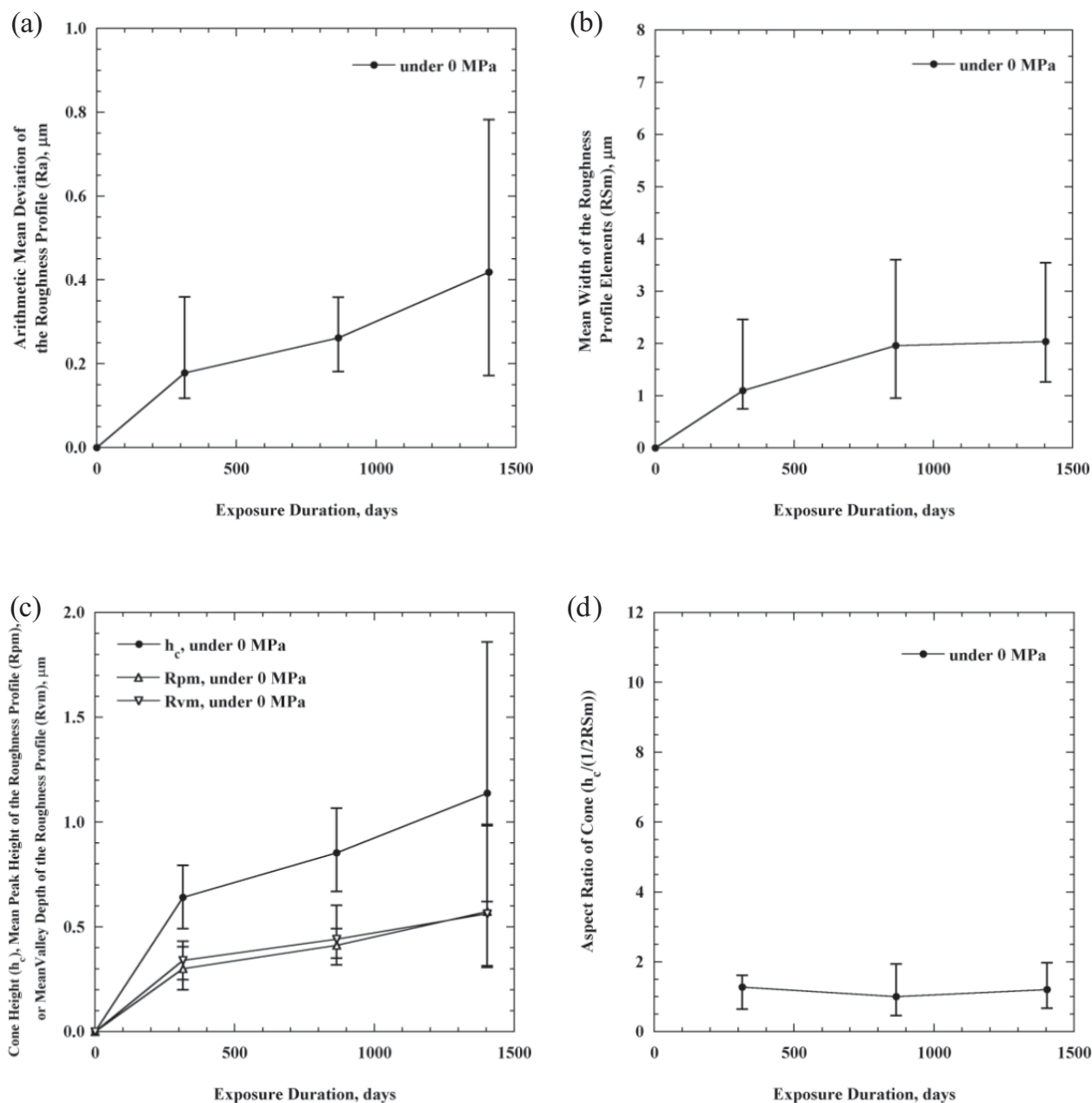


図 2-25 曝露期間と Flight-PI(無応力下)曝露面における (a) 算術平均粗さ  $R_a$ 、(b) 断面曲線要素の平均長さ  $R_{Sm}$ 、(c) AO の浸食により形成したコーンの高さ  $h_c$ 、(d) コーンのアスペクト比  $h_c/(1/2R_{Sm})$  の関係

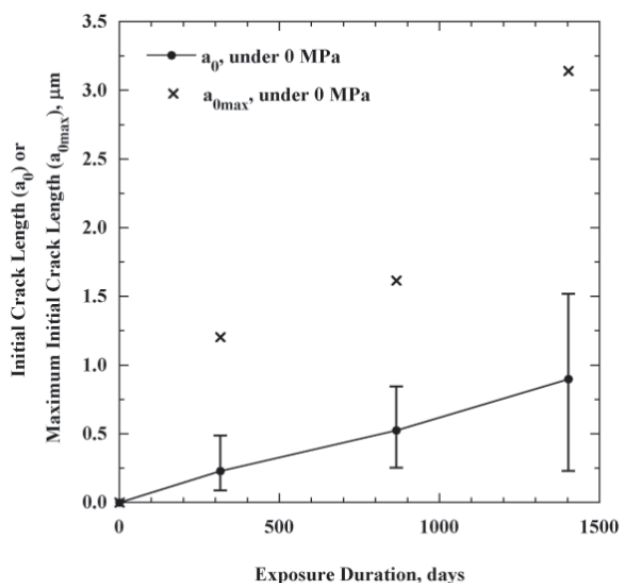


図 2-26 曝露期間と Flight-PI(無応力下)曝露面における初期クラック長さ  $a_0$ 、最大初期クラック長さ  $a_{0max}$  の関係

### 2.3.7. 破面様相

Control-PI 破面の SEM 写真を図 2-27 に示す。Control-PI 破面には、フィルム内部を起点とした放射状模様が観察された。放射状模様の中心にボイド、不純物等の欠陥は見られなかった。なお、破面全体の数箇所で同様の放射状模様が確認された。

4 枚積層した Flight-PI(無応力下)のうち、LEO 環境に直接曝露された PI フィルムの破面を図 2-28 に示す。図 2-28 において、破面上側の面が曝露面である。Flight-PI 破面には、曝露面を起点とした放射状模様が観察された。また、その放射状模様の起点周辺(図 2-28 の破線で囲んだ領域)には、凹凸が小さく平坦な領域が確認された。本論文では、この領域を平坦部(Flat region)と呼ぶ。平坦部は、曝露期間の増加に伴い拡大した。平坦部の外側は粗い面を呈しており、その粗さは平坦部から離れるにつれて大きくなった。さらに、平坦部外側の粗さは、曝露期間の増加に伴い小さくなる傾向を示した。なお、いずれの Flight-PI においても、破面全体の数箇所で曝露面を起点とした放射状模様が観察された。

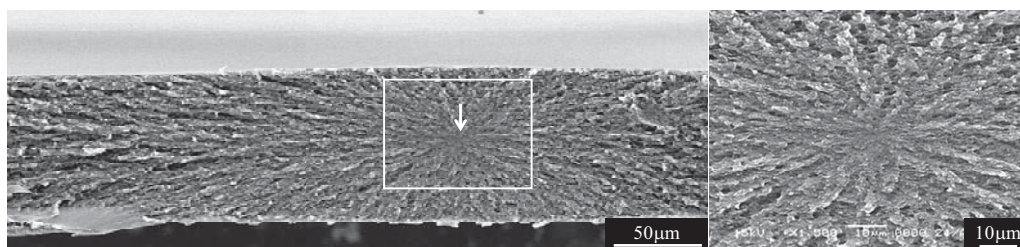


図 2-27 Control-PI 破面の SEM 写真(右図: 四角で囲んだ領域の拡大図)(矢印: 放射状模様の起点)



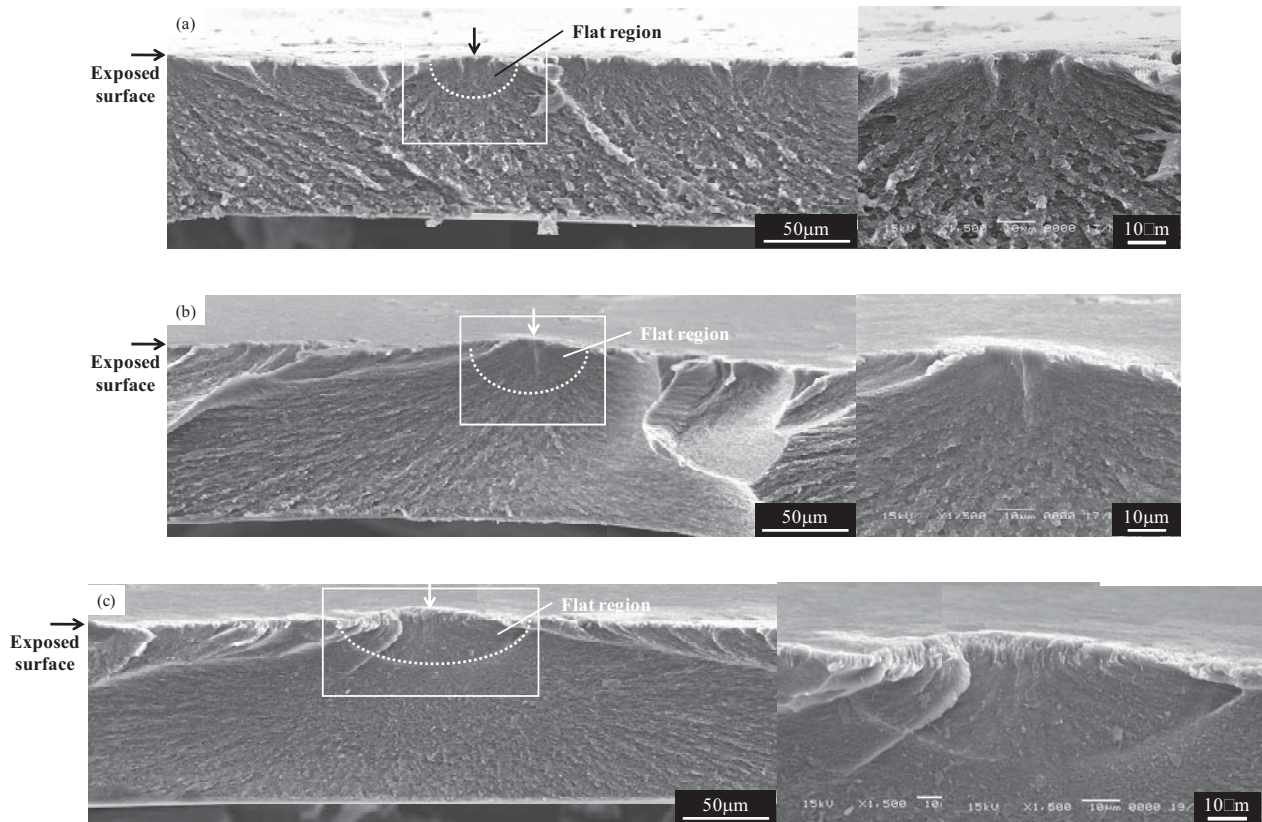


図 2-28 (a)–(c) Flight-PI(無応力下)破面の SEM 写真 ((a) Flight #1、(b) Flight #2、(c) Flight #3)  
(右図: 四角で囲んだ領域の拡大図) (矢印: 放射状模様の起点)

## 2.4. コンタミネーションの成分と影響

### 2.4.1. コンタミネーションの成分

Flight-PI 曝露面に付着したコンタミネーションの成分について調査するため、EPMA (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis) により Flight-PI 曝露面のマッピング分析を実施した。使用した装置は EPMA-1600 (島津製作所) である。マッピング分析には引張試験後の試験片を使用し、曝露面と非曝露面の境界近傍に対して分析を行った (図 2-29)。なお、マッピング分析に供した試験片には Pt 蒸着を施した。

Flight-PI (無応力下) のマッピング分析結果 (対象元素: C、O、Si) を図 2-30 に示す。Flight-PI 曝露面及びその周辺からは、O と Si が検出された。この結果より、Flight-PI 曝露面上に形成したコンタミネーション層の主成分はシリカだと推測される。なお、SM/MPAC&SEED 実験により LEO 環境に曝露した他のサンプルの表面や SM/MPAC&SEED ユニットのフレーム表面等においても、シリカを主成分としたコンタミネーションの付着が確認されている [91–96, 138–140]。また、図 2-30 から分かるように、曝露期間の増加に伴い O と Si の相対濃度が増加した。これは、曝露期間の増加に伴いシリカ層が厚くなったことに起因すると考えられる。この結果は、Flight-PI の断面 (図 2-24) より評価したコンタミネーション層の厚さ変化 (Flight #1: 約 200 nm、Flight #2: 約 350 nm、Flight #3: 約 450 nm) と一致する。1.2.5.2. に述べたように、Flight-PI 曝露面のシリカ層は、曝露面に付着したシリコンを含むコンタミネーションが AO と反応することにより形成されたと考えられる。また、シリコンを含むコンタミネーションの付着と AO によるコンタミネーションの固着が繰り返されたことにより、曝露期間の増加に伴いシリカ層は厚くなったと推察される。



図 2-24 に示したように、Flight-PI 曝露面上に堆積したコンタミネーション層の厚さは約 200–450 nm であった。一方、PI フィルムと同様、SM/SEED 実験により LEO 環境に曝露した F-OSR の曝露面に堆積したコンタミネーション層の厚さは約 20–120 nm であった(図 1-22)[91, 92]。つまり、曝露環境及び曝露期間が同等であるにもかかわらず、コンタミネーション層の厚さが大きく異なった。この結果は、コンタミネーションの付着が被汚染面の物性や汚染源との位置関係に強く依存することを示唆している。

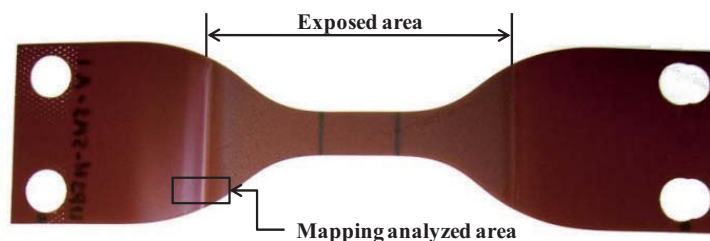


図 2-29 EPMA マッピング分析エリア

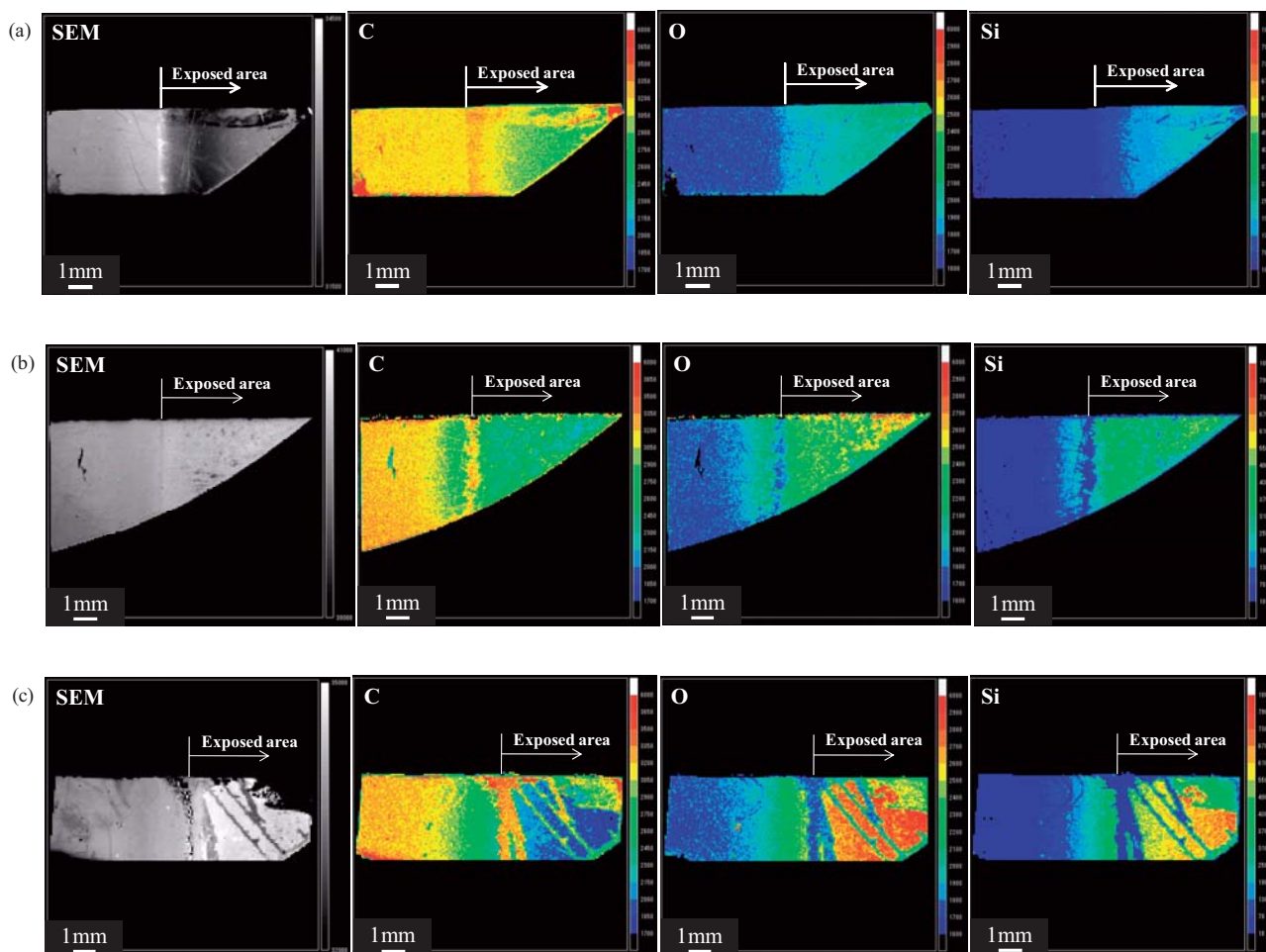


図 2-30 (a)–(c) Flight-PI(無応力下)曝露面のマッピング分析結果((a) Flight #1、(b) Flight #2、(c) Flight #3)

## 2.4.2. コンタミネーション付着の影響

### 2.4.2.1. 質量増加

コンタミネーション層が最も厚い Flight #3 について、コンタミネーションの付着による質量増加量を見積もる。SM/SEED 実験により LEO 環境に曝露した F-OSR では、曝露後に質量が増加した[91, 92]。F-OSR は、表面が無機材料でコーティングされているため、AO の浸食による質量減少は生じない。すなわち、LEO 環境曝露により増加した質量は、表面に堆積したコンタミネーション層の質量に相当すると考えられる。1403 日の曝露後に回収した F-OSR の表面には、厚さ約 120 nm のコンタミネーション層が形成しており、質量増加量は約 0.1 mg であった。この質量増加量をコンタミネーション層の厚さ及び F-OSR の曝露面積 ( $3.14 \text{ cm}^2$ ) で除することにより、コンタミネーション層が 1 nm 堆積することによる単位面積当たりの質量増加量は約  $2.65\text{E-}4 \text{ mg/cm}^2 \text{ nm}$  と計算される。この値はシリカの密度 ( $2.65 \text{ g/cm}^3$ ) [141] と一致する。そして、この値を使用すると、Flight #3 (コンタミネーション層の厚さ=約 450 nm) におけるコンタミネーションの付着による質量増加量は、約  $0.12 \text{ mg/cm}^2$  と見積もられる。

コンタミネーションの付着による質量増加を考慮すると、Flight #3 の質量減少量  $\Delta m/A$  は図 2-16 に示した値よりも約  $0.12 \text{ mg/cm}^2$  大きいと考えられる。このとき、Flight #3 の反応効率  $E_y$  は図 2-17 に示した値よりも約  $0.3\text{E-}24 \text{ atoms/cm}^2$  増加し、膜厚減少量  $\Delta t_{AO}$  は図 2-18 に示した値よりも約  $1 \mu\text{m}$  大きくなる。この  $\Delta t_{AO}$  の変化量は、Flight-PI の膜厚  $t_{Flight}$  (約  $115 \mu\text{m}$ ) と比較して十分に小さいため、コンタミネーションの付着による質量増加が Flight-PI の引張強さに与える影響は無視できると言える。

### 2.4.2.2. 原子状酸素保護層

1.2.5.2. に述べたように、シリカに変化したコンタミネーション層は AO 保護層として作用する。そのため、AO の浸食による  $F_{AO}$  モニタ材 (Vespel) の質量減少は抑制され、その質量減少量より算出した  $F_{AO}$  は SEES より予想した値より遥かに小さい値となった (表 2-1)。

また、AO をブロックするために必要なシリカ層の厚さは数 nm であり[41, 42]、厚さ数 nm 程度のシリカ層は LEO 環境曝露の初期段階で形成すると推測される。その結果、図 2-16, 18 に示したように、曝露期間の増加に伴う Flight-PI の質量減少量  $\Delta m/A$  及び膜厚減少量  $\Delta t_{AO}$  の変化がほとんど生じなかったと考えられる。

### 2.4.2.3. 曝露面に観察された局所的に深い穴 (Hole) の形成

Flight-PI 曝露面には、周囲と比較して深く浸食された穴 (Hole) が随所に存在した (図 2-22, 24)。また、Hole は曝露期間の増加に伴い徐々に深くなった (図 2-26)。Hole 形成過程の解明には地上模擬試験による詳細な調査が必要であるが、Hole 形成要因の 1 つとしてコンタミネーション層の局所的な剥離が考えられる。AO 保護層として作用するコンタミネーション層が局所的に剥離し、その領域のみが AO による浸食を受ければ、周囲と比較して深く浸食された穴が形成され、かつ、その穴は曝露期間の増加に伴い深くなる。コンタミネーション層の局所的な剥離の原因としては、スペースデブリ、マイクロメテオロイド等、微小粒子の衝突が考えられる。SM/MPAC 実験により LEO 環境に曝露したシリカエアロジェル (低密度発泡材) には、直径  $10 \mu\text{m}$  以下の微小粒子の衝突痕が数多く確認されており[142]、これら微小粒子の衝突が Flight-PI 曝露面に堆積したコンタミネーション層を局所的に剥離させた可能性がある。

## 2.5. 結言

Flight-PI の評価結果、及び、曝露面に付着したコンタミネーションが Flight-PI の評価結果に与える影響について以下にまとめる。

Flight-PI 曝露面は光沢を失い、若干白色化した。単位面積当たりの質量減少量  $\Delta m/A$  は約  $0.1 \text{ mg/cm}^2$ 、膜厚減少量  $\Delta t_{AO}$  は約  $10 \text{ }\mu\text{m}$  であり、どちらも曝露期間に伴う変化はほとんどなかった。Flight-PI の反応効率  $E_y$  は約  $2.5\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であり、PI フィルムにおける一般的な値 (約  $3.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ ) と同程度であった。Flight-PI の引張強さ・伸びは、曝露期間の増加に伴い低下する傾向を示した。しかし、弾性率、5%ひずみ時引張応力、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は見られなかった。Flight-PI 曝露面は AO の浸食により粗い面を呈していた。また、曝露面にはコンタミネーションが全体的に付着しており、コンタミネーションは曝露期間の増加に伴い徐々に厚くなった。さらに、曝露面には周囲と比較して深く浸食された穴 (Hole) が随所に存在していた。曝露面の粗さ及び Hole の深さは、曝露期間の増加に伴い徐々に増加した。Control-PI 破面には、フィルム内部を起点とした放射状模様が観察された。一方、Flight-PI 破面には、曝露面を起点とした放射状模様が確認された。また、放射状模様の起点周辺には平坦部が存在し、その面積は曝露期間の増加に伴い拡大する傾向にあった。なお、いずれの評価においても、曝露中の引張応力の影響は見られなかった。

Flight-PI 曝露面の EPMA 分析の結果、曝露面からは O と Si が検出された。よって、曝露面に堆積したコンタミネーションの主成分はシリカであり、シリコンを含むコンタミネーションが曝露面に付着し、AO と反応することにより形成したと考えられる。また、シリコンを含むコンタミネーションの付着と AO によるコンタミネーションの固着が繰り返された結果、曝露期間の増加に伴いコンタミネーションは厚くなったと推測される。Flight #3 (コンタミネーション層の厚さ=約  $450 \text{ nm}$ ) において、コンタミネーションの付着による質量増加量は約  $0.12 \text{ mg/cm}^2$  と見積られた。この質量増加が Flight-PI の引張強さに与える影響は十分に小さく、無視できると判断された。コンタミネーションの主成分がシリカであることから、コンタミネーションは AO 保護層として作用したと考えられる。その結果、 $F_{AO}$  モニタ材 (Vespel) の質量減少量より算出した  $F_{AO}$  は SEES による予想値を遥かに下回った。Flight-PI 曝露面に観察された Hole の形成要因として、コンタミネーションの局所的な剥離が考えられる。コンタミネーションが局所的に剥離し、その領域のみが AO による浸食を受ければ、局所的に深い穴が曝露面に形成され、かつ、その穴は曝露期間の増加に伴い深くなる。

### 3. 地上模擬試験

#### 3.1. 緒言

軌道上材料曝露実験から得られた評価結果は、実宇宙環境が材料に与える影響を知ることのできる重要かつ貴重なデータである。しかし、宇宙環境に曝露した材料は、多くの宇宙環境因子の複合的な影響を受ける。そのため、軌道上材料曝露実験の評価結果から個々の宇宙環境因子の影響を抽出して解析することは困難である。宇宙環境曝露による材料劣化の根本的な要因を突き止めるには、個々の宇宙環境因子を分離した地上模擬試験を行う必要がある。

そこで、本研究では、地上模擬試験として PI フィルムに対し AO、UV、EB 照射試験を実施した。AO、UV、EB は、宇宙環境因子の中でも、PI フィルムの機械特性劣化に寄与する可能性が高い。AO、UV、EB 照射試験の後、それぞれの宇宙環境因子が PI フィルムの機械特性に与える影響について引張試験より評価した。また、Flight-PI の評価と同様、照射面形態評価及び破面観察を実施した。さらに、引張応力を負荷した状態で各照射試験に供した PI フィルムに対しても同様の評価を行った。

本章では、地上模擬試験における PI フィルムの評価結果について示す。

#### 3.2. 実験方法

##### 3.2.1. サンプル

地上模擬試験では、SM/SEED 実験のサンプルと同様、ダンベル型(図 2-2)に打抜いた膜厚 125  $\mu\text{m}$  の UPILEX-S(宇部興産)を使用した。なお、SM/SEED 実験では PI フィルムを 4 枚積層した状態でユニットに搭載したのに対し、地上模擬試験では PI フィルムを積層せずに使用した。1.2.で述べたように、本実験で実施した地上模擬試験(AO、UV、EB 照射試験)のうち、膜厚が大きく減少するのは AO 照射試験のみだと考えられる。そして、AO 照射試験条件(表 3-4)のうち、 $F_{AO}$  が最も大きい場合( $F_{AO}=3.0\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$ )における PI フィルムの膜厚減少量 $\Delta t_{AO}$ は、(2-6)式より約 105  $\mu\text{m}$ と計算される。ここで、 $E_y=3.0\text{E}-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ 、 $E_{yK}=3.0\text{E}-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ とした。つまり、単層 PI フィルム( $t_0=125 \mu\text{m}$ )は、AO 照射試験後においても、引張試験や照射面観察等を実施するのに十分な膜厚を有すると予想される。

##### 3.2.2. 張力負荷機構

SM/SEED 実験と同様、PI フィルムを張力負荷機構に搭載し、引張応力(0、1.4、7.0 MPa)を負荷した状態で各照射試験を実施した。AO、EB 照射試験で使用した張力負荷機構、及び、UV 照射試験で使用した張力負荷機構を図 3-1、2 にそれぞれ示す。いずれの張力負荷機構もサンプルの一端を固定し、他端をバネまたは重りで牽引することにより、サンプルの長手方向に一定の引張応力を負荷することができる。また、ダンベル型 PI フィルムのつかみ部は Al プレートでカバーされ、狭い平行部近傍のみが照射される構造となっている。AO、EB 照射試験における PI フィルムの照射面積  $A$  は 2.52  $\text{cm}^2$ 、UV 照射試験における  $A$  は 3.94  $\text{cm}^2$  である。



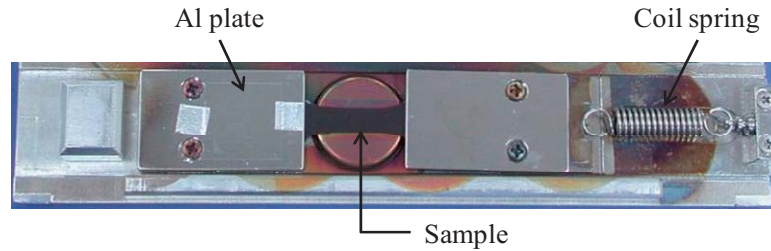


図 3-1 AO、EB 照射試験で使用した張力負荷機構の外観

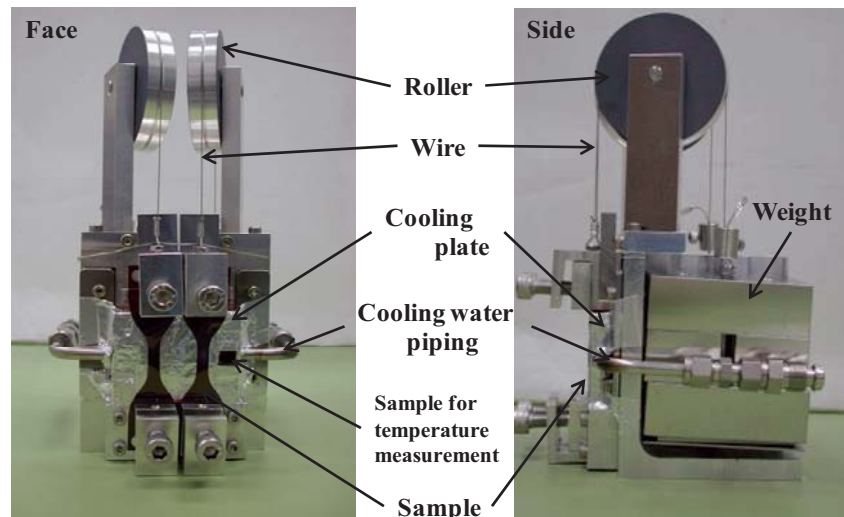


図 3-2 UV 照射試験で使用した張力負荷機構の外観

### 3.2.3. 地上模擬試験

#### 3.2.3.1. 真空複合環境試験設備[143, 144, 186, 187]

AO 及び EB 照射試験には、JAXA 筑波宇宙センターの真空複合環境試験設備 (Combined Space Effects Test Facility) を使用した。当該設備の主要部の外観及び構成概略図を図 3-3、4 に示す[143, 144]。当該設備の主要部はサンプル導入室 (Sample Induction Chamber)、及び、照射チャンバ (Irradiation Chamber) で構成される。各チャンバはゲート弁で仕切られており、また、各チャンバには真空ポンプが装備されている。サンプル導入室はサンプルを出し入れする際のエアロックとして機能し、照射チャンバ内は常に高真空状態が維持されている。

照射チャンバの断面構成図を図 3-5 に示す[143, 144, 186, 187]。照射チャンバには、AO、VUV、EB のビーム源として、レーザデトネーション型 AO 発生装置、重水素ランプ、電子銃が装備されており、高真空下におけるこれらビームの単独照射及び同時複合照射が可能である。AO 照射試験時には、AO の発生をモニタするための QCM を照射チャンバの直線導入機に設置する。一方、VUV 照射試験時には、VUV の強度をモニタするための UV センサを直線導入機に設置する。サンプルホルダは温度制御ブロックの上にセットされ、温度制御ブロックからの熱伝導によりサンプルの温度制御が可能である。真空複合環境試験設備の仕様を表 3-1 に示す[143, 144, 186]。以下に、本実験で使用した AO 及び EB のビーム源について説明する。

真空複合環境試験設備に装備されているレーザデトネーション型 AO 発生装置の概要図を図 3-6 に示す[143, 144]。当該装置はレーザ推進の原理を応用した AO 発生装置であり、Physical Sciences Inc. により開発された [145–147]。照射チャンバ上部に設置されたノズル内部に酸素ガスをパルス状に導入し (図 3-6①)、そこへガス導



入と同期させた炭酸ガスレーザー光 ( $\lambda=10.6\ \mu\text{m}$ 、Laser power=約 10 J/pulse) を入射する(図 3-6②)。すると、ノズルスロート部で酸素ガスのブレイクダウンが生じ、高温プラズマが生成する。高温プラズマはデトネーション波として伝播し、ノズル内部の酸素ガスが AO に解離する。さらに、プラズマの熱エネルギーは AO の運動エネルギーに変換され、高速の AO がサンプルホルダに対しほぼ垂直に入射する(図 3-6③)。また、AO ビームに少量含まれる酸素イオン ( $\text{O}^+$ ) と電子が結合して生成した AO のエネルギー遷移 ( $\text{O}(^5\text{P}) \rightarrow \text{O}(^5\text{S})$ ) により、波長 777.4 nm の発光が生じる[145–148]。ノズルとサンプルホルダの間に設置した 2 台のラジオメータにより、この遷移放射光を検知し、その時間差から AO の速度を算出する。AO の速度は、酸素ガス導入と炭酸ガスレーザー光入射のタイミングにより調整することが可能であり、LEO における AO 環境を模擬する場合は約 8 km/s に設定する。

真空複合環境試験設備に装備されている電子銃は、EPS-500(日新電機)をベースとしたものである。フィラメントを加熱することで発生した熱電子を加速し、照射チャンバ上部のポートからサンプルホルダへ入射させる。EB は X-Y 走査によりサンプルホルダ全面に照射される。加速電圧は 200–500 kV、線源電流は 0.1–2.0 mA の範囲で可変である。ビーム経路上には、フィラメントが設置されているチャンバと照射チャンバの真空隔壁となる金属箔が 2 枚、さらに、これら金属箔間には大気層が存在する。金属箔及び大気層により EB は散乱・減衰するため、線源での加速電圧とサンプルホルダ面での EB エネルギーは一致しない。ビーム経路上の散乱・減衰を考慮して計算したサンプルホルダ面上での推定 EB エネルギーを表 3-2 に示す[143]。

表 3-1 真空複合環境試験設備の仕様[143, 144, 186]

項目	仕様
照射チャンバの真空圧力	$10^{-5}\ \text{Pa}$ 以下 (AO 照射時: $10^{-3}$ – $10^{-2}\ \text{Pa}$ )
サンプル	標準寸法: 25 mm $\phi$ $\times$ 3 mm t (有効照射範囲: 20 mm $\phi$ ) 搭載可能な最大サンプル数: 18 (モニタ材を含む)
AO 照射装置	方式: レーザデトネーション法 レーザー装置: パルス $\text{CO}_2$ レーザ レーザー光波長及び出力: 10.6 $\mu\text{m}$ 、ca. 10 J/pulse パルスレート: 12 Hz AO ビーム速度: ca. 8 km/s (並進エネルギー: ca. 5 eV) フラックス: ca. $5 \times 10^{15}\ \text{atoms/cm}^2\text{s}$
VUV 照射装置	光源: 30 W 重水素ランプ (48 本) ランプ電流: 250–350 mA 管電圧: 70–90 V フラックス: 0.3–0.5 $\text{mW/cm}^2$ ( $\lambda=120$ –200 nm の積分強度)
EB 照射装置	ビーム走査: X-Y 走査 加速電圧: 200–500 kV 線源電流: 0.1–2.0 mA フラックス: 1 kGy/min (加速電圧=500 kV、線源電流=0.2 mA)
サンプル温度制御	温度制御範囲: -150–80 $^{\circ}\text{C}$ 温度制御点: 温度制御ブロック

表 3-2 線源加速電圧とサンプルホルダ面上での推定 EB エネルギー[143]

線源加速電圧, kV	サンプルホルダ面上での 推定 EB エネルギー, keV
200	144
300	254
400	358
500	460

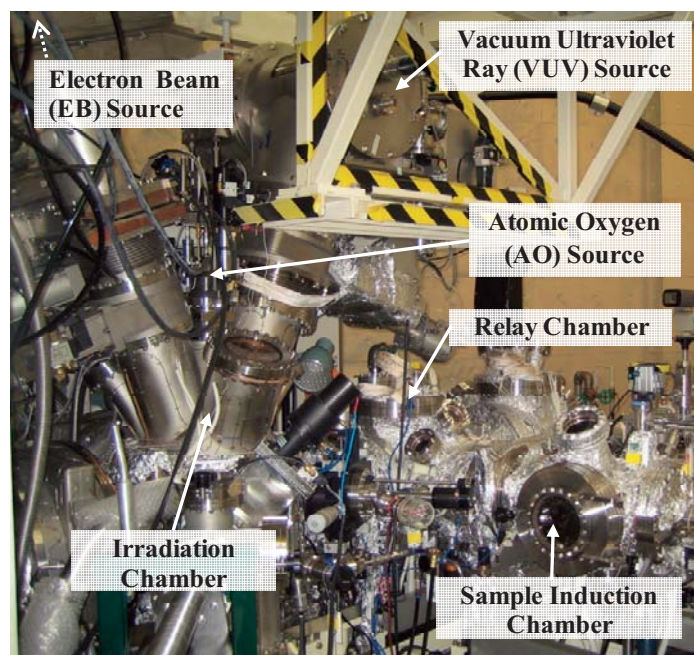


図 3-3 真空複合環境試験設備主要部の外観[143, 144]

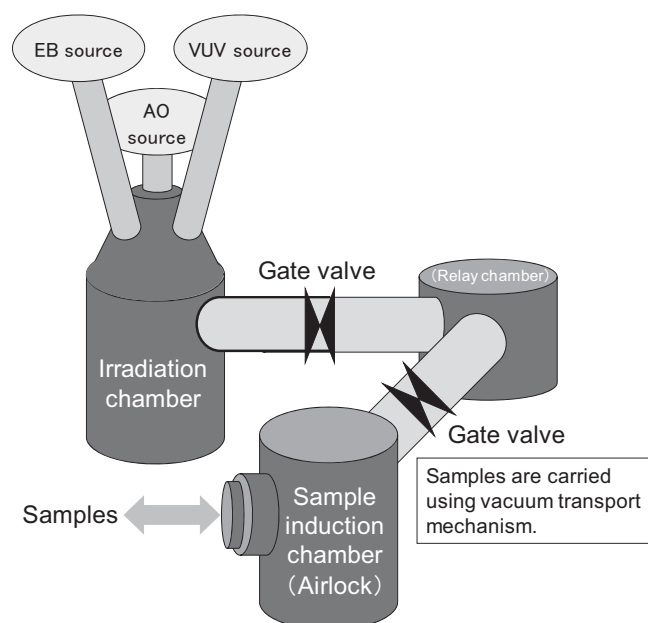


図 3-4 真空複合環境試験設備主要部の構成概略図[143, 144]

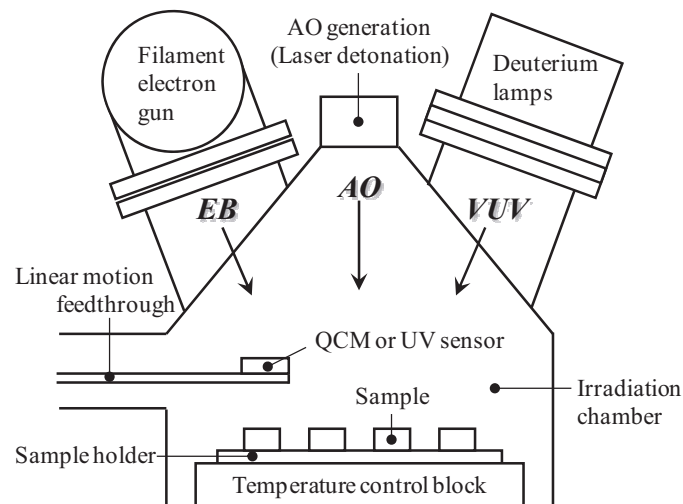


図 3-5 照射チャンバの断面構成図[143, 144, 186, 187]

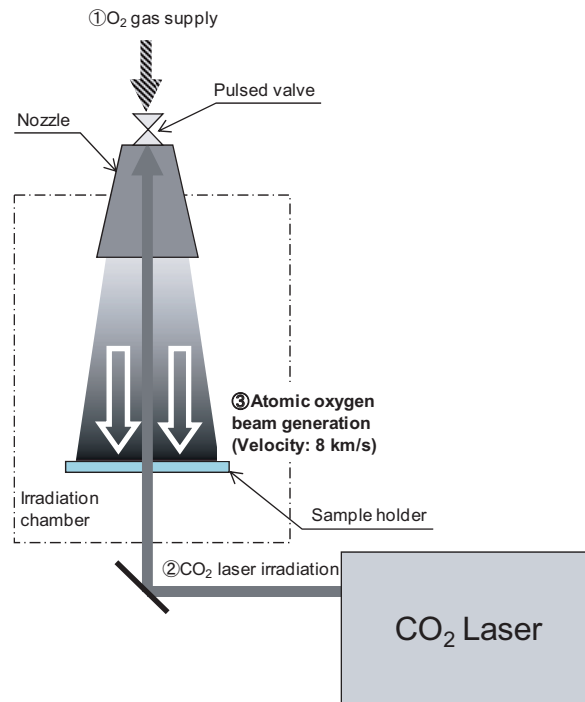


図 3-6 レーザデトネーション型 AO 発生装置の概要図[143, 144]

### 3.2.3.2. 紫外線照射装置[129, 149]

UV 照射試験には、JAXA 筑波宇宙センターにある UV 照射装置 (JAXA UV Test Equipment) を使用した。UV 照射装置の外観及び構成概略図を図 3-7、8 にそれぞれ示す[149]。UV 照射装置は光源部 (Light Source) と小型スペースチャンバ (Small Space Chamber) で構成され、光源部には 6 kW キセノン (Xe) ランプを装備している。Xe ランプより発せられた光は、反射鏡及びレンズにより小型スペースチャンバ内に設置された試料台に集光される。反射鏡には紫外域のみを反射するダイクロイックミラーを使用している。UV フラックス ( $\lambda=200\text{--}400\text{ nm}$ ) は、マルチスペクトルラジオメータ MSR-700 (オプトリサーチ) により計測する。ランプ電圧を調整することにより UV フラッ

クスは可変であり、最大 UV フラックスは 10 solar である。ここで、1 solar は AM0 太陽光の単位時間当たりのエネルギーであり、波長 200–400 nm では  $1 \text{ solar} = 11.8 \text{ mW/cm}^2$  である。UV 照射装置の仕様を表 3-3 に示す。

表 3-3 UV 照射装置の仕様[149]

項目	仕様
UV フラックス	最大 10 solar <sup>*1</sup>
照射エリア	150 × 150 mm
UV の均一性	± 3%以下
光源	6 kW キセノンランプ
到達真空圧力	1.0E-6 Pa 以下

<sup>\*1</sup>  $1 \text{ solar} = 11.8 \text{ mW/cm}^2$  ( $\lambda = 200\text{--}400 \text{ nm}$ )



図 3-7 UV 照射装置の外観

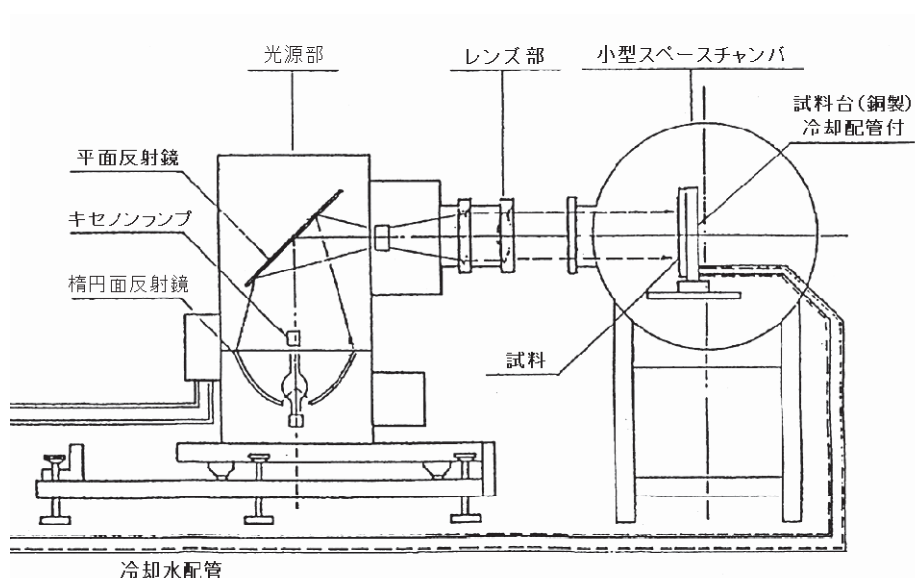


図 3-8 UV 照射装置の構成概略図[149]

### 3.2.3.3. 原子状酸素照射試験条件

PI フィルムに対する AO 照射試験条件を表 3-4 に示す。LEO における AO 環境を模擬するため、AO の速度は約 8 km/s に設定した。サンプルと一緒にホルダに設置した Kapton H の質量減少量 ( $\Delta m_K$ , g) から、以下の式を使用して  $F_{AO}$  を計算した[150]。

$$F_{AO} = \frac{\Delta m_K}{A_K \rho_K E_{yK}} \quad (3-1)$$

ここで、 $A_K$  は Kapton H の照射面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $\rho_K$  は Kapton H の密度 ( $1.42 \text{ g/cm}^3$ ) である。AO 照射中のサンプルホルダ温度は 10–30 °C であった。本論文では、AO 照射試験後の PI フィルムを AO-PI と呼ぶ。

表 3-4 PI フィルムに対する AO 照射試験条件

AO velocity, km/s	ca. 8.0
AO flux, atoms/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$	ca. 5.0E15
AO fluence ( $F_{AO}$ ), atoms/ $\text{cm}^2$	ca. 3.0E20
	ca. 8.5E20
	ca. 1.3E21
	ca. 1.8E21
	ca. 3.0E21
Vacuum, Pa	1E-3–1E-2

### 3.2.3.4. 紫外線照射試験条件

PI フィルムに対する UV 照射試験条件を表 3-5 に示す。UV フラックスは 10 solar に設定した。UV 照射によるサンプルの温度上昇を防ぐため、水冷した冷却板上にサンプルを設置した(図 3-2)。また、UV 照射中の照射面温度は、温度測定用サンプルの表面に貼り付けた熱電対により計測した(図 3-2)。本論文では、UV 照射試験後の PI フィルムを UV-PI と呼ぶ。

表 3-5 PI フィルムに対する UV 照射試験条件

UV flux, solar <sup>*1</sup>	10
UV fluence ( $F_{UV}$ ), ESD <sup>*2</sup>	20
	35
	69
Sample surface temperature, °C	10–30
Vacuum, Pa	1E-5–1E-4

<sup>\*1</sup> 1 solar=11.8 mW/ $\text{cm}^2$  ( $\lambda=200\text{--}400 \text{ nm}$ )

<sup>\*2</sup> Equivalent Solar Day, 1 ESD=1.02E7 J/ $\text{m}^2$  ( $\lambda=200\text{--}400 \text{ nm}$ )

### 3.2.3.5. 電子線照射試験条件

PI フィルムに対する EB 照射試験条件を表 3-6 に示す。加速電圧は 200 kV、線源電流は 2.0 mA に設定した。当該条件におけるドーズレートは、三酢酸セルロース(CTA: Cellulose Triacetate)線量計 FTR-125(富士フィルム)

を用いて求めた。また、EB 照射中のサンプルホルダ温度は 10–30 °C であった。本論文では、EB 照射試験後の PI フィルムを EB-PI と呼ぶ。

表 3-6 PI フィルムに対する EB 照射試験条件

Accelerating voltage, kV	200
Electron flow, mA	2.0
Dose rate, kGy/s	6.2E-2
Total dose (TD), kGy	1.6
	3.3
Vacuum, Pa	1E-5–1E-4

### 3.2.4. 評価方法

#### 3.2.4.1. 外観観察

2.2.4.1.と同様に、各照射試験前後における PI フィルムの外観を撮影した。

#### 3.2.4.2. 質量測定

2.2.4.2.と同様に、各照射試験前後における PI フィルムの質量測定を実施した。

#### 3.2.4.3. 反応効率計算

質量減少量 $\Delta m$ と $F_{AO}$ (表 3-4)から、(1-2)式を使用して AO-PI の反応効率 $E_y$ を計算した。

#### 3.2.4.4. 膜厚計算

AO-PIの膜厚( $t_{AO}$ ,  $\mu\text{m}$ )は、Flight-PIの膜厚 $t_{Flight}$ と同様、(2-6)式を使用して AO の浸食による膜厚減少量 $\Delta t_{AO}$ を計算し、それを初期膜厚 $t_0$ より差し引くことにより求めた。

$$t_{AO} = t_0 - \Delta t_{AO} \quad (3-2)$$

一方、UV 及び EB 照射では、PI フィルムの表面形態はほとんど変化しないと予想される。そこで、UV-PI の膜厚( $t_{UV}$ ,  $\mu\text{m}$ )は、質量減少量から平均的な膜厚減少量( $\Delta t_{UV}$ ,  $\mu\text{m}$ )を計算し、 $t_0$  から差し引くことにより計算した。EB-PI の膜厚( $t_{EB}$ ,  $\mu\text{m}$ )についても同様に計算した。

$$t_{UV} = t_0 - \Delta t_{UV} \quad (3-3)$$

$$\Delta t_{UV} = 10^4 \frac{\Delta m}{A\rho} \quad (3-4)$$

$$t_{EB} = t_0 - \Delta t_{EB} \quad (3-5)$$

$$\Delta t_{EB} = 10^4 \frac{\Delta m}{A\rho} \quad (3-6)$$

#### 3.2.4.5. 引張試験

AO-PI、UV-PI、EB-PI に対し、ASTM D-638-03[129]に準拠した引張試験を実施した。試験装置、試験条件、引張強さ・伸びの定義、ひずみの計算手法は 2.2.4.5.と同様である。なお、AO-PI、UV-PI、EB-PI の応力 $\sigma$ (MPa)



は、以下の式より計算した。

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_{AO} \times 10^{-3}} \quad \text{for AO-PI} \quad (3-7)$$

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_{UV} \times 10^{-3}} \quad \text{for UV-PI} \quad (3-8)$$

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_{EB} \times 10^{-3}} \quad \text{for EB-PI} \quad (3-9)$$

### 3.2.4.6. 照射面形態評価

AO-PI、UV-PI、EB-PI 照射面の SEM 観察を実施した。照射面観察には、ダンベル型 PI フィルムと同じ条件で各照射試験に供した円形 PI フィルム( $\phi=1$  in.)を使用した。観察に使用した装置及び観察条件は 2.2.4.6.と同様である。

AO-PI については、照射面観察に加え、照射面近傍の断面観察及び表面性状評価を実施した。これらの評価には、ダンベル型 PI フィルムと同じ条件で AO 照射した円形 PI フィルム( $\phi=1$  in.)を使用した。断面切削・観察に使用した装置、断面切削・観察条件、評価した表面性状パラメータは 2.2.4.6.と同様である。

一般に、高分子フィルムには微細な無機粒子( $\text{SiO}_2$  粒子等)が添加されている。これは、フィルム表面に易滑性を付与するためである。この無機粒子はポリマーアッシュと呼ばれる[98, 151]。高分子フィルムに対し AO 照射すると、高分子フィルムは浸食され、その膜厚は徐々に減少していく。一方、ポリマーアッシュは、AO による浸食を受けない。その結果、ポリマーアッシュは AO 照射面に堆積していく(図 3-9)。照射面に堆積したポリマーアッシュは、照射面形態評価の妨げとなる。そのため、AO-PI についてのみ、照射面観察及び断面切削の前に試験片を蒸留水に浸漬し、ポリマーアッシュを除去した。ポリマーアッシュ除去前後における AO 照射面の比較を Appendix 22.に示す。

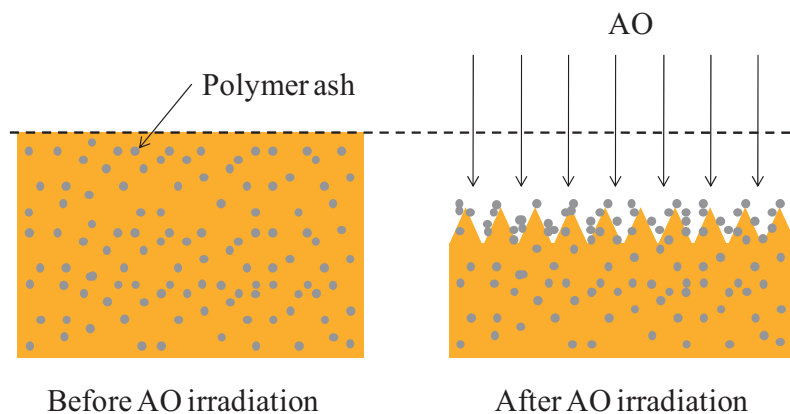


図 3-9 AO 照射面に堆積するポリマーアッシュの断面模式図

### 3.2.4.7. 破面観察

2.2.4.7.と同様に、AO-PI、UV-PI、EB-PI 破面の SEM 観察を実施した。

### 3.3. 評価結果

#### 3.3.1. 外観

AO-PI、UV-PI、EB-PI(無応力下)の外観変化を図 3-10–12 に示す。AO-PI 照射面は光沢を失い、白色化した。また、白色化は  $F_{AO}$  の増加に伴い顕著になった。一方、UV-PI、EB-PI の外観は、Control-PI の外観(図 2-14)とほぼ同等で、変色等は生じなかった。照射試験中の引張応力の違いによる外観の変化は、いずれの PI フィルムにおいても確認されなかった。

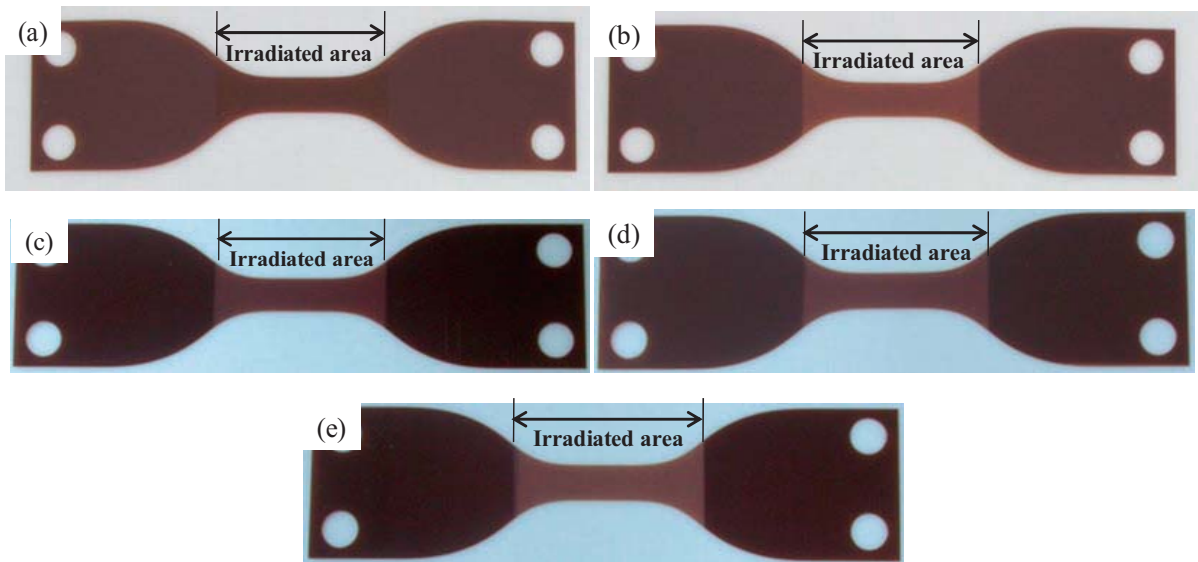


図 3-10 (a)–(e) AO-PI(無応力下)の外観

( $F_{AO}$ : (a)  $3.0E20$ 、(b)  $8.5E20$ 、(c)  $1.3E21$ 、(d)  $1.8E21$ 、(e)  $3.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup>)

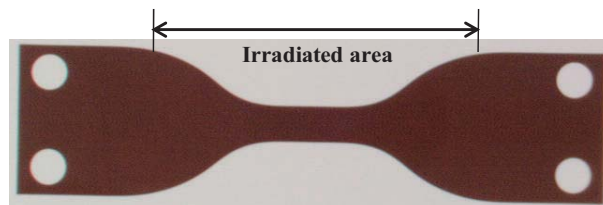


図 3-11 UV-PI(無応力下)の外観( $F_{UV}$ : 69 ESD)

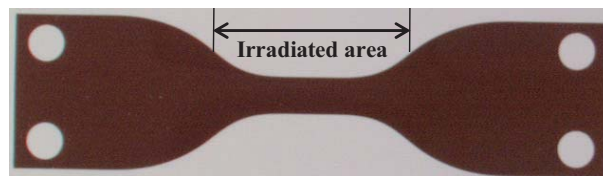


図 3-12 EB-PI(無応力下)の外観( $TD$ : 3.3 kGy)

#### 3.3.2. 質量減少量

$F_{AO}$ 、 $F_{UV}$ 、 $TD$ と単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m/A$ の関係を図 3-13 に示す。ここで、 $\Delta m/A$ は、質量減少量 $\Delta m$ を照射面積 $A$ (AO-PI、EB-PI:  $2.52 \text{ cm}^2$ 、UV-PI:  $3.94 \text{ cm}^2$ )で除することにより求めた。図 3-13 から分かるように、

AO-PI においてのみ顕著な質量減少が生じ、AO-PI の  $\Delta m/A$  は  $F_{AO}$  にほぼ比例して増加した。また、いずれの PI フィルムにおいても、照射試験中の引張応力が  $\Delta m/A$  に与える影響は確認されなかった。

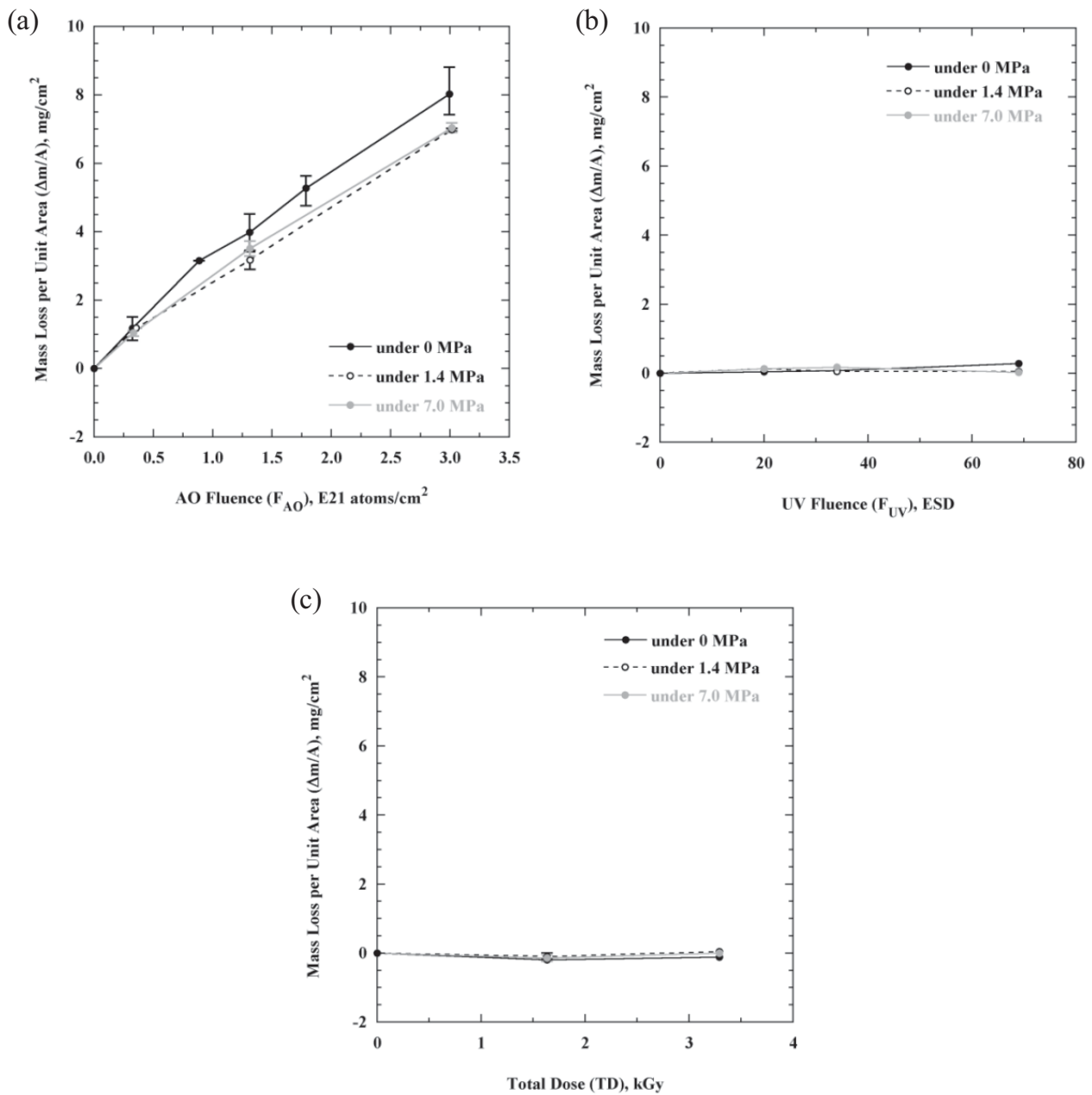


図 3-13 (a)  $F_{AO}$ 、(b)  $F_{UV}$ 、(c)  $TD$  と PI フィルムの単位面積当たりの質量減少量  $\Delta m/A$  の関係

### 3.3.3. 反応効率

$F_{AO}$  と AO-PI の反応効率  $E_y$  の関係を図 3-14 に示す。 $F_{AO}$  が小さいとき、AO-PI の  $E_y$  は約  $2.5\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であり、PI フィルムにおける一般的な値 (約  $3.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ ) とほぼ同等であった。しかし、 $F_{AO}$  の増加に伴い  $E_y$  は徐々に減少し、 $3.0\text{E}21 \text{ atoms}/\text{cm}^2$  における  $E_y$  は約  $2.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であった。この結果は、ポリマーアッシュに起因すると考えられる。3.2.4.6. で述べたように、ポリマーアッシュは無機粒子であり、 $F_{AO}$  の増加に伴い徐々に AO

照射面に堆積していく(図 3-9)。そして、堆積したポリマーアッシュは AO をブロックし、下地の PI フィルムが AO により浸食されるのを防ぐ。その結果、 $F_{AO}$  の増加に伴い質量減少率が小さくなり、 $E_y$  が低下したと考えられる。なお、照射試験中に引張応力を負荷したサンプルは、無応力下のサンプルとほぼ同程度の  $E_y$  を示した。

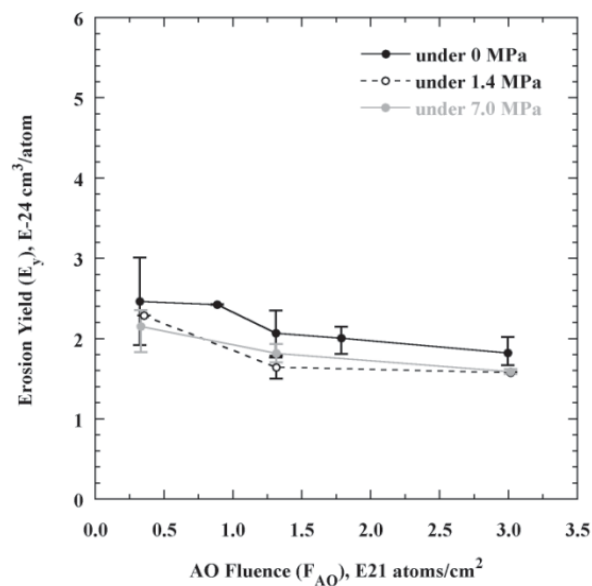


図 3-14  $F_{AO}$ と AO-PI の反応効率  $E_y$  の関係

### 3.3.4. 膜厚減少量

$F_{AO}$ 、 $F_{UV}$ 、 $TD$ とPIフィルムの膜厚減少量 $\Delta t_{AO}$ 、 $\Delta t_{UV}$ 、 $\Delta t_{EB}$ の関係を図3-15に示す。 $\Delta t_{AO}$ 、 $\Delta t_{UV}$ 、 $\Delta t_{EB}$ は、図3-13に示した単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m/A$ と同様の変化挙動を示した。つまり、AO-PI においてのみ顕著な膜厚減少が生じ、 $\Delta t_{AO}$ は  $F_{AO}$  にほぼ比例して増加した。また、照射試験中の引張応力の影響は見られなかった。

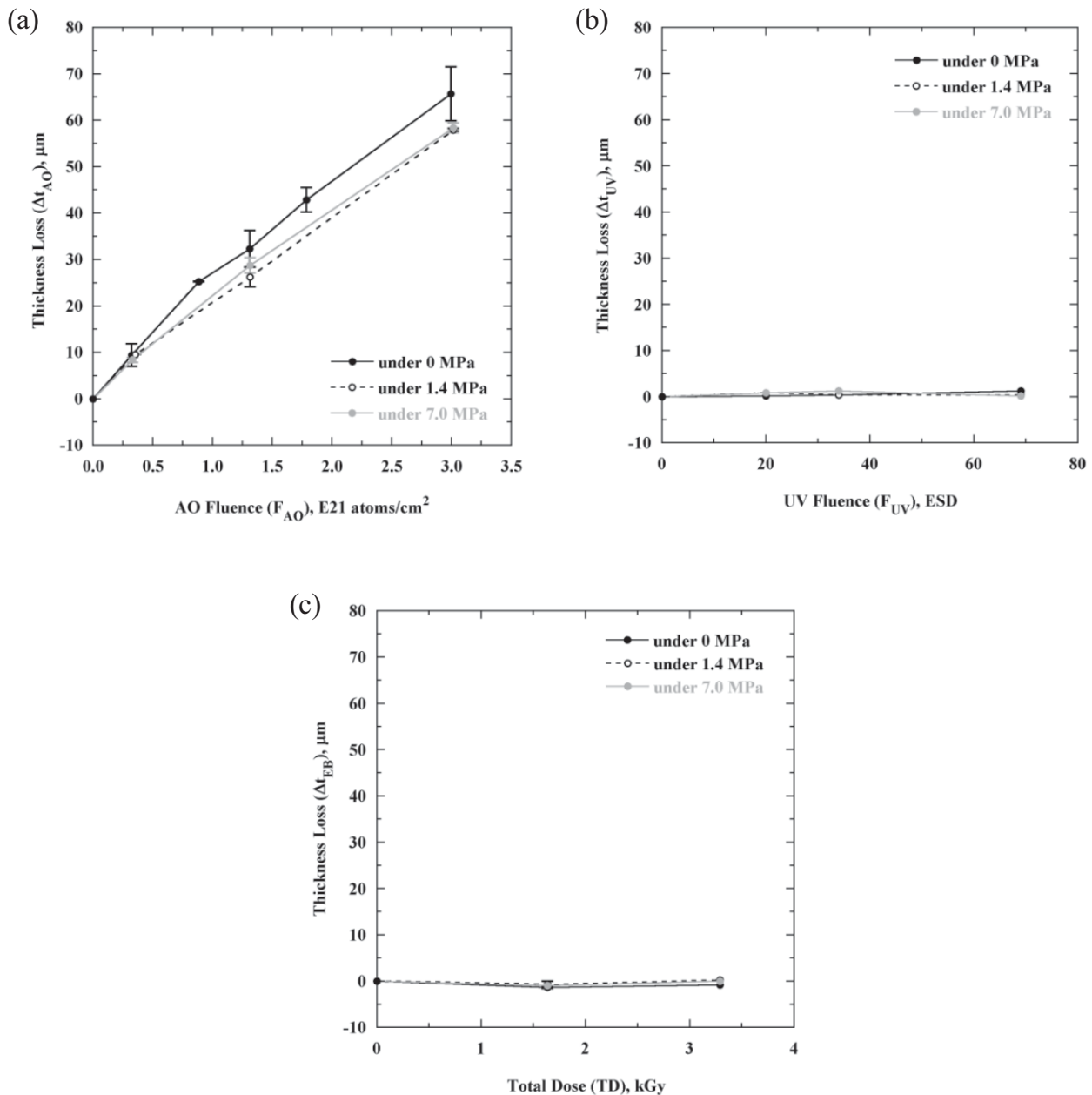


図 3-15 (a)  $F_{AO}$ 、(b)  $F_{UV}$ 、(c)  $TD$  と PI フィルムの膜厚減少量  $\Delta t_{AO}$ 、 $\Delta t_{UV}$ 、 $\Delta t_{EB}$  の関係

### 3.3.5. 引張特性

$F_{AO}$ 、 $F_{UV}$ 、 $TD$  と各 PI フィルムの引張強さ・伸びの関係を図 3-16-18 に示す。AO-PI の引張強さ・伸びは、 $F_{AO}$  の増加に伴い徐々に低下した。3.0E21 atoms/cm<sup>2</sup> における AO-PI の引張強さは Control-PI の約 70%であり、一方、伸びは Control-PI の約 25%であった。UV-PI の引張強さ・伸びは、 $F_{UV}$  の増加に伴い若干低下する傾向を示したが、その低下の程度は Control-PI における引張強さ・伸びのバラツキの範囲内であり、有意な差ではないと判断した。EB-PI の引張強さ・伸びは、Control-PI とほぼ同等であった。なお、いずれの PI フィルムにおいても、照射試験中の引張応力が引張強さ・伸びに与える影響は見られなかった。

AO-PI、UV-PI、EB-PI (無応力下) の応力-ひずみ曲線を図 3-19 に示す。いずれの応力-ひずみ曲線も

Control-PI のものとはほぼ重なっており、AO、UV、EB 照射による PI フィルムの弾性率、5%ひずみ時引張応力(約 215 MPa)、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は生じなかった。つまり、AO-PI は、Control-PI と同じ応力-ひずみ曲線上で引張強さ・伸びが低下した。

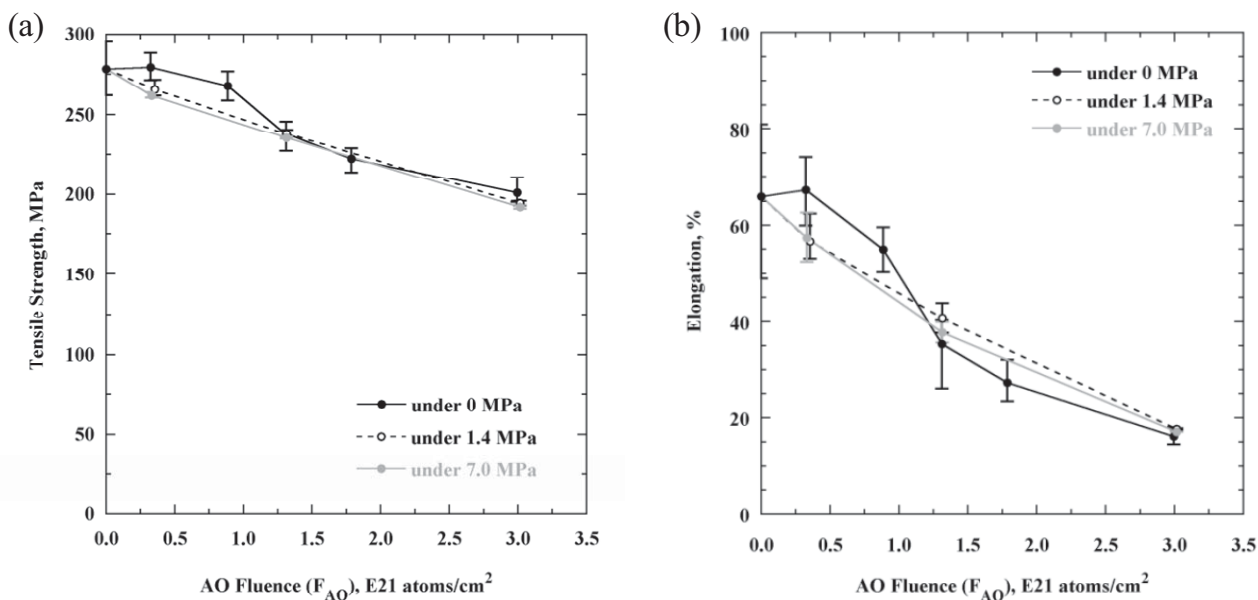


図 3-16  $F_{AO}$ と AO-PI の(a)引張強さ及び(b)伸びの関係

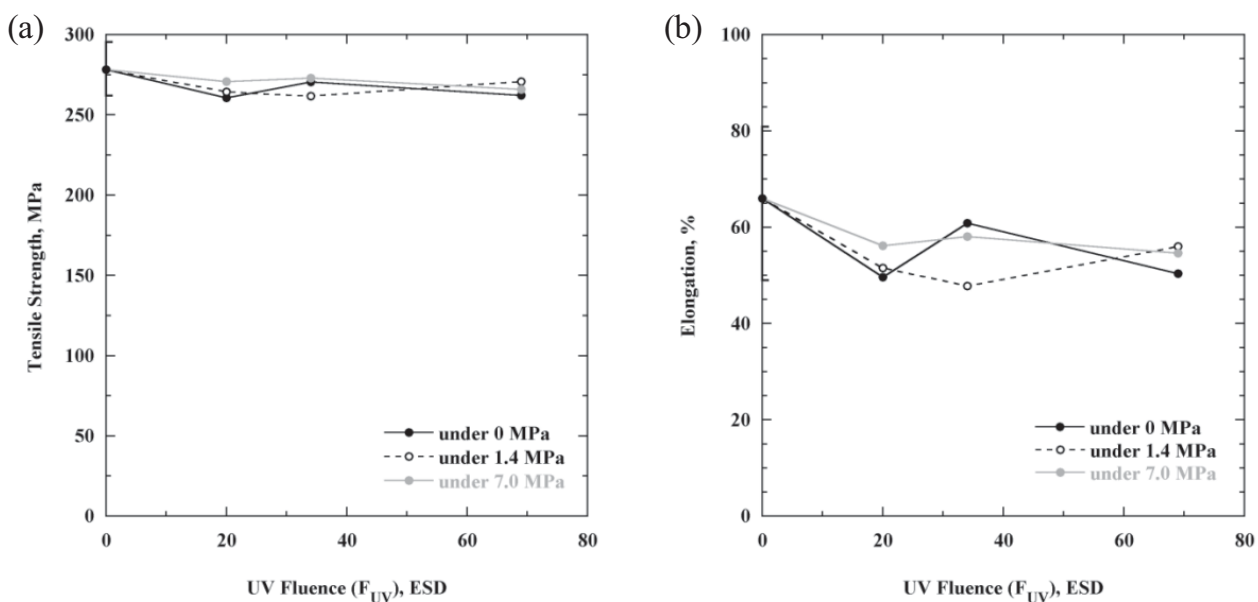


図 3-17  $F_{UV}$ と UV-PI の(a)引張強さ及び(b)伸びの関係



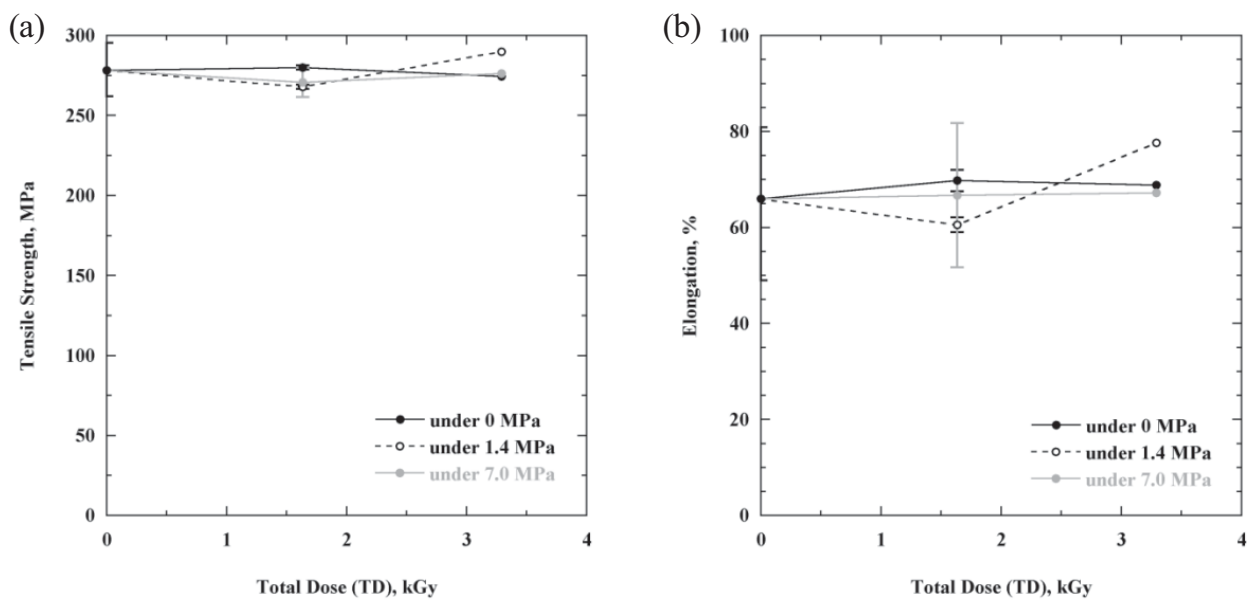


図 3-18 TD と EB-PI の (a) 引張強さ及び (b) 伸びの関係

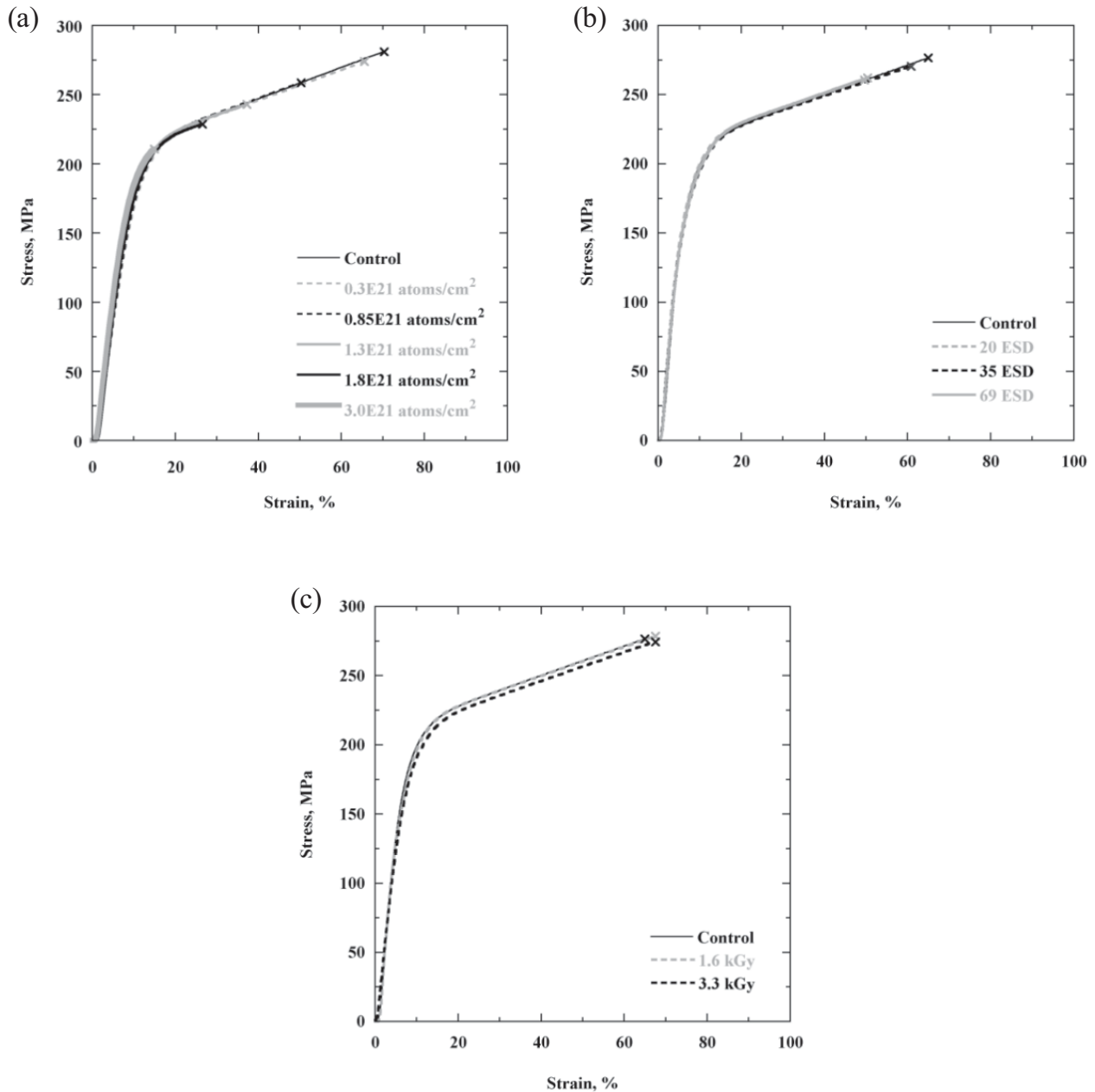


図 3-19 (a) AO-PI(無応力下)、(b) UV-PI(無応力下)、(c) EB-PI(無応力下)の応力-ひずみ曲線

### 3.3.6. 照射面形態

AO-PI、UV-PI、EB-PI 照射面の SEM 写真を図 3-20-22 に示す。AO-PI 照射面には、コーン状の微小突起が無数に形成しており、そのコーンの太さは  $F_{AO}$  の増加に伴い大きくなった。一方、UV-PI、EB-PI 照射面は平滑であり、Control-PI 表面(図 2-21)とほぼ同等であった。また、いずれの PI フィルムにおいても、照射試験中に引張応力を付加したサンプルは、無応力下のものと同様の照射面形態を有していた。

AO-PI 照射面近傍の断面 SEM 写真を図 3-23 に示す。図 3-23 では、SEM 写真の中央付近が AO 照射面であり、下が PI フィルム側となっている。図 3-23 より、AO の浸食により形成したコーンの高さは、 $F_{AO}$  の増加に伴い徐々に大きくなることが分かる。

$F_{AO}$ とAO-PI(無応力下)照射面における算術平均粗さ  $Ra$ 、断面曲線要素の平均長さ  $RSm$ 、AO の浸食により形成したコーンの高さ  $h_c$ 、コーンのアスペクト比  $h_c/(1/2RSm)$  の関係を図 3-24 に示す。 $Ra$  は  $F_{AO}$  にほぼ比例して増加した。 $F_{AO}$ と表面粗さの関係については、SEM や原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) を用いた実験的な評価、また、モンテカルロ法によるシミュレーションが行われてきた[36-39, 152]。過去の実験及びシミュレーションにおいても、本実験と同様、AO 照射した PI フィルムの表面粗さは  $F_{AO}$  の増加に伴い増大する結果となっている。また、 $RSm$  及び  $h_c$  も  $F_{AO}$  の増加に伴い増大した。つまり、表面観察及び断面観察より得られた「 $F_{AO}$  の増加に伴いコーンの高さ及び太さは大きくなる」という結果が定量的に示された。一方、コーンのアスペクト比は  $F_{AO}$  に依存せず、ほぼ一定であった。また、AO-PI 照射面に形成したコーンのアスペクト比は、Flight-PI 曝露面に形成したコーンのアスペクト比(図 2-25(d))の約 5 倍であった。この結果は、AO の入射方向に関係すると考えられる。3.2.3.1.で述べたように、真空複合環境試験設備を用いた AO 照射試験では、サンプル表面に対してほぼ垂直に AO が入射する。一方、ISS を利用した軌道上材料曝露実験では、ISS の姿勢変更に伴い AO の入射方向が変化する。SM/SEED 実験において、AO の入射方向がサンプル表面に対してほぼ垂直であった期間は全曝露期間の約 50%であり、残りの期間では、AO の入射方向がサンプル表面に対してほぼ平行であったと報告されている[127]。つまり、SM/SEED 実験では、曝露面に形成したコーンの横から AO が入射する期間が長く存在した。このとき、コーンの横から AO による浸食が進行するため、コーンの高さは低くなると推測される。その結果、Flight-PI 曝露面に形成したコーンのアスペクト比は小さくなったと考えられる。

曝露期間と  $h_c$  の関係を表すグラフ(図 3-24(c))には、平均山高さ  $Rpm$  及び平均谷深さ  $Rvm$  をプロットした。図 3-24(c)から分かるように、 $Rpm$ 、 $Rvm$  はほぼ同等であった。つまり、AO-PI の膜厚減少量計算の際に考慮した  $h_c/2$  と  $Rvm$  は同等であると言える(図 2-4, 13)。さらに、図 3-24(c)には、(2-5)式を使用して計算した  $h_c$  をプロットした。実験値と(2-5)式の計算値はほぼ一致し、(2-5)式の妥当性が確認された。なお、 $h_c$  の計算では、 $E_y=2.5E-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ 、 $E_{yK}=3.0E-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  とした。

$F_{AO}$  と AO-PI(無応力下)照射面における初期クラック長さ  $a_0$ 、及び、最大初期クラック長さ  $a_{0\max}$  の関係を図 3-25 に示す。 $a_0$ 、 $a_{0\max}$  は、 $F_{AO}$  にほぼ比例して大きくなった。この結果より、AO-PI 照射面には局所的に深い谷が存在し、その谷の深さは  $F_{AO}$  に比例して大きくなると考えられる。本論文では、この局所的に深い谷を Local valley と呼ぶ。

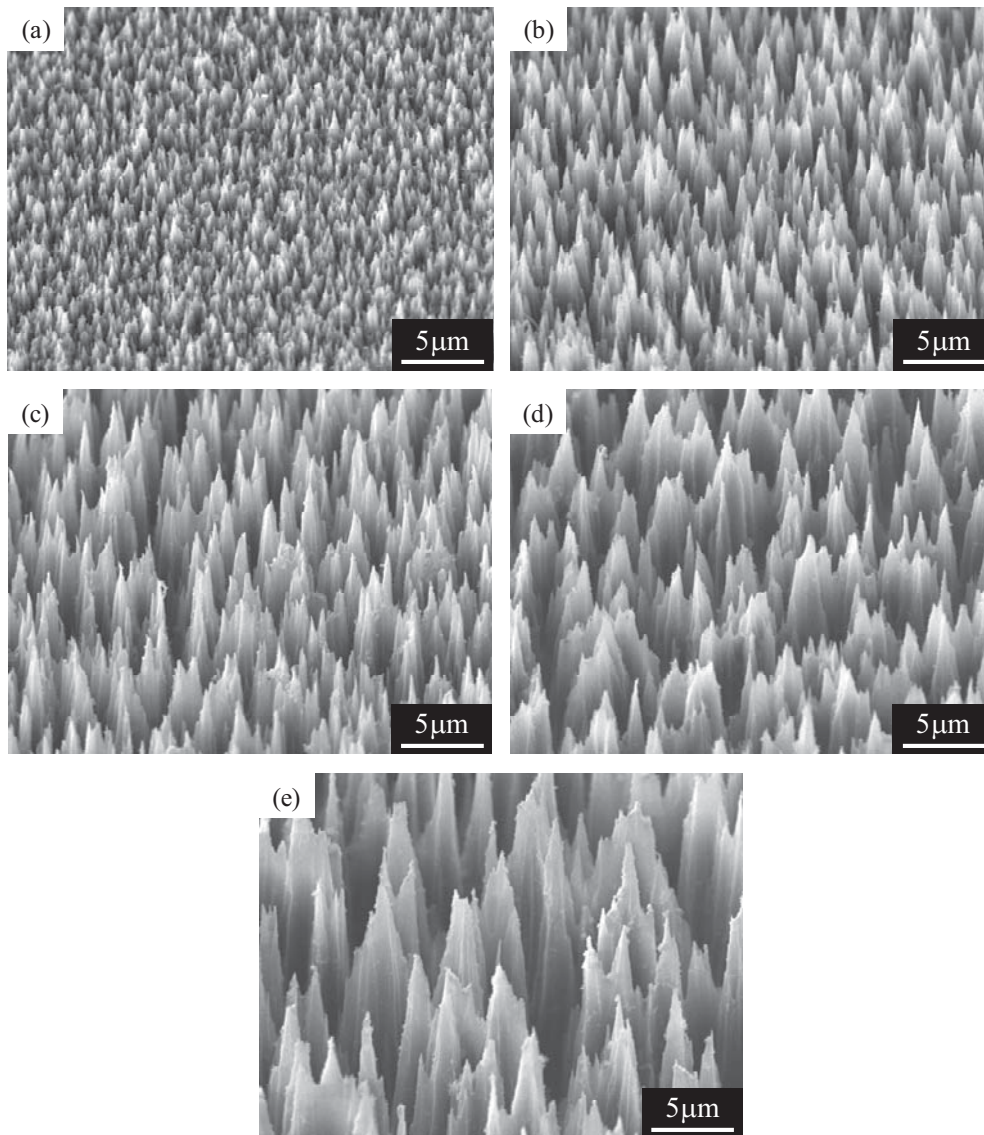


図 3-20 (a)–(e) AO-PI(無応力下)照射面の SEM 写真  
 ( $F_{AO}$ : (a)  $3.0E20$ 、(b)  $8.5E20$ 、(c)  $1.3E21$ 、(d)  $1.8E21$ 、(e)  $3.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup>)

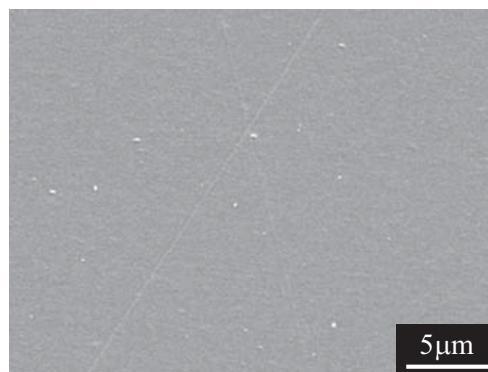


図 3-21 UV-PI(無応力下)照射面の SEM 写真( $F_{UV}$ : 69 ESD)

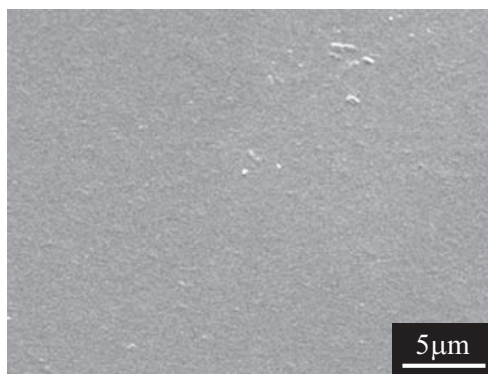


図 3-22 EB-PI(無応力下)照射面の SEM 写真 ( $TD$ : 3.3 kGy)



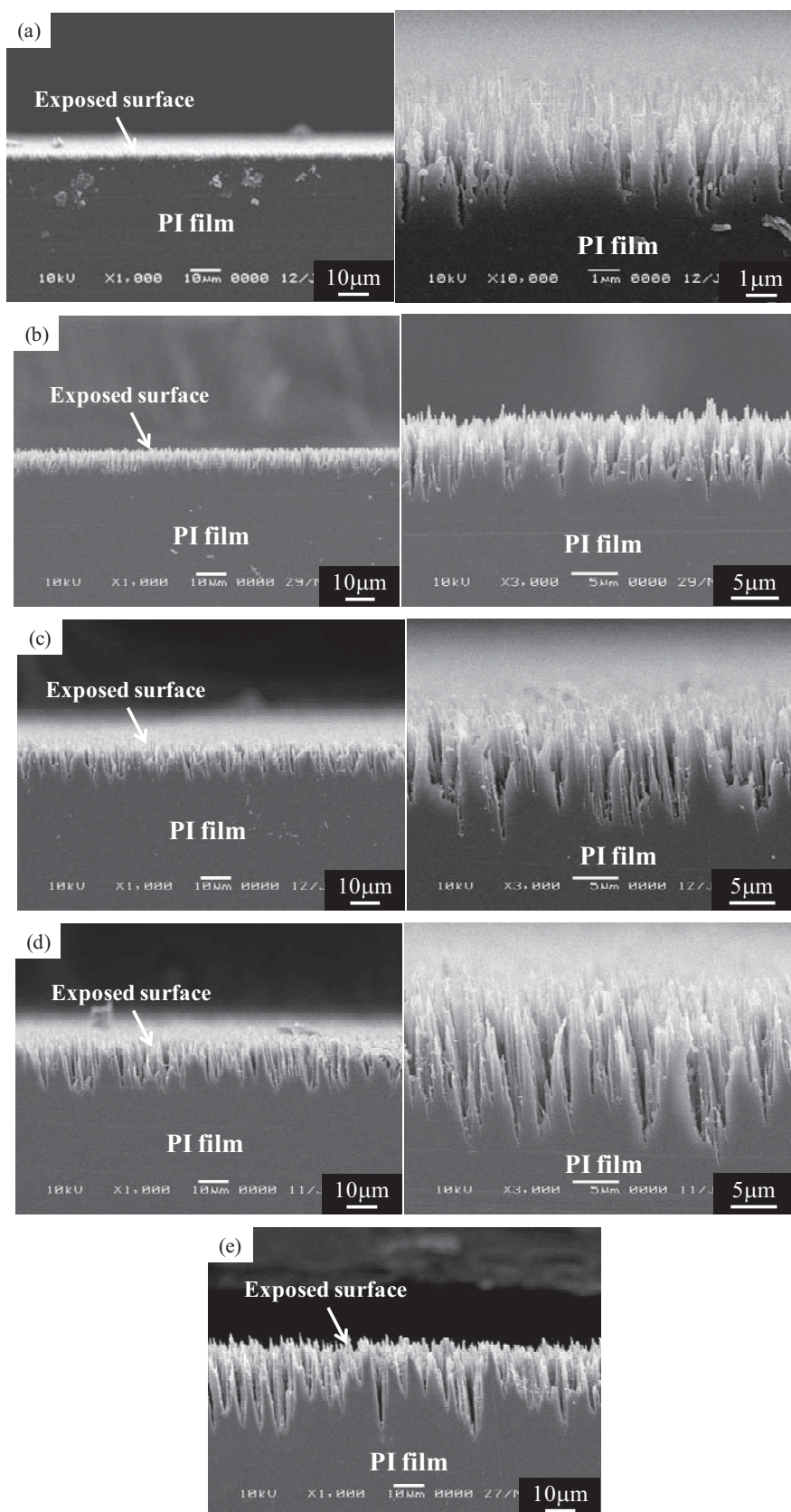


図 3-23 (a)–(e) AO-PI(無応力下)照射面近傍の断面 SEM 写真  
 ( $F_{AO}$ : (a)  $3.0E20$ 、(b)  $8.5E20$ 、(c)  $1.3E21$ 、(d)  $1.8E21$ 、(e)  $3.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup>) (左: 低倍率、右: 高倍率)

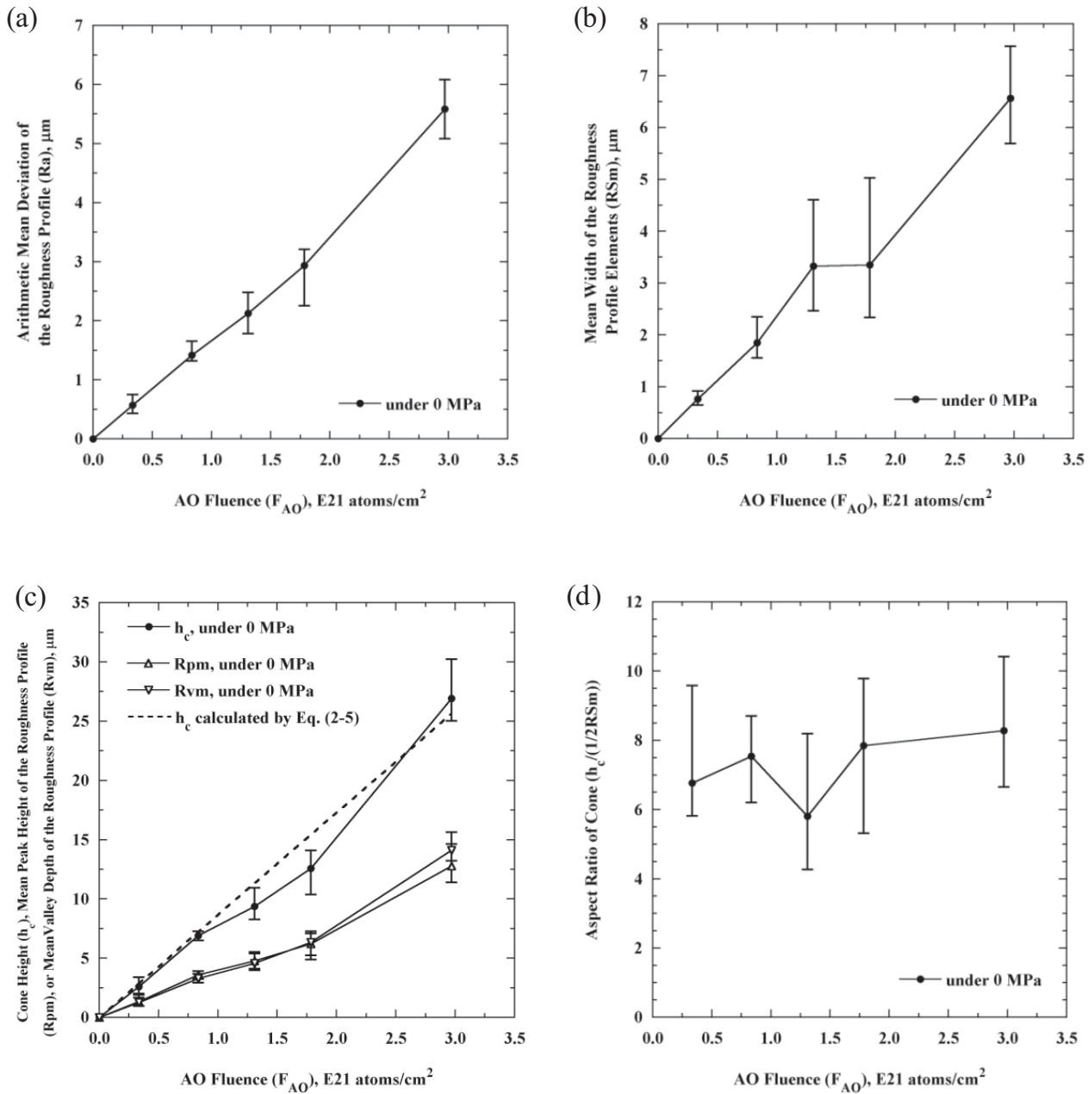


図 3-24  $F_{AO}$ と AO-PI(無応力下)照射面における(a)算術平均粗さ  $Ra$ 、(b)断面曲線要素の平均長さ  $RSm$ 、(c) AO の浸食により形成したコーンの高さ  $h_c$ 、(d)コーンのアスペクト比  $h_c/(1/2RSm)$  の関係

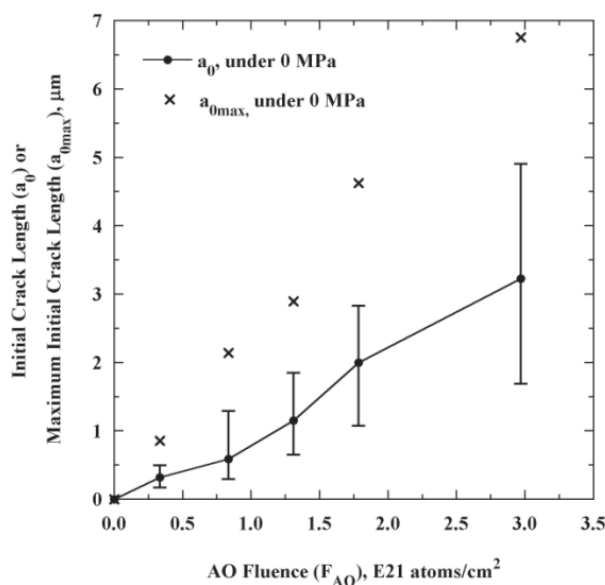


図 3-25  $F_{AO}$ と AO-PI(無応力下)照射面における初期クラック長さ  $a_0$ 、  
最大初期クラック長さ  $a_{0max}$  の関係

### 3.3.7. 破面様相

AO-PI(無応力下)破面の SEM 写真を図 3-26 に示す。図 3-26 において、破面上側の面が照射面である。AO-PI 破面では、AO 照射面を起点とした放射状模様が複数見られた。放射状模様の起点周辺(図 3-26 の破線で囲んだ領域)には平坦部が存在し、起点から離れるにつれ破面の粗さは大きくなった。また、 $F_{AO}$ の増加に伴い、平坦部の面積は拡大し、起点から離れた領域(平坦部の外側)の粗さは小さくなる傾向を示した。3.0E21 atoms/cm<sup>2</sup>における AO-PI 破面は、全体的に平坦であり、AO 照射面を起点とした放射状模様が隣接して数多く観察された。

UV-PI、EB-PI(無応力下)破面の SEM 写真を図 3-27、28 に示す。図 3-27、28 において、破面上側の面が照射面である。UV-PI、EB-PI の破面には、Control-PI の破面(図 2-27)と同様、フィルム内部を起点とした放射状模様が見られた。なお、UV-PI、EB-PI において、フィルム内部を起点とした放射状模様は、破面全体の数箇所で見られた。

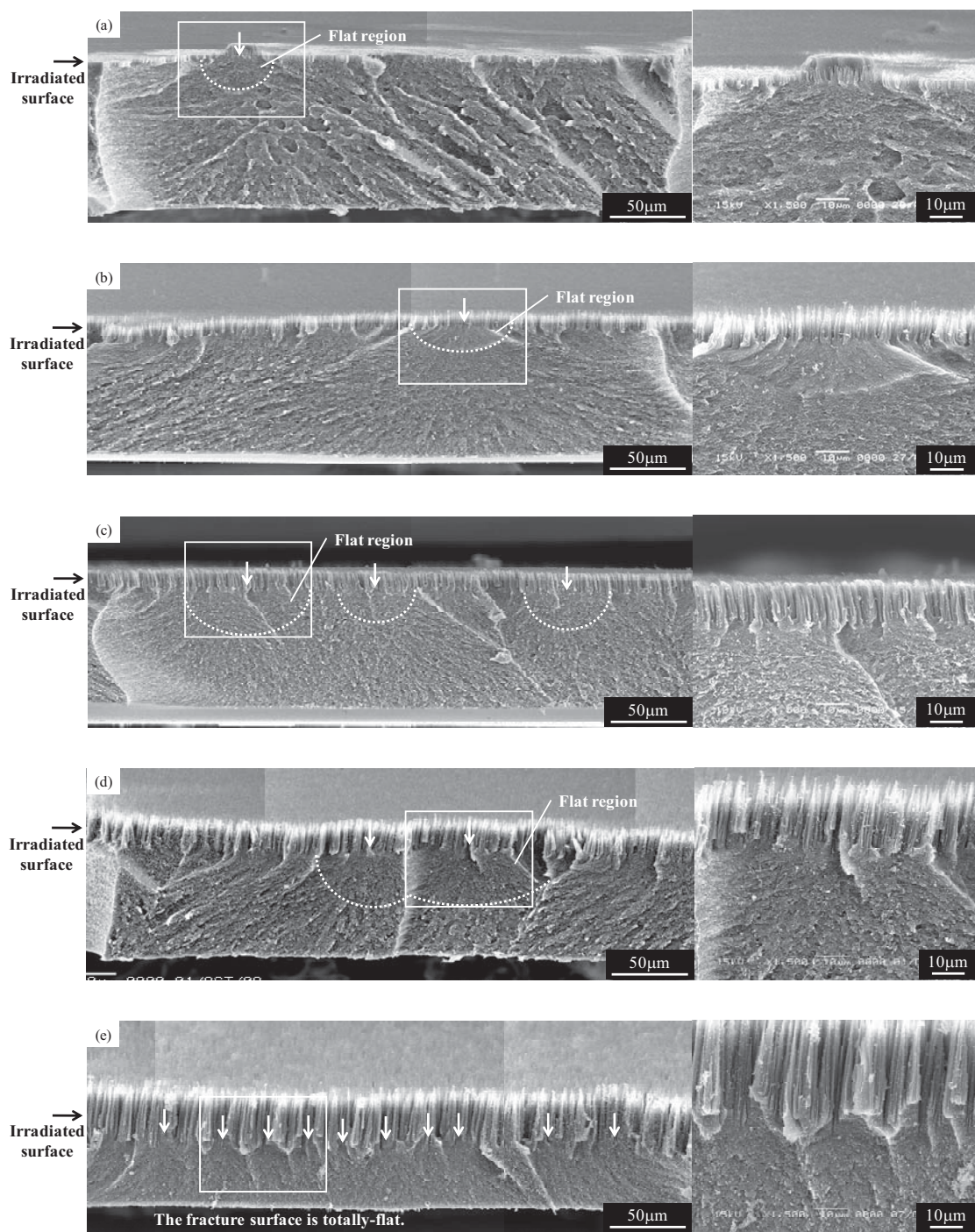


図 3-26 (a)–(e) AO-PI(無応力下)破面の SEM 写真  
 $(F_{AO}: (a) 3.0E20, (b) 8.5E20, (c) 1.3E21, (d) 1.8E21, (e) 3.0E21 \text{ atoms/cm}^2)$   
 (右図: 四角で囲んだ領域の拡大図) (矢印: 放射状模様の起点)



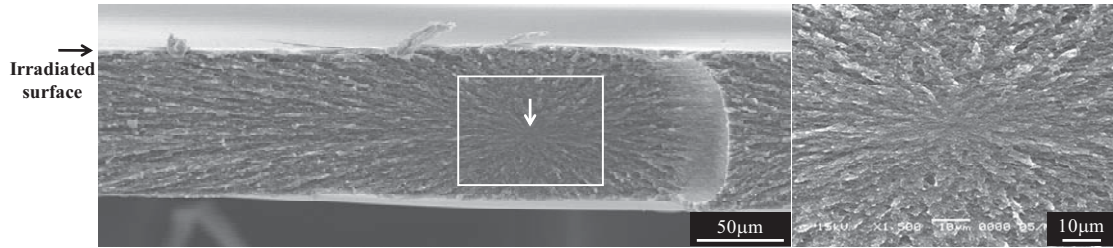


図 3-27 UV-PI(無応力下)破面の SEM 写真( $F_{UV}$ : 69 ESD)  
(右図: 四角で囲んだ領域の拡大図)(矢印: 放射状模様の起点)

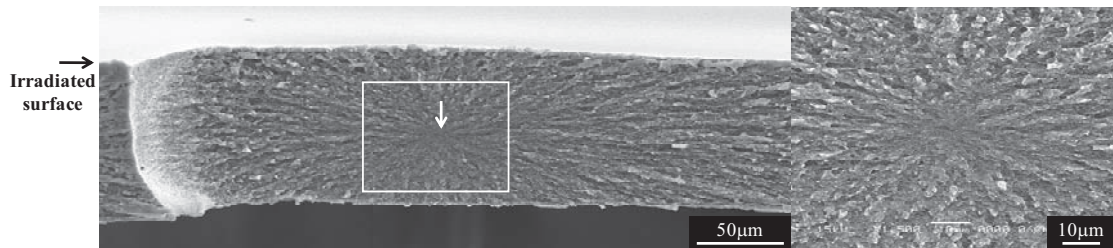


図 3-28 EB-PI(無応力下)破面の SEM 写真( $TD$ : 3.3 kGy)  
(右図: 四角で囲んだ領域の拡大図)(矢印: 放射状模様の起点)

### 3.4. 結言

地上模擬試験に供した PI フィルム(AO-PI、UV-PI、EB-PI)のうち、照射試験前後で外観、質量、膜厚、引張特性、照射面形態に変化が生じ、かつ、Control-PI と異なる破面様相を示したのは AO-PI のみであった。以下、AO-PI の評価結果をまとめる。

AO 照射面は光沢を失い、白色化した。白色化は、 $F_{AO}$  の増加に伴い顕著になった。単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m/A$  及び膜厚減少量 $\Delta t_{AO}$  は  $F_{AO}$  にほぼ比例して増加した。 $F_{AO}$  が小さいとき、AO-PI の反応効率  $E_y$  は約  $2.5E-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であり、PI フィルムの一般的な値(約  $3.0E-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ )と概ね一致した。しかし、 $F_{AO}$  の増加に伴い  $E_y$  は約  $2.0E-24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  まで減少した。AO-PI の引張強さ・伸びは  $F_{AO}$  の増加に伴い徐々に低下したが、弾性率、5%ひずみ時引張応力、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は生じなかった。AO-PI 照射面には、コーン状の微小突起が無数に形成された。 $F_{AO}$  の増加に伴い、このコーンの高さ及び太さは増大し、照射面の粗さは大きくなった。また、AO-PI 照射面には、局所的に深い谷(Local valley)が形成され、その深さは  $F_{AO}$  に比例して大きくなった。AO-PI 破面には、照射面を起点とした放射状模様が確認された。放射状模様の起点周辺には平坦部があり、平坦部は  $F_{AO}$  の増加に伴い拡大した。また、 $F_{AO}$  が大きいサンプルの破面には、放射状模様が隣接して数多く観察された。なお、いずれの評価においても、照射試験中の引張応力の影響は見られなかった。



## 4. 宇宙環境曝露によるポリイミドフィルムの機械特性劣化

### 4.1. 緒言

材料の破面には、き裂の発生起点や進行方向等を示す特徴的な模様が残り、破面様相から破壊の機構や原因に関する重要な情報が得られる。破面様相よりき裂進展挙動について考察することを破面解析 (Fractography) と呼ぶ。破面解析は金属材料や脆性材料 (ガラス、セラミックス等) の分野で古くから活用されており、各破壊形態に対応する破面様相について体系的にデータが集積されてきた。金属材料や脆性材料と比較し、高分子材料における破面解析の実績は少ない。しかし、破面解析は高分子材料のき裂進展挙動評価においても有力な手法であり、多くのプラスチック製品に対し破面解析を用いた破壊原因調査が行われている。

本章では、図 2-27、28 及び図 3-26-28 に示した Control-PI、Flight-PI、AO-PI、UV-PI、EB-PI の破面様相より、各 PI フィルムの引張荷重下におけるき裂進展挙動について考察する。そして、各 PI フィルムの評価結果及びき裂進展挙動を比較することにより、PI フィルムの機械特性劣化に寄与する宇宙環境因子を特定すると共に、宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズムについて検討する。また、PI フィルムの機械特性劣化に対する宇宙環境曝露中の引張応力の影響についてまとめる。

### 4.2. き裂進展挙動

Control-PI 破面 (図 2-27) にはフィルム内部を起点とした放射状模様が確認されたことから、フィルム内部でき裂が発生・進展し、破壊に至ったと考えられる。一般に、ボイド、不純物等の欠陥が材料中に存在すると、それらがき裂発生・進展の要因となる。しかし、Control-PI 破面の放射状模様の中心には、そのような欠陥は観察されなかった。Control-PI のフィルム内部におけるき裂発生には、フィルム内部の残留溶媒が影響していると推測される。2.2.1. で述べたように、PI フィルムはフィルム状にキャストしたポリイミド酸を乾燥 (脱溶媒) 及び熱イミド化することにより形成される [130-134]。そして、PI フィルムは面内配向を有する [132-134]。本実験で使用した PI フィルム ( $t=125\ \mu\text{m}$ ) のように膜厚が大きい場合、溶媒が抜けにくく、内部には多くの溶媒が残る [132, 134]。この残留溶媒は可塑剤として作用し [132, 134, 153, 154]、フィルム内部ではポリイミド鎖の配向が緩和される。つまり、フィルム表面と内部では面内配向度が異なり、フィルム内部の面内配向度は表面と比較して低くなる [132, 155]。また、面内配向度は強度に影響し、面内配向度が低いほど強度は低下する。以上より、膜厚の大きい PI フィルムの内部は、局所的に強度が低くなる。その結果、Control-PI では、破壊起点となるき裂がフィルム内部で発生したと考えられる。UV-PI、EB-PI の破面 (図 3-27、28) においても、フィルム内部を起点とした放射状模様が確認されたことから、これら PI フィルムのき裂進展挙動は Control-PI と同様だと考えられる。

Flight-PI 破面 (図 2-28) には曝露面を起点とした放射状模様が見られた。一方、AO-PI 破面 (図 3-26) には AO 照射面を起点とした放射状模様が確認された。これらの結果より、Flight-PI では曝露面、AO-PI では AO 照射面からき裂が伝播し、破断に至ったと考えられる。また、Flight-PI、AO-PI のいずれの破面においても、放射状模様の起点周辺には平坦部が見られ、起点から離れるにつれ破面の粗さが大きくなった。このような破面様相は、ガラス、セラミックス等の脆性材料の破面に見られる特徴的なパターン「ミラー、ミスト、ハックル」に類似している。

脆性材料の静荷重による破面の模式図を図 4-1 に示す [156-158]。一般に、脆性材料の破面には、破壊起点を中心としてその周辺に平坦なミラー部、その周囲を取り囲むやや粗いミスト部、さらにその外側に凹凸の激しいハックル部が形成される。ミラー部、ミスト部、ハックル部の形成過程はき裂進展速度と関係があり、ミラー部は破

壊起点から発生したき裂が荷重増加とともに徐々に進行する過程(き裂の安定成長)で形成される。そして、き裂進展速度が高くなると共にミスト部が形成され、き裂が高速に伝播し最終破壊に至る過程(き裂の不安定成長)でハックル部が形成される[157, 158]。

なお、ミラー部を半円で近似できる場合には、ミラー部半径( $r_m$ ,  $\mu\text{m}$ )と破壊強さ( $\sigma_B$ , MPa)には次式の関係が成り立つ[157–160]。

$$\sigma_B \sqrt{r_m} = \text{const} \quad (4-1)$$

ここで、 $r_m$ をミラー部の面積( $A_m$ ,  $\mu\text{m}^2$ )に書き換えた場合、(4-1)式は次式で表される[157]。

$$\sigma_B \sqrt{\sqrt{A_m}} = \text{const} \quad (4-2)$$

(4-2)式より、 $A_m$ は $\sigma_B$ に依存して変化することが分かる。

また、ハックル部の粗さも $\sigma_B$ に依存することが知られている[158, 161]。高強度の材料では、破壊直前までに蓄積されるひずみエネルギーが大きいため、き裂が不安定成長する際、き裂の運動エネルギーとして大きなエネルギーが解放され、き裂の進展速度が上昇する。き裂進展速度には材料固有の限界値があり、き裂は限界速度に達すると分岐する。き裂の分岐により、破面にはハックル状の凹凸が形成される。以上より、 $\sigma_B$ が高いほどき裂進展速度が大きくなり、き裂の分岐が頻繁に生じることにより、ハックル部の粗さは大きくなる。逆に $\sigma_B$ が小さいと、き裂の分岐が生じにくく、ハックル部の粗さは小さくなる。

Flight-PI、AO-PIにおいて、以上に述べた脆性材料における $A_m$ と $\sigma_B$ の関係、及び、ハックル部の粗さと $\sigma_B$ の関係が成立するかについて検討する。ここで、Flight-PI及びAO-PI破面に見られた放射状模様の起点周辺に存在する平坦な領域をミラー部、その外側をハックル部とする(図 4-2)。また、ミラー部形状を半楕円に近似し、ミラー部のフィルム表面部の長さ(ミラー部幅)を $2a_m(\mu\text{m})$ 、膜厚方向の長さ(ミラー部深さ)を $b_m(\mu\text{m})$ とする。このとき、ミラー部面積 $A_m(\mu\text{m}^2)$ は以下の式で表される。

$$A_m = \frac{1}{2} \pi a_m b_m \quad (4-3)$$

図 4-3 に、Flight-PI 及び AO-PI におけるミラー部面積の平方根( $A_m^{1/2}$ ,  $\mu\text{m}$ )と引張強さ(破壊応力 $\sigma_B$ )の関係を両対数紙上に示す。なお、3.3.7.で述べたように、 $3.0\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$ における AO-PI 破面(図 3-26(e))は全体的に平滑であり、明確にミラー部を識別することができなかった。そのため、当該 AO-PI のデータは図 4-3 にプロットされていない。さらに、図 4-3 には傾き-1/2 の直線を示した。図 4-3 から分かるように、各プロットと傾き-1/2 の直線は凡そ一致している。つまり、Flight-PI 及び AO-PI 破面に観察されたミラー部面積 $A_m$ と引張強さ(破壊応力 $\sigma_B$ )の間には、(4-2)式の関係が概ね成立すると言える。

図 2-28 及び図 3-26 に示したように、曝露期間または $F_{AO}$ が大きいほど、Flight-PI 及び AO-PI 破面におけるハックル部の粗さは小さくなった。一方、曝露期間または $F_{AO}$ が大きいほど、Flight-PI 及び AO-PI の引張強さ(破壊強さ $\sigma_B$ )は低下した(図 2-19(a)、3-16(a))。これらの結果より、引張強さ(破壊強さ $\sigma_B$ )が低いほどハックル部の粗さは小さいと言える。つまり、上記で述べた脆性材料における $\sigma_B$ とハックル部の粗さの関係と一致している。

以上より、Flight-PI 及び AO-PI のき裂進展挙動はガラス、セラミックス等の脆性材料と同様だと考えられる。つまり、Flight-PI 及び AO-PI の破壊において、き裂は曝露面または AO 照射面を起点として進展し、安定成長から不安定成長に移行したと推測される。

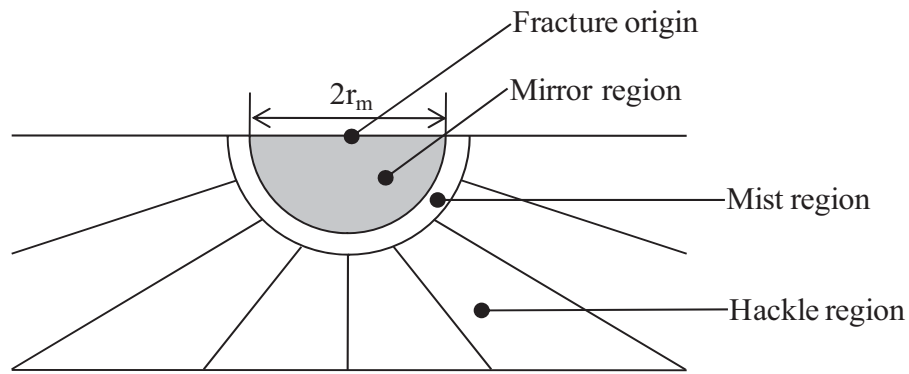


図 4-1 脆性材料の静荷重による破面の模式図[156-158]

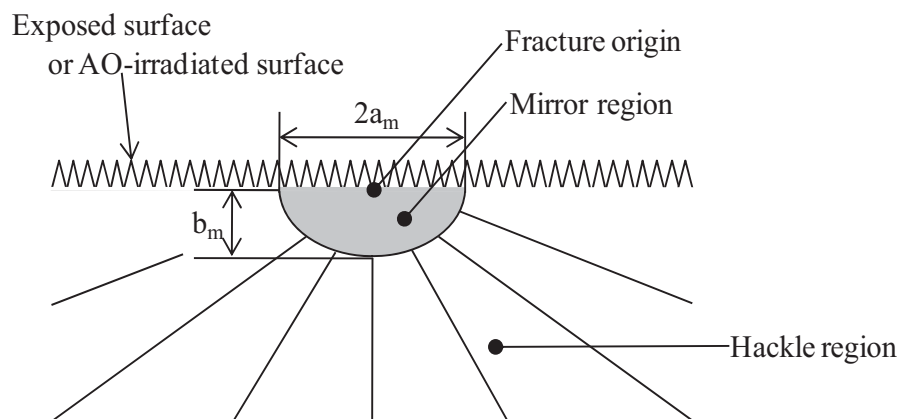
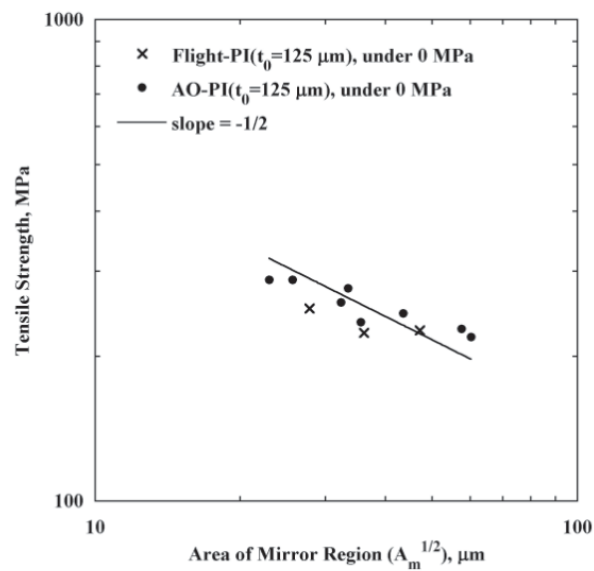


図 4-2 Flight-PI、AO-PI 破面の模式図

図 4-3 Flight-PI、AO-PI(無応力下)におけるミラー部面積  $A_m^{1/2}$  と引張強さの関係

### 4.3. 機械特性劣化の主要因とメカニズム

2.3.及び 3.3.で述べた Flight-PI、AO-PI、UV-PI、EB-PI の評価結果を表 4-1 にまとめる。各評価において、Flight-PIとAO-PIの結果はほぼ同等であり、LEO 環境曝露によるPIフィルムの引張強さ・伸びの劣化要因はAOだと考えられる。また、Flight-PIの破壊起点は曝露面、つまりAOの浸食を受けた面であることから、AOの浸食による表面形態変化と引張強さ・伸びの劣化には強い相関があると推測される。なお、AOの浸食を受けたPIフィルム表面では、化学構造の変化が生じる[152]。しかし、化学構造変化が生じるのは表面から深さ数 nm 程度の範囲であり[22]、表面の化学構造変化がPIフィルムの引張強さ・伸びに与える影響は無視できると考えられる。

図 2-22、24 に示したように、Flight-PI の破壊起点である曝露面には、周囲と比較して深く浸食された穴 (Hole) が随所に存在した。一方、3.3.6.で述べたように、AO-PI の破壊起点である AO 照射面には、局所的に深い谷 (Local valley) が形成された。Flight-PI、AO-PI に荷重が負荷されたとき、Hole 及び Local valley は初期クラックとして作用し、クラック先端には応力集中が生じると予想される[162, 163]。そして、荷重がある限界値に達したとき、クラックが高速に成長し、破壊に至ると推測される。また、図 2-19、3-16 に示した Flight-PI 及び AO-PI の引張強さ・伸びの劣化は、破壊起点となる Hole 及び Local valley が曝露期間または  $F_{AO}$  の増加に伴い深くなること(図 2-26、図 3-25)に関係していると考えられる。

Flight-PI 及び AO-PI の  $F_{AO}$  に対する引張強さ・伸びの変化を図 4-4 に示す。ここで、Flight-PI の  $F_{AO}$  には、 $F_{AO}$  モニタ材 (Vespel) の質量減少より算出した値 (表 2-1) を使用した。図 4-4 より、AO-PI と比較して、Flight-PI の  $F_{AO}$  に対する引張強さ・伸びの劣化は大きいことが分かる。この結果は、 $F_{AO}$  に対する Hole 深さ及び Local valley 深さの変化に関係すると考えられる。Flight-PI 及び AO-PI の  $F_{AO}$  に対する  $a_{0max}$  の変化を図 4-5 に示す。2.3.6.及び 3.3.6.で述べたように、Flight-PI、AO-PI における  $a_{0max}$  はそれぞれ Hole 深さ及び Local valley 深さに相当する。図 4-5 から分かるように、Flight-PI、AO-PI のどちらにおいても、 $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) と  $a_{0max}$  (μm) の関係は直線で近似することができ、その近似直線は以下の式で表される。

$$\text{Flight-PI: } a_{0max} = 8.36 \times 10^{-21} F_{AO} \quad (4-4)$$

$$\text{AO-PI: } a_{0max} = 2.36 \times 10^{-21} F_{AO} \quad (4-5)$$

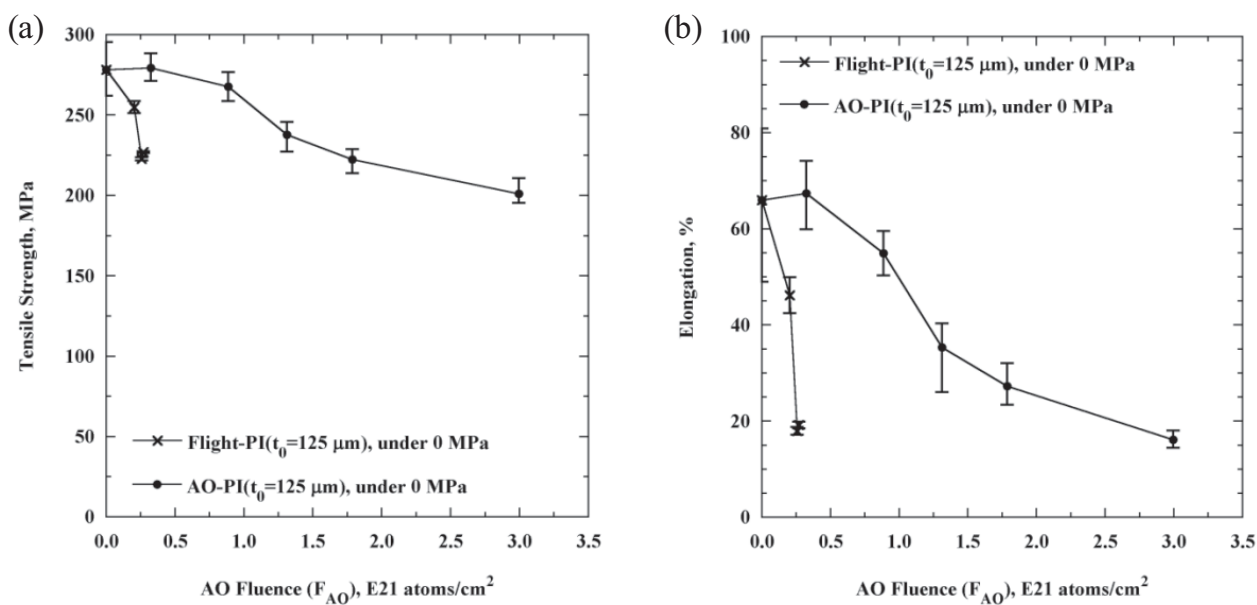
図 4-5 より、AO-PI と比較して、Flight-PI における直線の傾きの方が大きいことが分かる。つまり、 $F_{AO}$  に対する Hole 深さの増加率は、Local valley 深さの増加率よりも大きいと言える。その結果、AO-PI と比較して、Flight-PI における引張強さ・伸びの劣化は大きくなったと考えられる。

本実験では、PI フィルムの引張強さ・伸びに対する UV の影響は見られなかった (図 3-17)。UV 照射により、PI フィルムの化学構造は変化することが知られている[164]。しかし、PI は UV に対して高い吸収率を有しているため、UV による化学構造変化は極表面のみで生じると考えられる[164]。つまり、UV 照射により、フィルム内部の化学構造は変化しない。その結果、UV-PI の引張強さ・伸びは劣化しなかったと考えられる。

本実験では、PI フィルムの引張強さ・伸びに対する EB の影響は確認されなかった (図 3-18)。1.3.1.に述べたように、一般的に PI フィルムは放射線に対して高い耐性を有している[6, 8, 79, 80]。UPILEX-S に対し空気中で EB 照射した場合、伸びが初期値の 50%に低下する TD は約 50 MGy である[74]。真空中で EB 照射をした場合には、さらに高い耐性を示すと予想される。本実験において、EB-PI の TD は 1.6、3.3 kGy であり (表 3-6)、50 MGy と比較して相当に低い。そのため、本実験では、EB による引張強さ・伸びの劣化を検出することができなかったと考えられる。

表 4-1 Flight-PI、AO-PI、UV-PI、EB-PI の評価結果

サンプル	Flight-PI	AO-PI	UV-PI	EB-PI
外観	・光沢消失 ・若干白色化	・光沢消失 ・ $F_{AO}$ の増加に伴い白色化が進行	変化なし	変化なし
質量	若干減少 (ca. 0.1 mg/cm <sup>2</sup> )	$F_{AO}$ に比例して減少	変化なし	変化なし
反応効率	ca. 2.5E-24 cm <sup>3</sup> /atom	ca. 2.0-2.5E-24 cm <sup>3</sup> /atom	-	-
膜厚	若干減少 (ca. 10 μm)	$F_{AO}$ に比例して減少	変化なし	変化なし
引張強さ・伸び	曝露期間の増加に伴い低下	$F_{AO}$ の増加に伴い低下	変化なし	変化なし
表面形態	曝露期間の増加に伴い ・表面粗さが増加 ・Hole 深さが増加 ・コンタミネーション厚さが増加	$F_{AO}$ の増加に伴い ・表面粗さが増加 ・Local valley 深さが増加	変化なし	変化なし
破面様相	曝露面を起点とした放射状模様	AO 照射面を起点とした放射状模様	フィルム内部を起点とした放射状模様	フィルム内部を起点とした放射状模様
き裂進展挙動	曝露面から進展し、安定成長から不安定成長に移行	AO 照射面から進展し、安定成長から不安定成長に移行	フィルム内部より進展	フィルム内部より進展

図 4-4 Flight-PI、AO-PI(無応力下)における  $F_{AO}$  と (a) 引張強さ及び (b) 伸びの関係



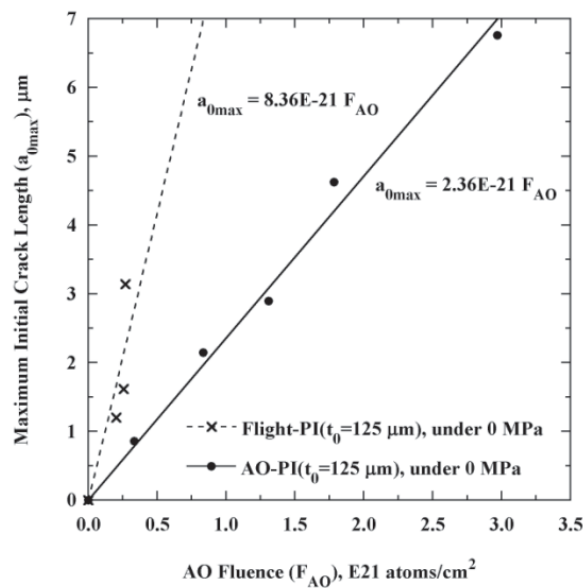


図 4-5 Flight-PI、AO-PI(無応力下)における  $F_{AO}$  と最大初期クラック長さ  $a_{0max}$  の関係

#### 4.4. 宇宙環境曝露中の引張応力の影響

2.3.及び 3.3.に示したように、Flight-PI 及び AO-PI の反応効率  $E_y$ 、引張強さ・伸び、表面形態等に対する宇宙環境曝露中及び AO 照射試験中の引張応力(最大約 7 MPa)の影響は確認されなかった。なお、PI フィルムに負荷した引張応力は、宇宙環境曝露中及び AO 照射試験中においてほぼ一定であったと考えられる。詳細は Appendix 23.を参照されたい。

AO 照射試験中に 60 MPa 以上の引張応力を負荷した PI フィルムでは、PI フィルム中の AO の拡散が促進され、無応力下の場合より表面粗さが大きくなることが報告されている[126]。4.3.で述べたように、PI フィルムの引張強さ・伸びは、表面形態の影響を強く受け、表面粗さの増加に伴い低下する。つまり、宇宙環境曝露中に 60 MPa 以上の引張応力を負荷した PI フィルムの引張強さ・伸びは、無応力下の場合より低下する可能性がある。本実験において、宇宙環境曝露中または AO 照射試験中に PI フィルムに負荷した引張応力は最大で約 7 MPa であり、60 MPa と比較して相当に低い。そのため、本実験では、これらの引張応力が PI フィルムの引張強さ・伸びに与える影響について確認されなかったものと推測される。

以上に述べたように、本実験では、宇宙環境曝露中における実用レベルの引張応力が、PI フィルムの引張強さ・伸びの劣化に影響しないことが示された。この結果は、宇宙膜構造物の材料設計において非常に有益な知見である。しかし、構造物としての適用範囲を拡大するには、曝露中の引張応力が PI フィルムの機械特性劣化に影響を与えない限界値を把握することが重要となる。この限界値の把握には、より高い引張応力を負荷した PI フィルムの軌道上材料曝露実験または AO 照射試験を実施する必要がある。

#### 4.5. 結言

各 PI フィルムの引張荷重下におけるき裂進展挙動、宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズム、そして、PI フィルムの機械特性劣化に対する宇宙環境曝露中の引張応力の影響について以下にまとめる。

Control-PI はフィルム内部でき裂が発生・進展し、破壊に至ったと考えられる。UV-PI、EB-PI の破面様相は

Control-PI とほぼ同等であったことから、これら PI フィルムのき裂進展挙動は Control-PI と同様だと推測される。一方、Flight-PI、AO-PI の破壊では、AO による浸食を受けた面からき裂が進展し、安定成長から不安定成長に移行したと考えられる。

Flight-PI の評価結果は AO-PI のものとほぼ同等であり、宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化の主要因は AO だと考えられる。曝露面の Hole が初期クラックとして作用し、クラック先端に応力集中が生じたことにより、Flight-PI の引張強さ・伸びは低下したと考察される。また、曝露期間の増加に伴い Flight-PI の引張強さ・伸びの低下が大きくなるのは、曝露期間の増加に伴い破壊起点となる Hole が深くなるためだと推測される。なお、 $F_{AO}$  の増加に対する Flight-PI の引張強さ・伸びの低下は、AO-PI と比較して顕著であった。この結果は、 $F_{AO}$  に対する Hole 深さの増加率が Local valley 深さの増加率よりも大きいことに起因すると考えられる。

本実験では、PI フィルムの引張強さ・伸びの劣化に対し、宇宙環境曝露中における実用レベルの引張応力は影響しないことが示された。この結果は、AO の浸食による表面粗さを増加させ、PI フィルムの機械特性に影響を及ぼす可能性のある応力レベル(60 MPa 以上)と比較し、本実験での引張応力(最大約 7 MPa)が相当に低いことが原因だと考えられる。

## 5. 原子状酸素によるコーティング付ポリイミドフィルムの機械特性劣化

### 5.1. 緒言

LEO 環境に曝露された PI フィルムは、AO の浸食により凹凸の激しい粗い面を呈する。そして、この凹凸は初期クラックとして作用し、PI フィルムの引張強さ・伸びは低下する。よって、PI フィルムを宇宙膜構造物構造材に適用する場合、耐 AO 性を付与する必要がある。高分子フィルムの耐 AO 性を向上させる最も一般的な手法は、フィルム表面への無機コーティング[44–47]であり、無機コーティング付 PI フィルムは多くの宇宙機で使用されている。特に、耐 AO 性及び導電性を有する ITO コーティングを曝露面に施した PI フィルム(ITO/PI フィルム)は、宇宙機の曝露部に頻繁に適用されている。しかし、1.2.1.2.で述べたように、コーティングの欠陥部(コーティングが施されていない領域)では、AO の Undercut により下地の高分子フィルムが浸食され、Undercut cavity が形成する[55, 56]。高分子フィルムに荷重が負荷された際、Undercut cavity において応力集中が生じることは容易に予想される。つまり、Undercut cavity は高分子フィルムの機械特性劣化要因となる可能性が高い。

そこで、本研究では、ITO/PI フィルムに対し AO 照射試験を実施した後、引張試験により Undercut cavity が PI フィルムの機械特性に与える影響を調査した。また、その影響のメカニズムを解明するため、照射面観察及び破面観察を実施した。

本章では、AO 照射した ITO/PI フィルムの評価結果を示し、破面様相よりき裂進展挙動について考察する。そして、AO 照射した ITO/PI フィルムの評価結果及びき裂進展挙動より、PI フィルムの機械特性に対する Undercut cavity の影響について検討する。

### 5.2. 実験方法

#### 5.2.1. サンプル

本実験では、片面に厚さ 30–40 nm の ITO コーティングを施した UPILEX-S を使用した。UPILEX-S の膜厚は 125  $\mu\text{m}$  及び 25  $\mu\text{m}$  の 2 種類とした。ITO/PI フィルムの形状は、SM/SEED 実験に使用したサンプルと同様のダンベル型(図 2-2)とした。なお、ITO/PI フィルムは積層せず、単層のまま使用した。

#### 5.2.2. 原子状酸素照射試験

AO 照射試験には、真空複合環境試験設備を使用した。真空複合環境試験設備の詳細については、3.2.3.1.を参考にされたい。ITO/PI フィルムに対する AO 照射試験条件を表 5-1 に示す。AO の速度は約 8 km/s に設定した。 $F_{AO}$  の算出手法は、3.2.3.3.に述べた手法と同様である。AO 照射中、ダンベル型 ITO/PI フィルムのつかみ部を Al プレートでカバーし、狭い平行部近傍のみを AO 照射した。照射面積  $A$  は 2.52  $\text{cm}^2$  である。また、照射面は ITO コーティングを施した面とした。AO 照射中のサンプルホルダ温度は 10–30  $^{\circ}\text{C}$  であった。本論文では、未照射の ITO/PI フィルムを Control-ITO/PI、AO 照射試験後の ITO/PI フィルムを AO-ITO/PI と呼ぶ。

表 5-1 ITO/PI フィルムに対する AO 照射試験条件

AO velocity, km/s	ca. 8.0
AO flux, atoms/cm <sup>2</sup> ·s	ca. 5.0E15
AO fluence ( $F_{AO}$ ), atoms/cm <sup>2</sup>	ca. 3.0E20
	ca. 8.5E20
	ca. 1.3E21
Vacuum, Pa	1E-3–1E-2

### 5.2.3. 評価方法

#### 5.2.3.1. 外観観察

2.2.4.1.と同様に、AO 照射試験前後における ITO/PI フィルムの外観を撮影した。

#### 5.2.3.2. 質量測定

2.2.4.2.と同様に、AO 照射試験前後における ITO/PI フィルムの質量測定を実施した。

#### 5.2.3.3. 反応効率計算

質量減少量 $\Delta m$ と $F_{AO}$ (表 5-1)から、(1-2)式を使用して AO-ITO/PI の反応効率  $E_y$  を計算した。

#### 5.2.3.4. 引張試験

Control-ITO/PI、AO-ITO/PI に対し、ASTM D-638-03[129]に準拠した引張試験を実施した。試験装置、試験条件、引張強さ・伸びの定義、ひずみの計算手法は2.2.4.5.と同様である。ITO/PI フィルムでは、ITO コーティングが AO をブロックするため、AO の浸食による膜厚減少は生じない。よって、AO-ITO/PI の応力  $\sigma$ (MPa)は、以下の式より計算した。

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_0 \times 10^{-3}} \quad \text{for AO-ITO/PI} \quad (5-1)$$

#### 5.2.3.5. 照射面観察

Control-ITO/PI 表面 (ITO コーティング面) 及び AO-ITO/PI 照射面 (ITO コーティング面) の SEM 観察を実施した。AO-ITO/PI の照射面観察には、ダンベル型 ITO/PI フィルムと同じ条件で AO 照射した円形 ITO/PI フィルム ( $\phi=1$  in.)を使用した。観察に使用した装置及び観察条件は2.2.4.6.と同様である。なお、ITO コーティングは導電性であるため、SEM 観察前の Pt 蒸着は実施しなかった。

#### 5.2.3.6. 破面観察

2.2.4.7.と同様に、Control-ITO/PI 及び AO-ITO/PI 破面の SEM 観察を実施した。

### 5.3. 評価結果

#### 5.3.1. 外観

Control-ITO/PI、AO-ITO/PI ( $t_0=125, 25 \mu\text{m}$ ) の外観を図 5-1、2 に示す。いずれの膜厚においても、AO-ITO/PI は光沢を有しており、AO の浸食による白色化等は確認されず、Control-ITO/PI とほぼ同等の外観であった。

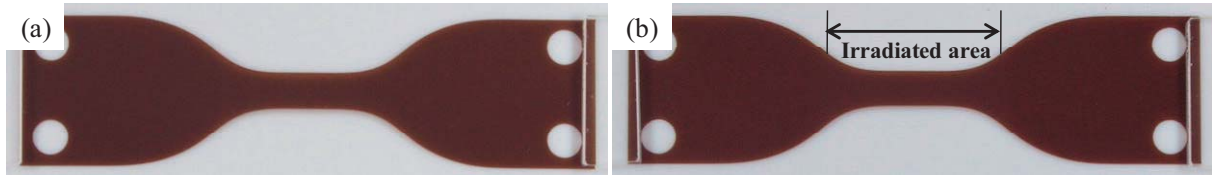


図 5-1 (a) Control-ITO/PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 及び (b) AO-ITO/PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) ( $F_{AO}: 1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$ ) の外観

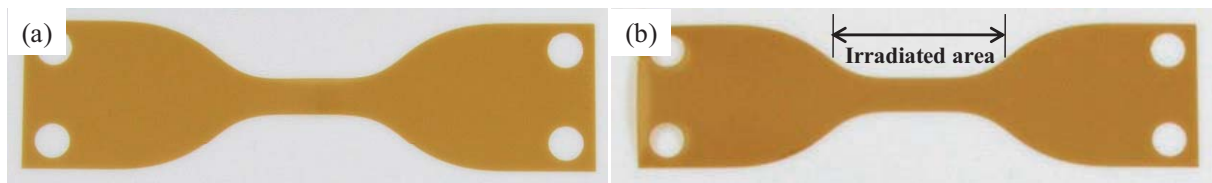


図 5-2 (a) Control-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) 及び (b) AO-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) ( $F_{AO}: 1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$ ) の外観

#### 5.3.2. 質量減少量

$F_{AO}$  と AO-ITO/PI の単位面積当たりの質量減少量  $\Delta m/A$  の関係を図 5-3 に示す。図 5-3 には参考のため、コーティングを施していない PI フィルム (AO-PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) (無応力下)) の  $\Delta m/A$  を示した。AO-PI の  $\Delta m/A$  は  $F_{AO}$  にほぼ比例して増加し、 $1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$  では約  $4 \text{ mg/cm}^2$  であったのに対し、AO-ITO/PI の  $\Delta m/A$  は非常に小さく、 $1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$  においても約  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  であった。この結果より、ITO/PI フィルムの優れた耐 AO 性が確認された。なお、AO-ITO/PI で見られた微少な  $\Delta m/A$  は、ITO コーティングの欠陥部における Undercut により生じた質量減少に起因すると考えられる。



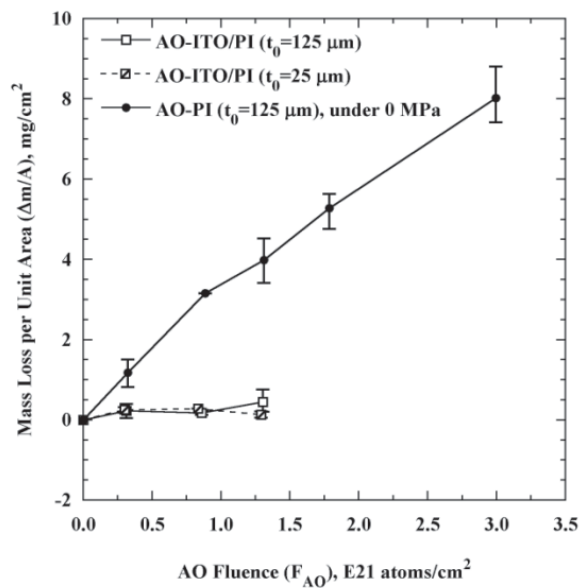


図 5-3  $F_{AO}$ と AO-ITO/PI の単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m/A$  の関係

### 5.3.3. 反応効率

$F_{AO}$ と AO-ITO/PI の反応効率 $E_y$  の関係を図 5-4 に示す。図 5-4 には参考のため、AO-PI( $t_0=125 \mu m$ ) (無応力下)の $E_y$ を示した。AO-ITO/PI の $E_y$ は約 $0.1\text{--}0.5E\text{-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ であり、AO-PI の $E_y$ (約 $2.0\text{--}2.5E\text{-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ )より1桁程度低い値であった。また、AO-ITO/PI の $E_y$ は、 $F_{AO}$ の増加に伴い若干減少する傾向を示した。これは、AO-ITO/PI の質量減少量 $\Delta m$ が $F_{AO}$ に依存して増加せず、ほぼ一定であったこと(図 5-3)に起因する。 $\Delta m$ が一定である場合、(1-2)式より計算される $E_y$ は $F_{AO}$ の増加に伴い減少することになる。

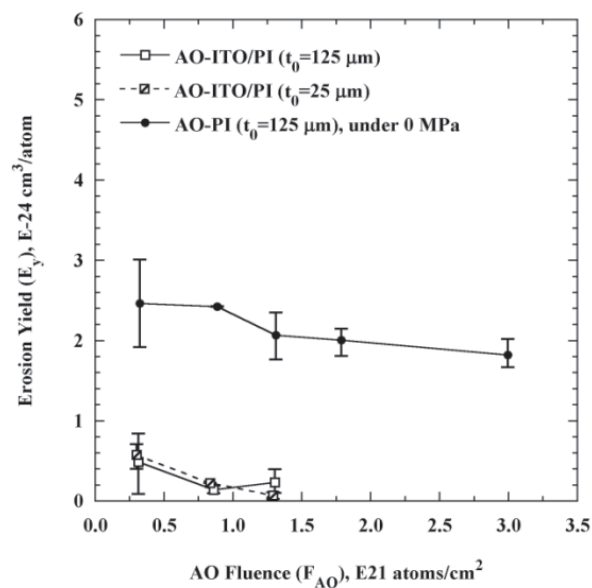


図 5-4  $F_{AO}$ と AO-ITO/PI の反応効率 $E_y$  の関係

### 5.3.4. 引張特性

まず、未照射のPIフィルムの引張特性に対するITOコーティング( $t=30\text{--}40\text{ nm}$ )の影響について述べる。図 5-5 に、未照射のPIフィルム(Control-PI( $t=125\text{ }\mu\text{m}$ ))と未照射のITO/PIフィルム(Control-ITO/PI( $t=125\text{ }\mu\text{m}$ ))の応力-ひずみ曲線を示す。これら PI フィルムの応力-ひずみ曲線は重なり、弾性率、5%ひずみ時引張応力(約 215 MPa)、弾性変形後のひずみ硬化率は同等であった。また、引張強さ・伸びについてもほぼ等しい値となった。以上より、ITO コーティング( $t=30\text{--}40\text{ nm}$ )が未照射のPIフィルムの引張特性に与える影響はほとんど無いと言える。

$F_{AO}$ とAO-ITO/PIの引張強さ・伸びの関係を図 5-6 に示す。図 5-6 には参考のため、AO-PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) (無応力下)の引張強さ・伸びを示した。AO-ITO/PI の引張強さ・伸びは  $F_{AO}$  の増加に伴い低下し、その低下の程度は AO-PI より大きかった。1.3E21 atoms/cm<sup>2</sup>における AO-ITO/PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ )の引張強さは Control-ITO/PI の約 80%、伸びは約 30%であった。一方、AO-ITO/PI( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ )では、1.3E21 atoms/cm<sup>2</sup>と 8.5E20 atoms/cm<sup>2</sup>における引張強さ・伸びが同程度であった。つまり、 $F_{AO}$  の増加に伴う引張強さ・伸びの低下は、8.5E20 atoms/cm<sup>2</sup>で飽和する傾向を示した。8.5E20 atoms/cm<sup>2</sup>における AO-ITO/PI( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ )の引張強さは Control-ITO/PI の約 65%、伸びは約 35%であった。

AO-ITO/PI ( $t_0=125, 25\text{ }\mu\text{m}$ )の応力-ひずみ曲線を図 5-7 に示す。いずれの応力-ひずみ曲線も Control-ITO/PI のものとほぼ重なっており、AO 照射による ITO/PI フィルムの弾性率、5%ひずみ時引張応力(約 215 MPa( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ))、約 285 MPa( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ))、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は生じなかった。つまり、いずれの膜厚においても、AO-ITO/PI は Control-ITO/PI と同じ応力-ひずみ曲線上で引張強さ・伸びが低下した。

なお、図 5-6、7 から分かるように、AO-ITO/PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ )と比較して、膜厚の薄い AO-ITO/PI( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ )の引張強さは高かった。この結果は、PI フィルムの引張強さが膜厚に依存することを示している。4.2.で述べたように、膜厚が厚いほどフィルム内部の溶媒が抜けにくく、残留溶媒の影響により面内配向度は低下する[132, 134]。つまり、薄い PI フィルムほど高い面内配向度を有する。また、面内配向度と強度には相関があり、面内配向度が高いほど強度は高くなる。以上より、一般的に、膜厚の薄い PI フィルムほど高い引張強さを示す[165]。

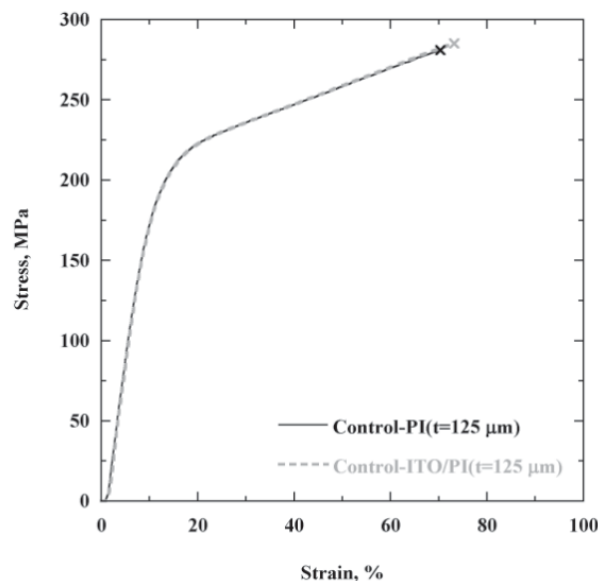
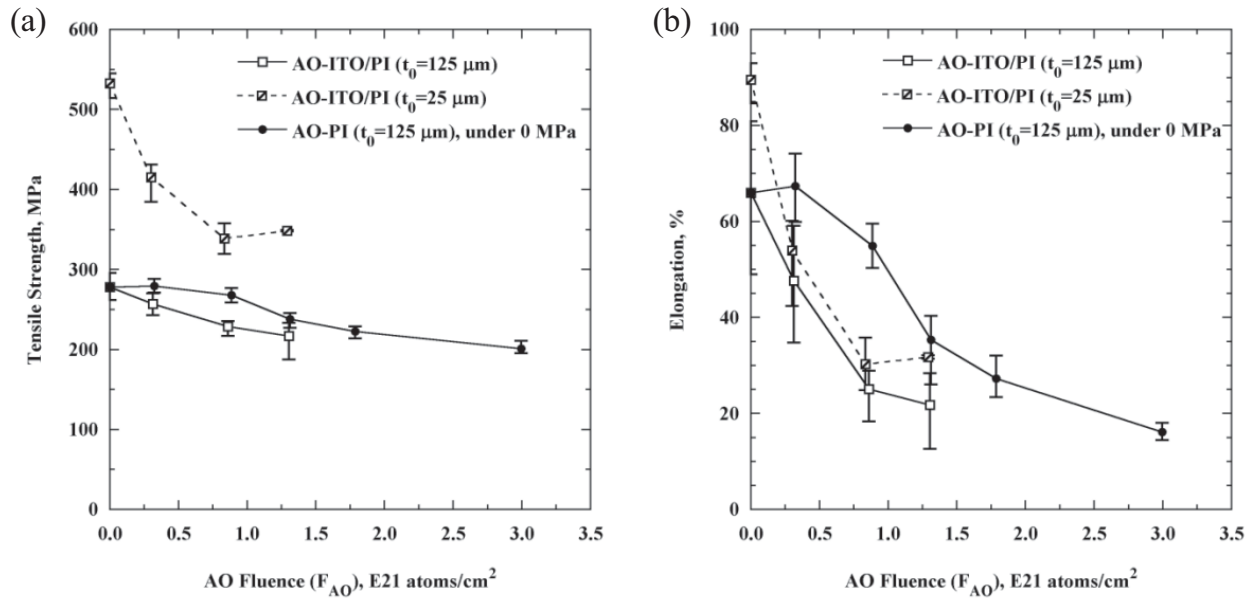
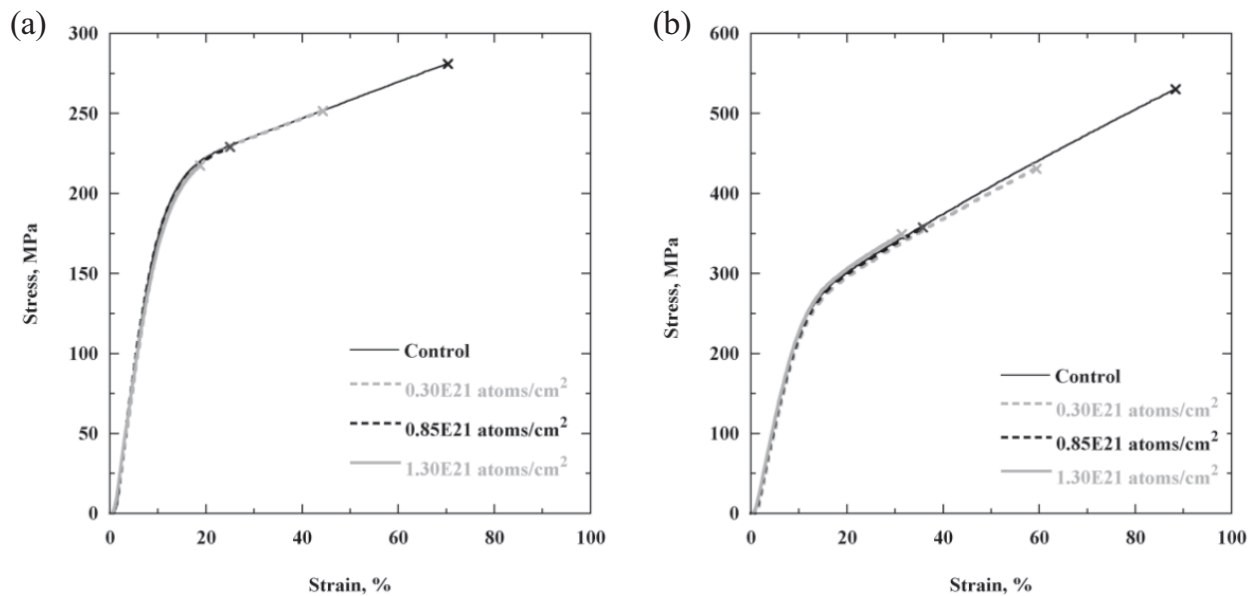


図 5-5 Control-PI( $t=125\text{ }\mu\text{m}$ )と Control-ITO/PI( $t=125\text{ }\mu\text{m}$ )の応力-ひずみ曲線

図 5-6  $F_{AO}$ と AO-ITO/PI の(a)引張強さ及び(b)伸びの関係図 5-7 (a) AO-ITO/PI( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 及び(b) AO-ITO/PI( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) の応力-ひずみ曲線

### 5.3.5. 照射面形態

Control-ITO/PI( $t_0=125, 25 \mu\text{m}$ ) 表面 (ITO コーティング面)、及び、AO-ITO/PI( $t_0=125, 25 \mu\text{m}$ ) 照射面 (ITO コーティング面) の SEM 写真を図 5-8, 9 に示す。Control-ITO/PI 表面には、ITO コーティングの欠陥が随所に観察された。一方、AO-ITO/PI 照射面には、ITO コーティングの欠陥部に Undercut cavity が形成された。ITO コーティングの欠陥部以外の領域は、AO 照射後においても平坦であり、AO による浸食は確認されなかった。

ITO コーティングに限らず、高分子フィルム表面に施した無機コーティングには、通常多くの欠陥が存在する

[47, 166]。例えば、平滑な Kapton 表面に塗布した  $\text{SiO}_2$  コーティング ( $t=130\text{ nm}$ ) には、約  $400\text{ defects/cm}^2$  の欠陥が存在する[57]。欠陥の形成要因としては、下地となる高分子フィルム表面の凹凸、高分子フィルム表面に付着した汚染粒子、ハンドリング中または輸送中の傷や割れ等が考えられる。コーティングの欠陥を減少させる手法として、レベリングレジンの使用や金属酸化物とテフロン の同時スパッタリングが有効であると報告されている[166–168]。しかし、コーティングの欠陥を完全に無くすことは困難であり、高分子フィルム表面に塗布した無機コーティングには少なからず欠陥が存在する。

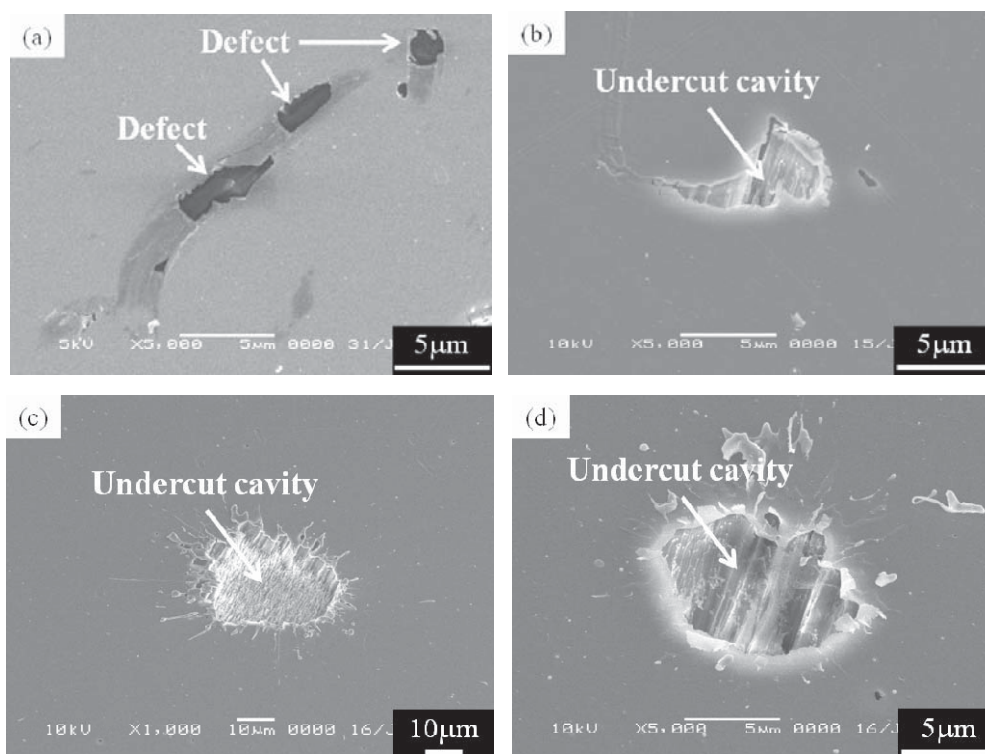


図 5-8 (a) Control-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) 表面 (ITO コーティング面) 及び (b)–(d) AO-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) 照射面 (ITO コーティング面) の SEM 写真 ( $F_{AO}$ : (b)  $3.0\text{E}20$ 、(c)  $8.5\text{E}20$ 、(d)  $1.3\text{E}21\text{ atoms/cm}^2$ )

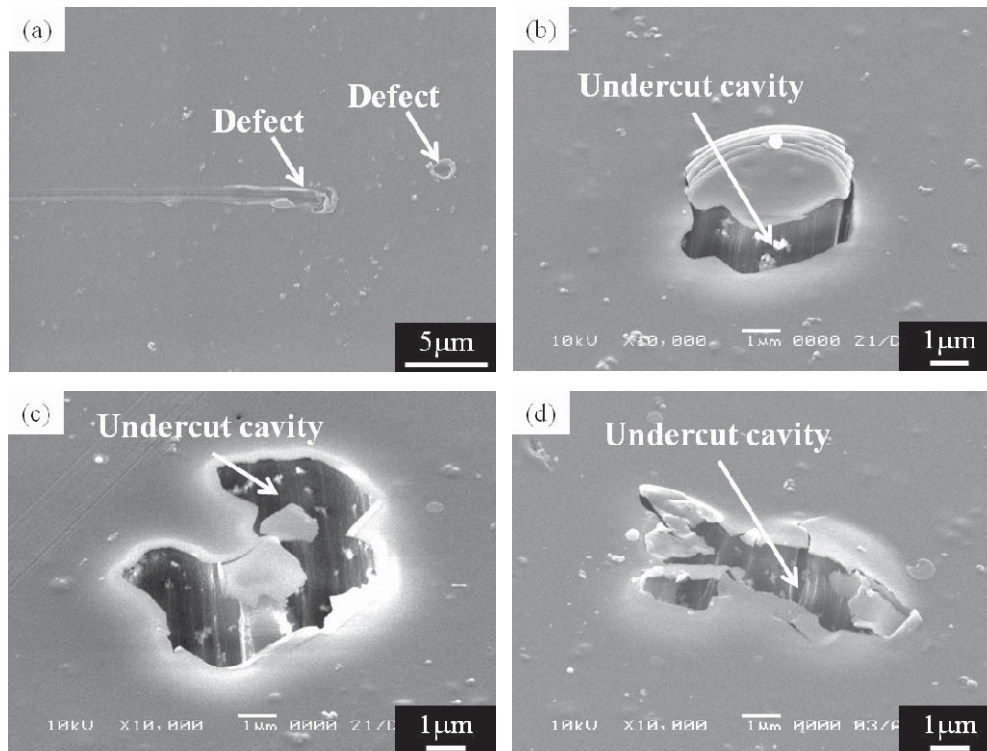


図 5-9 (a) Control-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) 表面 (ITO コーティング面) 及び (b)–(d) AO-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) 照射面 (ITO コーティング面) の SEM 写真 ( $F_{AO}$ : (b)  $3.0\text{E}20$ 、(c)  $8.5\text{E}20$ 、(d)  $1.3\text{E}21\text{ atoms/cm}^2$ )

### 5.3.6. 破面様相

Control-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) 破面、及び、AO-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) 破面の SEM 写真を図 5-10 に示す。図 5-10 において、破面上側の面が照射面 (ITO コーティング面) である。Control-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) の破面には、ITO コーティングを施していない Control-PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) の破面 (図 2-27) と同様、フィルム内部を起点とした放射状模様が確認された。一方、AO-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) では、全ての破面において Undercut cavity を起点とした放射状模様が見られた。AO-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) の破面はいずれも全体的に平坦であり、ミラー部等は見られなかった。また、放射状模様の起点である Undercut cavity は、 $F_{AO}$  の増加に伴い AO 照射面に対しほぼ垂直方向に深くなった。なお、Undercut cavity を起点とした放射状模様は、破面全体で数箇所存在した。

Control-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) 破面、及び、AO-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) 破面の SEM 写真を図 5-11 に示す。図 5-11 において、破面上側の面が照射面 (ITO コーティング面) である。Control-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) の破面には、ITO コーティング面を起点とした放射状模様が確認された。放射状模様の起点周辺は比較的平坦であり、起点から離れた領域は粗い面を呈していた。一方、AO-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) の破面には、Undercut cavity を起点とした放射状模様または筋状模様が形成されていた。また、ミラー部等は確認されなかった。Undercut cavity は  $F_{AO}$  の増加に伴い深くなり、 $8.5\text{E}20\text{ atoms/cm}^2$  における Undercut cavity 深さは膜厚とほぼ同程度であった。そして、 $1.3\text{E}21\text{ atoms/cm}^2$  では、Undercut cavity がフィルムを完全に貫通していた。なお、AO-ITO/PI ( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) と同様、Undercut cavity を起点とした放射状模様及び筋状模様は、破面全体の数箇所で観察された。

$3.0\text{E}20\text{ atoms/cm}^2$  における AO-ITO/PI ( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) 破面 (図 5-11 (b)) では、Undercut cavity から離れるに連れ膜厚が薄くなる現象が見られた。破面から膜厚を測定した結果、Undercut cavity が形成されている位置での膜厚が約  $25\text{ }\mu\text{m}$  であるのに対し、Undercut cavity から約  $50\text{ }\mu\text{m}$  離れた位置での膜厚は約  $20\text{ }\mu\text{m}$  であった。AO-ITO/PI



に引張荷重が負荷されたとき、Undercut cavity 先端の応力場は 3 軸状態にあると予想される。3 軸状態にある領域の降伏応力は、塑性拘束により材料自体の降伏応力より高くなる[162]。つまり、Undercut cavity 先端近傍と比較し、Undercut cavity から離れた領域の降伏応力は低く、優先的に変形すると考えられる。その結果、Undercut cavity からの距離に依存した膜厚の変化が生じたと推測される。

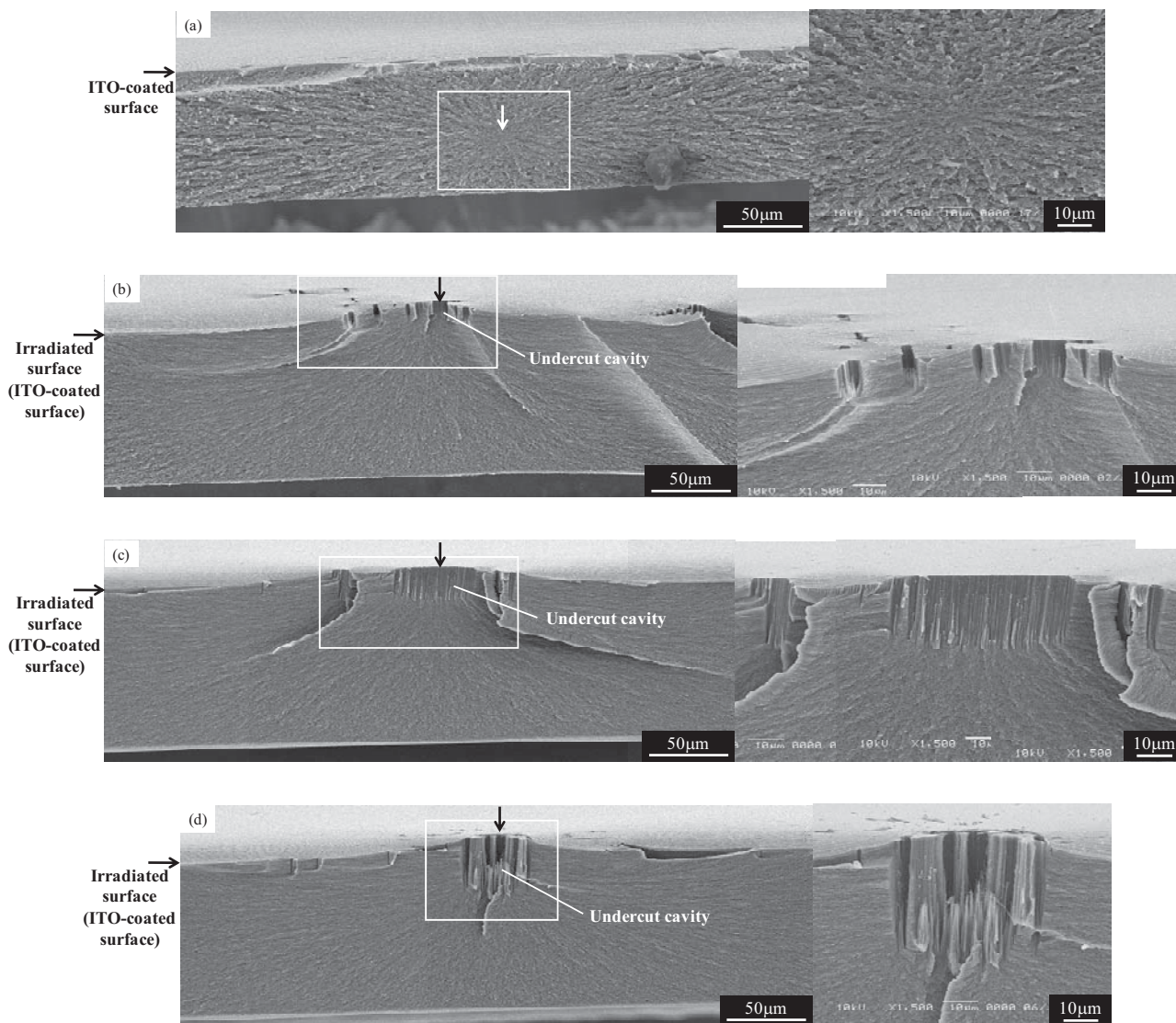


図 5-10 (a) Control-ITO/PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 及び (b)–(d) AO-ITO/PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 破面の SEM 写真

( $F_{AO}$ : (b)  $3.0\text{E}20$ 、(c)  $8.5\text{E}20$ 、(d)  $1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$ )

(右図: 四角で囲んだ領域の拡大図) (矢印: 放射状模様の起点)

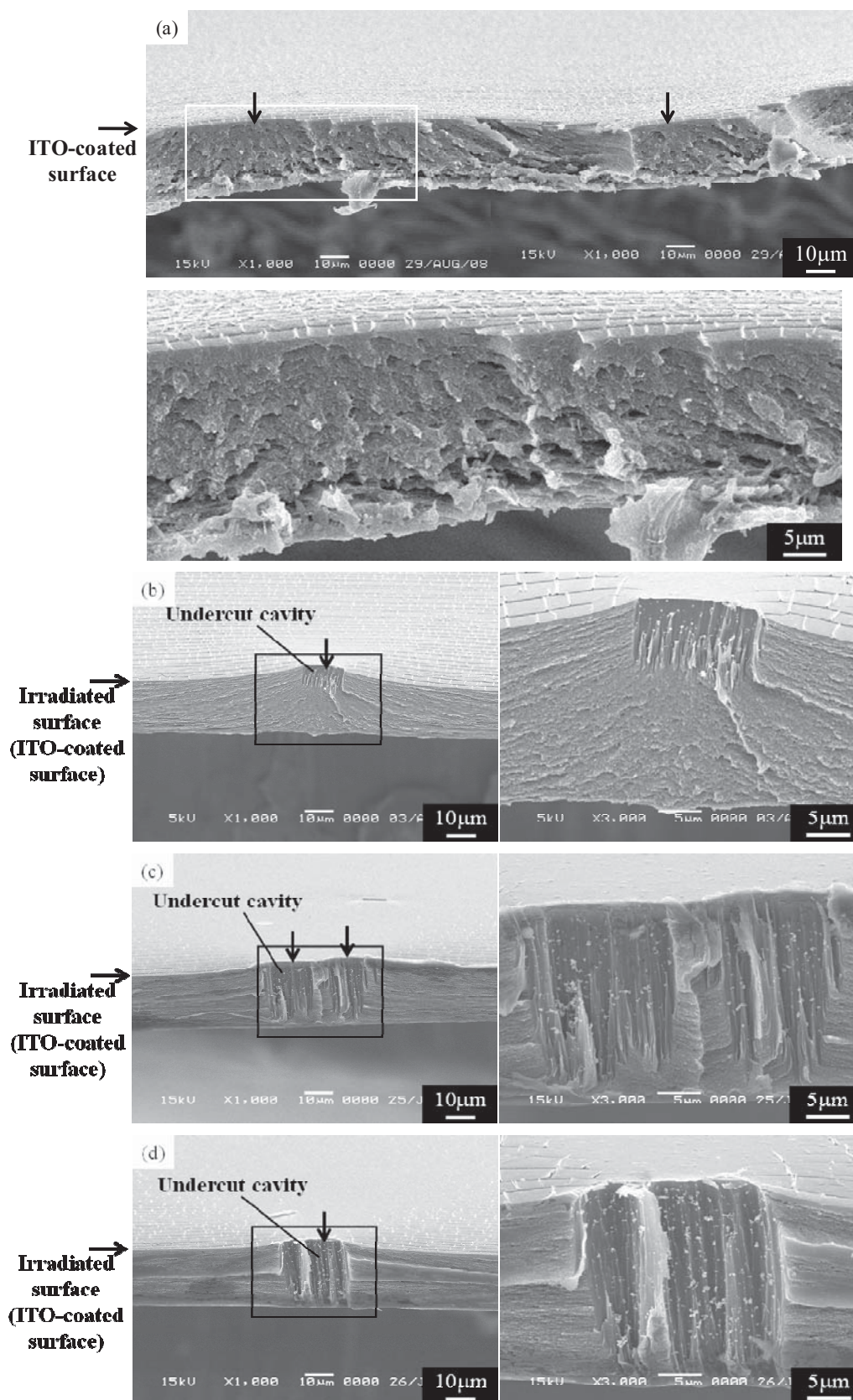


図 5-11 (a) Control-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) 破面及び (b)–(d) AO-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) 破面の SEM 写真  
 ( $F_{AO}$ : (b)  $3.0 \times 10^{20}$ , (c)  $8.5 \times 10^{20}$ , (d)  $1.3 \times 10^{21}$  atoms/cm<sup>2</sup>)

(下図または右図: 四角で囲んだ領域の拡大図) (矢印: 放射状模様の起点)



#### 5.4. き裂進展挙動

Control-ITO/PI ( $t_0=125\ \mu\text{m}$ ) 破面 (図 5-10 (a)) にはフィルム内部を起点とした放射状模様が確認されたことから、ITO コーティングを施していない Control-PI ( $t_0=125\ \mu\text{m}$ ) と同様、フィルム内部よりき裂が伝播し、破壊に至ったと考えられる。一方、Control-ITO/PI ( $t_0=25\ \mu\text{m}$ ) 破面 (図 5-11 (a)) では、ITO コーティング面より放射状模様が広がっており、ITO コーティング面を起点として破壊したと推測される。これらの結果から、膜厚の違いによりき裂進展挙動が異なると言える。4.2. で述べた通り、Control-ITO/PI ( $t_0=125\ \mu\text{m}$ ) のように膜厚が厚い場合、残留溶媒によりフィルム内部の強度が局所的に低くなる。一方、Control-ITO/PI ( $t_0=25\ \mu\text{m}$ ) は膜厚が薄く、残留溶媒が少ないため、フィルム内部の強度低下は小さい。その結果、膜厚の違いにより破壊の起点が異なると考えられる。

引張試験後における ITO/PI フィルム表面 (ITO コーティング面) の SEM 写真を図 5-12 に示す。引張試験後の ITO コーティングには、応力方向に垂直でほぼ等間隔に並ぶクラックが形成されていた。この特徴的なクラックは、ITO コーティングと下地の PI フィルムの伸びが大きく異なることに起因する[169]。図 5-11 (a) から分かるように、Control-ITO/PI ( $t_0=25\ \mu\text{m}$ ) の破面は、この ITO コーティングのクラックに沿って形成されている。よって、Control-ITO/PI ( $t_0=25\ \mu\text{m}$ ) におけるき裂発生・進展には、ITO コーティングのクラックが強く影響していると考えられる。

また、引張試験後における ITO/PI フィルム表面 (ITO コーティング面) (図 5-12) には、特徴的な ITO コーティングのクラックに加え、応力方向に平行な皺 (Wrinkle) が確認された。この皺は、下地の PI フィルムが圧縮変形したことにより生じたと考えられる。一般に、引張荷重を負荷した材料は、ポアソン比に応じて荷重方向と垂直な方向に圧縮変形する。ITO コーティングの変形能は非常に小さいため、下地の PI フィルムの圧縮変形に応じて変形することができず、ITO コーティングに皺が生じたと推測される。

AO-ITO/PI ( $t_0=125, 25\ \mu\text{m}$ ) の破面 (図 5-10 (b)–(d)、図 5-11 (b)–(d)) には、Undercut cavity を起点とした放射状模様または筋状模様が形成されており、脆性破面の様相[170]を呈していた。この破面様相から、AO-ITO/PI ( $t_0=125, 25\ \mu\text{m}$ ) は、Undercut cavity よりき裂が伝播し、脆性的に破壊に至ったと考えられる。

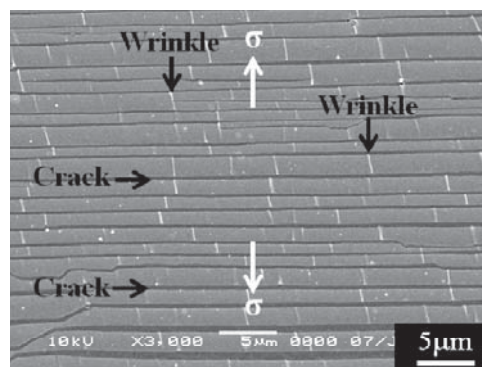


図 5-12 引張試験後における ITO/PI フィルム表面 (ITO コーティング面) の SEM 写真

#### 5.5. 機械特性に対する Undercut cavity の影響

AO-ITO/PI の破面様相 (図 5-10 (b)–(d)、図 5-11 (b)–(d)) より、Undercut cavity は PI フィルムの破壊起点となることが明らかとなった。また、これら破面から、Undercut cavity は  $F_{AO}$  の増加に伴い深くなることが確認された。一方、図 5-6 に示したように、AO-ITO/PI の引張強さ・伸びは  $F_{AO}$  の増加に伴い大きく低下した。以上より、Undercut cavity は PI フィルムの引張強さ・伸びを低下させ、その低下は Undercut cavity 深さの増加に伴い大きくなると言

える。そして、Undercut cavity による PI フィルムの引張強さ・伸びの低下は、Undercut cavity がフィルムを貫通するまで増大し、貫通後は飽和すると考えられる。図 5-6 から分かるように、AO-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) では、 $1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$  と  $8.5\text{E}20 \text{ atoms/cm}^2$  における引張強さ・伸びがほぼ同等であった。これは、 $8.5\text{E}20 \text{ atoms/cm}^2$  のとき、Undercut cavity 深さは膜厚とほぼ同程度まで達しており(図 5-11 (c))、それ以上の  $F_{AO}$  では、Undercut cavity がフィルムを貫通したためだと推測される。

## 5.6. 結言

AO-ITO/PI の評価結果、き裂進展挙動、及び、PI フィルムの機械特性に対する Undercut cavity の影響について以下にまとめる。

AO-ITO/PI は光沢を有しており、AO の浸食による白色化は生じなかった。また、質量減少はほとんどなく、ITO/PI フィルムの高い耐 AO 性が確認された。AO-ITO/PI の反応効率  $E_y$  は約  $0.1\text{--}0.5\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  であった。AO-ITO/PI の引張強さ・伸びは  $F_{AO}$  の増加に伴い低下し、その低下の程度は ITO コーティングを施していない AO-PI より大きかった。また、弾性率、5%ひずみ時引張応力、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は生じなかった。AO-ITO/PI 照射面の ITO コーティング欠陥部には、Undercut cavity が形成されており、その深さは  $F_{AO}$  の増加に伴い大きくなった。Control-ITO/PI 破面にはフィルム内部または ITO コーティング面を起点とした放射状模様が形成されていたのに対し、AO-ITO/PI 破面には Undercut cavity を起点とした放射状模様または筋状模様が見られた。

破面様相より、Control-ITO/PI は、フィルム内部または ITO コーティング面からき裂が進展し、破壊に至ったと考えられる。一方、AO-ITO/PI は、Undercut cavity よりき裂が伝播し、脆性的に破壊したと推測される。

以上より、Undercut cavity は PI フィルムの引張強さ・伸びを大きく低下させると言える。また、Undercut cavity による引張強さ・伸びの低下は、Undercut cavity が深くなるに連れて増大し、Undercut cavity がフィルムを貫通したとき、その低下は飽和すると考えられる。

## 6. 破壊力学による強度劣化予測

### 6.1. 緒言

4.2.に述べたように、Flight-PI 及び AO-PI のき裂進展挙動は、ガラス、セラミックス等の脆性材料に類似していると考えられる。また、5.4.に述べたように、AO-ITO/PI は Undercut cavity からき裂が進展し、脆性的に破壊したと推測される。これらの結果は、PI フィルム及びコーティング付 PI フィルムの宇宙環境曝露による強度劣化評価に対し、破壊力学的立場からの検討が可能であることを示唆している。

破壊力学に基づく強度評価には、PI フィルムの破壊靱性値  $K_c$  が必要である。高分子材料の破壊靱性試験法は ASTM 規格で標準化されている[171, 172]。しかし、既存の破壊靱性試験法では、寸法要件によって厚い試験片での評価に限られる平面ひずみ状態を前提とするため、厚さ 1 mm 以下の膜材には適用できない。また、薄肉成形品を試験片として用いることができる破壊靱性評価法として、EWF (EWF: Essential Work of Fracture) 法[173, 174]による試験法が国際標準化に向けて審議されているが[175]、破壊力学との対応関係は必ずしも確立されていない。

破壊力学に基づく強度評価において、 $K_c$  に加えて重要となるのが破壊起点となる欠陥寸法である。4.3.及び 5.5.に述べたように、PI フィルム及び ITO/PI フィルムの機械特性劣化に寄与する宇宙環境因子は AO である。よって、宇宙環境曝露によるこれら PI フィルムの強度劣化を予測するには、欠陥寸法と  $F_{AO}$  の関係を導出する必要がある。

以上より、本研究では、破壊力学による強度予測に先立ち、 $K_c$  及び欠陥寸法について評価を行った。 $K_c$  評価では、微小欠陥を導入した PI フィルムの引張試験を実施した後、破面観察を行った。そして、引張試験より得られた破壊強さ  $\sigma_B$ 、及び、破面観察より測定した微小欠陥の寸法から、PI フィルムの  $K_c$  を推定した。次に、Flight-PI、AO-PI、AO-ITO/PI の破面より各 PI フィルムの欠陥寸法を測定し、 $F_{AO}$  との関係式を導出した。以上で求めた  $K_c$  及び欠陥寸法と  $F_{AO}$  の関係を用いて、各 PI フィルムにおける引張強さと  $F_{AO}$  の関係を破壊力学により予測することを試みた。

本章では、まず PI フィルムの  $K_c$  評価結果について示す。次に、Flight-PI、AO-PI、AO-ITO/PI における欠陥寸法と  $F_{AO}$  の関係について述べる。そして、破壊力学を用いた PI フィルムの引張強さ算出手順を示し、予測結果と実験値の比較を行う。また、予測結果と実験値の整合性から、宇宙環境曝露による PI フィルム及びコーティング付 PI フィルムの強度劣化評価に対する破壊力学的手法の有効性について検討する。最後に、本研究で開発した強度劣化予測法の今後の展開について述べる。

### 6.2. 破壊靱性評価

#### 6.2.1. 実験方法

##### 6.2.1.1. サンプル

本実験では、膜厚 125  $\mu\text{m}$  及び 25  $\mu\text{m}$  の UPILEX-S を使用した。サンプル形状はダンベル型(図 2-2)とした。

##### 6.2.1.2. 微小欠陥の導入

まず、ダンベル型 PI フィルムの狭い平行部にピンホールを有した SUS プレートを設置し、その他の領域を Al フォイルで包んだ(図 6-1)。ここで、膜厚 125  $\mu\text{m}$  及び 25  $\mu\text{m}$  の PI フィルムには、それぞれ  $\phi = 200 \mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  の



ピンホールを有した SUS プレートを使用した。続いて、この PI フィルムに対し、真空複合環境試験設備(3.2.3.1. 参照)を用いて AO 照射試験を実施した。当該 AO 照射試験の条件を表 6-1 に示す。図 6-1 の状態の PI フィルムに対し AO 照射すると、ピンホール部のみが AO の浸食を受ける。その結果、PI フィルム表面には微小な欠陥(穴)が導入される(図 6-2)。本論文では、微小欠陥を導入した PI フィルムを Defect-PI と呼ぶ。

表 6-1 欠陥導入のための AO 照射試験条件

AO velocity, km/s		ca. 8.0
AO flux, atoms/cm <sup>2</sup> ·s		ca. 5.0E15
AO fluence ( $F_{AO}$ ), atoms/cm <sup>2</sup>	for 125- $\mu$ m-thick PI films	ca. 1.1E21
	for 25- $\mu$ m-thick PI films	ca. 0.3–0.9E20
Vacuum, Pa		1E-3–1E-2

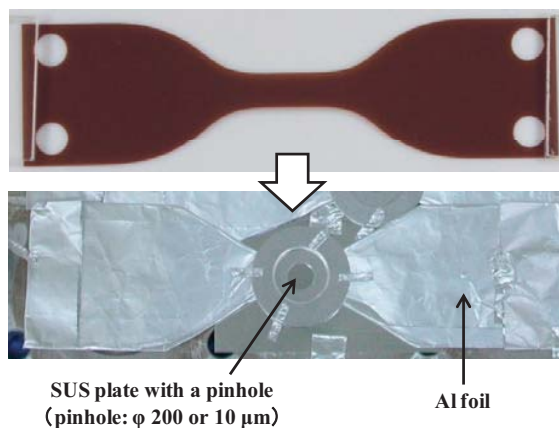


図 6-1 表面に微小欠陥を導入するために AO 照射した PI フィルムの外観

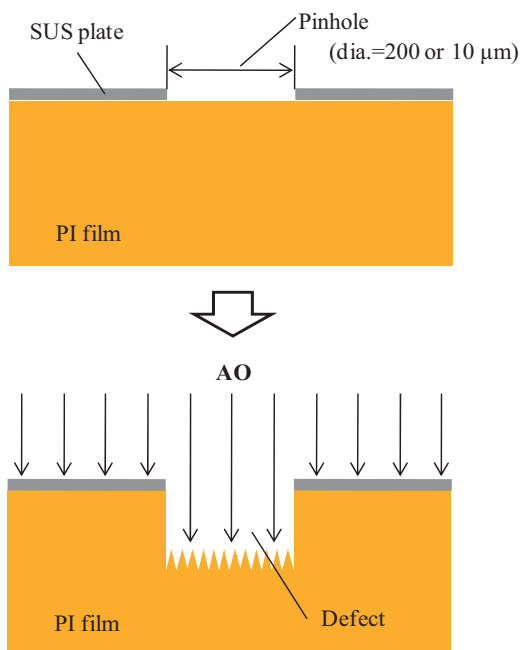


図 6-2 AO 照射による微小欠陥導入の断面模式図

### 6.2.1.3. 評価方法

#### 6.2.1.3.1. 引張試験

Defect-PI に対し、ASTM D-638-03[129]に準拠した引張試験を実施した。試験装置、試験条件、引張強さ・伸びの定義、ひずみの計算手法は 2.2.4.5.と同様である。なお、Defect-PI の応力  $\sigma$  (MPa) は、以下の式より計算した。

$$\sigma = \frac{F}{2W \cdot t_0 \times 10^{-3}} \quad \text{for Defect-PI} \quad (6-1)$$

#### 6.2.1.3.2. 表面観察

Defect-PI 表面(欠陥近傍)の SEM 観察を実施した。Defect-PI の表面観察には、ダンベル型 PI フィルムと同様に、ピンホールを設置して AO 照射を行った円形 PI フィルム( $\phi = 1$  in.)を使用した。観察に使用した装置及び観察条件は 2.2.4.6.と同様である。

#### 6.2.1.3.3. 破面観察

2.2.4.7.と同様に、Defect-PI 破面の SEM 観察を実施した。

#### 6.2.1.3.4. 破壊靱性値計算

破壊靱性値  $K_c$  の計算には、「表面に任意形状クラックのある半無限体の一様引張り(ポアソン比  $\nu=0.3$ )」(図 6-3)に適用される最大応力拡大係数( $K_{I \max}$ : The Mode I Maximum Stress Intensity Factor,  $\text{MPam}^{1/2}$ )の近似式((6-2)式)[176]を用いた。

$$K_{I \max} = 0.650\sigma \sqrt{\pi \cdot 10^{-6} \sqrt{A_d}} \quad (6-2)$$

ここで、 $A_d$  は主応力面に投影した欠陥部の面積( $\mu\text{m}^2$ )である。 $K_{I \max}=K_c$  のときに破壊が生じるとして、引張試験より取得した破壊強さ  $\sigma_B$  (MPa) 及び破面より測定した欠陥面積( $A_d$ ,  $\mu\text{m}^2$ )から  $K_c$  ( $\text{MPam}^{1/2}$ )を算出した。

$$K_c = 0.650\sigma_B \sqrt{\pi \cdot 10^{-6} \sqrt{A_d}} \quad (6-3)$$

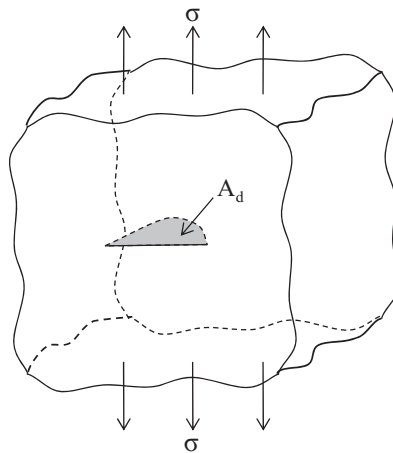


図 6-3 表面に任意形状クラックのある半無限体の一様引張り[176]

## 6.2.2. 評価結果

### 6.2.2.1. 引張特性

Defect-PI( $t=125, 25 \mu\text{m}$ )の応力-ひずみ曲線を図 6-4 に示す。図 6-4 には比較のため、欠陥が存在しない PI フィルム(Control-PI)の応力-ひずみ曲線を示した。いずれの膜厚においても、Defect-PI の破壊強さ  $\sigma_B$  は、Control-PI の  $\sigma_B$  と比較して大きく低下した。また、Defect-PI の応力-ひずみ曲線は Control-PI のものとはほぼ重なっており、弾性率、5%ひずみ時引張応力(約 215 MPa( $t=125 \mu\text{m}$ )、約 285 MPa( $t=25 \mu\text{m}$ ))、弾性変形後のひずみ硬化率の変化は見られなかった。

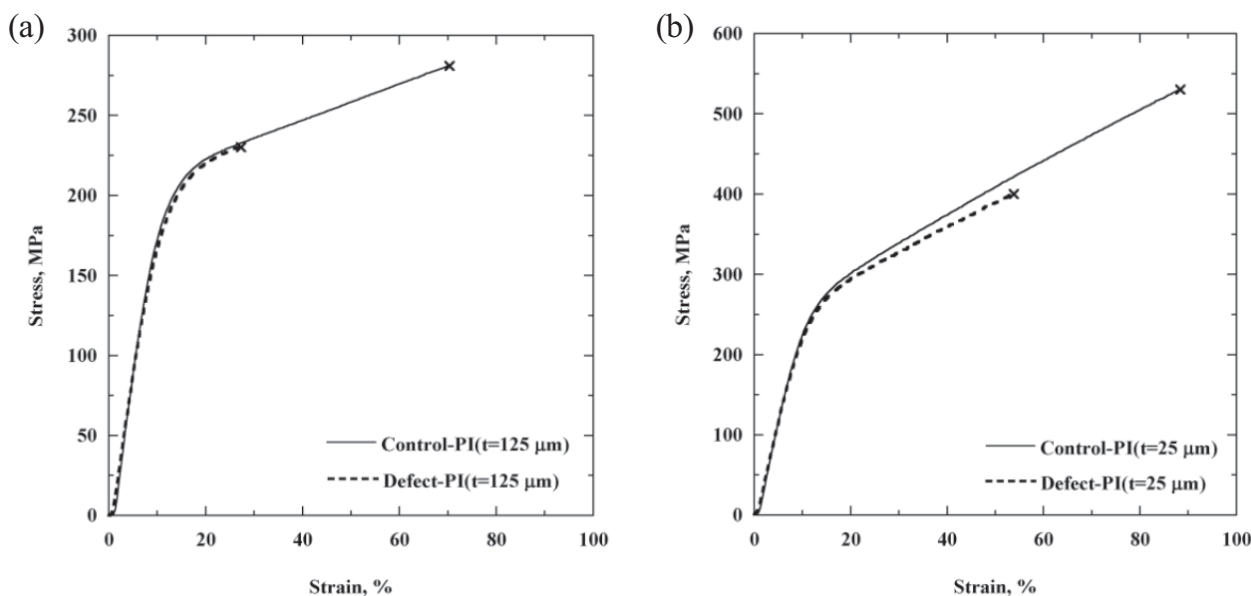


図 6-4 (a) Defect-PI( $t=125 \mu\text{m}$ ) 及び (b) Defect-PI( $t=25 \mu\text{m}$ ) の応力-ひずみ曲線

### 6.2.2.2. 表面様相

Defect-PI( $t=125, 25 \mu\text{m}$ ) 表面(欠陥近傍)の SEM 写真を図 6-5、6 に示す。AO による浸食を受けた領域の直径はピンホールの直径とほぼ同等であり、ピンホール部のみが AO による浸食を受けたと判断できる。

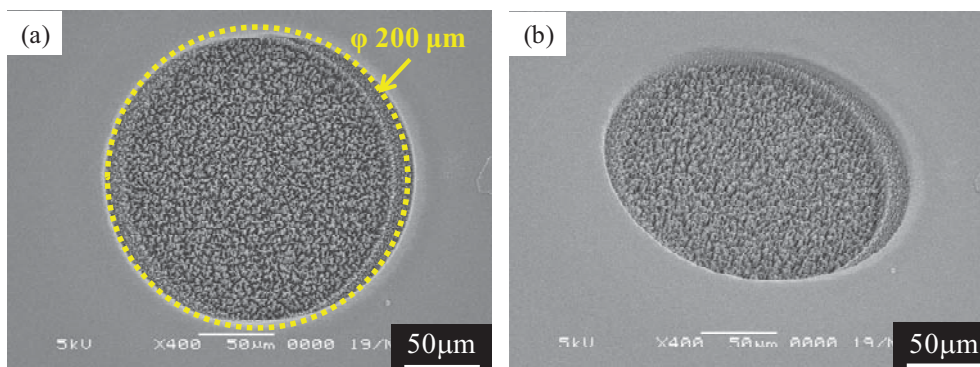


図 6-5 (a) (b) Defect-PI( $t=125 \mu\text{m}$ ) 表面(欠陥近傍)の SEM 写真(サンプル傾斜角: (a) 0°, (b) 45°)

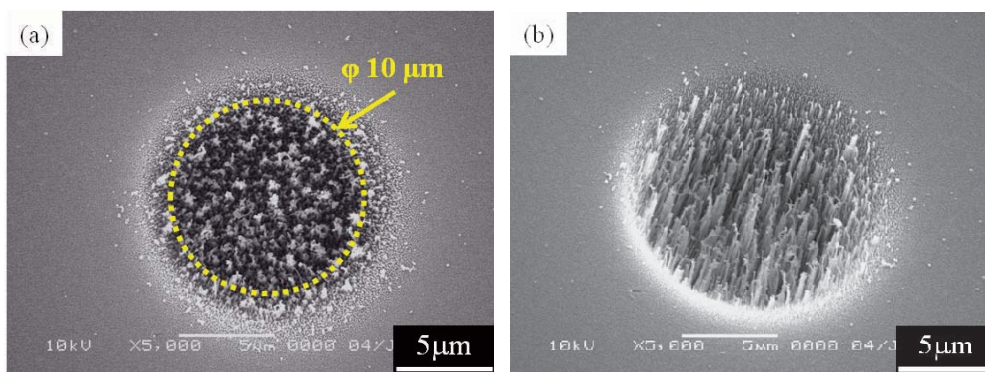


図 6-6 (a) (b) Defect-PI (t=25 μm) 表面 (欠陥近傍) の SEM 写真 (サンプル傾斜角: (a) 0°, (b) 45°)

### 6.2.2.3. 破面様相

Defect-PI (t=125, 25 μm) 破面の SEM 写真を図 6-7, 8 に示す。いずれの破面においても、微小欠陥を起点とした放射状模様が観察された。また、微小欠陥の周囲にミラー部等は見られなかった。これら破面様相より、Defect-PI は微小欠陥を起点として脆性的に破壊したと考えられる。

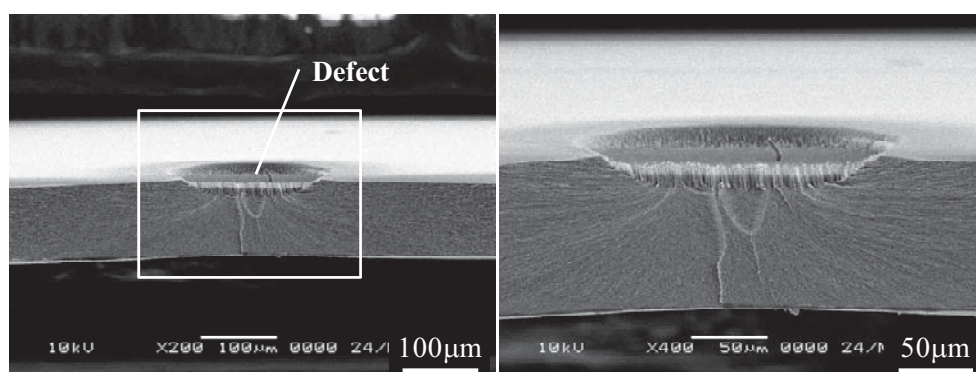


図 6-7 Defect-PI (t=125 μm) 破面の SEM 写真 (右図: 四角で囲んだ領域の拡大図)

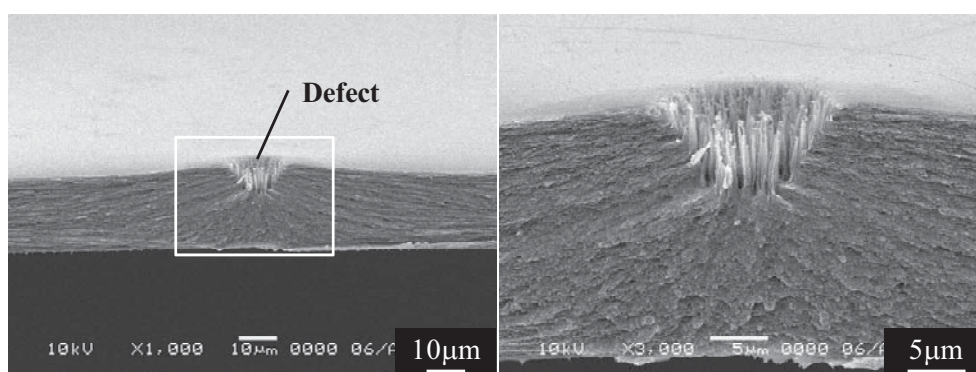


図 6-8 Defect-PI (t=25 μm) 破面の SEM 写真 (右図: 四角で囲んだ領域の拡大図)

### 6.2.2.4. 破壊靱性値

引張試験より取得した破壊強さ  $\sigma_B$ 、破面より測定した欠陥面積  $A_d$  の平方根 ( $A_d^{1/2}$ )、そして、これらの値を用いて (6-3) 式より計算した PI フィルム (t=125, 25 μm) の破壊靱性値  $K_c$  を表 6-2, 3 に示す。ここで、 $A_d$  は破面上の欠

陥を台形に近似して求めた(図 6-9)。表 6-2、3 から分かるように、PI フィルム( $t=125$ 、 $25\text{ }\mu\text{m}$ )の  $K_c$  は  $A_d^{1/2}$  の増加に伴い上昇する傾向を示した。この  $K_c$  の欠陥寸法依存性は、 $A_d$  の増大に伴いクラック先端の塑性変形が大きくなり、クラック伝播に必要なエネルギーが増加することに起因すると考えられる。なお、片側に切欠きを導入した試験片の一樣引張りにより推定した PI フィルムの  $K_c$  においても、 $K_c$  は切欠き長さの増加に伴い上昇し、本実験と同様の欠陥寸法依存性を示すことが報告されている[177]。

$K_c$  と  $A_d^{1/2}$  の関係を図 6-10 に示す。いずれの膜厚においても、PI フィルムの  $K_c$  ( $\text{MPa m}^{1/2}$ ) と  $A_d^{1/2}$  ( $\mu\text{m}$ ) の関係は直線で近似でき、その近似直線は以下の式で表された。

$$\text{PI film (t=125 }\mu\text{m): } K_c = 1.12 \times 10^{-2} A_d^{1/2} + 1.38 \quad (6-4)$$

$$\text{PI film (t=25 }\mu\text{m): } K_c = 2.19 \times 10^{-2} A_d^{1/2} + 1.50 \quad (6-5)$$

表 6-2 PI フィルム( $t=125\text{ }\mu\text{m}$ )の破壊靱性評価結果

No.	Breaking Strength ( $\sigma_B$ ),	Defect Area ( $A_d^{1/2}$ ),	Fracture Toughness ( $K_c$ ),
	MPa	$\mu\text{m}$	$\text{MPa m}^{1/2}$
1	238	51.1	1.96
2	235	55.2	2.01
3	235	55.2	2.01
4	228	56.8	1.98
5	230	61.2	2.08
6	229	63.9	2.10
7	226	65.2	2.10
8	224	65.6	2.09
9	230	66.4	2.15

表 6-3 PI フィルム( $t=25\text{ }\mu\text{m}$ )の破壊靱性評価結果

No.	Breaking Strength ( $\sigma_B$ ),	Defect Area ( $A_d^{1/2}$ ),	Fracture Toughness ( $K_c$ ),
	MPa	$\mu\text{m}$	$\text{MPa m}^{1/2}$
1	491	8.76	1.67
2	482	9.15	1.68
3	481	9.73	1.73
4	485	9.89	1.76
5	423	13.0	1.75
6	440	13.0	1.83
7	434	13.5	1.84
8	410	14.2	1.78
9	400	16.1	1.85



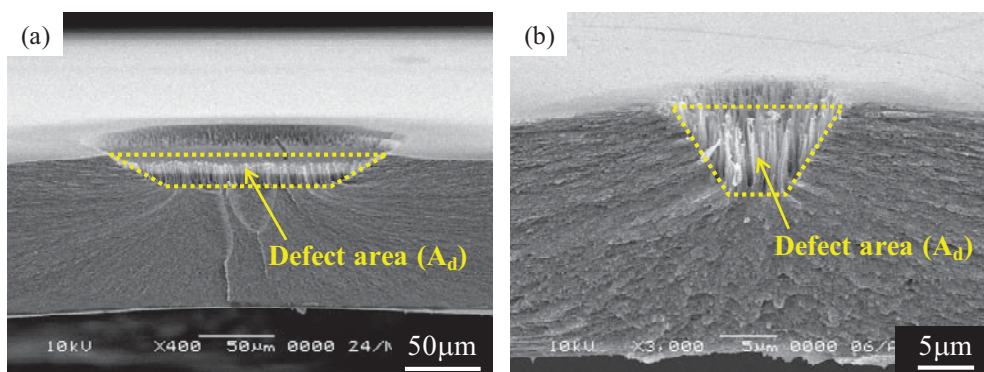


図 6-9 (a) (b) 台形近似した破面上の欠陥 ((a) Defect-PI ( $t=125\ \mu\text{m}$ ) 破面、(b) Defect-PI ( $t=25\ \mu\text{m}$ ) 破面)

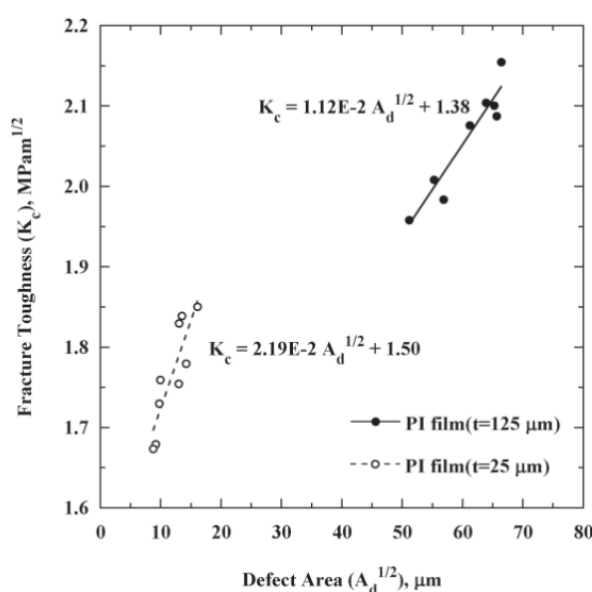


図 6-10 PI フィルム ( $t=125, 25\ \mu\text{m}$ ) における破壊靱性値  $K_c$  と欠陥面積  $A_d^{1/2}$  の関係

### 6.3. 破壊起点となる欠陥寸法と原子状酸素フルエンスの関係

#### 6.3.1. ミラー部寸法と原子状酸素フルエンスの関係

4.2.で述べたように、Flight-PI 及び AO-PI の破壊過程では、き裂が曝露面または AO 照射面から進展し、安定成長から不安定成長に移行すると考察された。ガラス、セラミックス等の脆性材料では、安定成長から不安定成長に移行する際のき裂寸法、すなわちミラー部寸法を破壊起点となる欠陥寸法と見なし、破壊力学的観点からの考察が行われている[157, 158, 178]。本研究もそれに習い、Flight-PI、AO-PI の破壊起点となる欠陥寸法としてミラー部寸法を採用する。以下、Flight-PI、AO-PI のミラー部寸法と  $F_{AO}$  の関係について検討する。

Flight-PI 破面(図 2-28) 及び AO-PI 破面(図 3-26) は、模式的に図 4-2 のように表される。Flight-PI、AO-PI 破面より測定したミラー部幅  $2a_m$  及び深さ  $b_m$  と最大初期クラック長さ  $a_{0\text{max}}$  の関係を図 6-11 に示す。なお、 $3.0\text{E}21\ \text{atoms}/\text{cm}^2$  における AO-PI 破面(図 3-26(e)) では、ミラー部を明確に識別することができなかった。そのため、当該 AO-PI のデータは図 6-11 にプロットされていない。Flight-PI、AO-PI の  $2a_m(\mu\text{m})$  及び  $b_m(\mu\text{m})$  は、どちらも  $a_{0\text{max}}(\mu\text{m})$  にほぼ比例して増加する傾向を示し、近似直線は以下の式で表された。

$$\text{Flight-PI, AO-PI: } 2a_m = 23.7a_{0\max} + 22.9 \quad (6-6)$$

$$b_m = 3.77a_{0\max} + 14.8 \quad (6-7)$$

(6-6)、(6-7)式に(4-4)、(4-5)式を代入することにより、Flight-PI、AO-PI の  $2a_m$  ( $\mu\text{m}$ ) 及び  $b_m$  ( $\mu\text{m}$ ) と  $F_{AO}$  ( $\text{atoms}/\text{cm}^2$ ) の関係は以下の通りとなる。

$$\text{Flight-PI: } 2a_m = 1.98 \times 10^{-19} F_{AO} + 22.9 \quad (6-8)$$

$$b_m = 3.15 \times 10^{-20} F_{AO} + 14.8 \quad (6-9)$$

$$\text{AO-PI: } 2a_m = 5.59 \times 10^{-20} F_{AO} + 22.9 \quad (6-10)$$

$$b_m = 8.90 \times 10^{-21} F_{AO} + 14.8 \quad (6-11)$$

また、(4-3)式に(6-8)–(6-11)式を代入することにより、Flight-PI、AO-PI のミラー部面積  $A_m$  ( $\mu\text{m}^2$ ) は以下の式で表される。

$$\text{Flight-PI: } A_m = \pi(1.56 \times 10^{-39} F_{AO}^2 + 9.13 \times 10^{-19} F_{AO} + 84.7) \quad (6-12)$$

$$\text{AO-PI: } A_m = \pi(1.24 \times 10^{-40} F_{AO}^2 + 2.58 \times 10^{-19} F_{AO} + 84.7) \quad (6-13)$$

(6-8)–(6-11)式から分かるように、 $b_m$  より  $2a_m$  の方が  $F_{AO}$  に対する増加率が大い。つまり、ミラー部形状は  $F_{AO}$  の増加に伴い横長の半楕円に変化する。Flight-PI、AO-PI 破面より測定したミラー部のアスペクト比 ( $b_m/a_m$ ) と  $F_{AO}$  の関係を図 6-12 に示す。図 6-11 と同様、 $3.0\text{E}21 \text{ atoms}/\text{cm}^2$  における AO-PI のデータは図 6-12 にプロットされていない。Flight-PI、AO-PI のどちらにおいても、 $b_m/a_m$  は  $F_{AO}$  の増加に伴い減少する傾向を示した。つまり、ミラー部は  $F_{AO}$  の増加に伴い横長になった。この結果は、クラックが発生した面の粗さ、すなわち、Flight-PI 曝露面及び AO-PI 照射面の粗さに関係していると考えられる。図 2-25 (a)、図 3-24 (a) に示したように、Flight-PI 曝露面及び AO-PI 照射面の粗さは、曝露期間または  $F_{AO}$  の増加に伴い大きくなった。一方、粗さの大きい表面より発生したクラックは、表面粗さの影響により、均一に放射状に進展するよりも粗い面に沿った方向に優位に進展することが報告されている[157]。以上より、 $F_{AO}$  の増加に伴いクラックの進展方向に与える表面粗さの影響が大きくなり、クラックは照射面に沿った方向に進展し易くなると言える。その結果、 $F_{AO}$  の増加に伴い  $b_m/a_m$  は減少し、ミラー部は横長に変形したと考えられる。

図 6-11 に示したように、Flight-PI、AO-PI におけるミラー部寸法  $2a_m$  及び  $b_m$  は、最大初期クラック長さ  $a_{0\max}$  の増加に伴い上昇した。この結果について、クラック進展抵抗 ( $R$ : crack extension resistance, N/m) 曲線より考察する。

まず、 $R$  曲線について説明する。クラックを有する弾性体が外力を受け、そのクラックが成長していくときのエネルギー変化を考えた場合、クラックが単位面積だけ増加する際に解放されるエネルギー (エネルギー解放率) ( $G$ : strain energy release rate,  $\text{J}/\text{m}^2$ ) が、クラック成長時に単位面積のクラックを生じるのに必要な仕事 ( $G_c$ ,  $\text{J}/\text{m}^2$ ) に達したとき、脆性破壊が発生する。Griffith による完全弾性体の脆性破壊理論では、クラックが新しい破面を作るために必要な仕事  $2\gamma$  ( $\gamma$ : surface energy,  $\text{J}/\text{m}^2$ ) を  $G_c$  としている[162, 178]。  $G$  及び  $G_c$  の単位は  $\text{J}/\text{m}^2$  で表されるが、これは N/m でもあり、 $G$  をクラック進展力 (crack extension force, N/m) (単位厚さ当たりのクラックを進める力)、 $G_c$  をクラック進展抵抗 (crack extension resistance, N/m) (単位厚さ当たりのクラック成長に対する材料の抵抗力) と呼ぶ。クラック進展抵抗  $G_c$  を  $R$  と書き、 $R$  がクラック長さにより変化する挙動を示したものが  $R$  曲線である。

破壊過程において、クラックの不安定成長に先立って安定成長が生じることを  $R$  曲線概念により表したのが図 6-13 である[179]。ここで、 $R$  曲線は一定ではなく、クラックの成長に伴って増加するとしている。これは、クラック

長さの増加に伴い、クラック先端の変形がモード I (開口形) ではなく、大きな塑性変形が生じることなどが原因である[179]。初期クラック長さを  $a_{01}$ 、そのときの  $R$  曲線を  $R_1$  とすると、応力が  $\sigma_2$  のときの  $G$  曲線 ( $G(\sigma_2)$ ) は  $R_1$  と点 A で交わる。このとき、クラックは  $a_{01}$  まで成長するが、それ以上に進展することはできない。さらに応力を高め、応力が  $\sigma_1$  に達したとき、 $G$  曲線 ( $G(\sigma_1)$ ) は  $R_1$  と点 B で接しており、クラック長さは  $a_{c1}$  まで成長する。そして、この点を過ぎてクラック長が増すと、ポテンシャルエネルギーの解放量が破面形成に必要なエネルギーを上回る。応力が  $\sigma_1$  に保たれるとすれば、クラックが  $a_{c1} + \Delta a$  まで成長した時点で、点 B、C、D に囲まれる領域の面積に相当するエネルギーが余分になる。この余分なエネルギーは、クラックが高速で不安定に進展するための運動エネルギーとして使われ、クラックの成長速度は加速される。すなわち、クラックは  $a_{c1}$  まで安定成長して、その後不安定成長に移行する。以上より、初期クラック長さが  $a_{01}$  のときのミラー部寸法は  $\Delta a_1$  に相当すると言える。なお、板厚が同じであれば、 $R$  曲線はクラック寸法に独立であって、初期クラック長さの増加に伴い平行移動するにすぎないと考えられている[179]。よって、初期クラックが  $a_{02}$ 、 $a_{03}$  ときの  $R$  曲線は、 $R_1$  を平行移動することによりそれぞれ  $R_2$ 、 $R_3$  で示され、 $G$  曲線との接点は点 E、F となる。初期クラックが  $a_{01}$  のときと同様に考えると、初期クラックが  $a_{02}$ 、 $a_{03}$  ときのミラー部寸法は  $\Delta a_2$ 、 $\Delta a_3$  に相当する。図 6-13 より、初期クラックが  $a_{01} \rightarrow a_{02} \rightarrow a_{03}$  と長くなるに連れ、ミラー部寸法は  $\Delta a_1 \rightarrow \Delta a_2 \rightarrow \Delta a_3$  と大きくなるのが分かる。

さらに、図 6-13 の  $R$  曲線は、以下の①–③を示している。

- ①初期クラック長さの増加に伴い ( $a_{01} \rightarrow a_{02} \rightarrow a_{03}$ )、破壊応力  $\sigma_B$  は低下する ( $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2 \rightarrow \sigma_3$ )。
- ②初期クラック長さの増加に伴い ( $a_{01} \rightarrow a_{02} \rightarrow a_{03}$ )、 $G_c$  は上昇する ( $G_{c1} \rightarrow G_{c2} \rightarrow G_{c3}$ )。
- ③初期クラックの増加に伴い ( $a_{01} \rightarrow a_{02} \rightarrow a_{03}$ )、クラックが不安定成長する際の運動エネルギーは減少する (図 6-13 において、クラックが  $\Delta a$  だけ不安定成長する際の運動エネルギーは灰色で示した領域の面積に相当する)。

ここで、図 4-5 に示したように、Flight-PI 及び AO-PI の最大初期クラック長さ  $a_{0\max}$  は  $F_{AO}$  と比例関係にあるため、初期クラック長さの増加は  $F_{AO}$  の増加と等価である。よって、Flight-PI 及び AO-PI において、①–③は以下の通り換言することができる。

- ①  $F_{AO}$  の増加に伴い、 $\sigma_B$  は低下する。
- ②  $F_{AO}$  の増加に伴い、 $G_c$  は上昇する。
- ③  $F_{AO}$  の増加に伴い、クラックが不安定成長する際の運動エネルギーは減少する。

これら  $R$  曲線から説明される①–③は、いずれも実験結果と整合する。つまり、図 6-13 に示した  $R$  曲線は PI フィルムにおけるクラックの進展挙動を定性的によく説明していると言える。①–③のそれぞれについて、実験結果との整合性を以下に述べる。

「①  $F_{AO}$  の増加に伴い、 $\sigma_B$  は低下する。」と整合する実験結果は図 4-4 (a) である。図 4-4 (a) は、 $F_{AO}$  の増加に伴い、Flight-PI 及び AO-PI の引張強さ (破壊強さ  $\sigma_B$ ) が低下することを示しており、①と一致する。

「②  $F_{AO}$  の増加に伴い、 $G_c$  は上昇する。」と整合する実験結果は図 6-10 である。図 6-10 は、欠陥寸法 ( $A_d^{1/2}$ ) の増加に伴い、PI フィルムの  $K_c$  が増加することを示している。Flight-PI 及び AO-PI において、ミラー部寸法  $A_m$  を破壊起点となる欠陥寸法  $A_d$  として見なしたとき ( $A_m = A_d$ )、(6-12)、(6-13) 式より、 $A_d$  は  $F_{AO}$  の増加に伴い増大することになる。また、 $K_c$  は破壊発生に対する応力拡大係数 ( $K$ : Stress Intensity Factor, MPam<sup>1/2</sup>) の臨界値であり、一方  $G_c$  は破壊発生に対する  $G$  の臨界値である。つまり、 $K_c$  と  $G_c$  は一対一対応する[162, 179]。以上より、図 6-10 は、 $F_{AO}$  の増加に伴い、 $G_c$  が上昇することを示しており、②と一致する。

「③  $F_{AO}$  の増加に伴い、クラックが不安定成長する際の運動エネルギーは減少する。」と整合する実験結果は、

図 2-28、図 3-26 に示した Flight-PI 及び AO-PI の破面である。Flight-PI、AO-PI 破面は、ハックル部の粗さが曝露期間または  $F_{AO}$  の増加に伴い小さくなることを示している。4.2. で述べたように、クラックの運動エネルギーが大きいとき、クラックの分岐が頻繁に生じるためハックル部の粗さは大きくなる。逆にクラックの運動エネルギーが小さいとき、ハックル部の粗さは小さくなる。以上を踏まえると、Flight-PI、AO-PI 破面は、曝露期間または  $F_{AO}$  の増加に伴い、クラックの運動エネルギーが小さくなることを示しており、③と一致する。

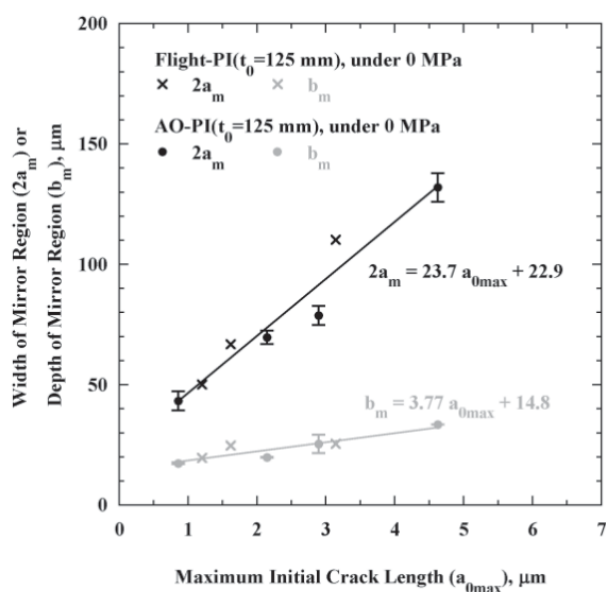


図 6-11 Flight-PI、AO-PI(無応力下)におけるミラー部幅  $2a_m$  及び深さ  $b_m$  と最大初期クラック長さ  $a_{0max}$  の関係

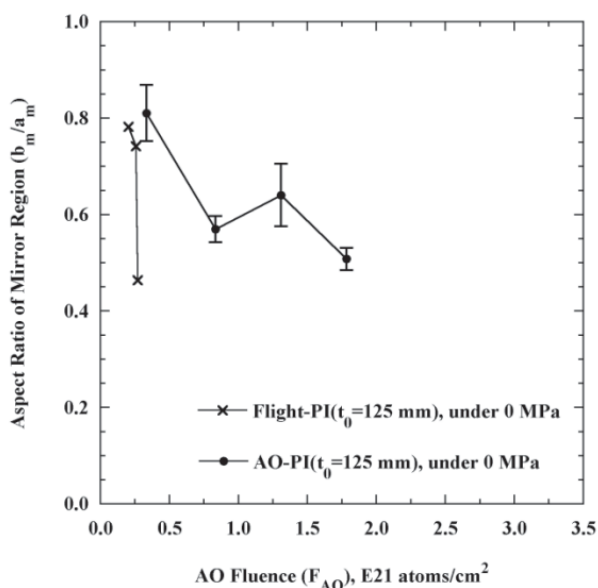


図 6-12 Flight-PI、AO-PI(無応力下)におけるミラー部のアスペクト比  $b_m/a_m$  と  $F_{AO}$  の関係

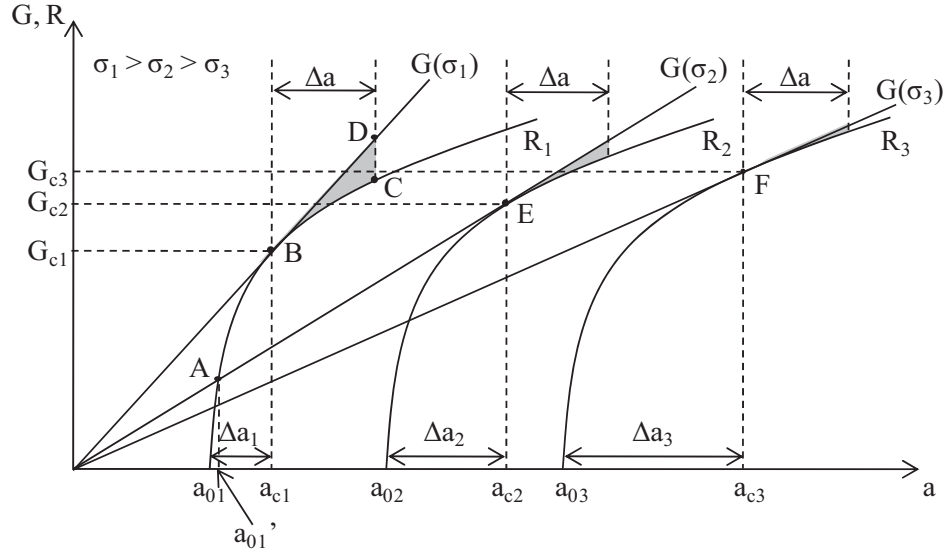


図 6-13 クラックの安定成長と不安定成長に対する R 曲線の考え方[179]

### 6.3.2. Undercut cavity 寸法と原子状酸素フルエンスの関係

5.4.で述べたように、AO-ITO/PI は Undercut cavity を起点として脆性的に破壊した。そこで、破壊力学に基づく AO-ITO/PI の強度劣化評価では、Undercut cavity 寸法を破壊起点となる欠陥寸法として見なす。以下に、AO-ITO/PI における Undercut cavity 寸法と  $F_{AO}$  の関係について述べる。

AO-ITO/PI 破面(図 5-10、11)に観察された Undercut cavity の模式図を図 6-14 示す。破面より測定した AO-ITO/PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 及び AO-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) における Undercut cavity の幅 ( $W_{uc}$ ,  $\mu\text{m}$ ) は、それぞれ 45–250  $\mu\text{m}$ 、15–35  $\mu\text{m}$  であった。ここで、図 5-10(b) に示した破面に見られるように、Undercut cavity が隣接して複数形成されている場合は、それらを 1 つの大きな Undercut cavity と見なした(図 6-14(b))。また、いずれの AO-ITO/PI 破面においても、 $W_{uc}$  は ITO コーティングの欠陥サイズとほぼ同等であった。

AO-ITO/PI 破面(図 5-10、11)より、Undercut cavity は  $F_{AO}$  の増加に伴い AO 照射面に対しほぼ垂直方向に深くなることが確認された。破面より計測した Undercut cavity の深さ ( $d_{uc}$ ,  $\mu\text{m}$ ) と  $F_{AO}$  の関係を図 6-15 に示す。また、図 6-15 には、(2-6) 式から計算した AO の浸食による膜厚減少量  $\Delta t_{AO}$  を示した。 $\Delta t_{AO}$  の計算では、 $E_y=2.5\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$ 、 $E_{yK}=3.0\text{E-}24 \text{ cm}^3/\text{atom}$  とした。なお、 $1.3\text{E}21 \text{ atoms/cm}^2$  における AO-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) の Undercut cavity (図 5-11(d)) はフィルムを完全に貫通していたため、 $d_{uc}$  のデータとして採用しなかった。図 6-15 から分かるように、 $d_{uc}$  は  $F_{AO}$  にほぼ比例して増加し、(2-6) 式から計算される  $\Delta t_{AO}$  とほぼ一致した。よって、 $d_{uc}$  ( $\mu\text{m}$ ) と  $F_{AO}$  ( $\text{atoms/cm}^2$ ) の関係は以下の式で表される。

$$\text{AO-ITO/PI: } d_{uc} = \Delta t_{AO} = 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \quad (6-14)$$

ここで、Undercut cavity の形状を長方形に近似すると、Undercut cavity 面積 ( $A_{uc}$ ,  $\mu\text{m}^2$ ) と  $F_{AO}$  ( $\text{atoms/cm}^2$ ) の関係は以下の通りとなる。

$$\text{AO-ITO/PI: } A_{uc} = W_{uc} d_{uc} = W_{uc} \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right) \quad (6-15)$$

上述したように、 $W_{uc}$  は ITO コーティングの欠陥サイズとほぼ同等であった。また、 $d_{uc}$  は AO 照射面に対しほぼ垂直方向に大きくなった。これらの結果は、AO が ITO/PI フィルム表面に対しほぼ垂直に入射したことに起因する。



AO がサンプル表面に対し等方的に入射する場合、または、AO の入射角が照射中に変化する場合、 $W_{uc}$  は ITO コーティングの欠陥サイズよりも大きく、かつ、 $d_{uc}$  は (6-14) 式で計算される値よりも小さくなる[55, 56]。

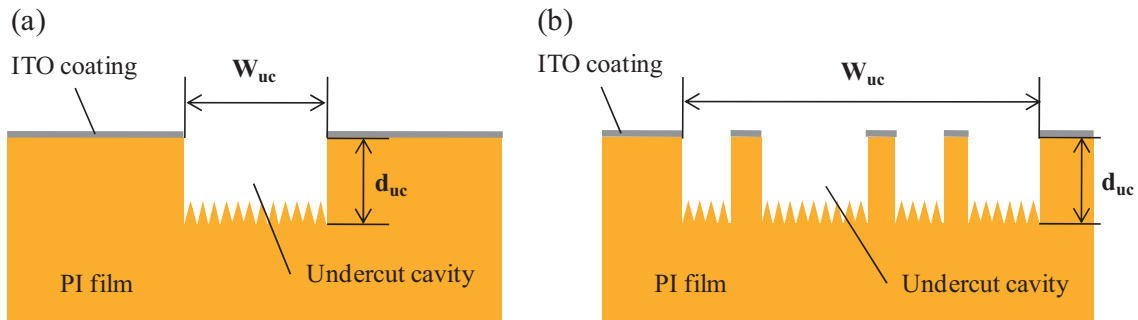


図 6-14 (a) (b) AO-ITO/PI 破面に観察された Undercut cavity の模式図

((a) Undercut cavity が 1 つの場合、(b) Undercut cavity が隣接して複数形成されている場合)

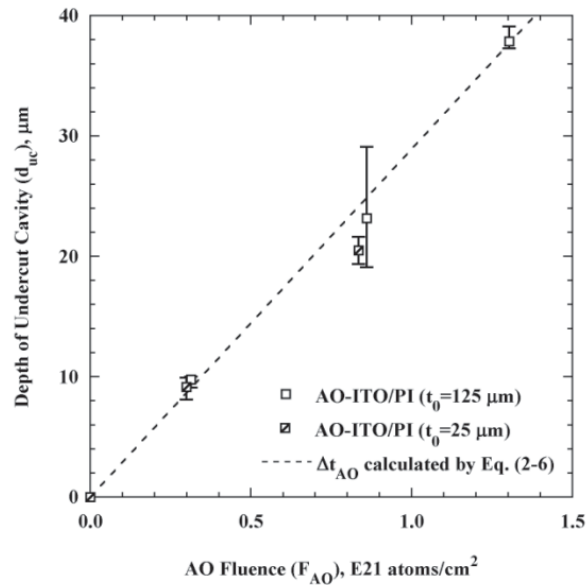


図 6-15 Undercut cavity の深さ  $d_{uc}$  と  $F_{AO}$  の関係

## 6.4. 強度劣化予測

### 6.4.1. 破壊力学に基づく引張強さ算出手順

#### 6.4.1.1. Flight-PI、AO-PI の引張強さ算出手順

Flight-PI 及び AO-PI における引張強さ  $\sigma_B$  の算出では、ミラー部を半楕円クラックと見なし、クラックモデルとして「表面に半楕円クラックのある帯板」(図 6-16)を考える。このとき、応力拡大係数( $K_I$ : The Mode I Stress Intensity Factor, MPam<sup>1/2</sup>)は次式で表される。

$$\text{Flight-PI, AO-PI: } K_I = \frac{\sigma \sqrt{\pi \cdot 10^{-6} b_m}}{E(k)} F_s \left( \frac{b_m}{a_m}, \frac{b_m}{t}, \frac{10^{-3} a_m}{W}, \phi \right) \quad (6-16)$$

(6-16)式は、「表面に半楕円クラックのある有限帯板の一樣引張り」に適用される  $K_I$  の近似式[180]であり、この式の適用範囲、必要条件、補正係数は以下の通りである。

$$\text{Range of applicability for Eq. (6-16)} \quad 0 \leq \frac{b_m}{a_m} \leq 2, \quad \frac{10^{-3} a_m}{W} \leq 0.5, \text{ and } 0 \leq \phi \leq \pi$$

$$\text{Necessary condition for Eq. (6-16)} \quad \frac{b_m}{t} < 1.25 \left( \frac{b_m}{a_m} + 0.6 \right) \quad \text{for } 0 \leq \frac{b_m}{a_m} \leq 0.2$$

$$\text{Necessary condition for Eq. (6-16)} \quad \frac{b_m}{t} < 1 \quad \text{for } 0.2 \leq \frac{b_m}{a_m} \leq \infty$$

$$E(k) \cong \left[ 1 + 1.464 \left( \frac{b_m}{a_m} \right)^{1.65} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{for } \frac{b_m}{a_m} \leq 1$$

$$F_S = \left[ M_1 + M_2 \left( \frac{b_m}{t} \right)^2 + M_3 \left( \frac{b_m}{t} \right)^4 \right] g f_\phi f_W$$

$$M_1 = 1.13 - 0.09 \left( \frac{b_m}{a_m} \right) \quad \text{for } \frac{b_m}{a_m} \leq 1$$

$$M_2 = -0.54 + \frac{0.89}{0.2 + \frac{b_m}{a_m}} \quad \text{for } \frac{b_m}{a_m} \leq 1$$

$$M_3 = 0.5 - \frac{1}{0.65 + \frac{b_m}{a_m}} + 14 \left( 1 - \frac{b_m}{a_m} \right)^{24} \quad \text{for } \frac{b_m}{a_m} \leq 1$$

$$g = 1 + \left[ 0.1 + 0.35 \left( \frac{b_m}{t} \right)^2 \right] (1 - \sin \phi)^2 \quad \text{for } \frac{b_m}{a_m} \leq 1$$

$$f_\phi = \left[ \left( \frac{b_m}{a_m} \right)^2 \cos^2 \phi + \sin^2 \phi \right]^{1/4} \quad \text{for } \frac{b_m}{a_m} \leq 1$$

$$f_W = \left[ \sec \left( \frac{\pi}{2} \frac{10^{-3} a_m}{W} \sqrt{\frac{b_m}{t}} \right) \right]^{1/2}$$

$K_I$  が  $K_c$  に達したとき ( $K_I = K_c$ ) に破壊が生じるとすると、(6-16)式は次式の通り書くことができ、 $K_c$  (MPa $m^{1/2}$ ) から引張強さ  $\sigma_B$  (MPa) が計算される。

$$\text{Flight-PI, AO-PI: } K_c = \frac{\sigma_B \sqrt{\pi \cdot 10^{-6} b_m}}{E(k)} F_S \left( \frac{b_m}{a_m}, \frac{b_m}{t}, \frac{10^{-3} a_m}{W}, \phi \right) \quad (6-17)$$

6.2.2.4.に述べたように、 $K_c$  は一定ではなく、欠陥寸法依存性を示す (図 6-10)。よって、(6-17)式による  $\sigma_B$  計算では、 $K_c$  の変化を考慮する必要がある。

Flight-PI 及び AO-PI における引張強さ  $\sigma_B$  の算出手順の詳細を以下に述べる。また、図 6-17 に算出手順のフローチャートを示す。

- ① クラックモデルとして「表面に半楕円クラックのある帯板」(図 6-16)を適用する。
- ② 試験片の初期膜厚  $t_0$  ( $\mu\text{m}$ )、試験片の幅  $2W$  (mm)、半楕円クラックの離心角  $\phi$  ( $^\circ$ )、試験片の反応効率  $E_y$  ( $\text{cm}^3/\text{atom}$ )、Kapton H の反応効率  $E_{yK}$  ( $\text{cm}^3/\text{atom}$ ) を設定する。本計算では、 $t_0=125$   $\mu\text{m}$ 、 $2W=6$  mm、 $\phi=90$   $^\circ$ 、 $E_y=2.5\text{E-}24$   $\text{cm}^3/\text{atom}$ 、 $E_{yK}=3.0\text{E-}24$   $\text{cm}^3/\text{atom}$  とした。
- ③  $F_{AO}$  (atoms/ $\text{cm}^2$ ) を与える。本計算では、 $F_{AO}=0.0\text{--}3.5\text{E}21$  atoms/ $\text{cm}^2$  とした。
- ④  $F_{AO}$  (atoms/ $\text{cm}^2$ ) より、試験片の膜厚  $t$  ( $\mu\text{m}$ ) を求める。Flight-PI、AO-PI の  $t$  は (2-2)、(2-6)、(3-2) 式より次式で計算される。

$$\text{Flight-PI, AO-PI: } t = t_0 - \Delta t_{AO} = t_0 - 10^4 E_y F_{AO} - 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \quad (6-18)$$

- ⑤  $F_{AO}$  (atoms/ $\text{cm}^2$ ) より、ミラー部幅  $2a_m$  ( $\mu\text{m}$ ) 及びミラー部深さ  $b_m$  ( $\mu\text{m}$ ) を求める。Flight-PI、AO-PI の  $2a_m$  及び  $b_m$  は (6-8)–(6-11) 式よりそれぞれ計算される。
- ⑥  $F_{AO}$  (atoms/ $\text{cm}^2$ ) より、破壊靱性値  $K_c$  ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) を求める。 $t_0=125$   $\mu\text{m}$  のとき、 $K_c$  は (6-4) 式で与えられ、欠陥面積  $A_d^{1/2}$  に比例して増加する。ここで、クラックモデル (図 6-16) では、ミラー部を半楕円クラックと見なしているため、ミラー部面積  $A_m$  = 欠陥面積  $A_d$  と考えられる。よって、 $F_{AO}$  と  $A_m$  の関係式 ((6-12)、(6-13) 式) を (6-4) 式に代入することにより、 $K_c$  は次式で計算される。

$$\text{Flight-PI: } K_c = 1.12 \times 10^{-2} \pi^{1/2} \left( 1.56 \times 10^{-39} F_{AO}^2 + 9.13 \times 10^{-19} F_{AO} + 84.7 \right)^{1/2} + 1.38 \quad (6-19)$$

$$\text{AO-PI: } K_c = 1.12 \times 10^{-2} \pi^{1/2} \left( 1.24 \times 10^{-40} F_{AO}^2 + 2.58 \times 10^{-19} F_{AO} + 84.7 \right)^{1/2} + 1.38 \quad (6-20)$$

- ⑦ 以上で求めた  $t$ 、 $2a_m$ 、 $b_m$ 、 $K_c$  を (6-17) 式に代入し、引張強さ  $\sigma_B$  (MPa) を計算する。なお、 $F_{AO}$  が  $0.0\text{E}21$  atoms/ $\text{cm}^2$  に近づくにつれて、(6-17) 式より計算される  $\sigma_B$  は無限大に発散する。そこで、Flight-PI、AO-PI の  $\sigma_B$  計算では、未照射の PI フィルム (Control-PI ( $t=125$   $\mu\text{m}$ )) おける引張り強さの平均値 (278 MPa) を  $\sigma_B$  の最大値とした。

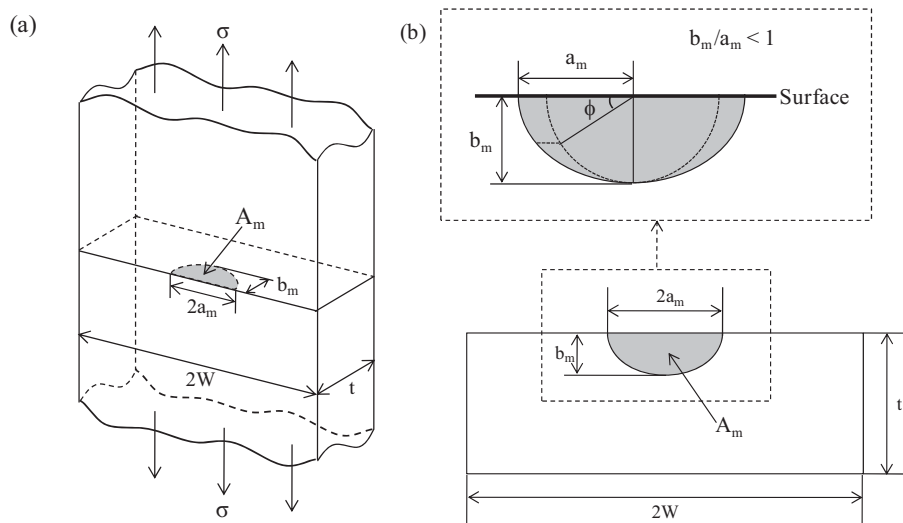
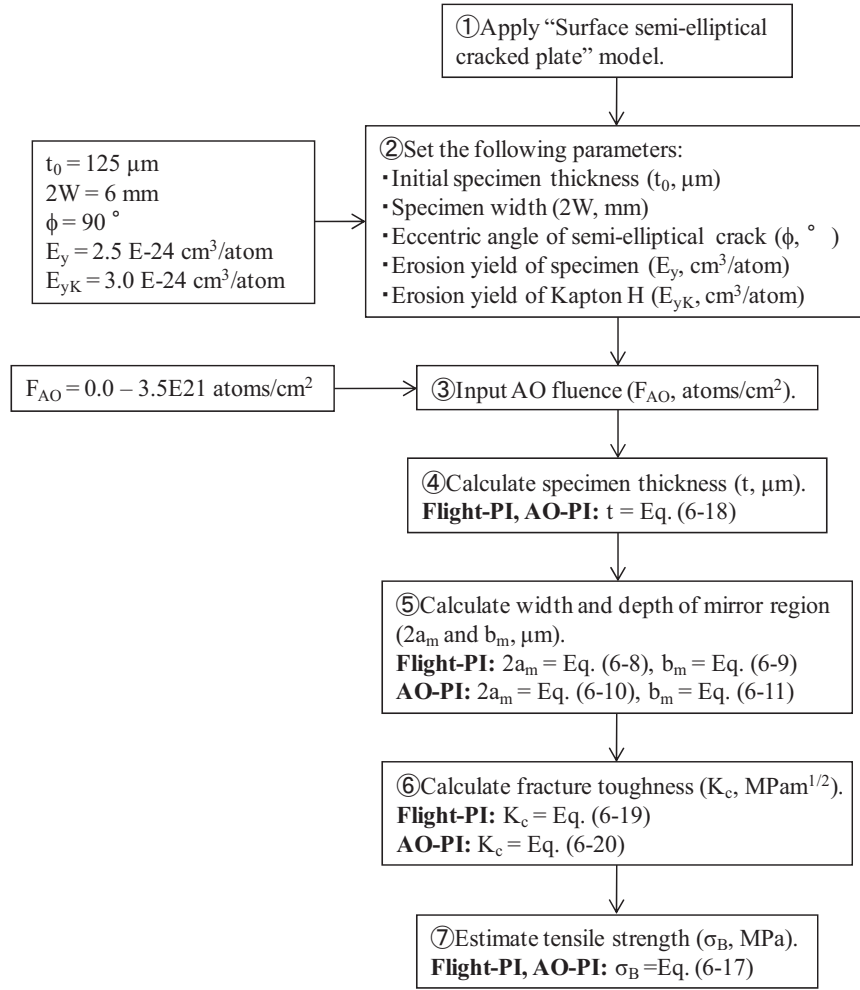


図 6-16 (a) (b) 表面に半楕円クラックのある帯板 ((a) 試験片全体、(b) クラックを含む断面)

図 6-17 Flight-PI 及び AO-PI における引張強さ  $\sigma_B$  の算出手順フローチャート

#### 6.4.1.2. AO-ITO/PI の引張強さ算出手順

AO-ITO/PI における引張強さ  $\sigma_B$  の算出では、Undercut cavity を長方形クラックと見なし、クラックモデルとして「表面に長方形クラックのある帯板」(図 6-18)を考える。このとき、最大応力拡大係数  $K_{I\max}$  (MPam<sup>1/2</sup>) は次式で表される。

$$\text{AO-ITO/PI (non-penetrated): } K_{I\max} = 0.650\sigma\sqrt{\pi \cdot 10^{-6}\sqrt{A_{uc}}} \quad (6-21)$$

(6-21) 式は、「表面に任意形状クラックのある半無限体の一様引張り(ポアソン比  $\nu=0.3$ )」(図 6-3)に適用される  $K_{I\max}$  の近似式[176]である。一方、Undercut cavity がフィルムを貫通している場合は、クラックモデルとして「中央に貫通クラックのある帯板」(図 6-19)を考える。このとき、応力拡大係数  $K_I$  (MPam<sup>1/2</sup>) は次式で表される。

$$\text{AO-ITO/PI (penetrated): } K_I = \sigma\sqrt{\pi \cdot 10^{-6}\frac{W_{uc}}{2}F\left(\frac{10^{-3}W_{uc}}{2W}\right)} \quad (6-22)$$

(6-22) 式は、「中央にクラックのある帯板の一様引張り」に適用される  $K_I$  の近似式[181]であり、補正係数は以下の通りである。

$$F\left(\frac{10^{-3}W_{uc}}{2W}\right) = \left[1 - 0.5\frac{10^{-3}W_{uc}}{2W} + 0.370\left(\frac{10^{-3}W_{uc}}{2W}\right)^2 - 0.044\left(\frac{10^{-3}W_{uc}}{2W}\right)^3\right] / \sqrt{1 - \frac{10^{-3}W_{uc}}{2W}}$$

$K_{I\max}$  または  $K_I$  が  $K_c$  に達したとき ( $K_{I\max}$ ,  $K_I=K_c$ ) に破壊が生じるとすると、(6-21)、(6-22) 式は次式の通り書くことができ、 $K_c$  (MPam<sup>1/2</sup>) から引張強さ  $\sigma_B$  (MPa) が計算される。

$$\text{AO-ITO/PI (non-penetrated): } K_c = 0.650\sigma_B \sqrt{\pi \cdot 10^{-6} \sqrt{A_{uc}}} \quad (6-23)$$

$$\text{AO-ITO/PI (penetrated): } K_c = \sigma_B \sqrt{\pi \cdot 10^{-6} \frac{W_{uc}}{2} F\left(\frac{10^{-3}W_{uc}}{2W}\right)} \quad (6-24)$$

ここで、 $K_c$  は欠陥寸法に依存して変化すること(図 6-10)を考慮する必要がある。

AO-ITO/PI における引張強さ  $\sigma_B$  の算出手順の詳細を以下に述べる。また、図 6-20 に算出手順のフローチャートを示す。

- ① 試験片の初期膜厚  $t_0$  (μm)、試験片の幅  $2W$  (mm)、試験片の反応効率  $E_y$  (cm<sup>3</sup>/atom)、Kapton H の反応効率  $E_{yK}$  (cm<sup>3</sup>/atom) を設定する。本計算では、 $t_0=125$  μm または  $t_0=25$  μm、 $2W=6$  mm、 $E_y=2.5\text{E-}24$  cm<sup>3</sup>/atom、 $E_{yK}=3.0\text{E-}24$  cm<sup>3</sup>/atom とした。
- ② Undercut cavity 幅  $W_{uc}$  (μm) を設定する。本計算では、AO-ITO/PI の破面観察より得られた  $W_{uc}$  の最大値 (6.3.2.参照) を採用し、 $t_0=125$  μm のときは  $W_{uc}=250$  μm、 $t_0=25$  μm のときは  $W_{uc}=35$  μm とした。
- ③  $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) を与える。本計算では、 $F_{AO}=0.0\text{--}3.5\text{E}21$  atoms/cm<sup>2</sup> とした。
- ④ 試験片厚さ  $t$  (μm) を求める。ITO/PI フィルムでは、AO の浸食による膜厚の変化は生じないため、 $t$  は初期膜厚  $t_0$  で一定とした。

$$\text{AO-ITO/PI: } t = t_0 \quad (6-25)$$

- ⑤  $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) より、Undercut cavity 深さ  $d_{uc}$  (μm) を求める。 $d_{uc}$  は (6-14) 式で計算される。
- ⑥  $t$  と  $d_{uc}$  の関係より、Undercut cavity がフィルムを貫通しているか否かを判定する。 $t \geq d_{uc}$  のとき、Undercut cavity は貫通していないとする。一方、 $t < d_{uc}$  のときは貫通しているとする。

以下、Undercut cavity がフィルムを貫通していない場合と貫通している場合では、 $\sigma_B$  の算出手順が異なる。貫通していない場合 ( $t \geq d_{uc}$ ) は⑦へ、貫通している場合 ( $t < d_{uc}$ ) は⑩へ続く。

- ⑦ クラックモデルとして「表面に長方形クラックのある帯板」(図 6-18)を適用する。
- ⑧  $W_{uc}$  と  $d_{uc}$  の関係より、Undercut cavity 面積  $A_{uc}$  (μm<sup>2</sup>) を求める式を決定する。 $W_{uc} \geq 10d_{uc}$  のとき、有効な Undercut cavity の幅を  $10d_{uc}$  とし(図 6-21) [176]、 $A_{uc}$  は以下の式となる。

AO-ITO/PI (non-penetrated) ( $W_{uc} \geq 10d_{uc}$ ):

$$A_{uc} = 10d_{uc}^2 \quad (6-26)$$

(6-26) 式に (6-14) 式を代入すると、以下の通りとなる。

AO-ITO/PI (non-penetrated) ( $W_{uc} \geq 10d_{uc}$ ):

$$A_{uc} = 10 \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right)^2 \quad (6-27)$$

一方、 $W_{uc} < 10d_{uc}$  のとき、 $A_{uc}$  は (6-15) 式で与えられる。

$W_{uc} \geq 10d_{uc}$  の場合は⑨へ、 $W_{uc} < 10d_{uc}$  の場合は⑫へ続く。



- ⑨  $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) より、Undercut cavity 面積  $A_{uc}$  (μm<sup>2</sup>) を求める。 $A_{uc}$  は (6-27) 式で計算される。
- ⑩  $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) より、破壊靱性値  $K_c$  (MPam<sup>1/2</sup>) を求める。 $K_c$  は  $t_0=125$  μm のとき (6-4) 式、 $t_0=25$  μm のとき (6-5) 式で与えられ、いずれの場合も欠陥面積  $A_d^{1/2}$  に比例して増加する。ここで、クラックモデル (図 6-18) では、Undercut cavity を長方形クラックと見なしているため、Undercut cavity 面積  $A_{uc}$ =欠陥面積  $A_d$  と考えられる。よって、 $F_{AO}$  と  $A_{uc}$  の関係式 ((6-27) 式) を (6-4)、(6-5) 式に代入することにより、 $K_c$  は次式で計算される。

AO-ITO/PI (non-penetrated) ( $W_{uc} \geq 10d_{uc}$ ) ( $t_0=125$  μm):

$$K_c = 3.54 \times 10^{-2} \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right) + 1.38 \quad (6-28)$$

AO-ITO/PI (non-penetrated) ( $W_{uc} \geq 10d_{uc}$ ) ( $t_0=25$  μm):

$$K_c = 6.93 \times 10^{-2} \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right) + 1.50 \quad (6-29)$$

- ⑪ 以上で求めた  $A_{uc}$ 、 $K_c$  を (6-23) 式に代入し、引張強さ  $\sigma_B$  (MPa) を計算する。なお、 $F_{AO}$  が  $0.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup> に近づくにつれて、(6-23) 式より計算される  $\sigma_B$  は無限大に発散する。そこで、AO-ITO/PI ( $t_0=125$  μm) の  $\sigma_B$  計算では、Control-PI ( $t=125$  μm) おける引張り強さの平均値 (278 MPa) を  $\sigma_B$  の最大値とした。一方、AO-ITO/PI ( $t_0=25$  μm) の  $\sigma_B$  計算では、Control-ITO/PI ( $t=25$  μm) における引張り強さの平均値 (533 MPa) を  $\sigma_B$  の最大値とした。

- ⑫  $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) より、Undercut cavity 面積  $A_{uc}$  (μm<sup>2</sup>) を求める。 $A_{uc}$  は (6-15) 式で計算される。
- ⑬  $F_{AO}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) より、破壊靱性値  $K_c$  (MPam<sup>1/2</sup>) を求める。⑩と同様に  $A_{uc}=A_d$  とし、(6-15) 式を (6-4)、(6-5) 式に代入することにより、 $K_c$  は次式で計算される。

AO-ITO/PI (non-penetrated) ( $W_{uc} < 10d_{uc}$ ) ( $t_0=125$  μm):

$$K_c = 1.12 \times 10^{-2} W_{uc}^{1/2} \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right)^{1/2} + 1.38 \quad (6-30)$$

AO-ITO/PI (non-penetrated) ( $W_{uc} < 10d_{uc}$ ) ( $t_0=25$  μm):

$$K_c = 2.19 \times 10^{-2} W_{uc}^{1/2} \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right)^{1/2} + 1.50 \quad (6-31)$$

- ⑭ 以上で求めた  $A_{uc}$ 、 $K_c$  を (6-23) 式に代入し、引張強さ  $\sigma_B$  (MPa) を計算する。なお、 $\sigma_B$  の最大値は⑪と同様とした。

- ⑮ クラックモデルとして「中央に貫通クラックのある帯板」(図 6-19) を適用する。

- ⑯ Undercut cavity 面積  $A_{uc}$  (μm<sup>2</sup>) を求める。図 6-19 から分かるように、 $A_{uc}$  は以下の式となる。

$$\text{AO-ITO/PI (penetrated): } A_{uc} = W_{uc} t \quad (6-32)$$

(6-32) 式に (6-25) 式を代入することにより、 $A_{uc}$  (μm<sup>2</sup>) は次式で計算される。

$$\text{AO-ITO/PI (penetrated): } A_{uc} = W_{uc} t_0 \quad (6-33)$$

- ⑰ 破壊靱性値  $K_c$  (MPam<sup>1/2</sup>) を求める。ここで、クラックモデル (図 6-19) では  $A_{uc}=A_d$  と考えられ、(6-33) 式を (6-4)、(6-5) 式に代入することにより、 $K_c$  は次式で計算される。

$$\text{AO-ITO/PI (penetrated) } (t_0=125 \text{ μm}): K_c = 1.12 \times 10^{-2} (W_{uc} t_0)^{1/2} + 1.38 \quad (6-34)$$

$$\text{AO-ITO/PI (penetrated) } (t_0=25 \text{ } \mu\text{m}): K_c = 2.19 \times 10^{-2} (W_{uc} t_0)^{1/2} + 1.50 \quad (6-35)$$

⑱ 以上で求めた  $K_c$  を(6-24)式に代入し、引張強さ  $\sigma_B$  (MPa) を計算する。なお、 $\sigma_B$  の最大値は⑪と同様とした。

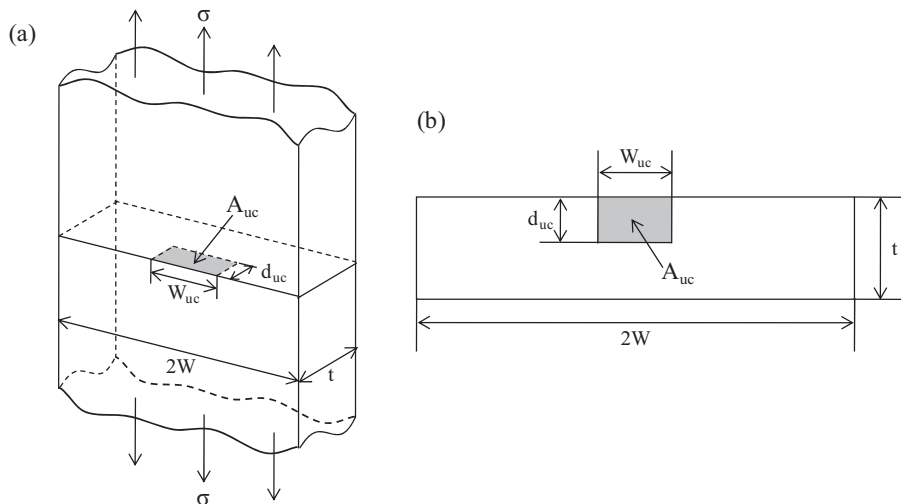


図 6-18 (a) (b) 表面に長方形クラックのある帯板 ((a) 試験片全体、(b) クラックを含む断面)

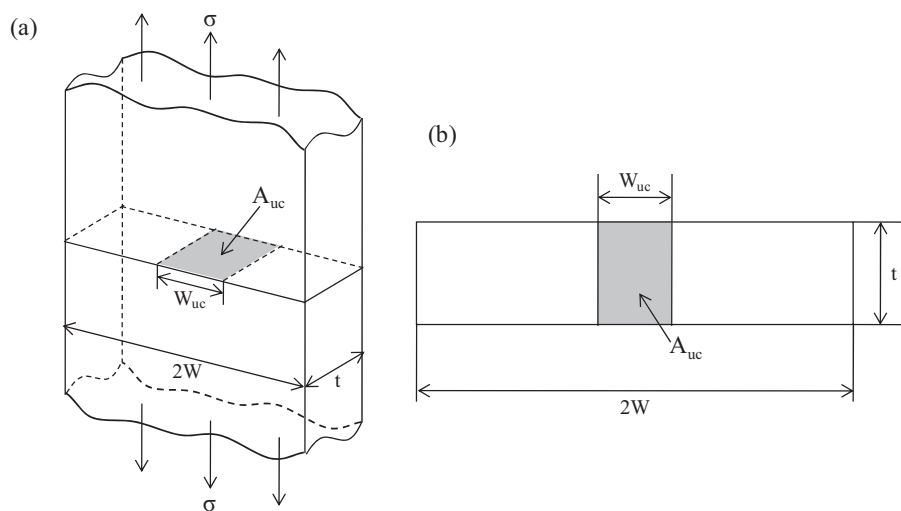
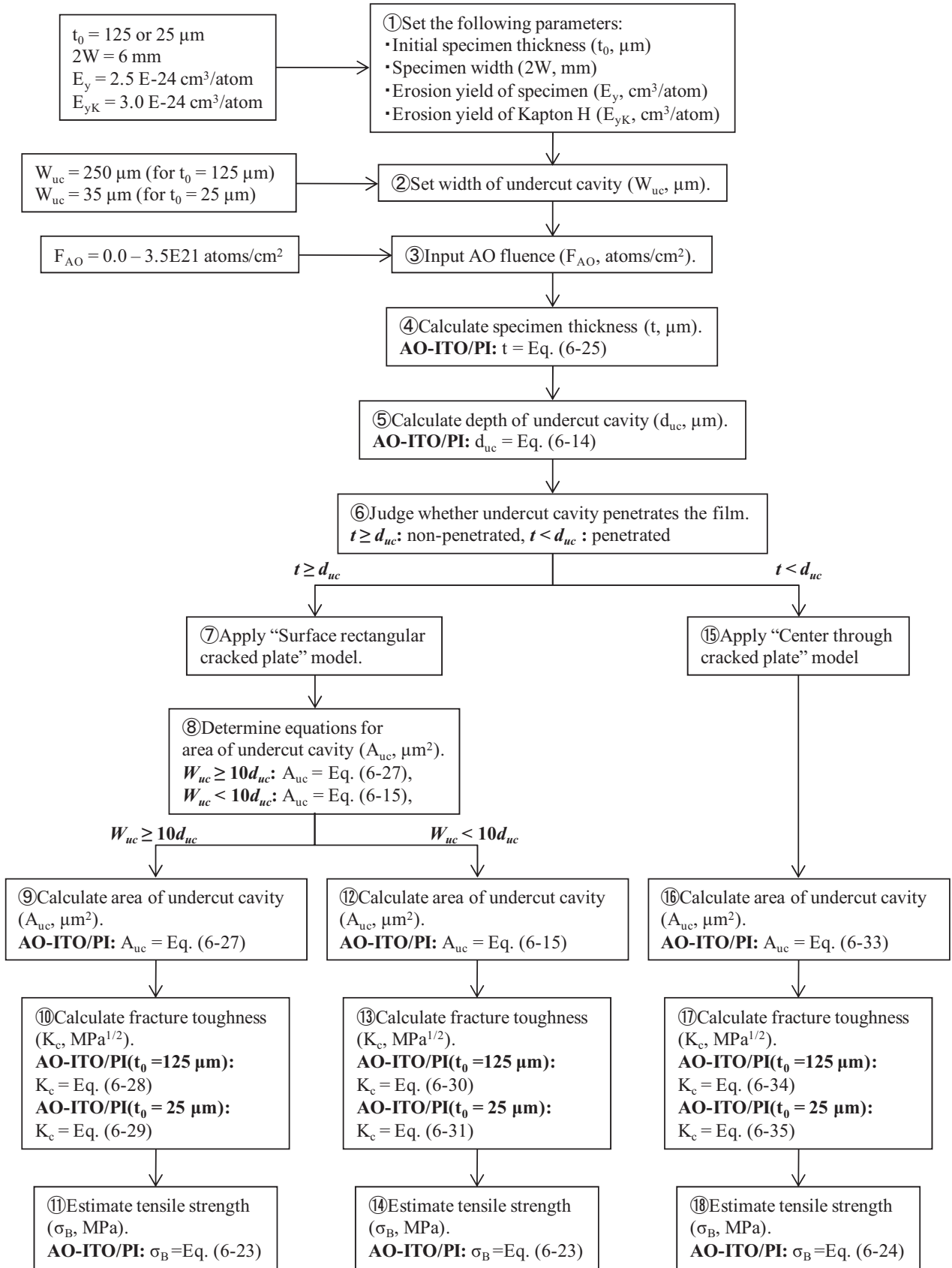


図 6-19 (a) (b) 中央に貫通クラックのある帯板 ((a) 試験片全体、(b) クラックを含む断面)

図 6-20 AO-ITO/PI における引張強さ  $\sigma_B$  の算出手順フローチャート

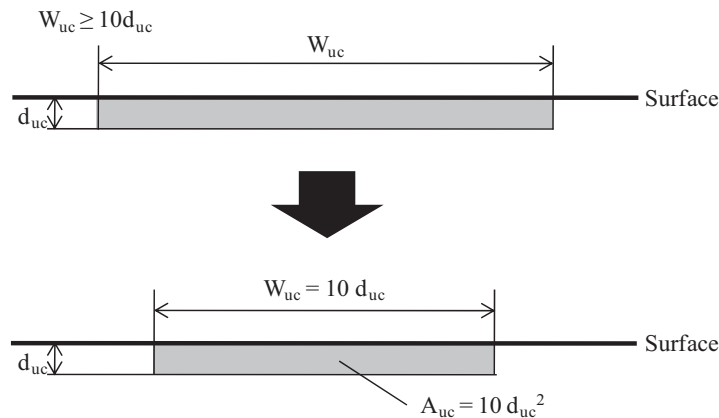


図 6-21  $W_{uc} \geq 10d_{uc}$  における有効な Undercut cavity の幅

#### 6.4.2. 破壊力学的手法の有効性

Flight-PI、AO-PI(無応力下)における  $F_{AO}$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係(実験値と予測線の比較)を図 6-22 に示す。ここで、実験値は引張試験により得られた値(図 4-4(a))であり、予測線は破壊力学に基づき図 6-17 に示した手順で算出した値である。図 6-22 から分かるように、Flight-PI 及び AO-PI の予測線は実験値とほぼ一致した。つまり、PI フィルムの宇宙環境曝露による強度劣化評価に対し、破壊力学的手法が有効であることが示された。

図 6-22 において、 $F_{AO}$  が約  $3.0E21 \text{ atoms/cm}^2$  のとき、AO-PI の予測線は実験値よりやや低い値を示した。この結果には、 $\sigma_B$  予測において仮定したミラー部形状と実際のミラー部形状の差異が影響していると考えられる。 $\sigma_B$  予測におけるミラー部形状と破面より推定されるミラー部形状の比較を図 6-23 に示す。6.4.1.1. で述べたように、AO-PI の  $\sigma_B$  予測では、表面に存在する 1 つのミラー部を考えた(図 6-23(a))。このとき、ミラー部幅  $2a_m$  及び深さ  $b_m$  は、(6-10)、(6-11) 式よりそれぞれ計算される。一方、3.3.7. で述べたように、 $3.0E21 \text{ atoms/cm}^2$  における AO-PI 破面(図 3-26(e))は全体的に平坦であり、ミラー部を明確に識別することができなかった。しかし、当該破面には、AO 照射面を起点とした放射状模様が隣接して数多く観察されたことから、図 6-24 に示すように、幅及び深さの小さいミラー部が重なり合っていると推定される(図 6-23(b))。これら重なり合った複数のミラー部を 1 つの大きなミラー部として見なすと、 $2a_m$  は(6-10) 式で計算される値よりも大きく、そして、 $b_m$  は(6-11) 式で計算される値よりも小さくなる。 $F_{AO}=3.0E21 \text{ atoms/cm}^2$  のとき、(6-10)、(6-11) 式から計算される  $2a_m$ 、 $b_m$  は  $190.6 \mu\text{m}$ 、 $41.5 \mu\text{m}$  であるのに対し、破面から推定される  $2a_m$ 、 $b_m$  はそれぞれ  $230 \mu\text{m}$ 、 $18 \mu\text{m}$  である(図 6-24)。図 6-22 には、破面から推定されるミラー部寸法を使用して計算した  $\sigma_B$  をプロットした。この  $\sigma_B$  は、 $F_{AO}=3.0E21 \text{ atoms/cm}^2$ 、 $2a_m=230 \mu\text{m}$ 、 $b_m=18 \mu\text{m}$  とし、図 6-17 の手順に従い計算した。図 6-22 から分かるように、破面から推定されるミラー部寸法を使用して計算した  $\sigma_B$  は予測線よりも高い値となり、実験値に近くなった。この結果より、以上に述べた考察は妥当であると考えられる。

AO-ITO/PI における  $F_{AO}$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係(実験値と予測線の比較)を図 6-25 に示す。ここで、実験値は引張試験により得られた値(図 5-6(a))であり、予測線は図 6-20 に示した手順で算出した値である。AO-ITO/PI( $t_0=25 \mu\text{m}$ )では、約  $0.8E21 \text{ atoms/cm}^2$  で Undercut cavity がフィルムを貫通し、使用するクラックモデルが変わる。そのため、AO-ITO/PI( $t_0=25 \mu\text{m}$ )の予測線は、約  $0.8E21 \text{ atoms/cm}^2$  で不連続となる。図 6-25 から分かるように、AO-ITO/PI( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 及び AO-ITO/PI( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) の予測線は、どちらも実験値と良好な相関があった。すなわち、コーティング付 PI フィルムの宇宙環境曝露による強度劣化評価に対しても破壊力学的手法が有効であると言える。

図 6-25 には、比較のため AO-PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) (無応力下) の  $\sigma_B$  の実験値及び予測線を再掲した。図 6-25 より、コーティングの無い PI フィルム(AO-PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ )) の  $\sigma_B$  は、 $F_{AO}$  の増加、つまり、曝露期間の増加に伴い徐々に低下するのに対し、コーティング付 PI フィルム(AO-ITO/PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ )) の  $\sigma_B$  は、 $F_{AO}$  が小さい曝露初期において大きく低下するものの、 $1.3\text{E}21\text{ atoms/cm}^2$  程度で低下は飽和する傾向にあることが分かる。しかし、 $1.3\text{E}21\text{ atoms/cm}^2$  以上の  $F_{AO}$  における AO-ITO/PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) の  $\sigma_B$  の実験値は、未だ取得できていない。今後、当該  $F_{AO}$  範囲における  $\sigma_B$  の劣化挙動を実験的に評価し、予測結果との整合性について確認する必要がある。

なお、図 6-25 に示した AO-ITO/PI( $t_0=125\text{ }\mu\text{m}$ ) の引張強さ予測線は、Undercut cavity 幅  $W_{uc}$  が  $250\text{ }\mu\text{m}$  の場合における結果である。一方、AO-ITO/PI( $t_0=25\text{ }\mu\text{m}$ ) の引張強さ予測線は、 $W_{uc}$  が  $35\text{ }\mu\text{m}$  の場合におけるものである。 $W_{uc}$  の増加に伴う、これら PI フィルムの引張強さ予測線の変化を Appendix 24. に示す。

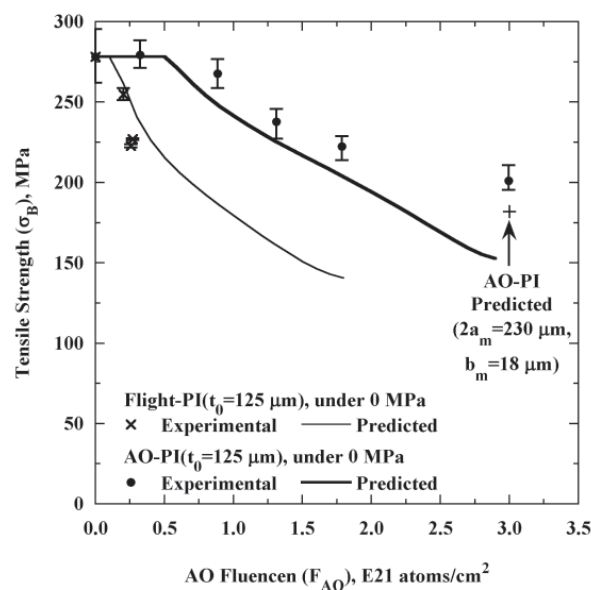


図 6-22 Flight-PI、AO-PI(無応力下)における  $F_{AO}$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係(実験値と予測線の比較)

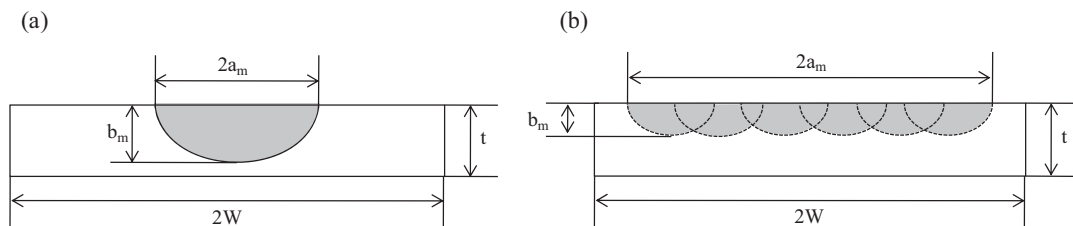


図 6-23 (a) 引張強さ  $\sigma_B$  予測におけるミラー部形状、(b) 破面より推定されるミラー部形状



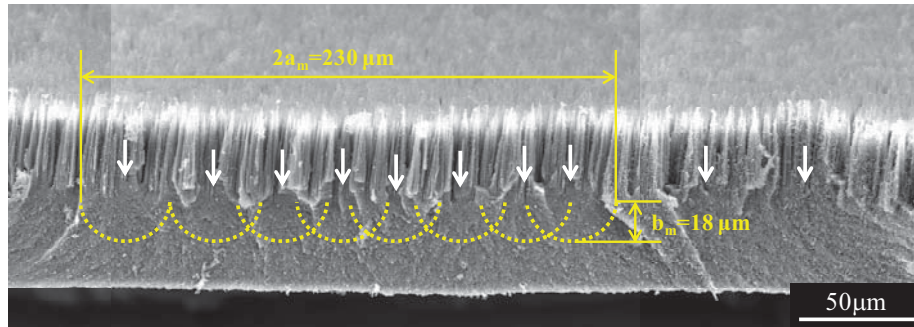


図 6-24 AO-PI 破面 ( $F_{AO}$ :  $3.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup>) から推定されるミラー部

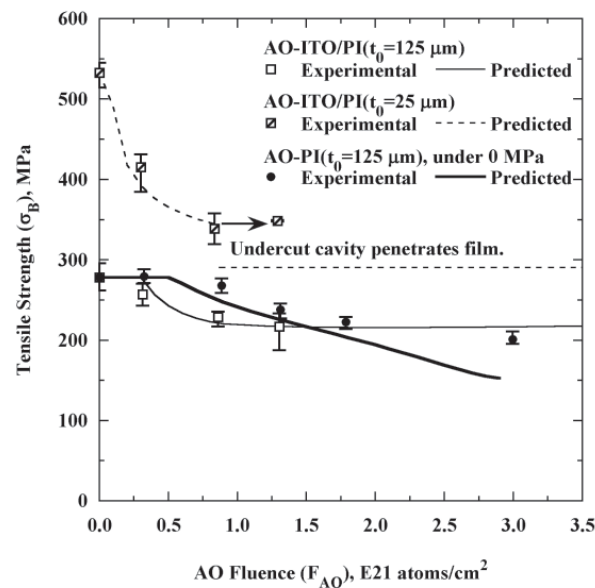


図 6-25 AO-ITO/PI における  $F_{AO}$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係 (実験値と予測線の比較)

## 6.5. 今後の展開

本研究では、UPILEX-S ( $t_0=125 \mu m$ ) 及び ITO コーティング付 UPILEX-S ( $t_0=125, 25 \mu m$ ) を用いて実験を行い、宇宙環境曝露による PI フィルム及びコーティング付 PI フィルムの強度劣化評価に対して破壊力学的手法が有効であることを示した。今後、本研究で実施した破壊力学的手法を膜厚の異なる UPILEX-S や、Kapton、Apical 等、他種の PI フィルムの強度劣化評価に応用展開し、これら PI フィルムの引張強さ  $\sigma_B$  を  $F_{AO}$  から算出することを目指す。

6.1. で述べたように、破壊力学に基づく強度評価では、破壊靱性値  $K_c$  及び破壊起点となる欠陥寸法が重要となる。本研究では、多数の試験片を用いて実験を行い、実験データの近似線から  $K_c$  と欠陥面積  $A_d^{1/2}$  の関係 ((6-4)、(6-5) 式)、及び、 $F_{AO}$  とミラー部寸法 ( $2a_m, b_m, A_m$ ) の関係 ((6-8)–(6-13) 式) を見出した。膜厚の異なる UPILEX-S や他種の PI フィルムに対し同様の実験を実施するには、膨大な時間と労力を要する。よって、 $K_c$  及び破壊起点となる欠陥寸法を見積もるためのより効率的な手法が必要となる。有効な手法として  $R$  曲線法が考えられる。6.3.1. では、PI フィルムのき裂進展挙動が  $R$  曲線により定性的に説明されることを述べた。つまり、 $R$  曲線から  $K_c$  及び破壊起点となる欠陥寸法が評価できると考えられる。今後、UPILEX-S ( $t_0=125, 25 \mu m$ ) の  $R$  曲線を取得

し、 $R$  曲線から求めた  $K_c$  及び破壊起点となる欠陥寸法を本研究の実験結果と比較することが望まれる。そして、それらの整合性から、 $R$  曲線法の有効性について検討する必要がある。

さらに、 $R$  曲線から求めた  $K_c$  及び破壊起点となる欠陥寸法と  $F_{AO}$  の関係を得るには、最大初期クラック長さ  $a_{0max}$  と  $F_{AO}$  の普遍的な関係式が必要である。2.2.4.4.に示したように、AO の浸食により材料表面に形成したコーンの高さ  $h_c$  と  $F_{AO}$  の関係については、反応効率  $E_y$  を用いた一般式 ((2-5) 式) が既に求められている[36]。この一般式は、種々の高分子材料に対し AO 照射を実施し、表面観察から求めた  $h_c$  を  $E_y$  で整理することにより得られた実験式である[36]。今後、 $a_{0max}$  に対しても同様の整理を行い、 $a_{0max}$  と  $F_{AO}$  の関係について  $E_y$  を用いた一般式の導出が望まれる。

## 6.6. 結言

PI フィルムの破壊靱性  $K_c$  評価、破壊起点となる欠陥寸法と  $F_{AO}$  の関係、そして、破壊力学を用いた強度劣化予測について以下にまとめる。

ピンホールを設置した PI フィルムに対し AO 照射することにより、ピンホールとはほぼ同じ直径の微小欠陥(穴)を導入することができた。微小欠陥を有する PI フィルム(Defect-PI)は、その欠陥を起点として脆性的に破壊した。また、Defect-PI の破壊強さ  $\sigma_B$  は Control-PI と比較して大きく低下した。 $\sigma_B$  及び破面より測定した欠陥面積  $A_d$  より算出した  $K_c$  (MPa $^{1/2}$ ) は、 $A_d^{1/2}$  ( $\mu\text{m}$ ) にほぼ比例して増加し、以下の関係式が得られた。

$$\text{PI film (t=125 } \mu\text{m): } K_c = 1.12 \times 10^{-2} A_d^{1/2} + 1.38 \quad (6-4)$$

$$\text{PI film (t=25 } \mu\text{m): } K_c = 2.19 \times 10^{-2} A_d^{1/2} + 1.50 \quad (6-5)$$

Flight-PI 及び AO-PI では、ミラー部寸法を破壊起点となる欠陥寸法と見なした。Flight-PI 及び AO-PI のミラー部幅  $2a_m$  ( $\mu\text{m}$ )、ミラー部深さ  $b_m$  ( $\mu\text{m}$ )、ミラー部面積  $A_m$  ( $\mu\text{m}^2$ ) は、それぞれ  $F_{AO}$  (atoms/cm $^2$ ) により以下の通り表された。

$$\text{Flight-PI: } 2a_m = 1.98 \times 10^{-19} F_{AO} + 22.9 \quad (6-8)$$

$$b_m = 3.15 \times 10^{-20} F_{AO} + 14.8 \quad (6-9)$$

$$\text{AO-PI: } 2a_m = 5.59 \times 10^{-20} F_{AO} + 22.9 \quad (6-10)$$

$$b_m = 8.90 \times 10^{-21} F_{AO} + 14.8 \quad (6-11)$$

$$\text{Flight-PI: } A_m = \pi \left( 1.56 \times 10^{-39} F_{AO}^2 + 9.13 \times 10^{-19} F_{AO} + 84.7 \right) \quad (6-12)$$

$$\text{AO-PI: } A_m = \pi \left( 1.24 \times 10^{-40} F_{AO}^2 + 2.58 \times 10^{-19} F_{AO} + 84.7 \right) \quad (6-13)$$

一方、AO-ITO/PI では、Undercut cavity 寸法を破壊起点となる欠陥寸法とした。AO-ITO/PI ( $t_0=125 \mu\text{m}$ ) 及び AO-ITO/PI ( $t_0=25 \mu\text{m}$ ) の Undercut cavity 幅  $W_{uc}$  は、それぞれ  $45\text{--}250 \mu\text{m}$ 、 $15\text{--}35 \mu\text{m}$  であった。また、 $F_{AO}$  (atoms/cm $^2$ ) と Undercut cavity 深さ  $d_{uc}$  ( $\mu\text{m}$ ) 及び面積  $A_{uc}$  ( $\mu\text{m}^2$ ) の関係は以下の通りとなった。

$$\text{AO-ITO/PI: } d_{uc} = \Delta t_{AO} = 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \quad (6-14)$$

$$\text{AO-ITO/PI: } A_{uc} = W_{uc} d_{uc} = W_{uc} \left( 10^4 E_y F_{AO} + 1.59 \times 10^3 F_{AO} \sqrt{E_y E_{yK}} \right) \quad (6-15)$$

Flight-PI、AO-PI における引張強さ  $\sigma_B$  の予測では、ミラー部を半楕円クラックと見なし、クラックモデルとして「表面に半楕円クラックのある帯板」を適用した。そして、「表面に半楕円クラックのある有限帯板の一樣引張り」における  $K_I$  の近似式を用いて  $\sigma_B$  を算出した。AO-ITO/PI における  $\sigma_B$  予測では、Undercut cavity を長方形クラックと見なし、クラックモデルとして「表面に長方形クラックのある帯板」を適用した。そして、「表面に任意形状クラックのある半無限体の一樣引張り(ポアソン比  $\nu=0.3$ )」における  $K_{I \max}$  の近似式より  $\sigma_B$  を計算した。一方、Undercut cavity がフィルムを貫通している場合は、クラックモデルとして「中央に貫通クラックのある帯板」を適用し、「中央にクラックのある帯板の一樣引張り」における  $K_I$  の近似式を使用した。破壊力学に基づいて算出した Flight-PI、AO-PI、AO-ITO/PI の  $\sigma_B$  は、いずれも実験値と良い一致を示した。すなわち、宇宙環境曝露による PI フィルム及びコーティング付 PI フィルムの強度劣化評価に対する破壊力学的手法の有効性が示された。

## 7. 総括

各章で得られた主要な知見を以下に総括する。

第 1 章では、宇宙環境因子による高分子材料の劣化について概要を述べた。また、PI フィルムを宇宙膜構造物構造物材へ適用する上で、以下の課題があることを指摘した。

- ・ 宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズムが不明であり、その劣化の程度を予測することが困難である。
- ・ PI フィルムの機械特性に対する Undercut cavity の影響が不明である。
- ・ PI フィルムの機械特性劣化に対する宇宙環境曝露中の引張応力の影響が不明である。

そして、これら課題を踏まえ、本研究の目的を以下の①–⑥とした。

- ① 曝露期間と PI フィルムの機械特性劣化の関係を明らかにする。
- ② PI フィルムの機械特性に影響を与える宇宙環境因子を特定する。
- ③ 宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズムを解明する。
- ④ PI フィルムの機械特性劣化に対する宇宙環境曝露中の引張応力の影響を把握する。
- ⑤ PI フィルムの機械特性に対する Undercut cavity の影響を把握する。
- ⑥ PI フィルム及びコーティング付 PI フィルムの強度劣化予測法を開発する。

第 2 章では、SM/SEED 実験により実宇宙環境に曝露した PI フィルム (Flight-PI) に対し、引張試験、曝露面形態評価、破面観察等を実施した。また、曝露面に付着したコンタミネーションが Flight-PI の評価結果に与える影響について考察した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ・ Flight-PI の引張強さ・伸びは、曝露期間の増加に伴い低下する傾向を示した。
- ・ Flight-PI 曝露面は AO の浸食により粗い面を呈していた。また、Flight-PI 曝露面には、周囲と比較して深く浸食された穴 (Hole) が随所に存在していた。曝露面の粗さ及び Hole の深さは曝露期間の増加に伴い大きくなった。
- ・ 未曝露の PI フィルム (Control-PI) の破面にはフィルム内部を起点とした放射状模様が見られたのに対し、Flight-PI 破面には曝露面を起点とした放射状模様が確認された。また、曝露面を起点とした放射状模様の起点周辺には平坦部 (ミラー部) が存在し、その面積は曝露期間の増加に伴い拡大する傾向にあった。
- ・ Flight-PI の引張強さ・伸びに対する曝露中の引張応力の影響は見られなかった。
- ・ Flight-PI 曝露面にはシリカを主成分としたコンタミネーションが全体的に付着していた。さらに、コンタミネーションは曝露期間の増加に伴い徐々に厚くなった。しかし、コンタミネーションの付着による質量増加が Flight-PI の引張強さに与える影響は十分に小さく、無視できると判断された。また、コンタミネーションは AO 保護層として作用し、その局所的な剥離は Hole 形成要因の 1 つとして考えられる。

第 3 章では、AO、UV、EB 照射試験に供した PI フィルム (AO-PI、UV-PI、EB-PI) に対し、引張試験、照射面形態評価、破面観察等を実施した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ・ AO-PI、UV-PI、EB-PI のうち、引張強さ・伸び、照射面形態に変化が生じ、Control-PI と異なる破面様相を呈したのは AO-PI のみであった。
- ・ AO-PI の引張強さ・伸びは、 $F_{AO}$  の増加に伴い低下した。
- ・ AO 照射面には、コーン状の微小突起が無数に形成された。 $F_{AO}$  の増加に伴い、このコーンの高さ及び太さは増大し、照射面の粗さは大きくなった。また、AO 照射面には局所的に深い谷 (Local valley) が形成され、その深さは  $F_{AO}$  に比例して大きくなった。
- ・ AO-PI 破面には、照射面を起点とした放射状模様が確認された。また、放射状模様の起点周辺には平坦部 (ミラー部) があり、ミラー部は  $F_{AO}$  の増加に伴い拡大した。
- ・ AO-PI の引張強さ・伸びに対する照射中の引張応力の影響は見られなかった。

第 4 章では、各 PI フィルムの引張荷重下におけるき裂進展挙動について、破面様相より考察した。そして、各 PI フィルムの評価結果及びき裂進展挙動を比較することにより、PI フィルムの機械特性劣化に寄与する宇宙環境因子を特定すると共に、宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化メカニズムについて検討した。また、宇宙環境曝露中の引張応力が、PI フィルムの機械特性劣化に与える影響についてまとめた。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ・ Control-PI、UV-PI、EB-PI はフィルム内部でき裂が発生・進展し、破壊に至った。
- ・ Flight-PI、AO-PI の破壊では、AO による浸食を受けた面からき裂が進展し、き裂は安定成長から不安定成長に移行した。
- ・ Flight-PI の引張強さ・伸びの劣化挙動、表面様相、破面様相は AO-PI とほぼ同等であることから、宇宙環境曝露による PI フィルムの機械特性劣化の主要因は AO である。
- ・ Flight-PI の引張強さ・伸びが曝露期間の増加に伴い低下したのは、曝露面に形成した Hole が初期クラックとして作用し、その深さが曝露期間の増加に伴い大きくなったからである。
- ・  $F_{AO}$  の増加に対する Flight-PI の引張強さ・伸びの低下は、AO-PI と比較して顕著であった。この結果は、 $F_{AO}$  に対する Hole 深さの増加率が Local valley 深さの増加率よりも大きいことに起因する。
- ・ 宇宙環境曝露中における実用レベル (約 7 MPa) の引張応力は、PI フィルムの引張強さ・伸びの劣化に影響しない。

第 5 章では、AO 照射した ITO/PI フィルム (AO-ITO/PI) に対し、引張試験、照射面形態評価、破面観察等を実施した。そして、Undercut cavity が PI フィルムの機械特性に及ぼす影響について考察した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ・ AO-ITO/PI の引張強さ・伸びは、 $F_{AO}$  の増加に伴い低下し、その低下の程度は ITO コーティングを施していない AO-PI より大きかった。
- ・ AO-ITO/PI 照射面の ITO コーティング欠陥部には、Undercut cavity が形成され、その深さは  $F_{AO}$  の増加に伴い大きくなった。
- ・ AO-ITO/PI 破面には、Undercut cavity を起点とした放射状模様または筋状模様が見られた。
- ・ AO-ITO/PI は、Undercut cavity よりき裂が伝播し、脆性的に破壊した。
- ・ Undercut cavity は PI フィルムの引張強さ・伸びを大きく低下させる。また、Undercut cavity による引張強さ・伸びの低下は、Undercut cavity が深くなるに連れて増大し、Undercut cavity がフィルムを貫通したと



き、その低下は飽和する。

第6章では、PIフィルム及びITO/PIフィルムにおける $F_{AO}$ と引張強さ $\sigma_B$ の関係を破壊力学に基づき予測することを試みた。 $\sigma_B$ の予測に先立ち、PIフィルムの $K_c$ 評価試験を実施した。また、Flight-PI、AO-PI、AO-ITO/PIの破面より破壊起点となる欠陥寸法を測定し、各PIフィルムにおける $F_{AO}$ と欠陥寸法の関係について調査した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- PIフィルムの $K_c$ は、欠陥面積の平方根 $A_d^{1/2}$ にほぼ比例して増加した。
- Flight-PI及びAO-PIでは、ミラー部寸法を破壊起点となる欠陥寸法と見なした。ミラー部寸法は $F_{AO}$ の増加に伴い拡大し、ミラー部幅 $2a_m$ 、ミラー部深さ $b_m$ 、ミラー部面積 $A_m$ と $F_{AO}$ の関係式を得た。
- AO-ITO/PIでは、Undercut cavity寸法を破壊起点となる欠陥寸法とした。Undercut cavity幅 $W_{uc}$ は45–250  $\mu\text{m}$  ( $t_0=125 \mu\text{m}$ )、15–35  $\mu\text{m}$  ( $t_0=25 \mu\text{m}$ )であった。また、Undercut cavity深さ $d_{uc}$ 及び面積 $A_{uc}$ と $F_{AO}$ の関係式を得た。
- Flight-PI、AO-PIにおける $\sigma_B$ 予測では、ミラー部を半楕円クラックと見なし、クラックモデルとして「表面に半楕円クラックのある帯板」を適用した。そして、「表面に半楕円クラックのある有限帯板の一樣引張り」における $K_I$ の近似式を用いて $\sigma_B$ を算出した。
- AO-ITO/PIにおける $\sigma_B$ 予測では、Undercut cavityを長方形クラックと見なし、クラックモデルとして「表面に長方形クラックのある帯板」を適用した。そして、「表面に任意形状クラックのある半無限体の一樣引張り(ポアソン比 $\nu=0.3$ )」における $K_{I\max}$ の近似式より $\sigma_B$ を計算した。Undercut cavityがフィルムを貫通している場合は、クラックモデルとして「中央に貫通クラックのある帯板」を適用し、「中央にクラックのある帯板の一樣引張り」における $K_I$ の近似式を使用した。
- 破壊力学に基づいて計算したFlight-PI、AO-PI、AO-ITO/PIの $\sigma_B$ は、いずれも実験値とほぼ一致した。すなわち、宇宙環境曝露によるPIフィルム及びコーティング付PIフィルムの強度劣化評価に対する破壊力学的手法の有効性が示された。

## 謝辞

各種実験・評価の実施において、株式会社エイ・イー・エス 宇宙基盤技術部各位には多大なるご支援をいただいた。ここに感謝の意を表する。

## Appendix

### 1. 大気密度の高度と太陽活動による変化

大気密度の高度と太陽活動による変化を図 A1-1 に示す[9]。一般に、高度 100 km 以上を宇宙環境と呼ぶ。宇宙環境の大気密度は、地表の大気密度(約  $1.2 \text{ kg/m}^3$ )より 7-14 桁低くなる。また、宇宙環境の大気密度は、太陽活動により大きく変動する。大気密度が大きい地表では、大気の乱流による混合(乱流拡散)が著しいため、大気的主要成分の組成はほぼ一定に保たれる。一方、大気密度が非常に小さい宇宙環境では、粒子間の衝突による拡散(分子拡散)が支配的となり、各粒子が地球重力場のなかで個々に拡散し、粒子質量に応じた分布(拡散平衡)を示すようになる。拡散平衡状態である宇宙環境では、重い粒子の数密度は高度とともに急激に減少し、軽い粒子の数密度は徐々に減少する[10]。その結果、図 1-1 に示すように、宇宙環境の大気組成は高度とともに変化する。

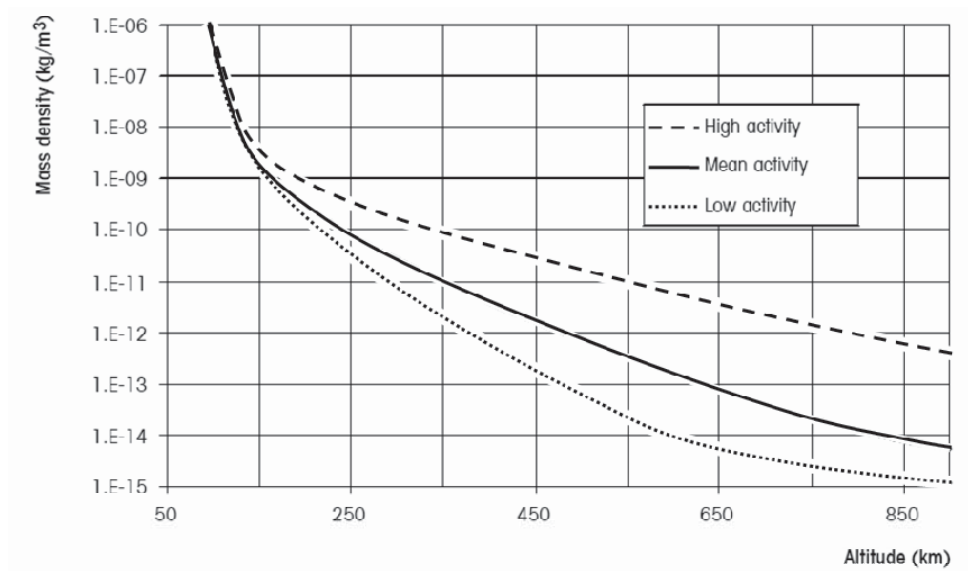


図 A1-1 大気密度の高度と太陽活動による変化[9]

## 2. 大気温度の高度変化

大気温度の高度変化を図 A2-1 に示す[24]。大気温度は高度 100 km を超えると指数関数的に上昇し、高度約 400 km から上では高度に対してほぼ一定となる。宇宙環境には有効な冷却源がないため、UV の吸収と熱伝導により高温が保持される。

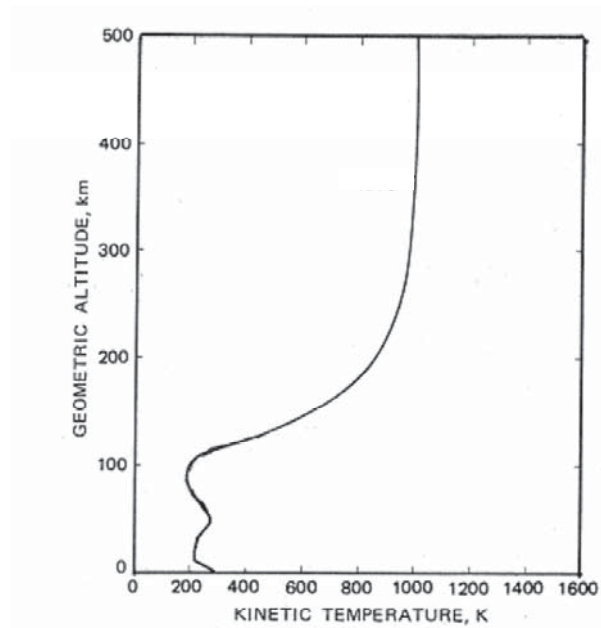


図 A2-1 大気温度の高度変化[24]

### 3. 原子状酸素入射角とフラックスの関係

高度 400 km における AO 入射角とフラックスの関係を図 A3-1 に示す[14, 23]。図 A3-1 から分かるように、AO 入射角が 90°以上ある場合においても、AO フラックスは 0 にならず、微量ではあるが宇宙機と AO の衝突が生じる。AO 入射角が 90°の面における AO フラックスは、RAM 面の約 4%である。

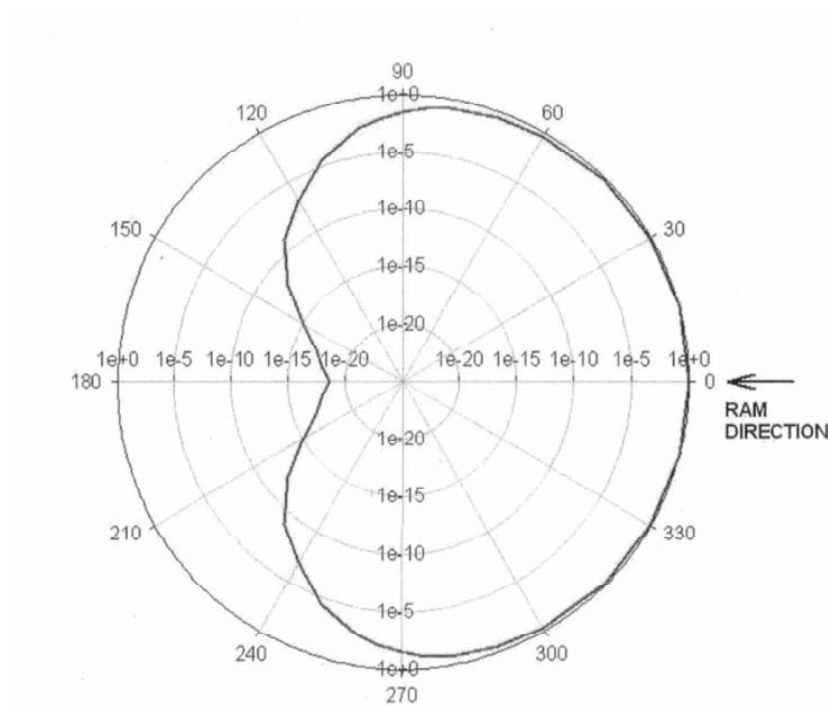


図 A3-1 高度 400 km における AO 入射角とフラックスの関係[14, 23]

#### 4. シャトルグロー

シャトルグローとは、進行方向を向いたスペースシャトル前縁の曝露部分に生じる光芒であり、スペースシャトルの飛行において頻繁に観察されている(図 A4-1)[14, 20, 21, 22, 23, 24, 28]。シャトルグローの原因は、機体表面に入射した AO と  $N_2$  が反応することにより生成した励起状態の  $NO_2$  が、基底状態に戻る過程で発する光芒だと考えられている。シャトルグローは、宇宙環境で行われる光学測定(光学センサ、UV センサ、赤外線センサ等)の妨害となる。

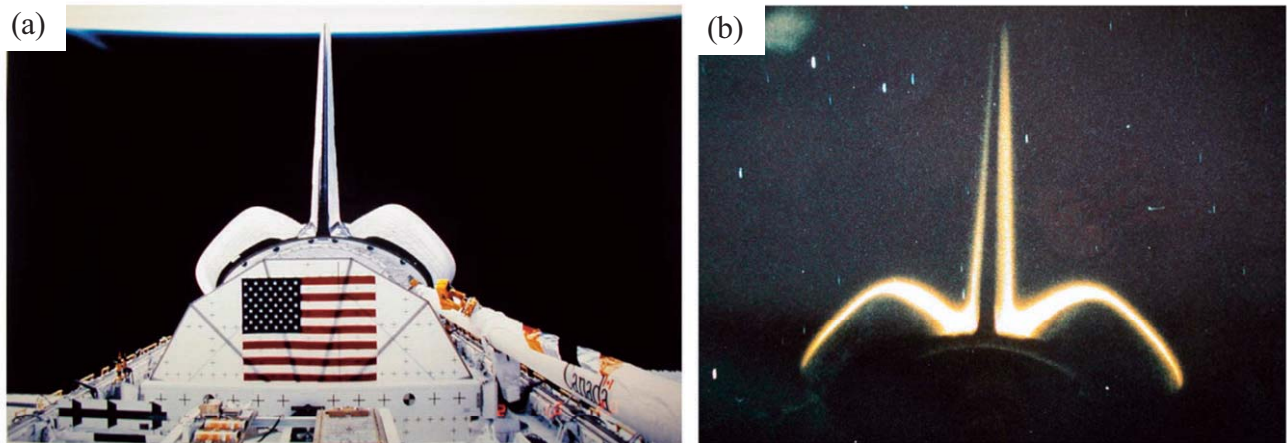


図 A4-1 (a) 日照中及び(b) 日陰中のスペースシャトル尾翼  
(b) にはシャトルグローによる光芒が見られる。)[14, 23, 24]



## 5. 原子状酸素と高分子材料の反応経路

AOとアルカン(飽和炭化水素)の反応経路を図 A5-1 に示す[14, 23, 28, 31]。AO が基底状態( $^3P$ )である場合は、単純な水素引抜き反応が生じる。励起状態( $^1D$ )の AO では、X-H(X=H, C, O 等)結合に酸素が挿入され、XOH を生成すると考えられており、多くの場合その分解生成物を与える。また、酸素原子の置換反応によりアルキルラジカルとアルコキシラジカルが生成される反応経路も報告されている。

AOとアルケン(二重結合をもつ不飽和炭化水素)の反応経路を図 A5-2 に示す[14, 23, 28, 31]。AOとアルケンの反応は、アルカンの場合と比較して複雑である。基底状態( $^3P$ )の AO では C=C 結合への酸素付加反応が、励起状態( $^1D$ )の AO では C-H 結合への酸素挿入反応が生じると考えられている。また高温環境では、水素引抜き反応が酸素挿入反応と競合して生じると考えられている。

図 A5-1、2 から分かるように、AOとアルカン、アルケンのいずれの反応経路においても、高分子炭化水素鎖が分解され、最終的に揮発性の分解生成物が生じる。

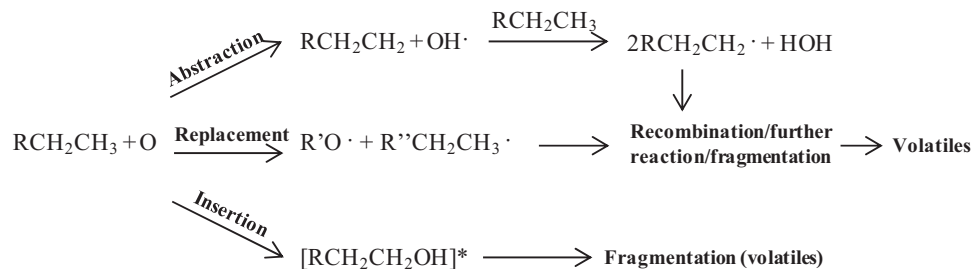


図 A5-1 AOとアルカンの反応経路[14, 23, 28, 31]

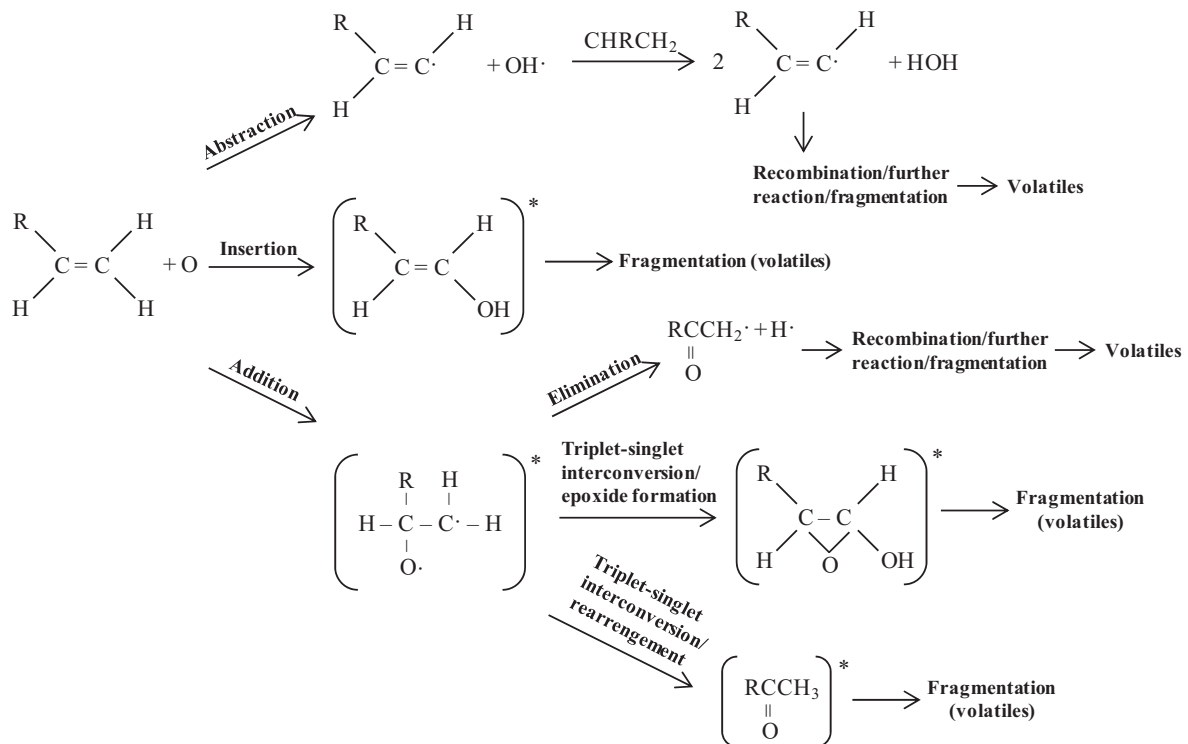


図 A5-2 AOとアルケンの反応経路[14, 23, 28, 31]

## 6. 各種高分子材料の反応効率 $E_y$

MISSE 2 (MISSE 2: Materials International Space Station Experiment 2) (NASA の軌道上材料曝露実験) 及び RF (RF: Radio-frequency) プラズマアッシャーを用いた地上実験により求められた各種高分子材料の  $E_y$  を表 A6-1 に示す[182]。いずれの材料においても、軌道上実験より地上実験における  $E_y$  の方が若干高い値を示した。軌道上実験と地上実験では、AO のポテンシャルエネルギー、AO の速度分布、サンプル温度等、種々の条件が異なり、これら条件の相違が  $E_y$  に影響したと考えられている[182, 183]。また、地上設備を用いた AO 照射試験では、AO の発生に伴い短波長の UV が発生することが知られており、この UV により AO の浸食が加速されるという報告がある[182–185]。この現象を複合効果と呼ぶ。複合効果については、その有無を含め議論の最中にあり、メカニズム等の詳細は解明されていない[184–196]。

表 A6-1 MISSE 2 及び RF プラズマアッシャー実験による各種高分子材料の反応効率  $E_y$ [182]

MISSE Serial #	Material	Abbrev.	MISSE 2 Erosion Yield $E_y$ (cm <sup>3</sup> /atom)	Asher $E_y$ (cm <sup>3</sup> /atom)	Asher to In-Space $E_y$ Ratio
2-E5-6	Acrylonitrile butadiene styrene	ABS	1.09E-24	6.8E-24	6.2
2-E5-7	Cellulose acetate	CA	5.05E-24	1.1E-23	2.1
2-E5-8	Poly-(p-phenylene terephthalamide)	PPD-T (Kevlar)	6.28E-25	1.5E-23	24.0
2-E5-9	Polyethylene	PE	>3.74E-24	6.8E-24	1.8
2-E5-10	Polyvinyl fluoride	PVF (Tedlar)	3.19E-24	5.2E-24	1.6
2-E5-11	Crystalline polyvinylfluoride w/white pigment	PVF (White Tedlar)	1.01E-25	3.7E-24	37.1
2-E5-12	Polyoxymethylene, acetal; polyformaldehyde	POM (Delrin)	9.14E-24	2.6E-23	2.8
2-E5-13	Polyacrylonitrile	PAN	1.41E-24	5.0E-24	3.6
2-E5-14	Allyl diglycol carbonate	ADC (CR-39)	>6.80E-24	1.5E-23	2.2
2-E5-15	Polystyrene	PS	3.74E-24	4.4E-24	1.2
2-E5-16	Polymethyl methacrylate	PMMA	>5.60E-24	1.1E-23	1.9
2-E5-17	Polyethylene oxide	PEO	1.93E-24	1.8E-23	9.3
2-E5-18	Poly(p-phenylene-2,6-benzobisoxazole)	PBO (Zylon)	1.36E-24	3.7E-24	2.8
2-E5-19	Epoxide or epoxy	EP	4.21E-24	1.0E-23	2.4
2-E5-20	Polypropylene	PP	2.68E-24	1.2E-23	4.6
2-E5-21	Polybutylene terephthalate	PBT	9.11E-25	5.7E-24	6.2
2-E5-22	Polysulphone	PSU	2.94E-24	4.0E-24	1.3
2-E5-23	Polyurethane	PU	1.56E-24	1.5E-23	9.3
2-E5-24	Polyphenylene isophthalate	PPPA (Nomex)	1.41E-24	8.3E-24	5.9
2-E5-25	Graphite	PG	4.15E-25	5.1E-25	1.2
2-E5-26	Polyetherimide	PEI	>3.31E-24	3.9E-24	1.2
2-E5-27	Polyamide 6 or Nylon 6	PA 6	3.51E-24	9.8E-24	2.8
2-E5-28	Polyamide 66 or Nylon 66	PA 66	1.80E-24	8.4E-24	4.7
2-E5-29	Polyimide	PI (CP1)	1.91E-24	3.7E-24	1.9
2-E5-30	Polyimide (PMDA)	PI (Kapton H)	3.00E-24	3.0E-24	1.0
2-E5-31	Polyimide (PMDA)	PI (Kapton HN)	2.81E-24	3.0E-24	1.1
2-E5-32	Polyimide (BPDA)	PI (Ispilex-S)	9.22E-25	3.4E-24	3.6
2-E5-33	Polyimide (PMDA)	PI (Kapton H)	3.00E-24	3.0E-24	1.0
2-E5-34	High temperature polyimide resin	PI (PMR-15)	>3.02E-24	3.1E-24	1.0
2-E5-35	Polybenzimidazole	PBI	>2.21E-24	2.6E-24	1.2
2-E5-36	Polycarbonate	PC	4.29E-24	7.1E-24	1.7
2-E5-37	Polyetheretherketone	PEEK	2.99E-24	5.2E-24	1.7
2-E5-38	Polyethylene terephthalate	PET (Mylar)	3.01E-24	4.1E-24	1.4
2-E5-39	Chlorotrifluoroethylene	CTFE (Kel-F)	8.31E-25	2.8E-24	3.3
2-E5-40	Halar ethylene-chlorotrifluoroethylene	ECTFE (Halar)	1.79E-24	3.8E-24	2.1
2-E5-41	Tetrafluoroethylene-ethylene copolymer	ETFE (Tefzel)	9.61E-25	2.1E-24	2.2
2-E5-42	Fluorinated ethylene propylene	FEP	2.00E-25	1.4E-24	7.2
2-E5-43	Polytetrafluoroethylene	PTFE	1.42E-25	1.1E-24	7.9
2-E5-44	Perfluoroalkoxy copolymer resin	PFA	1.73E-25	1.4E-24	8.0
2-E5-45	Amorphous Fluoropolymer	Teflon AF	1.98E-25	1.2E-24	6.1
2-E5-46	Polyvinylidene fluoride	PVDF (Kynar)	1.29E-24	1.7E-24	1.4

## 7. ポリイミドにおける原子状酸素の入射角と反応効率 $E_y$ の関係

図 A7-1 は、QCM に塗布した PI に対し、AO の入射角を変化させて照射した結果である[197, 198]。縦軸の QCM 周波数変化率は、QCM に塗布した PI フィルムの質量減少率を意味する。すなわち、QCM 周波数変化率は PI の反応効率  $E_y$  に相当する。入射角の増加に伴い周波数変化率は減少し、その変化は入射角  $\theta$  に対して  $\cos\theta$  に従う。つまり、 $E_y$  は AO の入射角に依存せず、単に単位面積当たりに照射される有効  $F_{AO}$  による。

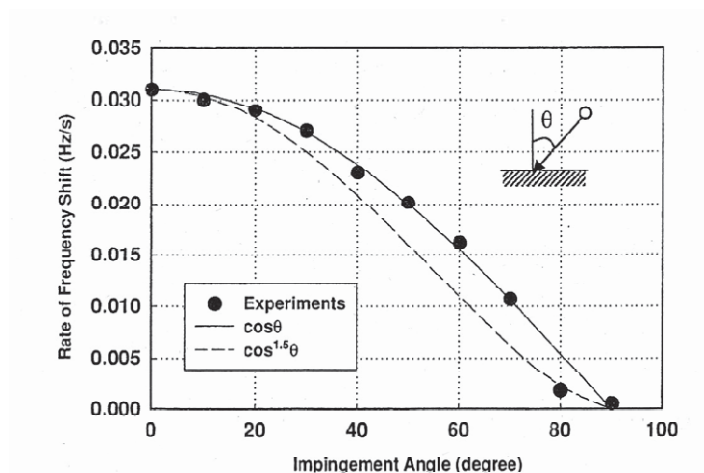


図 A7-1 PI を塗布した QCM の周波数変化率と AO 入射角の関係[197, 198]

## 8. ポリイミドにおける原子状酸素のエネルギー及びサンプル温度と反応効率 $E_y$ の関係

図 A8-1 は、QCM に塗布した PI に対し、サンプル温度を変化させて AO 照射した結果である[199]。なお、AO エネルギーは 1.1、5.0 eV である。QCM の周波数変化は AO 照射時間に比例して増加する。また、Appendix 7. に述べたように、その直線の傾き(周波数変化率)は  $E_y$  に相当する。図 A8-1 から分かるように、1.1 eV と 5.0 eV では、周波数変化率が大きく異なる。つまり、 $E_y$  は AO のエネルギーに依存すると言える。また、いずれの AO エネルギーにおいても温度の違いによる傾きの変化は小さく、253–353 K の範囲では、 $E_y$  に与える温度の影響はほとんど無いと考えられる。

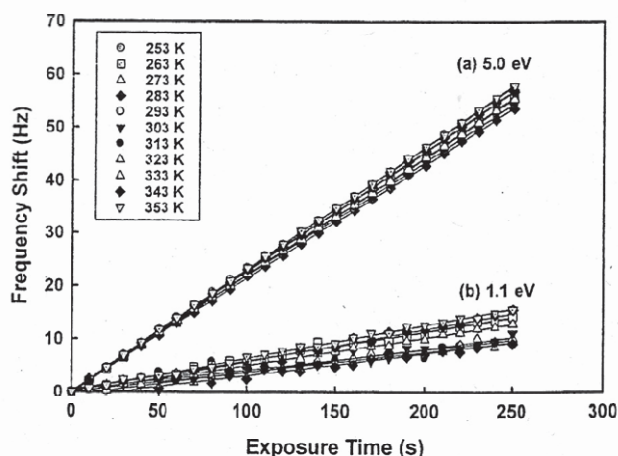


図 A8-1 AO 照射中における PI を塗布した QCM の周波数変化  
(サンプル温度: 253–353 K、AO エネルギー: 1.1、5.0 eV)[199]

## 9. AM0 及び地上における太陽光スペクトル分布の比較

AM0 及び地上における太陽光スペクトル分布の比較を図 A9-1 に示す[200]。地球に照射した太陽光のうち、波長 300 nm 以下の UV はオゾン層により吸収される。つまり、エネルギーの高い UV のほとんどはオゾン層により吸収され、地表には届かない。また、赤外域を中心に、水蒸気、炭酸ガス、酸素による吸収が生じる。なお、図 A9-1 には、5762 K の黒体放射スペクトルが示されている。AM0 の太陽光スペクトルは 5762 K の黒体放射スペクトルによりほぼ近似できる。

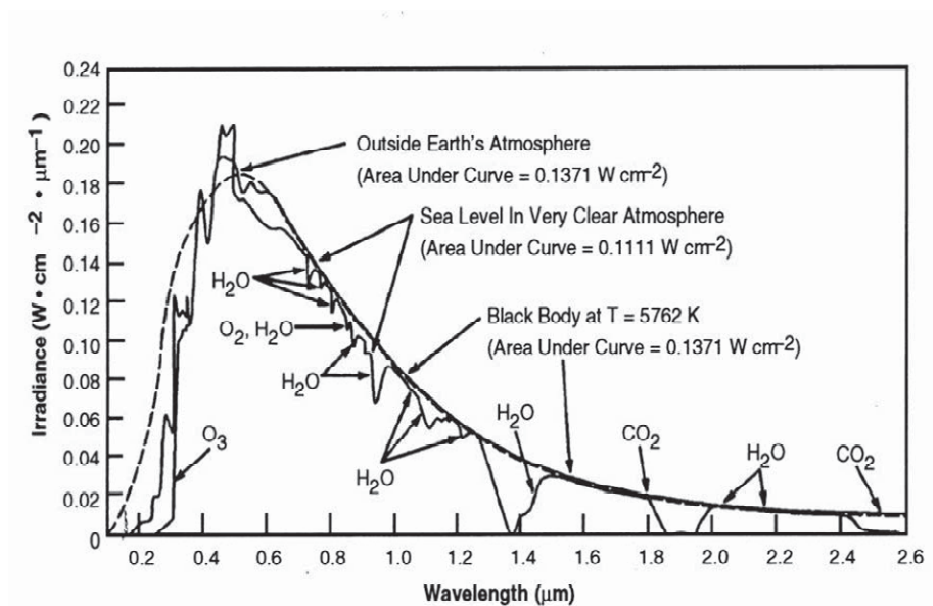


図 A9-1 AM0 及び地上における太陽光スペクトル分布の比較[200]



## 10. UV と高分子材料の反応

UV と高分子材料の反応を図 A10-1 に示す[61]。UV の光子エネルギーを吸収した分子は励起状態に移る。そして、励起状態の分子が十分なエネルギーを有していれば結合は分解し、ラジカルが生じる。また、分解反応と競合して、励起状態の分子が基底状態に戻る脱励起過程が生じる。脱励起過程では、余分なエネルギーが熱や光(蛍光またはリン光)として放出される。さらに、励起状態への遷移は、励起状態の分子から電子エネルギーが移動することによっても生じる。

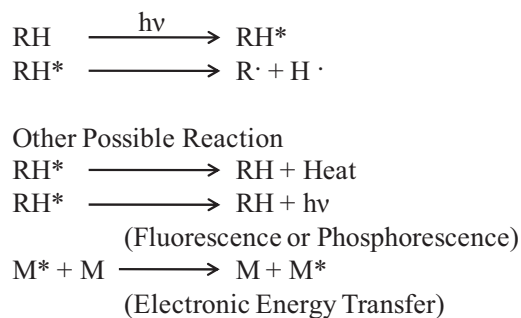


図 A10-1 UV と高分子材料の反応[61]

## 11. 高分子材料の結合分解エネルギーと光の波長の関係

高分子材料の結合分解エネルギーと光の波長の関係を表 A11-1 に示す[31]。

表 A11-1 高分子材料の結合分解エネルギーと光の波長[31]

Chemical Bond	Dissociation Energy (eV)	( $\mu\text{m}$ ) Wavelength of Energy	Typical Material
C-H	3.5-4.4	0.36-0.28	Aliphatic polymers
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	4.8	0.26	Aromatic polymers
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(=O)-	3.9	0.32	Kapton, Mylar
-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -H	4.8	0.26	Aromatic compounds
C=C	6.3	0.20	Aliphatic compounds
C $\equiv$ C	8.7	0.14	Aliphatic compounds
O=CO	5.5	0.23	Carboxylic acid
C=O	7.7-7.8	0.16	Aldehydes, ketones
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3.9	0.32	Mylar, polyethylene and aliphatic compounds
CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	4.3	0.29	FEP Teflon
-CF <sub>2</sub> -F	5.5	0.23	FEP Teflon
CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	4.4	0.28	-(CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -
C-N	3.2	0.39	Kapton
C-S	2.8	0.44	Vulcanized rubber
-Si-O-	8.3	0.15	Silicones and SiO <sub>2</sub>
-Si-CH <sub>3</sub>	3.1	0.40	Silicones
-Zr-O-	8.1	0.15	Protective ctg.
-Al-O-	5.3	0.23	Protective ctg.

## 12. UV による劣化の回復

白色塗料等において、真空中でUV照射した後、サンプルを大気曝露すると、UVによる着色が消え、UV照射前の外観に戻る現象が報告されている[61, 65, 66]。これを回復現象と呼ぶ。図 A12-1 は、白色塗料(S-13)のUV照射前後(真空中)、及び、UV照射後に大気中にて測定した反射スペクトルである[61]。UV照射により反射率は大きく低下するが、その後大気に曝したサンプルの反射スペクトルは照射前のものと同等となる。回復現象の原因は、大気中の水分、酸素等によるラジカルの消滅だと考えられている[66]。回復現象が生じる材料の UV 劣化評価では、UV照射後にサンプルを大気曝露せず、真空中におけるその場分析が必要である。

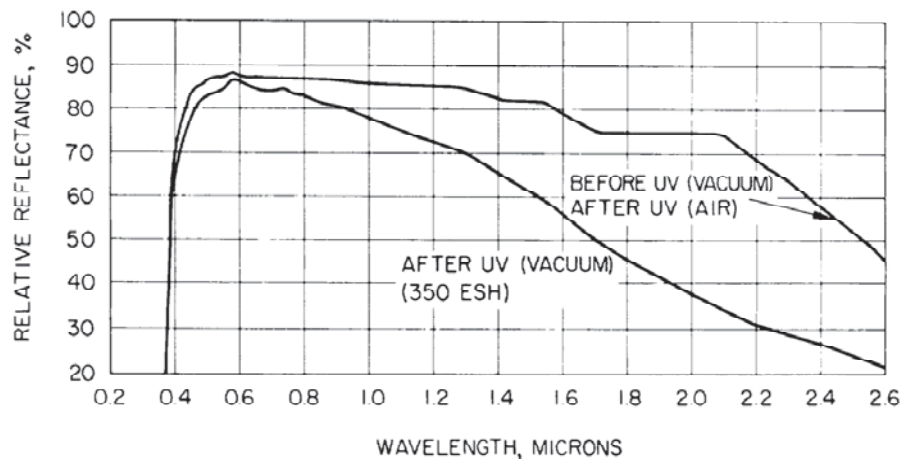


図 A12-1 白色塗料(S-13)の UV 照射による反射スペクトル変化[61]

### 13. 一次宇宙線(バンアレン帯、銀河宇宙線、太陽宇宙線)

一次宇宙線であるバンアレン帯、銀河宇宙線、太陽宇宙線について以下に説明する。

バンアレン帯は、地球磁場により捕捉された高エネルギー荷電粒子が定常的に存在する領域である。双極軸を含む面で切った場合の電子、陽子のフラックス分布、及び、赤道面での電子、陽子のエネルギー別フラックスを図 A13-1、2 に示す[70]。図中の L は磁気赤道距離であり、地球半径(約 6400 km)の倍数を表す。電子、陽子のフラックスは高度とともに急激に増加する。これは、宇宙放射線を遮蔽している大気層がなくなること、及び、荷電粒子を散乱させる能力をもつ地磁気が弱くなることが原因である。バンアレン帯は赤道に沿ってドーナツ状に存在し、高度約 3600 km の内帯と約 18000 km の外帯の 2 重構造となっている。内帯の一部は南大西洋の上空に下降しており、地磁気が局所的に弱い領域が存在する。この領域を南大西洋異常地域(SAA: South Atlantic Anomaly)と呼ぶ。SAA の成因は、地球近傍の双極磁場の中心が地球中心を通らず多少ずれた位置にあるため、磁場強度が南北で非対称であり、経度方向にも一定でないことによる。SAA では、地磁気の強さが日本上空の約半分であり、高エネルギーの粒子が低高度まで進入する。

銀河宇宙線は、超新星の爆発や銀河系加速等により発生し、銀河系内を伝搬中にほとんど全ての軌道電子を剥ぎ取られた原子核が原子番号と同じ電荷を持って高速に近い速度となった粒子をいう。エネルギー範囲は約  $10^7$ – $10^{21}$  eV である。また、エネルギーの増加に伴い粒子数は減少する。銀河宇宙線の元素組成は 83%が陽子、13%が $\alpha$ 線、3%が電子、残りの1%が重イオンである。重イオンの中で多いのはC、N、O、Ne、Mg、Si、Feであり、Fe以上の超重核の存在比はFeより5–6桁少ない。銀河宇宙線は惑星空間に定常的に存在するが、地球周辺では11年周期で変動する太陽活動の影響を受ける。太陽活動の極大期には、太陽磁場や太陽からの粒子で銀河宇宙線が遮蔽されるため、そのフラックスは減少する。そして、太陽活動の極小期に、銀河宇宙線のフラックスは最大となる。銀河宇宙線は地磁気緯度に応じて粒子の経路が曲げられ、あるエネルギー以下の粒子は跳ね返されるため、磁気赤道付近には侵入できず、両極地方に侵入しやすい。

太陽宇宙線は、太陽表面の黒点(群)に蓄えられた磁場のエネルギーが太陽フレアや太陽コロナ質量放出(CME: Coronal Mass Ejection)によって解放されることにより加速・放出される高エネルギー荷電粒子をいう。太陽宇宙線は突発的に生じ、フレア毎にエネルギースペクトルと組成が異なる。太陽放射線の組成は銀河宇宙線とほぼ同等である。太陽フレアの発生頻度と太陽の黒点数で代表される11年周期の太陽活動の変動には強い相関がある。図 A13-3 に、太陽フレア陽子と太陽黒点数の関係を示す[70]。大規模の太陽フレアは、黒点数がピークとなる極大期ではなく、黒点数が増加する各サイクルの初期、または、黒点数が減少する各サイクルの後期で発生する傾向がある。また、銀河宇宙線と同様、太陽宇宙線も地球磁場により磁気赤道付近には侵入できず、両極地方に侵入しやすい。

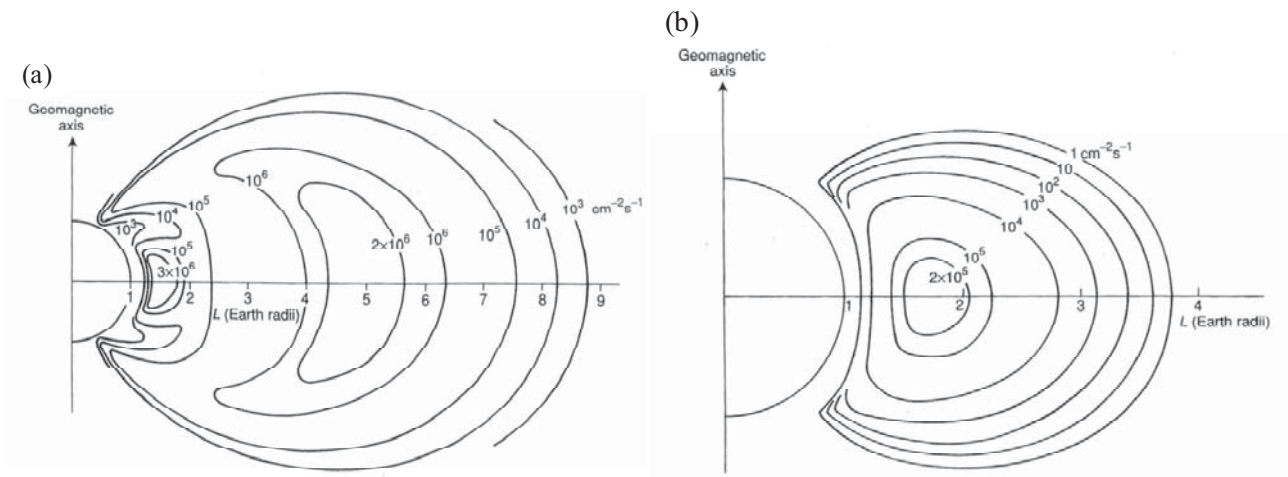


図 A13-1 (a) 電子(1 MeV 以上)及び(b)陽子(10 MeV 以上)の断面フラックス等高線図[70]

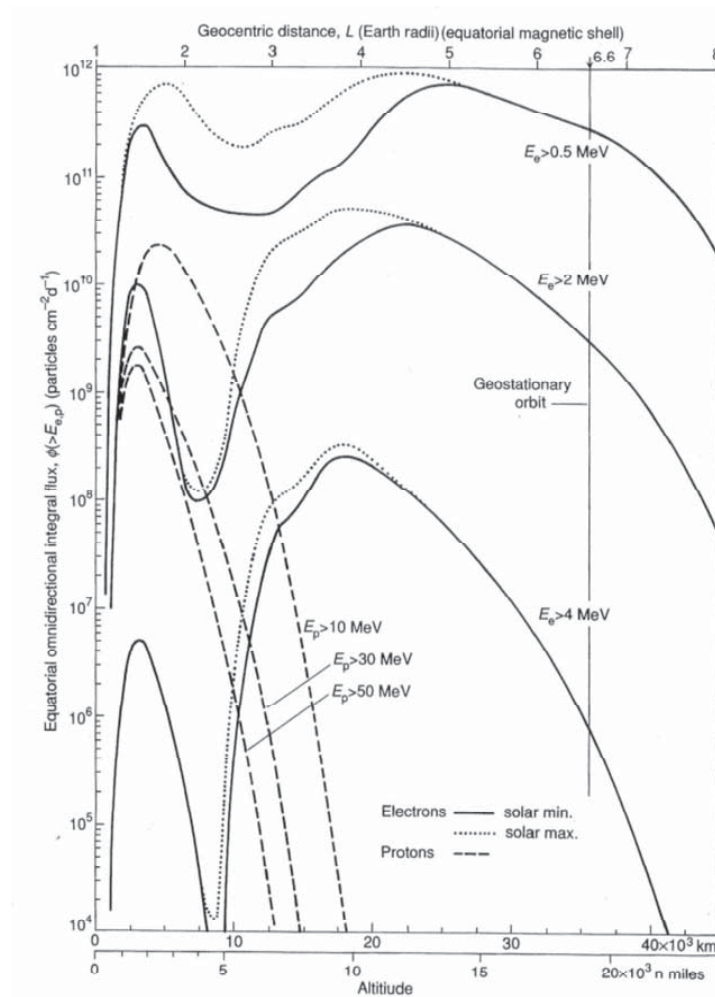


図 A13-2 赤道面での電子、陽子のエネルギー別フラックス[70]



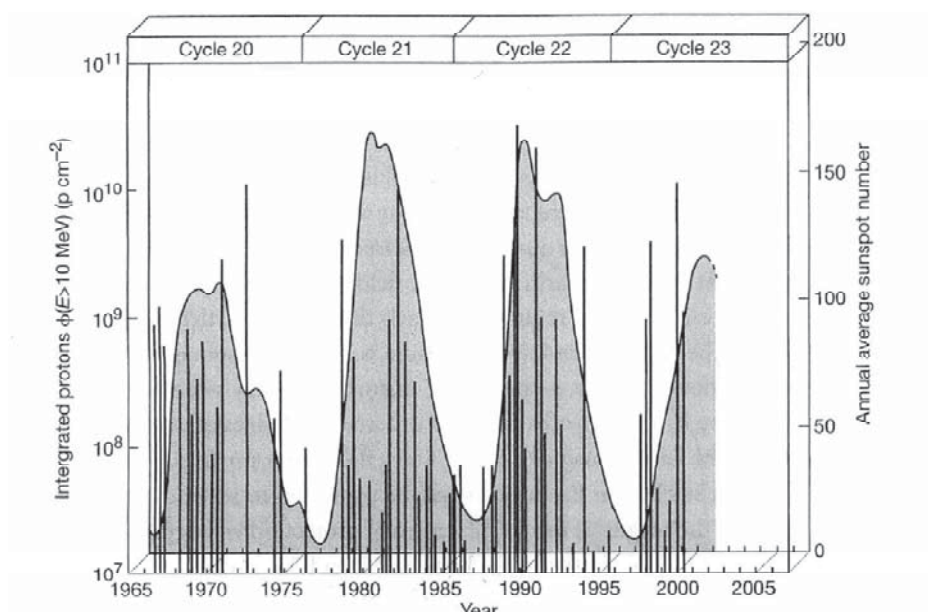


図 A13-3 太陽フレア陽子と黒点周期[70]

#### 14. 各種高分子材料の耐放射線性

各種高分子材料の耐放射線性を図 A14-1 に示す。

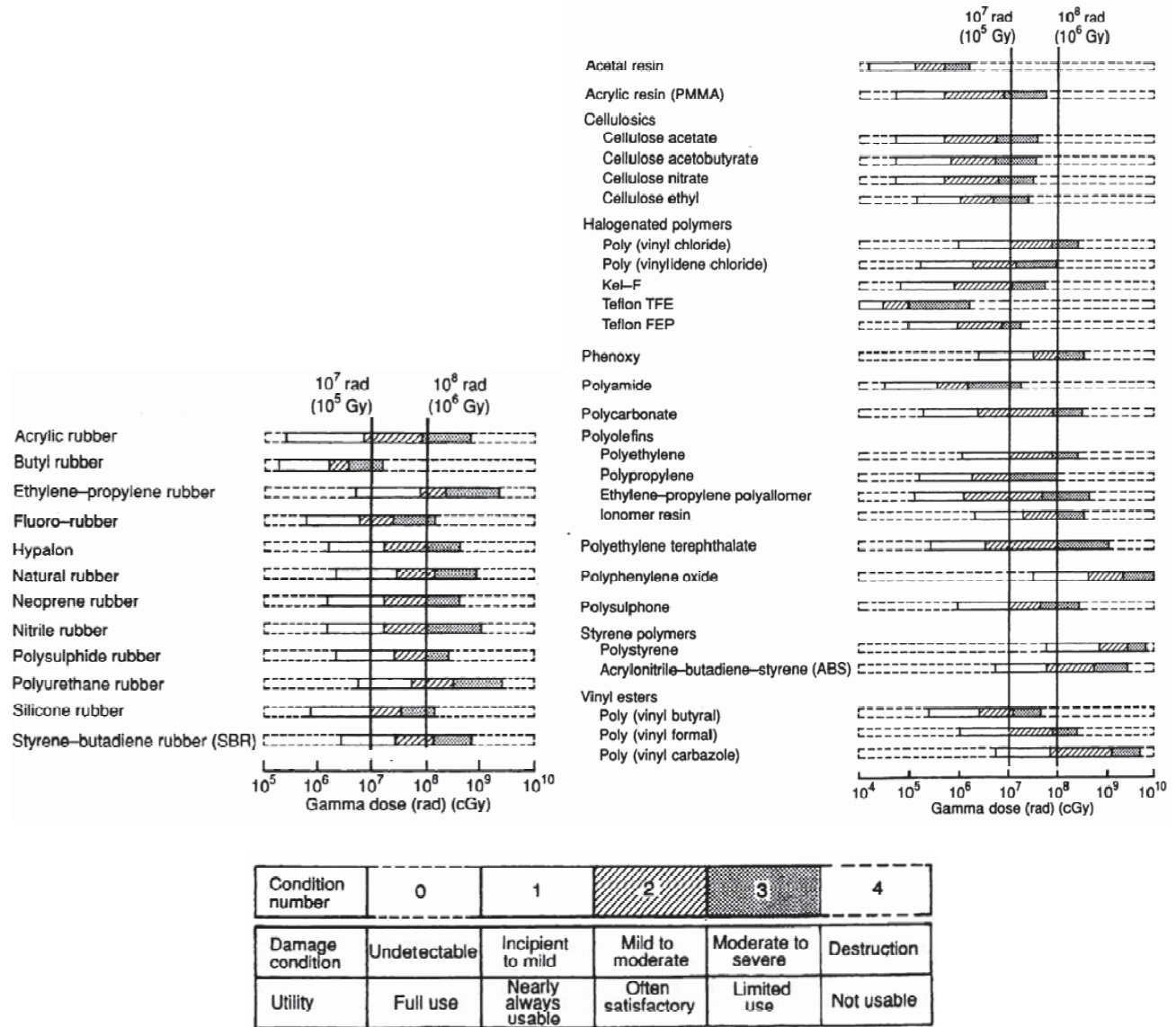
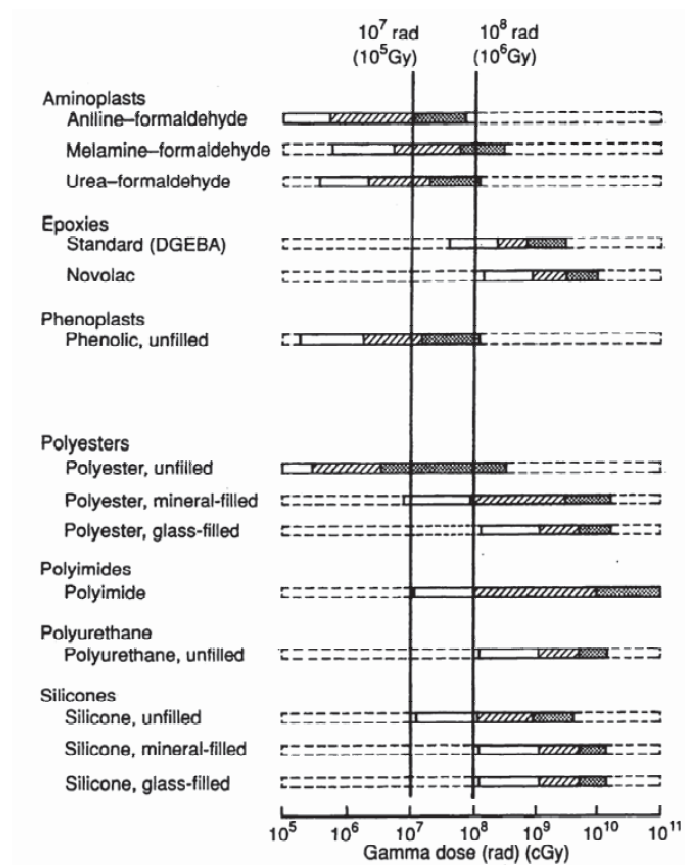


図 A14-1 各種高分子材料の耐放射線性[201]



Condition number	0	1	2	3	4
Damage condition	Undetectable	Incipient to mild	Mild to moderate	Moderate to severe	Destruction
Utility	Full use	Nearly always usable	Often satisfactory	Limited use	Not usable

図 A14-1 各種高分子材料の耐放射線性(続き)[201]

### 15. 放射線劣化に対する温度の影響

放射線劣化をもたらす反応は分子運動と関係する反応である。そのため、劣化速度や最終的な劣化の程度は温度の影響を敏感に受ける。一般に、環境温度が高くなると、架橋反応、主鎖切断反応のどちらも促進され、劣化は大きくなる。ポリエーテルスルホン(PES: Polyethersulfone)の放射線劣化に及ぼす照射温度の影響を図A15-1に示す[74]。照射温度の上昇に伴い、破断伸びは線量と共に急激に低下する。破断強度についても同様であり、高温であるほど線量に対する低下が大きくなる。

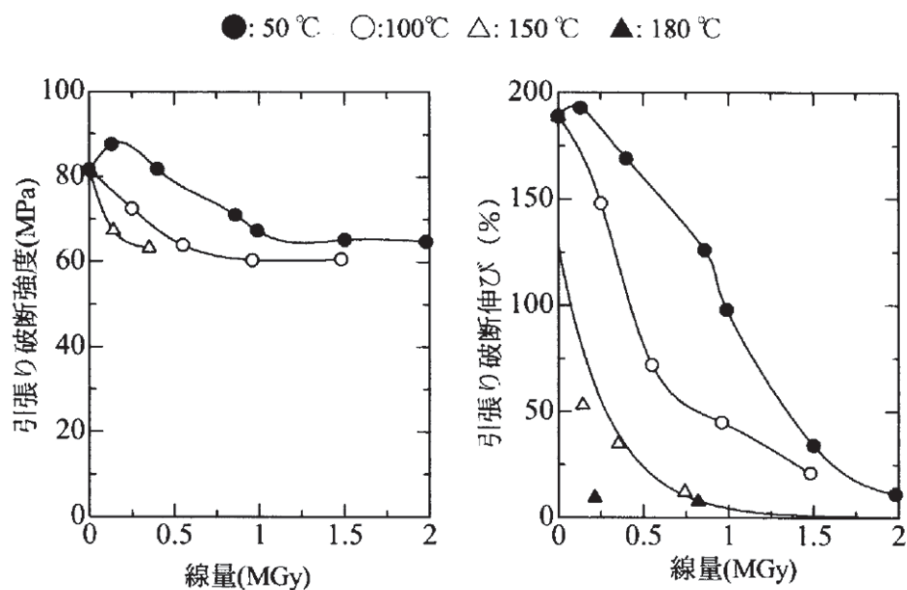


図 A15-1 PES の放射線劣化に及ぼす照射温度の影響[74]

## 16. 放射線劣化に対する線質の影響

放射線が物質中を通過すると、その飛跡に沿って次々にイオン対が作られる(一次イオン化)。加えて、一次イオン化で放出された二次電子によるイオン化が生じる。全イオン化において、二次電子によるイオン化が大半を占める。二次電子の作用により、一次イオン化によって生じたイオン対の周辺には、イオン対の集落(スプール)ができる。このスプールの構造は放射線の種類に依存し、 $\gamma$ 線や電子の場合は比較的粗いスプールであるが、高エネルギーの荷電粒子は高密度なスプールを作る。つまり、同じエネルギー吸収があっても放射線の種類(線質)により反応活性種の空間分布が異なる。そのため、線質により異なった照射効果を与えることがある。これを線質効果と呼ぶ[74]。線質効果については、現在のところ実験上の制約が多く、定量的な問題を扱う段階に至っていない。



## 17. 酸素環境における放射線劣化

放射線照射環境に酸素が存在すると、真空中で照射した場合と比較し、高分子材料は大きく劣化する。それは、イオン、ラジカル等の反応活性種と酸素が反応し、高分子材料が著しく酸化される(放射線酸化反応)ためである。さらに、放射線劣化に酸素が関与する場合には、線量率の影響が顕著になる。高線量率照射の場合には、高分子材料中に生成した反応活性種が酸素と反応する前に再結合等により消滅し、酸化分解による寄与が減少する。一方、低線量率では、反応活性種が有効に酸化分解を引起すため劣化が大きくなる。高い耐放射線性を有する芳香族高分子においても、放射線酸化反応が伴うと、その耐放射線性は放射線酸化反応が起こらないときの 1/10-1/5 に低下する[202, 203]。

## 18. 放射線による劣化の回復

UV による劣化の回復 (Appendix 12.)と同様、放射線により劣化した高分子材料においても回復現象が生じる。電子線照射により着色した PI フィルムの大気曝露による吸収率変化及びラジカル密度変化を図 A18-1 に示す [204]。大気曝露時間の増加に伴い、電子線照射により増加した吸収率が徐々に低下し、100 h を超えるとほぼ照射前と同等にまで回復する。また、電子線照射により増加したラジカル密度の変化は吸収率の変化とほぼ同様の減少挙動を示すことから、回復現象はラジカル密度の減少に起因すると考えられる。

種々の雰囲気中におけるラジカル密度の変化を図 A18-2 に示す [204]。酸素雰囲気中においてのみ、ラジカル密度が著しく減少する。よって、大気曝露による回復現象の主な原因は大気中の酸素だと考えられる。なお、真空中に保管したものにおいても、ラジカル密度の減少は生じる。以上より、高分子材料の放射線劣化評価には、放射線照射試験直後の真空中におけるその場評価が望ましい。

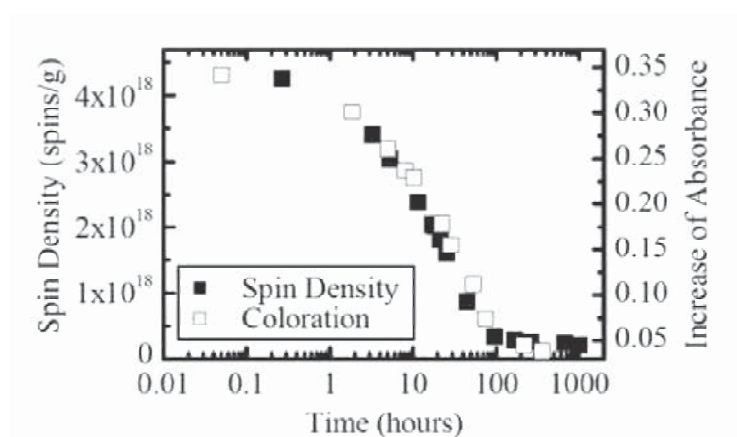


図 A18-1 電子線照射後の PI フィルムにおける吸収率及びラジカル密度と大気曝露時間の関係 [204]

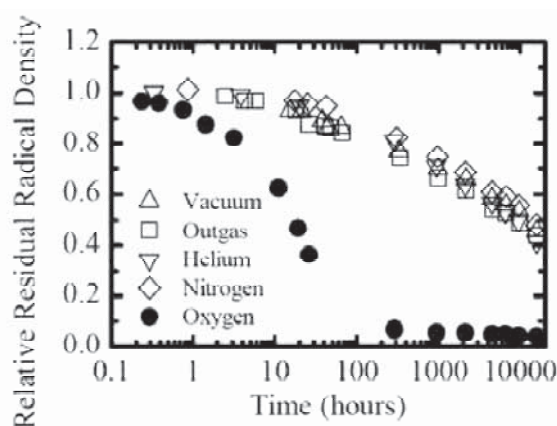


図 A18-2 電子線照射後の PI フィルムにおける種々の雰囲気中のラジカル密度変化 [204]

## 19. 吸収線量の予測

高分子材料が宇宙環境で受ける吸収線量の予測には、宇宙放射線モデルが使用される。宇宙放射線モデルにより材料が曝される放射線環境を予測し、そして、その環境下において材料が受ける吸収線量の深度分布(深度吸収線量分布)を計算する。地球近傍を周回する宇宙機に使用する高分子材料の吸収線量予測には、バンアレン帯における電子、陽子の工学用モデルを用いる。LEO 環境に 5 年間曝露された PI フィルム Kapton (DuPont) の電子による深度吸収線量分布を図 A19-1 に示す[62]。なお、図 A19-1 は、放射線モデル AE8 MAX を用いて計算した結果である。図 A19-1 から分かるように、深さが小さい領域ほど吸収線量が大きい。これは、宇宙空間には低エネルギーの放射線が多く存在し、低エネルギーの放射線ほど材料の表面近傍で吸収されるためである。フィルム、シート等の膜材においては、低エネルギーの放射線による劣化が支配的となる。

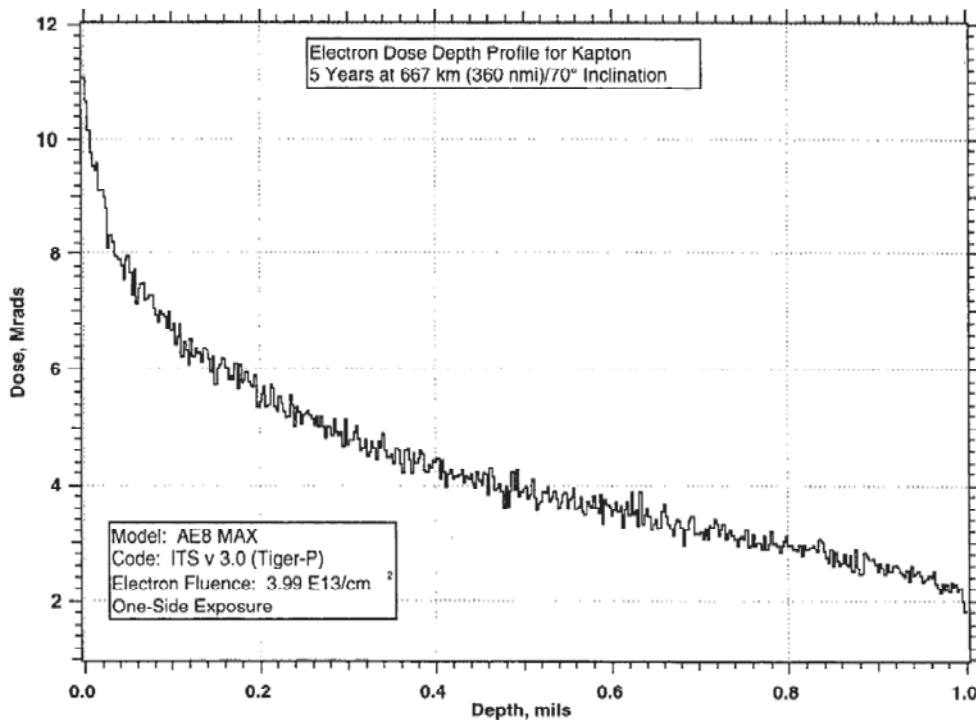


図 A19-1 LEO 環境に 5 年間曝露された PI フィルム Kapton の電子による深度吸収線量分布  
(放射線モデル: AE8 MAX) [62]

## 20. 4 枚積層及び単層ポリイミドフィルムの応力-ひずみ曲線

4 枚積層 PI フィルムと単層 PI フィルムの応力-ひずみ曲線を図 A20-1 に示す。どちらのサンプルも弾性変形した後、ひずみの増加と共に応力が増加し、破断に至る。4 枚積層 PI フィルムでは、PI フィルムが 1 枚ずつ破断し、破断するごとに応力が大きく低下した。図 A20-1 から分かるように、4 枚積層 PI フィルムの 1 枚目が破断したときの応力・ひずみは、単層 PI フィルムの破断応力・破断ひずみとほぼ同等であった。また、4 枚積層 PI フィルムの応力-ひずみ曲線は単層 PI フィルムのものと重なっており、弾性率、5%ひずみ時引張応力(約 215 MPa)、弾性変形後のひずみ硬化率の違いは確認されなかった。以上より、4 枚積層した状態でも、PI フィルムの引張特性を適切に評価できると言える。

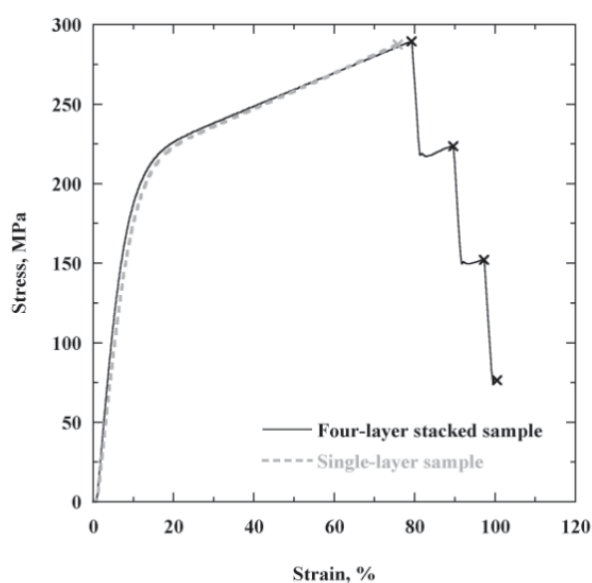


図 A20-1 4 枚積層 PI フィルムと単層 PI フィルムの応力-ひずみ曲線

## 21. 極値統計を用いた最大初期クラック長さ $a_{0\max}$ の算出手順

ある基本分布関数に従うデータから一定の数のデータの集合を取り出したとき、各集合の最大値や最小値が従う分布を極値分布という。基本分布が正規分布や指数分布であっても、その極値分布は基本分布とは異なった分布となる。この分布の解析を極値統計という。極値統計は材料中に含まれる介在物の最大寸法予測等に用いられており、実用的には十分な精度を有する手法である。なお、極値分布の中で、正規分布、指数分布、対数分布のように裾野が指数的に減少する分布関数を基本分布関数に持つものを二重指数分布と呼ぶ。極値分布が二重指数分布に従うならば、極値統計を用いてその最大値を推定することが可能である。以下に、極値統計を利用した最大初期クラック長さ  $a_{0\max}$  の算出手順[205]を示す。

まず、2.2.4.6.で述べた手法により、初期クラック長さ  $a_0$  の測定を評価断面が重複しないように  $n$  回繰り返す。そして、測定した  $n$  個の  $a_0$  を小さいものから順に並べ直し、それぞれを  $a_{0,j}$  ( $j=1\sim n$ ) とする。すなわち、以下のよう

$$a_{0,1} \leq a_{0,2} \leq \dots \leq a_{0,n} \quad (\text{A21-1})$$

また、それぞれの  $j$  について基準化変数 ( $y$ : Reduced variate) を計算する。 $j$  番目の基準化変数  $y_j$  は以下の式で表される。

$$y_j = -\ln \left[ -\ln \left( \frac{j}{n+1} \right) \right] \quad (\text{A21-2})$$

次に、横軸を  $a_0$ 、縦軸を  $y$  にとり、点  $(a_{0,j}, y_j)$  をプロットした極値統計グラフを作成する。極値統計グラフにおいて、二重指数分布は直線状に分布する。この性質を利用して、分布の直線性から  $a_0$  の極値分布が二重指数分布に従うか否かを判断する。Flight-PI 及び AO-PI における  $a_0$  の極値統計グラフを図 A21-1 に示す。図 A21-1 から分かるように、Flight-PI 及び AO-PI における  $a_0$  の極値分布は直線的であった。よって、これら PI フィルムにおける  $a_0$  の極値分布は二重指数分布に従うと言える。

続いて、極値統計グラフを用いて  $a_{0\max}$  を推定する。まず、極値統計グラフにおける各プロットの近似直線から、以下の関係を得る。

$$y = ma_0 + C \quad (\text{A21-3})$$

ここで、 $m$  はワイブル係数 (Weibull modulus)、 $C$  は定数である。なお、基準化変数  $y$  は再帰期間 ( $T$ : Return period) より次式で表される。

$$y = -\ln \left[ -\ln \left( \frac{T-1}{T} \right) \right] \quad (\text{A21-4})$$

$$T = \frac{L + l_n}{l_n} \quad (\text{A21-5})$$

ここで、 $L$  は予測を行う長さ (Predicted Length,  $\mu\text{m}$ )、 $l_n$  は評価長さ (Evaluation Length,  $\mu\text{m}$ ) である。 $l_n$  は表 2-2 に従い設定する。予測を行う長さ  $L$  に Flight-PI、AO-PI のサンプル幅  $2W$  を代入したとき、(A21-3)–(A21-5) 式から計算される  $a_0$  が曝露面に存在する  $a_0$  の最大値  $a_{0\max}$  である。



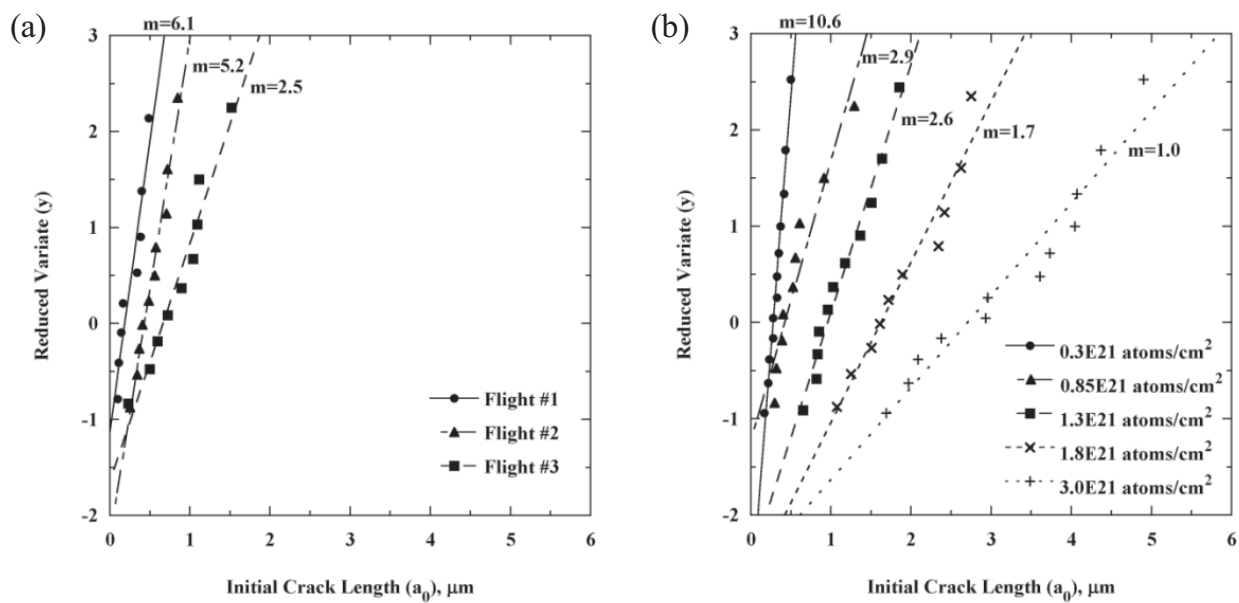


図 A21-1 (a)Flight-PI 及び(b)AO-PI における初期クラック長さ  $a_0$  の極値統計グラフ

## 22. ポリマーアッシュ除去前後における原子状酸素照射面の比較

AO-PI では、照射面観察及び断面切削の前に試験片を蒸留水に浸漬し、ポリマーアッシュを除去した。蒸留水への浸漬前後における AO 照射面を図 A22-1 に示す。蒸留水に浸漬する前の AO 照射面には、大量のポリマーアッシュが堆積していた。一方、浸漬後では、AO 照射面に堆積したポリマーアッシュが完全に除去された。また、AO の浸食により形成したコーンが破壊された様子は確認されなかった。つまり、蒸留水に浸漬することにより、表面形態を保ちつつポリマーアッシュを除去することができる。なお、ポリマーアッシュの除去に超音波洗浄器を使用すると、ポリマーアッシュは除去されるものの、コーンの先端が折れ、AO-PI の表面形態は破壊される(図 A22-2)。

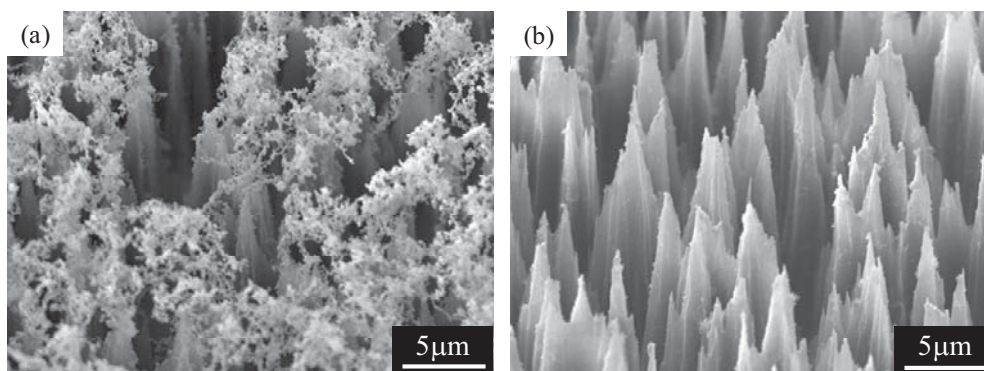


図 A22-1 (a) (b) AO-PI(無応力下)照射面の SEM 写真 ( $F_{AO}$ :  $3.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup>)  
(a) 蒸留水に浸漬する前 (b) 蒸留水に浸漬した後)

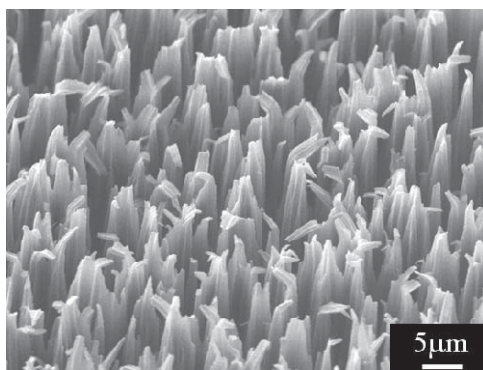


図 A22-2 超音波洗浄器によりポリマーアッシュを除去した AO-PI(無応力下)照射面の SEM 写真  
( $F_{AO}$ :  $3.0E21$  atoms/cm<sup>2</sup>)

### 23. 宇宙環境曝露中及び原子状酸素照射試験中における引張応力の変化

SM/SEED 実験に使用した張力負荷機構の回収後におけるバネ長は、打上げ前とほぼ同等であった。また、張力負荷機構のベアリング、荷重調整ボルト等は、回収後においても正常に動作することが確認された。さらに、張力負荷機構に使用したワイヤロープ及びバネの熱膨張係数は小さいため、曝露中の熱サイクルによるワイヤロープ長及びバネ長の変化はほとんどない。以上より、曝露中、PI フィルムにはほぼ一定の引張荷重が負荷されていたと見なすことができる。一方、AO 照射試験に使用した張力負荷機構においても、各 AO 照射試験前後でバネ長の変化は確認されなかった。よって、AO 照射試験中、PI フィルムにはほぼ一定の引張荷重が負荷されていたと推測される。

引張荷重を一定とし、宇宙環境曝露または AO 照射試験による PI フィルムの膜厚減少を考慮して計算した引張応力の変化を図 A23-1 に示す。図 A23-1 より、曝露期間または  $F_{AO}$  の増加に伴い、引張応力は若干上昇するものの、その変化は小さいことが分かる。つまり、曝露中または AO 照射試験中の引張応力は、ほぼ一定であったと考えられる。

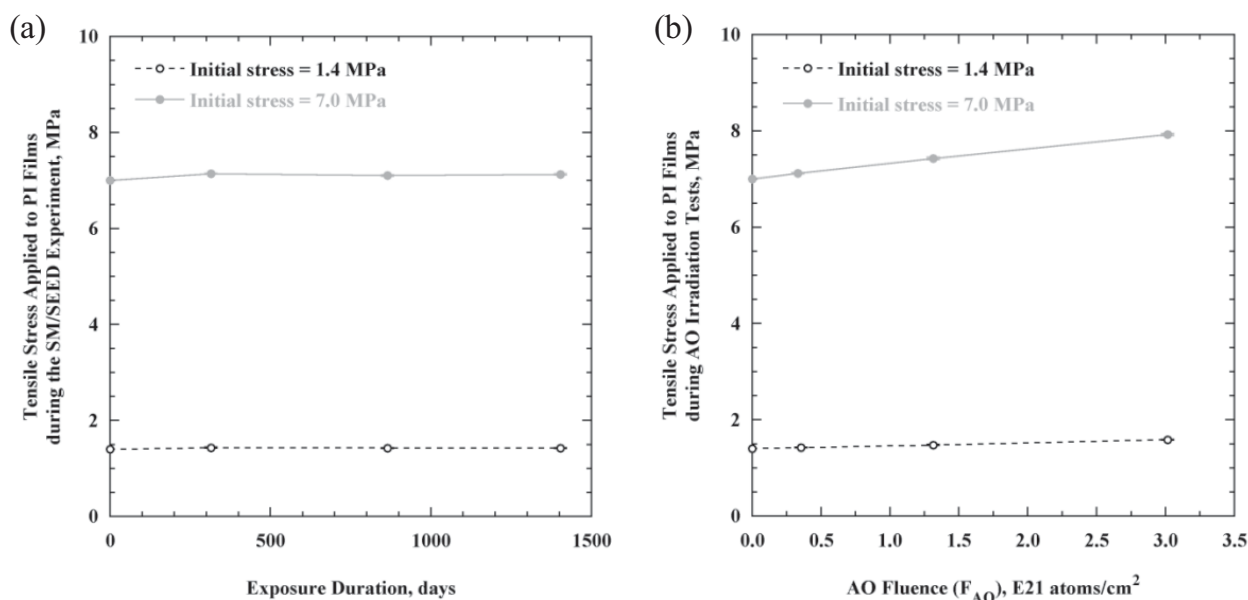


図 A23-1 (a)曝露中または(b)AO 照射試験中に PI フィルムに負荷した引張応力の変化

## 24. Undercut cavity 幅 $W_{uc}$ の増加に伴うコーティング付 UPILEX-S の引張強さ予測線の変化

破壊力学的手法により予測したコーティング付 UPILEX-S ( $t_0=125, 25 \mu\text{m}$ ) の  $F_{AO}$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係を図 A24-1 に示す。図 A24-1 は、Undercut cavity 幅  $W_{uc}$  を 20、50、100、300  $\mu\text{m}$  に設定し、図 6-20 に示した手順で計算した結果である。いずれの膜厚においても、 $W_{uc}$  の増加に伴い  $\sigma_B$  の低下が大きくなる傾向を示した。

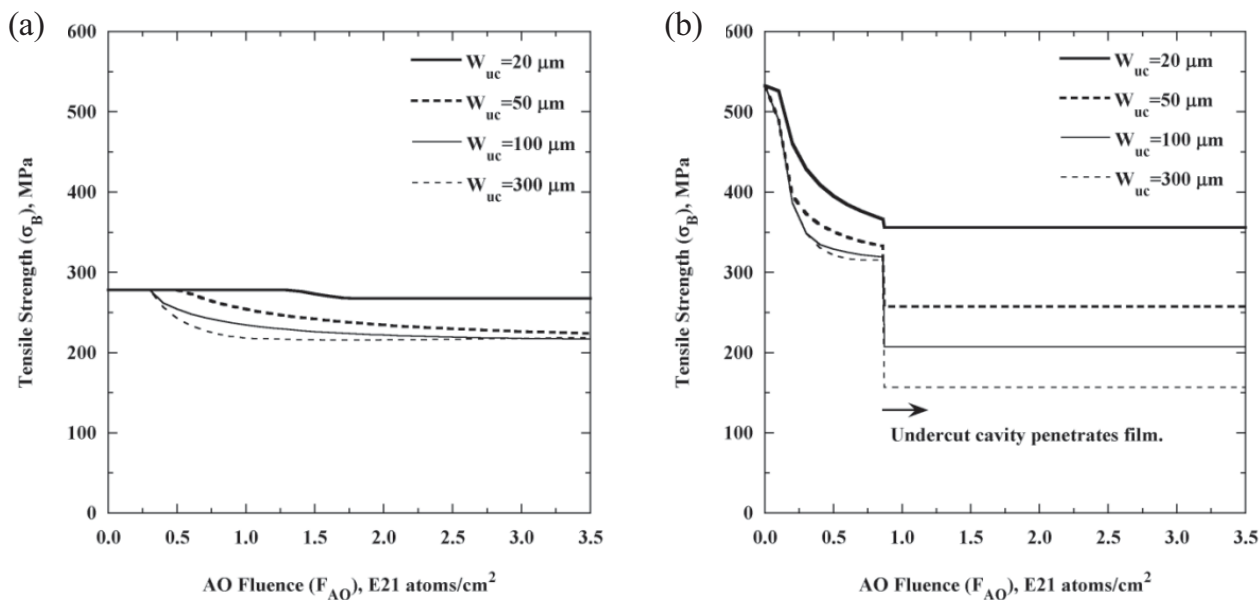


図 A24-1 コーティング付 UPILEX-S ((a)  $t_0=125 \mu\text{m}$ 、(b)  $t_0=25 \mu\text{m}$ ) における  $F_{AO}$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係 (破壊力学的手法による予測結果) (Undercut cavity 幅  $W_{uc}=20, 50, 100, 300 \mu\text{m}$ )

## References

- [1] Paul B. Willis and Cheng-Hsien Hsieh, “Space Application of Polymeric Materials,” KOBUNSHI/HIGH POLYMERS, JAPAN, 49, February, 2000, pp. 52–56.
- [2] 吉野 達治, 宇宙と材料, 裳華房, 1991, pp. 16–31.
- [3] 塩谷 義, 航空宇宙材料学, 東京大学出版会, 1997, pp. 179–199.
- [4] 村田 誠四郎, 第3版 航空宇宙工学便覧, 丸善株式会社, 2005, pp. 185–189.
- [5] 横田 力男, “航空・宇宙機における高分子材料の役割と耐久性,” 高分子, 49 巻, 2 月号, 2000, pp. 57–60.
- [6] 横田 力男, “宇宙機に使用されるポリマー材料—現状と課題—,” 日本ゴム協会誌, 79 巻, 第 1 号, 2006, pp. 22–29.
- [7] 横田 力男, “非対称ポリイミド・次世代宇宙航空材料を拓く,” 高分子, 57 巻, 9 月号, 2008, pp. 747–751.
- [8] 横田 力男, “ポリイミド—宇宙・航空機への応用,” 最新ポリイミド材料と応用技術, 株式会社シーエムシー出版, 2006, pp. 213–227.
- [9] ECSS, Space Environment, ECSS-E-10-04A, 2000.
- [10] 恩藤 忠典, 丸橋 克英, 宇宙環境科学, 株式会社オーム社, 2000, pp. 71–88.
- [11] 宇宙開発事業団 技術研究本部 制御・推進系技術研究部, 宇宙用機構及び機構部品関連技術データ集, GDA-9902, 1999, pp. 2-1-1–2-11-5.
- [12] 村田 誠四郎, 第3版 航空宇宙工学便覧, 丸善株式会社, 2005, pp. 1007–1054.
- [13] 村田 誠四郎, 第3版 航空宇宙工学便覧, 丸善株式会社, 2005, pp. 1093–1115.
- [14] Joyce Dever, Bruce Banks, Kim de Groh, and Sharon Miller, “Degradation of Spacecraft Materials,” Handbook of Environmental Degradation of Materials, edited by Myer Kutz, William Andrew Publishing, Norwich, NY, U. S. A., 2005, pp. 465–501.
- [15] E. Grossman and I. Gouzman, “Space environment effects on polymer in low earth orbit,” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 208, 2003, pp. 48–57.
- [16] Gerald Griffith and Takeo Goka, “The Space Environment: Natural and Induced,” Safety Design for Space Systems, edited by Gary Eugene Musgrave, Axel (Skip) M. Larsen, and Tommaso Sgobba, Elsevier Ltd., U. S. A., 2009, pp. 7–104.
- [17] K. L. Bendingfield, R. D. Leach, and M. B. Alexander, “Spacecraft System Failures and Anomalies Attributed to the Natural Space Environment,” NASA Reference Publication 1390, 1996.
- [18] Bonnie F. James, O. W. Norton, and Margaret B. Alexander, “The Natural Space Environment: Effects on Spacecraft,” NASA Reference Publication 1350, 1994.
- [19] R. C. Tennyson, “Atomic Oxygen and Its Effects of Materials,” *The Behavior of Systems in the Space Environment*, edited by R. N. DeWitt, Kluwer Academic, Amsterdam, 1993, pp. 233–357.
- [20] 井口 洋夫, 宇宙環境利用のサイエンス, 裳華房, 1991, pp. 183–233.
- [21] 五家 建夫, 宇宙環境リスク辞典, 丸善株式会社出版サービスセンター, 2006, pp. 65–75.
- [22] Timothy K. Minton and Donna J. Garton, “Dynamics of Atomic-Oxygen-Induced Polymer Degradation in Low Earth Orbit,” Chemical Dynamics in Extreme Environment, edited by Rainer A. Dressler, World Scientific Publishing, Singapore, 2000, pp. 420–489.
- [23] Bruce A. Banks, Sharon K. Miller, and Kim K. de Groh, “Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interaction with Materials,”



AIAA 2004-5638, 2004.

- [24] Bruce A. Banks, Kim K. de Groh, and Sharon K. Miller, "Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions with Spacecraft Materials," NASA/TM-2004-213400, 2004.
- [25] A. F. Nagy and T. E. Cravens, "Hot Oxygen Atoms in the Upper Atmosphere of Venus," *Geophysical Research Letters*, Vol. 8, No. 6, June, 1981, pp. 629–632.
- [26] A. F. Nagy and T. E. Cravens, "Hot Oxygen Atoms in the Upper Atmosphere of Venus and Mars," *Geophysical Research Letters*, Vol. 15, No. 5, May, 1988, pp. 433–435.
- [27] A. F. Nagy, Jhoon Kim, and T. E. Cravens, "Hot Hydrogen and Oxygen Atoms in the Upper Atmosphere of Venus and Mars," *Annales Geophysicae*, Vol. 8, No. 4, 1990, pp. 251–256.
- [28] Bruce A. Banks, Sharon K. Rutledge, Joyce A. Brady, and James E. Merrow, "Atomic Oxygen Effects on Materials," NASA Conference Publication 3035, 1988, pp. 197–239.
- [29] Steven L. Koontz, "Atomic Oxygen Effects on Spacecraft Materials the State of the Art of Our Knowledge," NASA Conference Publication 3035, 1988, pp. 241–253.
- [30] D. Dooling and M. M. Finckenor, "Material Selection Guidelines to Limit Atomic Oxygen Effects on Spacecraft Surfaces," NASA/TP-1999-209260, 1990.
- [31] Joyce A. Dever, "Low Earth Orbital Atomic Oxygen and Ultraviolet Radiation Effects on Polymers," NASA Technical Memorandum 103711, 1991.
- [32] Lubert J. Leger, "Oxygen Atom Reaction with Shuttle Materials at Orbital Altitudes," NASA Technical Memorandum 58246, 1982.
- [33] Hiroshi Kinoshita, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, and Nobuo Ohmae, "Nonlinear Phenomena in the Mass Loss of Polyimide Films under Hyperthermal Atomic Oxygen Beam Exposure," *High Performance Polymers*, Vol. 13, 2001, pp. 225–234.
- [34] Hiroshi Kinoshita, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, and Nobuo Ohmae, "The Degradation of Polyimide Films Due to Hyperthermal Atomic Oxygen Exposures: In-Situ Mass Loss Measurement and Effect of Air Exposure," *Proc. of ISMSE-8 and ICPMSE-5*, 5–9 June, Arcachon, France, 2000.
- [35] Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Hiroshi Kinoshita, and Nobuo Ohmae, "Use of Quartz Crystal Microbalance on the Polymer Degradation Studies Regarding Atomic Oxygen Activities in Low Earth Orbit," *ESA SP-540*, 2003, pp. 247–252.
- [36] Deborah L. Waters, Bruce A. Banks, Stephen D. Thorson, Kim K. de Groh and Sharon K. R. Miller, "Comparison of the Atomic Oxygen Erosion Depth and Cone Height of Various Materials at Hyperthermal Energy," *ESA SP-616*, 2006.
- [37] R. Vered, G. D. Lempert, E. Grossman, Y. Haruvy, G. Marom, L. Singer, and Y. Lifshitz, "Atomic Oxygen Erosion of Teflon FEP and Kapton by Oxygen from Different sources: Atomic Force Microscopy and Complementary Studies," *ESA SP-368*, 1994, pp. 175–181.
- [38] Bruce A. Banks, Thomas J. Stueber, Scott A. Snyder, Sharon K. Rutledge, and Mary J. Norris, "Atomic Oxygen Erosion Phenomena," *AIAA-1997-3903*, 1997
- [39] Bruce A. Banks, Sharon Millar, and Kim K. de Groh, "The Development of Surface Roughness and Implications for Cellular Attachment in Biomedical Applications," *NASA TM-211288*, 2001.
- [40] Anatoly E. Chalykh, Vladimir V. Matveev, Alexander P. Nikiforov, Vladimir E. Skurat, Petr G. Babayevsky, and Alexander V. Markov, "About Mechanism of Surface Roughness Development on Polyimide Films During Anisotropic Etching by

Fast Atomic Oxygen,” ESA SP-399, 1997.

- [41] Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Nobuo Ohmae, and Hiroshi Kinoshita, “Volume Diffusion of Atomic Oxygen in  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> Protective Coating,” *High Performance Polymers*, Vol. 12, 2000, pp. 53–63.
- [42] Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Nobuo Ohmae, and Hiroshi Kinoshita, “A New Process for Estimating the Minimum thickness of Amorphous Silicon Dioxide Protective Coating Required to Prevent Atomic Oxygen Diffusion in Low Earth Orbit,” *Proc. of ISMSE-8 and ICPMSE-5*, 5–9 June, Arcachon, France, 2000.
- [43] Bruce A. Banks, Kim K. de Groh, and Sharon K. Millar, “MISSE Scattered Atomic Oxygen Characterization Experiment,” NASA/TM-2006-214355, 2006.
- [44] Bruce A. Banks and Cynthia LaMoreaux, “Performance and Properties of Atomic Oxygen Protective Coating for Polymeric Materials,” *Proc. of 24<sup>th</sup> International SAMPE Technical Conference*, Oct. 20–22, 1992, pp. T165–T171.
- [45] Kevin M. Bilger, Helen B. Gjerde, and Bernard L. Sater, “Photovoltaic Array Environmental Protection Program,” *Proc. of 24<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Aug. 6–11, 1989, pp. 361–369.
- [46] David P. Dworak, Bruce A. Banks, Christina A. Karniotis, and Mark D. Soucek, “Evaluation of Protective Silicone/Siloxane Coatings in Simulated Low-Earth-Orbit Environment,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 43, No.2, March–April, 2006, pp. 393–401.
- [47] Sharon K. Rutledge and Raymond M. Olle, “Space Station Freedom Solar Array Blanket Coverlay Atomic Oxygen Durability Testing Results,” *Proc. of 38<sup>th</sup> International SAMPE Technical Conference*, May 10–13, 1993, pp. 679–693.
- [48] K. A. Watson, S. Ghose, P. T. Lillehei, J. G. Smith, Jr., J. W. Connel, “Effect of LEO Exposure on Aromatic Polymers Containing Phenylphosphine Oxide Groups,” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, *Proc. of ICPMSE-9*, edited by Jacob I. Kleiman, American Institute of Physics, 2009, pp. 291–299.
- [49] Firas A. Rasoul, David J. T. Hill, John S. Forsythe, James H. O’Donnell, Graeme A. George, Peter J. Pomery, Philip R. Young, and John W. Connell, “Surface Properties of Fluorinated Polyimides Exposed to VUV and Atomic Oxygen,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 58, No. 10, 2003, pp. 1857–1864.
- [50] Eiji Miyazaki, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Rikio Yokota, Yugo Kimoto, and Junichiro Ishizawa, “Tolerance of Polysiloxane-Block-Polyimide Film against Space Environment in Low Earth Orbit,” *Proc. of ISMSE-11*, 15–18 September, Aix-en-Provence, France, 2009.
- [51] Kumiko Yokota, Shingo Abe, Masahito Tagawa, Minoru Iwata, Eiji Miyazaki, Junichiro Ishizawa, Yugo Kimoto, and Rikio Yokota, “Degradation Property of Commercially Available Si-Containing Polyimide in Simulated Atomic Oxygen Environments for Low Earth Orbit,” *High Performance Polymers*, Vol. 22, No. 2, 2010, pp. 237–251.
- [52] Sandra J. Tomczak, Michael E. Wright, Andrew J. Guenther, Brian J. Pettys, Amy L. Brunsvold, Casey Knight, Timothy K. Minton, Vandana Vij, Laura M. McGrath, and Joseph M. Mabry, “Space Survivability of Main-Chain and Side-Chain POSS-Kapton Polyimides,” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, *Proc. of ICPMSE-9*, edited by Jacob I. Kleiman, American Institute of Physics, 2009, pp. 505–518.
- [53] Shuwang Duo, Meishuan Li, Ming Zhu, and Yanchun Zhou, “Polydimethylsiloxane/Silica Hybrid Coatings Protecting Kapton from Atomic Oxygen Attack,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 122, 2008, pp. 1093–1098.
- [54] Rene I. Gonzalez, Sandra J. Tomczak, Timothy K. Minton, Amy L. Brunsvold, and Gar B. Hoflund, “Synthesis and Atomic Oxygen Erosion Testing of Space-Survivable POSS (Polyhedral Origimeric Silsesquioxane) Polyimides,” ESA SP-540, 2003, pp. 113–120.

- [55] Kim K.de Groh and Bruce A. Banks, "Atomic-Oxygen Undercutting of Long Duration Exposure Facility Aluminized-Kapton Multilayer Insulation," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 31, No. 4, July–August, 1994, pp. 656–664.
- [56] Bruce A. Banks, Sharon K. Rutledge, Bruce M. Auer, and Frank DiFilippo, "Atomic Oxygen Undercutting of Defects on SiO<sub>2</sub> Protected Polyimide Solar Array Blankets," *Materials Degradation in Low Earth Orbit (LEO)*, edited by V. Srinivasan and Bruce A. Banks, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 1990, pp. 15–33.
- [57] Bruce A. Banks, Aaron Snyder, and Sharon K. Miller, "Issues and Consequences of Atomic Oxygen Undercutting of Protected Polymers in Low Earth Orbit," NASA/TM-2002-211577, 2002.
- [58] Bruce A. Banks, "Atomic Oxygen Protection of Materials in Low Earth Orbit," NASA/TM-2002-211360, 2002.
- [59] Bruce A. Banks, Mary Lenczewski, and Rikako Demko, "Durability Issues for the Protection of Materials from Atomic Oxygen Attack in Low Earth Orbit," NASA/TM-2002-211830, 2002.
- [60] 五家 建夫, 宇宙環境リスク辞典, 丸善株式会社出版サービスセンター, 2006, pp. 28–35.
- [61] Wayne. S. Slemph, "Ultraviolet Radiation Effects," NASA Conference Publication 3035, 1988, pp. 425–446.
- [62] W. K. Stuckey and M. J. Meshishnek, "Solar Ultraviolet and Space Radiation Effects on Inflatable Materials," SMC-TR-00-33, 2000.
- [63] ASTM E490-00a, "Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables," 2000.
- [64] Junichiro Ishizawa and Kazuyuki Mori, "Space Environment Effects on Cross-Linked ETFE Polymer," Proc. of ISMSE-11, 15–18 September, Aix-en-Provence, France, 2009.
- [65] Hiroyuki Shimamura, Eiji Miyazaki, Junichiro Ishizawa, Riyo Yamanaka, Yugo Kimoto, Stephanie Remaury, and Pascale Nabara, "Joint Evaluation of Space Materials by CNES and JAXA," Proc. of ISMSE-11, 15–18 September, Aix-en-Provence, France, 2009.
- [66] J. Marco and S. Remaury, "Evaluation of Thermal Control Coatings Degradation in Simulated Geo-Space Environment," *High Performance Polymers*, Vol. 16, 2004, pp. 177–196.
- [67] 佐々木 望, 中村 孝, 小熊 博幸, 島村 宏之, "紫外線を照射した PEEK 膜材の強度特性," 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 76, No. 764, 2010, pp. 422–424.
- [68] 井口 洋夫, 宇宙環境利用のサイエンス, 裳華房, 1991, pp. 244–245.
- [69] 五家 建夫, 宇宙環境リスク辞典, 丸善株式会社出版サービスセンター, 2006, pp. 91–118.
- [70] Andrew Holmes-Siedle and Len Adams, *Handbook of Radiation Effects*, Oxford University Press, 1993, pp. 17–31.
- [71] 松田 純夫, "宇宙開発と耐放射線性材料," 放射線と産業, No. 66, 1995, pp. 25–30.
- [72] Andrew Holmes-Siedle and Len Adams, *Handbook of Radiation Effects*, Oxford University Press, 1993, pp. 365–385.
- [73] 吉野 達治, 照射効果と材料, 裳華房, 1994, pp. 168–219.
- [74] 日本原子力研究所 大強度陽子加速器施設開発センター, "高分子系材料の耐放射線特性とデータ集," JAERI-Data/Code 2003-015, 2003, pp. 3–21.
- [75] 瀬口 忠男, "耐放射線性有機材料," 放射線と産業, No. 66, 1995, pp. 4–8.
- [76] 瀬口 忠男, "耐放射線性高分子材料の最近の動向," 工業材料, 第 32 巻, 第 6 号, 1985, pp. 71–80.
- [77] Tsuneo Sasuga, Shunichi Kawanishi Masanobu Nishii, Tadao Seguchi, and Isao Kohno, "Effects of Ion Irradiation on the Mechanical Prosperities of Several Polymers," *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 37, No. 1, 1991, pp. 135–140.
- [78] Tsuneo Sasuga, Shunichi Kawanishi Masanobu Nishii, Tadao Seguchi, and Isao Kohno, "Proton irradiation effects on

- several organic polymers,” *Polymer*, Vol. 30, 1989, pp. 2054–2059.
- [79] Sheila Devasahayam, David J. T. Hill, and John W. Connell, “Effect of Electron Beam Radiolysis on Mechanical Properties of High Performance Polyimides. A Comparative Study of Transparent Polymer Films,” *High Performance Polymers*, Vol. 17, 2005, pp. 547–559.
- [80] Tsuneo Sasuga, Naohiro Hayakawa, Kenzo Yoshida, and Miyuki Hagiwara “Degradation in Tensile Properties of Aromatic Polymers by Electron Beam Irradiation,” *Polymer*, Vol. 26, 1985, pp. 1039–1045.
- [81] M. I. Bessonov, M. M. Koton, and V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, *Polyimide Thermally Stable Polymers*, edited by W. W. Wright, Consultants Bureau, New York, 1987, pp. 216–245.
- [82] 吉田 隆, (社)高分子学会 高分子 ABC 研究会編 ポリマーABC ハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス, 2001, pp. 967–972.
- [83] 横田 力男, “高分子材料 220 °C、6 万時間の耐久性に応えられるか一次世代 HSCT 構造材料として,” 化学工業, 9 月号, 1999, pp. 44–50.]
- [84] 河田 幸三, *NASA 耐熱性高分子複合材料*, (株)テクノシステム, 1988, pp. 389–411.
- [85] S. Heltzel, C. O. A. Semprimosching, and M. R. J. van Eesbeek, “Environmental Testing of Thermal Control Materials at Elevated Temperature and Intense Ultraviolet Radiation,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 46, No. 2, March–April, 2009, pp. 248–254.
- [86] Donald A. Jaworske, “Thermal Cycling of Thermal Control Paints on Carbon-Carbon and Carbon-Polyimide Composites,” *Proc. of Third International Energy Conversion Engineering Conference*, 15–18 Aug. 2005, San Francisco, CA, U. S. A.
- [87] 五家 建夫, *宇宙環境リスク辞典*, 丸善株式会社出版サービスセンター, 2006, pp. 52–64.
- [88] Goddard Space Flight Center, “The 1976 standard atmosphere above 86-km altitude: Recommendations of task group 2 to COESA,” NASA SP-398, 1976.
- [89] 木本 雄吾, “宇宙環境, 特に宇宙機周囲の真空環境の実際,” *J. Vac. Soc. Jap.*, Vol. 50, No. 8, 2008, pp. 546–549.
- [90] Adrian P. Tighe, Boris Iwanovsky, Marc van Eesbeek, and Sophie Duzellier, “In-Orbit Measurement of the Columbus Lab Vacuum Environment Using the MEDET Pressure Gauge,” *Proc. of ISMSE-11*, 15–18 September, Aix-en-Provence, France, 2009.
- [91] Eiji Miyazaki and Ichiro Yamagata, “Results of Space-Environment Exposure of the Flexible Optical Solar Reflector,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 46, No. 1, January–February, 2009, pp. 28–32.
- [92] Eiji Miyazaki, Junichiro Ishizawa, and Hiroyuki Shimamura, “Evaluation of F-OSR Exposed to Space on SM/SEED Experiment,” JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 149–155.
- [93] Yugo Kimoto, Keiichi Yano, Junichiro Ishizawa, Eiji Miyazaki, and Ichiro Yamagata, “Passive Space-Environment-Effect Measurement on the International Space Station,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 46, No. 1, January–February, 2009, pp. 22–27.
- [94] Yugo Kimoto, Keiichi Yano, Junichiro Ishizawa, and Eiji Miyazaki, “Post Retrieval Analyses of Space Environment Monitoring Samples: Radiation Effects, UV, and Atomic Oxygen Fluence,” JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 11–17.
- [95] Yugo Kimoto, Shoichi Ichikawa, Eiji Miyazaki, Koji Matsumoto, Junichiro Ishizawa, Hiroyuki Shimamura, Riyo Yamanaka, and Mineo Suzuki, “Space Environment Effects on Materials at Different Positions and Operational Periods of ISS,” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, *Proc. of ICPMSE-9*, edited by Jacob I. Kleiman, American Institute of Physics, 2009, pp. 207–211.

- [96] <http://seeslocal.p.tksc.in-jaxa/>
- [97] 宮崎 英治, 松本 康司, 山中 理代, “分子状コンタミネーションと原子状酸素の相互作用に関する地上模擬実験,” 第53回宇宙科学技術連合講演会講演集, 2009, pp. 1236–1241.
- [98] Bruce A. Banks, Kim K. de Groh, Sharon K. Miller, and Deborah L. Waters, “Lessons Learned from Atomic Oxygen Interaction with Spacecraft Materials in Low Earth Orbit,” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, Proc. of ICPMSE-9, edited by Jacob I. Kleiman, American Institute of Physics, 2009, pp. 312–325.
- [99] 宇宙開発事業団 機器部品開発部, “宇宙用有機材料アウトガスデータ集,” NASDA-HDBK-1A, 1984.
- [100] ASTM E595-07, “Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment,” 2007.
- [101] 住友ベークライト株式会社, *Films & Sheets Profile スミライト FS-1000 シリーズ*.
- [102] 平野 陽三, *プラスチック・機能性高分子材料事典*, 産業調査会 事典出版センター, 2005, pp. 305–319.
- [103] [http://www2.dupont.com/Kapton/en\\_US/assets/downloads/pdf/HN\\_datasheet.pdf](http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/HN_datasheet.pdf)
- [104] [http://www.elecdiv.kaneka.co.jp/apical/poli\\_spec.html](http://www.elecdiv.kaneka.co.jp/apical/poli_spec.html)
- [105] <http://www.ube.com/content.php?pageid=81>
- [106] <http://www.ube.com/content.php?pageid=148>
- [107] Youichi Nakayama, Kichiro Imagawa, Minoru Tagashira, Muneaki Nakai, Hisaaki Kudoh, Masaki Sugimoto, Noboru Kasai, and Tadao Seguchi, “Evaluation and analysis of thermal control Materials under Ground Simulation Test for Space Environment,” *High Performance Polymers*, Vol. 13, No. 3, 2001, pp. S433–S451.
- [108] 日本原子力研究所, 宇宙開発事業団, 共同研究成果報告書 宇宙用電線材料・熱制御材料の耐放射線性の研究, GDM-98003, 1998.
- [109] 潤工社テクニカルハンドブック発行プロジェクト, 潤工社テクニカルハンドブック, 株式会社潤工社, 2004, p 55.
- [110] 小林 繁夫, 宇宙工学概論, 丸善株式会社, 2001, pp. 124–125.
- [111] 茂原 正道, 宇宙システム概論 衛星の設計と開発, 倍風館, 1995, pp. 169–170.
- [112] 小林 繁夫, 宇宙工学概論, 丸善株式会社, 2001, p. 121.
- [113] 茂原 正道, 宇宙システム概論 衛星の設計と開発, 倍風館, 1995, p. 155.
- [114] Y. Shibayama, H. Arai, K. Matsui, K. Hama, A. Ushirokawa, M. Natori, K. Takahashi, N. Wakasugi, and T. Anzai, ““SFU” Solar Array,” *Proceedings of European Space Power Conference*, Madrid, Oct, 1989, pp. 557–562.
- [115] Mark J. Forkapa, Curtis R. Stidham, Bruce A. Banks, Sharon K. Rutledge, David H. Ma, and Edward A. Sechkar, “Atomic Oxygen Durability Testing of an International Space Station Solar Array Validation Coupon,” NASA TM-107212, 2001.
- [116] Y. Kojima, T. Tamura, Y. Nozaki, and Y. Onishi, “The Development of high Efficiency Flexible Solar Array Paddle of ADEOS-II,” *Proceedings of Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C., 13–17 May, 1996, pp. 321–324.
- [117] Yasushi Kojima, Shigemune Taniwaki, and Yoshiaki Okami, “Dynamic Simulation of Stick-Slip Motion of a Flexible Solar Array,” *Control Engineering Practice*, Vol. 16, 2008, pp. 724–735.
- [118] Yuichi Tsuda, Osamu Mori, Shinsuke Takeuchi, and Junichiro Kawaguchi, “Flight Result and Analysis of Solar Sail Deployment Experiment Using S-310 Sounding Rocket,” *Proceedings of 56<sup>th</sup> International Astronautical Congress* [CD-ROM], Fukuoka, Japan, 17–21 Oct., 2005.
- [119] J. B. Whiteside, D. Giangano, R. L. Heuer, E. Kamykowski, M. Kesselman, W. D. Rooney, R. Schulte, and M. Stauber, “Effects of the Space Environment on Space-Based Radar Phased-Array Antenna; Status and Preliminary Observations



- (LDEF Experiment A0133),” NASA Conference Publication 3134 Part 3, 1991, pp. 1227–1240.
- [120] Joyce A. Dever, Sharon K. Miller, and Edward A. Sechkar, “Effects of the Space Environment on Polymer Film Materials Exposed on the Materials International Space Station Experiment (MISSE 1 and MISSE 2),” ESA SP-616 [CD-ROM], September, 2006.
- [121] Kim K. de Groh, Bruce A. Banks, Joyce A. Dever, Donald A. Jaworske, Sharon K. Miller, Edward A. Sechkar, and Scott R. Panko, “NASA Glenn Research Center’s Materials International Space Station Experiments (MISSE 1-7),” JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 91–119.
- [122] David L. Edwards, William A. Hollerman, Whitney S. Hubbs, Perry A. Gray, George E. Wertz, David T. Hoppe, Mary K. Nehls, and Charles L. Semmel, “Electron Radiation Effects on Candidate Solar Sail Materl,” *High Performance Polymers*, Vol. 16, No. 2, 2004, pp. 277–288.
- [123] Takashi Nakamura and Osamu Fujita, “Effects of LEO Environment on Mechanical Properties of PEEK Films under Tensile Stress,” JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 73–80.
- [124] Ronen Verker, Eitan Grossman, Irina Gouzman, and Noam Eliaz, “Residual Stress Effect on Degradation of Polyimide under Simulated Hypervelocity Space Debris and Atomic Oxygen,” *Polymer*, Vol. 47, 2007, pp. 19–24.
- [125] Roger C. Linton, Jason A. Vaughn, Miria M. Finckenor, Rachel R. Kamenetzky, Robert F. Dehaye, and Ann F. Whitaker, “Orbital Atomic Oxygen Effects on Materials: an Overview of MSFC Experiments on the STS-46 EOIM-3,” NASA Conference Publication 3275 Part 3, 1993, pp. 999–1010.
- [126] Rachel R. Kamenetzky, Roger C. Linton, Miria M. Finckenor, and Jason A. Vaughn, “Effects of Atomic Oxygen on Polymeric Materials Flown EOIM-3,” NASA Conference Publication 3275 Part 3, 1993, pp. 1011–1023.
- [127] Yugo Kimoto, Junichiro Ishizawa, Eiji Miyazaki, and Mineo Suzuki, “M/MPAC&SEED Experiment Overview,” JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 5–10.
- [128] 森 一之, 島村 宏之, 中村 孝, 鈴木 峰男, “宇宙曝露実験による材料の耐宇宙環境性評価,” 日本航空宇宙学会誌, 第 54 巻, 第 633 号, 2006, pp. 298–305.
- [129] American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard D-638-03, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,” 2003.
- [130] 平野 陽三, プラスチック・機能性高分子材料事典, 産業調査会 事典出版センター, 2005, pp. 393–400.
- [131] Masakatsu Kochi, Tomoki Horigome, Itaru Mita, and Rikio Yokota, “Mechanical and Thermal Properties of Polybiphenyltetracarboximides,” *Proceedings of Second International Conference on Polyimides*, Ellenville, New York, 30 October–1 November, 1985, pp. 454–468.
- [132] 今井 淑夫, 横田 力男, 最新ポリイミド～基礎と応用～, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2002, pp. 101–138.
- [133] 柿本 雅明, 最新ポリイミド材料と応用技術, 株式会社シーエムシー出版, 2006, pp. 38–57.
- [134] Masatoshi Hasegawa, Takafumi Matano, Yoichi Shindo, and Tokuko Sugimura, “Spontaneous Molecular Orientation of Polyimides Induced by Thermal Imidization. 2. In-Plane Orientation,” *Macromolecules*, Vol. 29, 1996, pp. 7897–7909.
- [135] [http://www.jaxa.jp/press/2003/12/20031216\\_midori1-2\\_j.html](http://www.jaxa.jp/press/2003/12/20031216_midori1-2_j.html)
- [136] Japanese Industrial Standards (JIS) B 0633: 2001, 製品の幾何特性仕様 (GPS)–表面性状: 輪郭曲線方式–表面性状評価の方式及び手順, 2001.
- [137] Japanese Industrial Standards (JIS) B 0601: 2001, 製品の幾何特性仕様 (GPS)–表面性状: 輪郭曲線方式–用語, 定義及び表面性状パラメータ, 2001.

- [138] Naoko Baba and Yugo Kimoto, "Contamination Growth Observed on the Micro-Particles Capturer and Space Environmental Exposure Device," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 46, No. 1, January–February, 2009, pp. 33–38.
- [139] Naoko Baba and Yugo Kimoto, "Contamination Effects on SM/MPAC&SEED Experiment," JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 27–33.
- [140] Junichiro Ishizawa, "Material Aging of Siloxane Coated Polyimide Film and Silicone-based White Paint on SM/SEED Exposure Experiments," JAXA-SP-08-015E, 2009, pp. 139–147.
- [141] 長倉 三郎, 井口 洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤 文隆, 久保 亮五, 岩波 理化学辞典 第5版, 岩波書店, 1998.
- [142] Riyo Yamanaka, Takaaki Noguchi, and Yugo Kimoto, "Analysis results of SM/MAPC Experiment samples," *Proc. of ISMSE-11*, 15–18 September, Aix-en-Provence, France, 2009.
- [143] 宮崎 英治, 島村 宏之, "真空複合環境試験設備の現状の能力と課題," JAXA-RM 07-004, 2007.
- [144] 木本 雄吾, 宮崎 英治, 石澤 淳一郎, 島村 宏之, "低軌道における宇宙用材料への原子状酸素の影響とその地上評価," *J. Vac. Soc. Jap.*, Vol. 52, No. 9, 2009, pp. 475–483.
- [145] G. E. Caledonia, R. H. Krech, B. L. Upschulte, D. M. Sonnenfroh, D. B. Oakes, and K. W. Holtzclaw, "Fast Oxygen Atom Facility for Studies Related to Low Earth Orbit Activities," AIAA-92-3974, 1992.
- [146] George E. Caledonia and Robert H. Krech, "Studies of the Interaction of 8 km/s Oxygen Atoms with Selected Materials," *Materials Degradation in Low Earth Orbit (LEO)*, edited by V. Srinivasan and Bruce A. Banks, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1990, pp. 145–153.
- [147] George E. Caledonia, Robert H. Krech, and Byron D. Green, "A High Flux Source of Energetic Oxygen Atoms for Material Degradation Studies," *AIAA Journal*, Vol. 25, No. 1, 1987, pp. 59–63.
- [148] R. E. Walkup, K. L. Saenger, and G. S. Selwyn, "Studies of Atomic Oxygen in  $O_2+CF_4$  rf Discharges by Two-Photon Laser-Induced Fluorescence and Optical Emission Spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, Vol. 84, No. 5, 1986, pp. 2668–2674.
- [149] 日本原子力研究所, 宇宙開発事業団, "共同研究成果報告書 宇宙用電線材料・熱制御材料の耐放射線性の研究," GDM-98003, 1998, pp. 9–12.
- [150] American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard E-2089-00, "Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Application," 2000.
- [151] Bruce A. Banks, Jane A. Backus, Michael V. Manno, Deborah L. Waters, Kevin C. Cameron, and Kim K. de Groh, "Atomic Oxygen Erosion Yield Prediction for Spacecraft Polymers in Low Earth Orbit," NASA/TM-2009-215812, 2009.
- [152] K. Gotoh, M. Tagawa, N. Ohmae, H. Kinoshita, "Surface characterization of Atomic Oxygen Beam-Exposed Polyimide Films Using Contact Angle Measurement," *Colloid Polymers Science*, 279, 2001, pp. 214–220.
- [153] Leonid Vladimirov, 長谷川 匡俊, 横田 力男, "FTIR によるビフェニル型ポリイミドの秩序構造形成の研究," *ネットワークポリマー*, Vol. 19, No. 1, 1998, pp. 18–31.
- [154] Yoshiaki Echigo, Yoshiaki Iwaya, Isao Tomioka, and Hiroshi Yamada, "Solvent Effects in Thermal Curing of Poly (4,4'-oxybis (phenylenepyromellitic acid)), " *Macromolecules*, Vol. 28, 1995, pp. 4861–4865.
- [155] Bradford J. Factor, Thomas P. Russell, and Michael F. Toney, "Grazing Incidence X-ray Scattering Studies of Thin Films of an Aromatic Polyimide," *Macromolecules*, Vol. 26, 1993, pp. 2847–2859.
- [156] Rice R. W., "Ceramic Fracture Features, Observation, Mechanisms and Uses," *Fractography of Ceramic and Metal Failures, ASTM STP 827*, edited by J. J. Mecholsky, Jr., and S. R. Powell, Jr., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1984, pp. 5–103.

- [157] 堀川 教世, 境田 彰芳, 今道 高志, 春山 義夫, “PAN 系炭素繊維の疲労破面解析,” *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 56, No. 4, 2007, pp. 364–370.
- [158] 田中 道七, 境田 彰芳, “常圧焼結窒化ケイ素の回転曲げ疲労強度,” *日本機械学会論文集 (A 編)*, 53 巻, 492 号, 1987, pp. 1566–1573.
- [159] F. Hulderman, J. S. Sanghera, and J. D. Mackenzie, “The Effect of UV Radiation on the Mechanical Strength of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Glass Fibers,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 127, 1991, pp. 312–322.
- [160] K. Liao, C. R. Schultheisz, and D. L. Hunston, “Effects of Environmental Aging on the Properties of Pultruded GFRP,” *Composites: Part B*, Vol. 30, 1990, pp. 485–493.
- [161] 松末 勝利, 藤沢 良昭, 高原 北雄, “常圧焼結窒化珪素の高温引張試験,” NAL TR-753, 1983.
- [162] 成澤 郁夫, *プラスチックの破壊靱性*, 株式会社シグマ出版, 1993, pp. 10–30.
- [163] 岡村 弘之, *線形破壊力学入門*, 培風館, 1976, pp. 15–30.
- [164] John S. Forsythe, Graeme A. George, David J. T. Hill, James H. O'Donnell, Peter J. Pomery, and Firas A. Rasoul, “The Effect of Simulated Low Earth Orbit Radiation on Polyimides (UV Degradation Study),” *NASA Conference Publication 3275 Part 2*, 1993, pp. 645–656.
- [165] UBE Industries, Ltd. Aerospace Materials Specialty Chemicals & Products, UPILEX® Data Sheet, UPILEX-S Thermal Control Films, 2002.
- [166] Kim K. de Groh, Therese M. Dever, and William F. Quinn, “The Effects of Leveling Coatings on the Atomic Oxygen Durability of Solar Concentrator Surface” *NASA Technical Memorandum 102557*, 1990.
- [167] Bruce A. Banks, Michael J. Mirtich, and Sharon K. Rutledge, “Sputtered Coatings for Protection of Spacecraft Materials,” *NASA Technical Memorandum 83760*, 1984.
- [168] Bruce A. Banks, Michael J. Mirtich, Sharon K. Rutledge, Diane M. Swec, and Henry K. Nahra, “Ion Beam Sputtered-Deposited Thin Film Coatings for Protection of Spacecraft Polymers in Low Earth Orbit,” *NASA Technical Memorandum 87051*, 1985.
- [169] Paul H. Wojciechowski and Michael S. Mendolia, “Fracture and Cracking Phenomena in Thin Films Adhering to High elongation Substrates,” *Physics of Thin Films*, edited by Maurice H. Francombe and John L. Vossen, Academic Press, Inc., San Diego, 1992, pp. 271–340.
- [170] 本間 精一, “プラスチックの実用強さと耐久性 15,” *プラスチック*, Vol. 55, No. 12, 2008, pp. 99–109.
- [171] ASTM D5045-93, “Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials,” 1993.
- [172] ASTM D6068-96(2002)e1, “Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastic Materials,” 2002.
- [173] Clutton E., “Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites,” *ESIS Publication 28*, Elsevier, 2001, pp. 177–195.
- [174] C. A. Paton and S. Hashemi, “Plane-Stress Essential Work of Ductile Fracture for Polycarbonate,” *Journal of Materials Science*, Vol. 27, No. 9, 1992, pp. 2279–2290.
- [175] 喜多 弘美, “プラスチック成形品によるスクラッチ試験及び破壊じん性試験 (EWF 法) の国際標準化の動向,” *プラスチック*, Vol. 57, No. 7, 2006, pp. 35–40.
- [176] Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook (In 2 Volumes)*, Pergamon Press, 1987, pp. 822–826.
- [177] 村上 晃一, 中村 孝, 小熊 博幸, 島村 宏之, “宇宙用高分子膜材の強度特性に関する破壊力学的考察,” *日本機械*

学会論文集 A 編, Vol. 76, No. 764, 2010, pp. 434–436.

- [178] Haeng-Nam Ko, “Behavior of Mirror-Like Region of Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under Rotary Bending and Static Fatigue,” *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, Vol. 99, No. 7, 1991, pp. 533–577.
- [179] 岡村 弘之, 線形破壊力学入門, 培風館, 1976, pp. 133–175.
- [180] Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook* (In 2 Volumes), Pergamon Press, 1987, pp. 712–722.
- [181] Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook* (In 2 Volumes), Pergamon Press, 1987, pp. 3–5.
- [182] Arielle H. Stambler, Karen E. Inoshita, Lily M. Roberts, Claire E. Barbagallo, Kim K. de Groh, and Bruce A. Banks, “Ground-Laboratory to In-Space Atomic Oxygen Correlation for the PEASE Polymers” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, Proc. of ICPMSE-9, edited by Jacob I. Kleiman, American Institute of Physics, 2009, pp. 51–66.
- [183] Carmen E. Batten, Kenneth G. Brown, and Beverly W. Lewis, “A Spectral Study of a Radio-Frequency Plasma-Generated Flux of Atomic Oxygen,” *NASA Technical Memorandum* 4612, 1994.
- [184] Bruno Weihs and Mark Van Eesbeek, “Secondary VUV Erosion Effects on Polymers in the ATOX Atomic Oxygen Exposure,” *ESA SP-368*, 1994, pp. 277–283.
- [185] E. Grossman I. Gouzman, G. Lempert, and Y. Noter, “Assessment of Atomic-Oxygen Flux in Low-Earth-Orbit Ground Simulation Facility,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 41, No. 3, May–June, 2004, pp. 356–359.
- [186] Hiroyuki Shimamura and Eiji Miyazaki, “Investigation into Synergistic Effects of Atomic Oxygen and Vacuum Ultraviolet,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 46, No. 2, March–April, 2009, pp. 241–247.
- [187] Eiji Miyazaki, Hiroyuki Shimamura and Yugo Kimoto, “Ground Simulation Tests of Simultaneous Irradiation from Three Beam Sources on Materials at the Combined Space Effects Test Facility,” *Proc. of ISMSE-11*, 15–18 September, Aix-en-Provence, France, 2009.
- [188] Sharon K. Routledge and Bruce A. Banks, “A Technique for Synergistic Atomic Oxygen and Vacuum Ultraviolet Radiation Durability Evaluation of Materials for Use in LEO,” *NASA Technical Memorandum* 107230, 1996.
- [189] M. Van Eebeck, F. Levadou, V. E. Skurat, Yu. I. Dorofeev, V. N. Vasilets, E. A. Barbashev, “Degradation of Teflon FEP due to VUV and Atomic Oxygen Exposure,” *ESA SP-368*, 1994, pp. 165–173.
- [190] Seven Koontz, Lubert Leger, Keith Albyn, and Jon Cross, “Vacuum Ultraviolet Radiation/Atomic Oxygen Synergism in Materials Reactivity,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 27, No. 3: Engineering Notes, 1989, pp. 346–348.
- [191] Masahito Tagawa, Shingo Abe, Kazuhiro Kishida, and Kumiko Yokota, “Synergistic Effects of EUV from the Laser-Sustained Detonation Plasma in a Ground-Based Atomic Oxygen Simulation on Fluorinated Polymers,” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, Proc. of ICPMSE-9, edited by Jacob I. Kleiman, American Institute of Physics, 2009, pp. 170–184.
- [192] Kumiko Yokota, Kohei Ikeda, and Masahito Tagawa, “Synergistic Effects of Vacuum Ultraviolet on the Atomic Oxygen-Induced Erosion of Fluorinated Polymer,” *ESA SP-616*, 2006.
- [193] Masahito Tagawa and Kumiko Yokota, “Erosion Properties of Polyimide as a Monitoring Materials of Atomic Oxygen Environment in Space (3): Synergistic Effect of Atomic Oxygen and Ultraviolet,” *JAXA-SP-07-030*, 2007, pp. 121–124.
- [194] Kumiko Yokota, Nobuo Ohmae, and Masahito Tagawa, “Effect of Relative Intensity of 5 eV Atomic Oxygen and 172 nm Vacuum Ultraviolet in the Synergism of Polyimide Erosion,” *High Performance Polymers*, Vol. 16, 2004, pp. 221–234.
- [195] Kumiko Yokota, Shinsuke Seikyu, Masahito Tagawa, and Nobuo Ohmae, “A Quantitative Study in Synergistic Effects of

- Atomic Oxygen and Ultraviolet Regarding Polymer Erosion in LEO Space Environment,” ESA SP-540, 2003.
- [196] Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, and Nobuo Ohmae, “Synergistic Study on Atomic Oxygen-Induced Erosion of Polyethylene with Vacuum Ultraviolet,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 41, No. 3, May–June, 2004, pp. 345–349.
- [197] M. Tagawa, K. Yokota, T. Kida, and N. Ohmae, “Temperature and Impingement Angle Dependences of Atomic Oxygen-Induced Erosion of Polyimide and Polyethylene Films Measured by Quartz Crystal Microbalance,” *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, Proc. of ICPMSE-6, edited by Jacob I. Kleiman and Zelina Iskanderova, Kluwer Academic Publishers, 2003, pp. 391–399.
- [198] Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, and Nobuo Ohmae, “Impingement Angle Dependence of Erosion Rate of Polyimide in Atomic Oxygen Exposures,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 39, No. 1: Engineering Notes, 2001, pp. 155–156.
- [199] Kumiko Yokota, Masahito Tagawa, and Nobuo Ohmae, “Temperature Dependence in Erosion Rates of Polyimide under Hyperthermal Atomic Oxygen Exposure,” *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 40, No. 1: Engineering Notes, 2002, pp. 143–144.
- [200] Smith R. E. and West G. E., “Space and Planetary Environment Criteria Guidelines for Use in Space Vehicle Development, 1982 Revision (Volume 1),” NASA Technical Memorandum 82478, 1983.
- [201] Andrew Holmes-Siedle and Len Adams, *Handbook of Radiation Effects*, Oxford University Press, 1993, pp. 568–571.
- [202] Tsuneo Sasuga, “Oxidative Irradiation Effects on Several Aromatic Polyimides,” *Polymer*, Vol. 29, 1988, pp. 1562–1568.
- [203] Tsuneo Sasuga and Miyuki Hagiwara, “Radiation deterioration of Several Aromatic Polymers under Oxidative Conditions,” *Polymer*, Vol. 28, 1987, pp. 1915–1921.
- [204] Minoru Iwata, “Recovery of Degradation on Thermal Control Film after Irradiation,” ESA SP-616, 2006.
- [205] 村上 敬宜, 金属疲労 微小欠陥と介在物の影響, 養賢堂, 1993, pp. 233–239.