低軌道宇宙環境への曝露による MoS₂ 焼成膜のトライボロジー特性変化*松本 康司*¹・秋山 正雄*²・田川 雅人*³Changes in Tribological Characteristics of MoS₂ Bonded Film by Exposure to Low Earth Orbit Space EnvironmentKoji MATSUMOTO*¹, Masao AKIYAMA*² and Masahito TAGAWA*³*¹Institute of Aerospace Technology, Japan Aerospace Exploration Agency, 7-44-1 Jindaiji-higashi-machi, Chofu, Tokyo 182-8522*²Space Systems Department, IHI Aerospace Co., Ltd., 900 Fujiki, Tomioka, Gumma 370-2398*³Graduate School of Engineering, Kobe University, 1-1 Rokko-dai, Nada, Kobe, Hyogo 657-8501

(Received September 4, 2007, Accepted June 7, 2008)

Effects of a low earth orbit (LEO) space environment on tribological characteristics of a solid lubricant film were evaluated. The tested lubricant, which has been used for space applications, was a bonded molybdenum disulfide (MoS₂) film with organic binder. Three sets of the specimen were exposed to a real LEO space environment for about 1, 2 and 3 years aboard the Service Module of the International Space Station (ISS) by the Space Environment Exposure Device (SEED) experiment. In this paper, results of friction tests in vacuum and surface analyses for the specimens exposed for 1 and 2 years are reported. The results are also compared to those of the specimens irradiated individually with atomic oxygen (AO), ultraviolet rays (UV) and electron beam (EB) on the ground.

1. はじめに

宇宙環境で使用される材料は、一般に良く知られている高真空や温度サイクルだけでなく、特に高度200-500 kmの低軌道曝露環境では、化学的に活性な原子状酸素や高エネルギー紫外線をはじめとする様々な要因からの複合的な影響を受ける^{1,2)}。宇宙用固体潤滑剤についてもこれらの影響が懸念され、宇宙実験・観測フリーフライヤー/実験機器部(SFU/EFFU: Space Flyer Unit/Exposed Facility Flyer Unit)^{3,4)}、マニピュレーター飛行実証試験/材料曝露実験(MFD/ESEM: Manipulator Flight Demonstration/Evaluation of Space Environment and Effects on Materials)^{5,6)}といった、人工衛星やスペースシャトルを使った実宇宙環境への曝露実験や、原子状酸素や紫外線照射装置を用いた地上での実験の研究が行われてきた。しかしながら、固体潤滑剤のトライボロジー特性に及ぼす低軌道宇宙環境の影響については、経時変化の過程や長期間曝露した場合の影響など未解明の部分も多い。特に潤滑材料および駆動機器の信頼性は宇宙機の機能保全に大きな影響を与えることから、長期曝露によるトライボロジー特性の変化を把握することは、極めて重要となる。

この様な観点から宇宙航空研究開発機構(JAXA)では、国際宇宙ステーション(ISS)のロシアサービスモジュールを使った材料曝露実験(SM/SEED: Service Module/Space Environment Exposure Device)を実施し、各種宇宙用機能性材料を約1-3年間低軌道宇宙環境へ曝露した後に地上へ回収し、その特性変化の評価が行われている⁷⁻¹⁰⁾。本報で

は、このうち約1年および2年間の宇宙環境曝露後に回収した固体潤滑剤のトライボロジー特性変化について報告する。また、低軌道環境の影響要因として代表的な原子状酸素、紫外線、電子線について、模擬照射装置を用いた地上での比較試験結果も合わせて報告する。

2. 評価方法

2.1 低軌道宇宙環境及び地上対照評価

SM/SEED実験では、宇宙環境での機能性材料の特性変化の過程を明らかにするため、同一の試験材料を搭載した3式の試料パレットを2001年10月から同時に低軌道宇宙環境へ曝露を開始した。第1式目の試料は2002年8月、第2式目は2004年2月にISS内に回収された。それぞれの曝露期間は315日間、865日間である。実フライトデータなどから算出したISSの平均高度は386.6 km(第1式目回収までの期間)、391.5 km(第2式目回収まで)である。**Fig. 1**に低軌道宇宙環境に曝露されている3式のSM/SEEDパレットの様子を示す。宇宙ステーションの高度、姿勢より算出した、試験試料が曝された原子状酸素、紫外線、放射線の各曝

Fig. 1 SM/SEED pallets exposed to LEO space environment.

* 平成19年6月18日 日本真空協会2007年6月例会で発表

*¹ 宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部(〒182-8522 東京都調布市深大寺東町7-44-1)*² (株)IHI エアロスペース 宇宙技術部(〒370-2398 群馬県富岡市藤本900)*³ 神戸大学大学院 工学研究科(〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1)

露量を **Table 1** に示す．ここで，紫外線照射量の ESD (Equivalent Solar Days) は，軌道上において太陽に常に正対していた場合の 1 日あたりの紫外線照射量で，熱量に換算すると 1 ESD あたり $9.2 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ となる．また，放射線量については，面密度が 0.01 g/cm^2 の深さにおける放射線吸収線量として表示した．

地上での比較評価として，特に影響が大きいと考えられる原子状酸素，紫外線，及び放射線（電子線）照射を行い，それぞれの影響要因が材料特性に及ぼす影響を評価した．原子状酸素の照射では，炭酸ガスパルスレーザーによるレーザーデトネーション方式を用いた¹¹⁾．紫外線の照射ではキセノンランプを用い，真空槽内に置いた試料に対して照射を行っ

た．地上比較試験におけるそれぞれの照射量は，低軌道宇宙環境において 1 年及び 2 年間の曝露相当量とした．

2.2 試験試料

本実験で評価した固体潤滑剤は，宇宙用としても使用実績のある二硫化モリブデン (MoS_2) 焼成膜である．結合材としてポリアミドイミドが使われており，有機材料であることから宇宙環境の影響を特に受けることが懸念されている．本試験における被膜の厚さは約 $10 \mu\text{m}$ ，下地材はチタン合金である．試験に使用した試料の形状を **Fig. 2** に示す．図の様

Fig. 2 Shape of the test specimen.

Fig. 3 Friction behaviors of bonded MoS_2 film exposed to LEO.

Fig. 4 Photographs and surface profiles of rubbing tracks.

に、試料表面の端はパレットへの固定のためシールドされ、中央部分が宇宙環境に曝された。本報では、1 回目に回収された 1 式目の試料を 1 年フライト試料、2 回目に回収された 2 式目の試料を 2 年フライト試料と呼び、相当量の影響因子を地上で照射した試料についても、同様に 1 年、2 年試料と呼ぶこととする。また、低軌道宇宙環境に曝露したものをフライト試料、地上にて保管したものをリファレンス試料、地上比較評価に供したものをそれぞれ原子状酸素試料、紫外線試料、電子線試料と呼ぶこととする。

2.3 トライボロジー特性評価

リファレンス試料、フライト試料及び 3 種類の地上比較評価試料に対して、真空中でピン/ディスクタイプの往復動摩擦試験を実施した。試験条件としては、雰囲気圧力が 10^{-5} Pa 台、すべり速度及びストロークはそれぞれ 0.01 m/s, 10 mm, 荷重は 2 N である。摩擦回数 2,000 回 (1,000 往復), 20,000 回 (10,000 往復), 100,000 回 (50,000 往復) の 3 通りの試験を行い、試験後の摩耗深さ及び摩耗痕表面の元素割合を評価した。尚、相手材には $\phi 7.94$ mm の SUS 440C のボールを用いた。

2.4 表面分析

リファレンス試料及び 1 年フライト試料、1 年地上評価試料に対し、被膜表面の X 線光電子分光 (XPS) 分析を実施し、実宇宙環境及び各影響因子による表面の変化を調べた。また、1, 2 年フライト試料について、被膜表面及び摩擦試験によりできた 3 つの摺動痕上のオージェ電子分光 (AES) 分析を実施し、摩耗の進行に伴う表面状態の変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 トライボロジー特性

フライト試料の摩擦係数の推移をリファレンス試料と比較して **Fig. 3** に示す。特に、初期摩擦係数の差異を明確にするため、最初の 20 回の生データを合わせて左側に示す。1 年フライト試料の初期の摩擦係数は、1 回目の摺動ではリファレンス試料と同程度の値であったが、2 回目以降で明らかに低い値を示すようになった。2 年フライト試料では、1 回目の摺動から低い値を示し、1 年フライト試料よりも低い値となった。フライト試料の摩擦係数の推移は、初期は約 0.02 であったが、徐々に上昇し、20,000 回の試験終了時には約 0.04 であった。リファレンス試料の摩擦係数は、初期には約 0.1 で、徐々に減少するものの、約 5,000 回まではフライト試料に比べて高い値を示した。**Fig. 4** に 100,000 回の摩擦試験後の摩耗痕表面の様子と表面あらさ計により測定した摩耗痕の断面形状を示す。光学顕微鏡写真からは、曝露期間の違いにともなう摩耗痕幅の違いは見られなかった。一方、摩耗痕の断面形状からは、両フライト試料とも約 1–2 μm のはっきりとした摩耗深さが確認できる。2 年フライト試料は 1 年試料に比べて深い摩耗痕が観察され、曝露期間の増加に伴い、比摩耗量が増えることが確認された。

3 種類の地上比較評価試料とリファレンス試料の摩擦係数の推移を **Fig. 5** に示す。原子状酸素試料もフライト試料と同様に初期の摩擦係数が低くなるという傾向を示した。原子状酸素照射量の違いによる摩擦係数の大きな差異は見られな

かった。紫外線試料もリファレンス試料に比べ、若干低い摩擦係数を示したが、紫外線照射量に伴う顕著な違いは見られなかった。電子線試料については、ほとんど摩擦特性に関する変化が見られず、 MoS_2 焼成膜のトライボロジー特性に与

Fig. 5 Friction behaviors of specimens exposed AO, UV, and EB irradiation.

Table 2 Surface composition of the exposed samples analyzed by XPS.

Sample	C	O	S	Mo	Si
Non-exposure	72.7	17.1	6.4	3.8	0.0
UV irradiation	71.9	10.7	9.5	7.9	0.0
EB irradiation	64.4	21.0	8.8	5.8	0.0
AO irradiation	31.3	56.4	2.9	9.4	0.0
Flight (exposure)	15.9	58.2	0.0	0.7	25.2

Fig. 6 Mo 3d spectrum by XPS analysis.

える影響は小さいものと思われる。

3.2 表面分析

XPS による各試料表面の定量分析結果を **Table 2** に示す。フライト試料からは表面に大量の Si が確認された。結合エネルギーのピーク位置と酸素濃度の増加からこれらの Si は SiO_2 を形成していると思われる。Si の起源については、本試料中に Si が含まれていないこと、本 MoS_2 焼成膜以外のフライト試料表面からも Si が検出されていることから、フライト中に付着したシリコン系のコンタミネーションであると考えられる。一方、原子状酸素試料では、C の相対割合の大幅な減少と O の割合の大幅な増加が確認された。紫外線試料では、Mo, S が相対的に若干増加していた。電子線試料には、大きな組成変化は見受けられなかった。また、**Fig. 6** に示すように、リファレンス試料及び紫外線、電子線試料については Mo 3d ピークのピークシフト量から Mo は 4 価の結合状態、すなわち MoS_2 か MoO_2 を形成していると思われる。それに対し、原子状酸素試料の Mo は 6 価の結合状態であり、表面酸素量が大幅に増加していることから MoO_3 を形成しているものと考えられる。フライト試料についても、原子状酸素試料と同様に MoO_3 の形成が確認された。

Table 3 Atomic ratio on rubbing surface of 1-year exposed sample by AES analysis.

	Film surface	2,000 strokes	20,000 strokes	100,000 strokes
Mo	—	—	14	12
S	30	26	35	21
O	28	14	8	8
C	24	48	40	54
Si	18	7	—	—

Table 4 Atomic ratio on rubbing surface of 2-year exposed sample by AES analysis.

	Film surface	2,000 strokes	20,000 strokes	100,000 strokes
Mo	—	—	14	17
S	34	35	50	26
O	20	4	3	4
C	29	53	32	54
Si	17	6	—	—

1年および2年フライト試料の被膜表面及び摩擦試験後の各摩耗痕に対するAES分析の結果をTable 3, 4に示す。コンタミネーションであるSiはAES分析においても被膜表面(未摺動箇所)から検出されたが、1, 2年フライト試料とも20,000回以降の摺動面では検出されなかった。摺動とともに、早い段階で系外に摩耗粉として排出されたと思われる。Oについても2,000回の摺動前後に安定した値に達している。また1, 2年フライト試料とも、20,000回摺動の摩耗痕では、Sの割合の相対的な増加、Cの減少が確認され、さらに100,000回の摩耗痕では再びSの割合の減少、Cの増加が確認された。また、1年フライト試料より2年フライト試料の方が、摩耗痕上のSの割合が大きかった。

3.3 低軌道宇宙環境の影響に関する考察

摩擦試験及び表面分析結果から、低軌道宇宙環境によるMoS₂焼成膜のトライボロジー特性及び表面組成の変化は、次のように説明できる。まず、低軌道宇宙環境への曝露により被膜のポリマー部分がMoS₂に比して選択的に原子状酸素によるエッチングを受け、MoS₂の露出部分が多くなる¹²⁾。そのためフライト試料と原子状酸素試料では、リファレンス試料に比べて初期の摩擦係数が減少するものと考えられる。曝露期間が長いほど、摩耗痕上のSの相対量が多いのも同様の理由による。次に摩擦により、原子状酸素によってできた最表面のMo酸化物が除去され、一時的にSの相対量がさらに高くなるが、摩擦が継続するとMoS₂自身の摩耗が進行し、Sの相対量は減少して一定値に収束する。そのため、本試験では20,000回摺動のところにS量の極大値が現れたのではないかと推測される。一方紫外線試料では、表面分析では大きな差異が観察されなかったものの、摩擦試験ではリファレンスと比べ低い摩擦係数が得られた。これは高分子バインダーの架橋反応の進行によって、被膜の硬化など物性値が変化したことなどが考えられる⁴⁾。

約1, 2年間の低軌道宇宙環境への曝露では、被膜表面の著しい酸化が観察されたものの、初期の摩擦係数は減少し良好な摩擦特性を示した。しかしながら、曝露期間の増加に伴い比摩耗量が増加していることから、被膜の摩耗寿命については低下することが懸念される¹³⁾。長期間にわたる宇宙機の信頼性を確保するためには、より長期間に及ぶ宇宙環境からの影響評価を行うことが必要である。また、本試験でも検出されたように、宇宙機の周りにはSi系のコンタミネーションが常に存在している。自然の宇宙環境だけでなく、コンタミネーションのような人為的環境要因が宇宙用固体潤滑剤の特性及び駆動機器に及ぼす影響も十分に考慮する必要がある。

4. ま と め

国際宇宙ステーションロシアサービスモジュールを使った材料曝露実験(SM/SEED)で低軌道宇宙環境へ約1, 2年

間曝露及び地上にて相当量の原子状酸素、紫外線、電子線を照射した二硫化モリブデン焼成膜について、トライボロジー特性評価及び表面分析を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 低軌道宇宙環境へ曝露したフライト試料の摩擦係数は、リファレンス試料に比べて初期には低い値であった。また、2年フライト試料は1年フライト試料よりもさらに低い値を示したが、比摩耗量は大きくなった。
- (2) 地上での比較評価試料については、原子状酸素試料の摩擦係数は、曝露試料と類似した推移をたどり、初期にはリファレンス試料と比べて明らかに低い値を示した。紫外線試料も若干低い値を示したが、電子線試料はほとんど変化が見られなかった。
- (3) フライト試料からはコンタミネーションである大量のSiO₂が検出された。また、原子状酸素試料の表面は酸素の割合が増加し、MoO₃を形成していた。

原子状酸素の高い反応性と紫外線による材料特性変化、さらにはSiコンタミネーションの影響など、多くの宇宙環境要因が機能性材料に大きな影響を与えることが確認され、今後の宇宙機設計に有用な知見を得ることができた。

〔文 献〕

- 1) K. Kishi, Y. Koyari and K. Imagawa: Journal of Japanese Society of Tribologist, Vol. 44, No. 1, (1999) 32-38.
- 2) in *Science for Space Utilization Research*, ed. H. Inokuchi et al., (Shokabo, Tokyo, 2000) Chap. 6.
- 3) T. Fukatsu, Y. Torii, K. Fusegi: ESA SP-399, (1997), 287-292.
- 4) M. Arita, K. Kishi, T. Fukatsu and N. Ohmae: *Proc. of JAST Tribology Conference*, Tokyo, (1997) 102-104.
- 5) K. Matsumoto, M. Suzuki, K. Imagawa, Y. Okada, M. Tagashira: *Proc. 21st ISTS*, Omiya, (1998) 502-507.
- 6) K. Matsumoto, M. Suzuki, K. Imagawa, Y. Okada and M. Tagashira: JAXA Research and Development Report JAXA-RR-05-047 (2006).
- 7) M. Akiyama, M. Tagawa, K. Matsumoto and K. Kishi: *Proc. of 48th Space Science and Technology Conference*, Fukui, (2004) 551-553.
- 8) K. Matsumoto, M. Akiyama, K. Kishi and M. Tagawa: *Proc. JAXA 2nd IAT conference*, Tokyo, (2004) 127-130.
- 9) M. Akiyama, K. Matsumoto, H. Asada, K. Ochi, K. Yokota and M. Tagawa: ESA SP-591 *Proc. 11th ESMATS*, Lucerne, Switzerland, (2005) 347.
- 10) K. Matsumoto, M. Akiyama, M. Tagawa and K. Imagawa: *Proc. 3rd World Tribology Congress*, Washington DC, USA, (2005) 573.
- 11) G. E. Caledonia, R. H. Krech, D. B. Green, AIAA Journal, 25 (1987) 59; U. S. Patent No. 4894511 (16, January, 1990).
- 12) M. Tagawa, M. Muromoto, S. Hachiue, K. Yokota, N. Ohmae, K. Matsumoto, M. Suzuki, Tribology Letters, Vol. 18, No. 4, (2005) 437-443.
- 13) M. Tagawa, K. Yokota, K. Matsumoto, M. Suzuki, Y. Teraoka, A. Kitamura, M. Belin, J. Fontaine, J. M. Martin, Surface and Coating Technology, Vol. 202 (2007) 1003-1010.