極限環境と高分子

山本 泰／菅野 俊行

Yasushi Yamamoto / Toshiyuki Sugano, 三菱電機 (株) 材料研究所

1. はじめに

今世紀中に宇宙ステーションが実現の運びであり、人類の活動範囲が広がるにつれて、環境からの材料に対する要求も拡大してきている。ここでは、21世紀に向かってニューフロンティアな極限環境である宇宙および核融合炉と高分子のかかわりについて述べる。

2. 宇宙と高分子材料

2-1. 宇宙環境

宇宙の環境条件については、本誌の以前の特集¹⁾にも述べられているが、考慮しなければならないものは、真空、熱、紫外線、放射線である。

真空度は高度とともに変化し、宇宙ステーションが構築される低軌道(数百 km)で 10^{-7} ～ 10^{-8} Torrであり、遠心力と地球の引力が釣り合う静止衛星軌道(約3万6千 km)では 10^{-12} Torr 以下になる。このため、宇宙空間においては、材料を構成する成分の蒸発が機器への再蒸着による汚染などの点より問題になる。高分子材料は、蒸気圧の高い成分を含む場合が多く、使用に当たっての試験が定められている。

また、宇宙における熱、温度の問題としては、宇宙空間においては、大気密度が極めて小さいため、対流による熱伝導がなく、もっぱら太陽、地球表面などが

らの輻射熱のみによって宇宙構造物などの熱バランスが決まるということである。このため、太陽の当たる面はプラス 150°C 、陰になる面はマイナス 150°C 近くなる場合もあり、温度差によるひずみなどにつながる。このほかに、スペースシャトルなど宇宙輸送機の大気圏再突入時の大気との摩擦による $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上の温度上昇は材料にとって大きな問題であり、耐熱性複合材料開発の必要性と直結している。

紫外線は、地表においては途中の大気による吸収のためほぼ300 nm以上の波長域であるが、宇宙空間においては250 nm以下の短波長まで分布している。放射線としては、太陽プラズマとして放出される粒子線(陽子、電子、 α 粒子)および90%以上陽子の粒子線である銀河宇宙線などである。このほか数千～1万 km および2万 km 付近の高度に各々高エネルギーの陽子、電子が存在するバンアレン帯が存在し、200～600 km 付近の低高度では、高濃度の酸素原子の存在がわかっている。

以下、このような宇宙環境下で用いるために必要な高分子材料としての性能・要求特性、開発の動向について述べる。

2-2. 宇宙構造物と高分子材料

宇宙用構造部材への一般的な要求特性を表1にまとめた。地上から宇宙空間へ人工衛星あるいは宇宙ステーション建設資材を送る場合、例えば、総重量140 tのロケットを用いて打ち上げ可能な静止衛星の重量は

High Performance Polymers under Extreme Environment

山本 泰 三菱電機 (株) 材料研究所 (661 尼崎市塚口本町 8-1-1) (写真左)

1969 年阪大理学部高分子学科卒。1971 年三菱電機入社、現在に至る。主として耐熱性絶縁材料、繊維強化複合材料の開発に従事。

＜趣味＞釣り、ゴルフ、読書

菅野俊行 同上、金属セラミック技術部 (229 相模原市宮下 1-1-57) 主幹 (写真右)

1967 年立命館大理工学部基礎工学科卒。1963 年三菱電機入社。電気機器用絶縁ワニスの研究開発を経て、現在、宇宙機器用複合材料の開発に従事。＜趣味＞溪流釣り、スキー、ドライブ

表 1 構造要素 (部材) に対する要求特性

項 目	必 要 理 由
○比剛性	打上げ過程の静負荷・振動・衝撃荷重姿勢制御系との干渉除去—最大化要求
比強度	打上げ過程の静負荷・振動・衝撃荷重—最大化要求
○熱膨張率	精度維持, 形状安定性—最小化要求
耐熱温度 (剛性保持率90%)	太陽光線直射下で160°C以上, その他の場合さらに大きくなる(太陽発電衛星: 500°C)
アウトガス	真空中材質安定性, 機器汚染 5×10^{-5} Torr TWL(全重量損失): 1%以下 125°C×24 Hr VCM(揮発凝縮物質): 0.1%以下
耐クリープ性	長期間の形状・剛性安定化—最大化要求
熱伝導度	放熱性, 断熱性などミッションにより異なる
電気伝導度	帯電防止, 電波障害などミッションにより異なる
○成形精度	構造の形状精度, アンテナ電気特性—最大化要求
接合性	軌道上組立—最大化要求
熱劣化性 紫外線劣化性 耐熱サイクル性 吸湿性 放射線劣化性	宇宙環境での長寿命化—30年保証要求

(注) ○印は特に重要な項目

約 550 kg であり, スペースシャトルの場合でも搭載物の重量割合は数%である。このため宇宙用構造部材は, まず軽いということが至上命題である。また, 打ち上げ過程および宇宙における運用時の静負荷, 衝撃荷重および振動, 熱などの環境条件に耐えねばならず, 強度, 剛性が高く, 熱変形が小さいものが望ましい。

このような観点から, 単位重量当りの剛性・強度が大であり, 熱膨張係数が小さく寸法安定性に優れ, さらに強化繊維の配向によって材料特性が変えられるなどの特徴をもつ複合材料は, 宇宙用構造部材として最適である。炭素繊維強化プラスチック, アラミド繊維強化プラスチックは, 人工衛星において高精度アンテナや太陽電池パドルから主構体へと適用を拡大してきており, 今や軽金属材料に替わり主流の材料になって

図 1 宇宙ステーション

いる。このほか高分子材料としては, 現在, 熱制御フィルム, 接着剤, シーリング材などに実績がある。

宇宙構造物におけるひとつの傾向として, 人工衛星から宇宙ステーション, また将来構想としての太陽発電衛星, スペースコロニーなどと大型化していくことがあげられる。低軌道上の宇宙ステーションは, 1995年から打ち上げの予定で, 米国を中心に日本, ヨーロッパ協力のもとに開発が進められている (図 1 参照)。また, 太陽発電衛星は, 静止軌道上で太陽光エネルギーを電気に変換し, マイクロ波で地上に送電する衛星で, 将来の大型宇宙構造物の構想のひとつである。

将来の大型宇宙構造物の設計寿命は 20~30 年と長くなることから, 長期の宇宙環境暴露を想定したシミュレーションテストが行われるようになってきている。静止軌道上で 20~30 年間暴露された場合, 放射線の吸収線量は 10~100 MGy に達する。このような大量の照射レベルでは, 人工衛星用材料として実績のある炭素繊維強化エポキシ複合材料においても, ガラス転移温度 T_g の低下²⁾, 脆化³⁾ などが起こることが報告されている。宇宙空間で成形可能なことから大型宇宙構造物用材料として期待される熱可塑ポリスルホン系複合材料においても, 紫外線照射により機械強度が低下することが認められている⁴⁾。また, 一部レーザー光線防御用などで人工衛星に用いられているポリイミド系複合材料では, 耐放射線性は優れているが, 熱サイクルテストによりマイクロクラックが発生することが報告されている⁵⁾。

このように長期の使用を考えた場合、高分子系材料の信頼性は確立されたものではない。また、宇宙ステーションの建設が間近に迫った現在、低軌道における原子状酸素の存在による材料腐食劣化がクローズアップされてきている⁶⁾。スペースシャトルを利用し地球の低周回軌道に投入・回収できる宇宙実験設備 LDEF (Long Duration Exposure Facility) による宇宙環境暴露試験も 1984 年より始まっており⁷⁾、アルミニウムなどで保護された構造部材の検討も行われている⁸⁾。今後、耐宇宙環境性の優れた高分子材料の開発が待たれている。

2-3. 宇宙輸送機と高分子材料

ロケット、スペースシャトルなどは、先にも述べたように打ち上げ時と地球への回収時の大気圏通過の際に、空気抵抗などで著しく高温に加熱される。例えば、スペースシャトルの表面は約 1,000~1,500°C に至る過酷な熱環境に遭遇する。このため、耐熱性は輸送機の材料にとって非常に重要である。

このような観点から、宇宙開発計画が活発になった 1960 年代より、米国航空宇宙局 (NASA) の先導で耐熱性ポリマーの研究が盛んに行われてきている。そして、1975 年より CASTS (Composites for Advanced Space Transportation Systems) 計画の下に、ポリイミド複合材料の宇宙輸送機への応用が検討されてきた⁹⁾。本計画では、スペースシャトルの 125 回のフライトを想定し、316°C で 125~500 時間の耐久性をもつ接着剤の選定からポリイミド系炭素繊維強化プラスチック部材の設計、製作、地上試験がなされている。そして、ポリイミドマトリックス樹脂としては PMR-15, LARC-160, NR150, THERMID600 が選ばれている。

スペースシャトルにおいてアルミニウム構造をポリイミド炭素繊維強化複合材料で代替した場合の効果は二つある。ひとつは炭素繊維強化複合材料の比強度、比剛性がアルミニウム合金のそれより大きいことによる輸送機自体の軽量化である。他のひとつは、ポリイミド複合材料の耐熱性 (316°C) がアルミ合金の耐熱性 (約 180°C) より高く、熱膨張率がスペースシャトル表面の断熱タイルのそれに近いこと、ポリイミド炭素繊維強化複合材料をベースとした構造では、より薄い断熱タイルを応力緩和層を省略して直接機体に張り付けることができるためである。わが国で研究中の有翼宇宙往還機 HOPE においても、ポリイミド複合材料が有力な主構造候補材料になっており、スペースプレーンへのポリイミド複合材料の適用は今後盛んになると考えられる。

高分子材料の輸送機への利用としては、ポリイミド

複合材料のように機体材料を主目的としたもの以外に、アブレーション冷却など断熱を主目的としたものが宇宙開発の当初から知られている。ロケットの燃焼室およびノズルなどの壁面で、数千度の高温・高熱にさらされる材料自身が、融解、気化などによって多量の熱を奪い熱の侵入を防ぐアブレーション冷却法が利用されている。アブレーション用材料としては繊維強化フェノール樹脂など樹脂系複合材料が有効であり、古くはマーキュリー計画 (米, 1959~1963) の回収カプセルに用いられ、現在もスペースシャトルの固体ロケットノズルなどに用いられている。

3. 核融合炉と高分子材料

3-1. 核融合炉における用途と環境

21 世紀のエネルギー源として、資源、環境保全から核融合への期待が大きい。核融合は、軽い原子核が衝突して融合する際の発熱反応を利用するものであり、重水素と三重水素の核融合反応などが考えられている。反応を起こさせるためには、高温 (~1 億 K) で裸の原子核 (プラズマ) の状態になった粒子を高い密度で長い時間閉じ込めておくことが必要である。現状は、プラズマを加熱して閉じ込めて反応させるのに要するエネルギーを上まわって核融合による出力が出てくることを、21 世紀前半の実用化に向けて、アメリカ、日本、EC などで実験炉を使って実証試験を行っている段階である。

核融合炉としては、プラズマ磁気閉じ込め型のトカマク炉が最もよく検討されている。磁気閉じ込め核融合では、閉じ込め磁場の所用電力から考えて超伝導マグネットが必要となる。後で述べるように、ポリイミドやエポキシ樹脂とガラスあるいは炭素繊維の繊維強化プラスチック (FRP) がこのような極低温 (4K) に冷却されて使用される超伝導マグネットのコイル間のスペーサー、断熱コイル容器として検討されてきている¹⁰⁾。重水素と三重水素の核融合反応により中性子が発生し、中性子とほかの材料の相互作用により 2 次中性子と γ 線を発生する。このため、高分子材料をマトリックスとする FRP は、著しい劣化作用を受け、50~100 MGy といった高度の耐放射線性 (日, 米, 欧などで現在進めている実験炉においては 30~50 MGy) が求められる。また、超伝導コイルは液体 He 冷却下で使用され、コイル自身が強大な電磁力を受けて変形しようとするため、極低温下において高強度であることも求められる。

高分子材料は、電気絶縁性、加工性、可とう性などの面で金属やセラミックスにない性質をもっており、耐放射線性が必要な原子力発電の分野で用いられてき

図 2 GFRP 層間せん断強度 (ILSS) と照射線量

ている¹¹⁾。電線・ケーブルの被覆材料、モーターコイルの絶縁材、シール材などが代表例である。原子炉近傍で用いられる高分子材料は、40 寿命年相当の試験 (121°C, 168 時間熱処理および 0.5 MGy 放射線照射など) と原子炉の最終段階の冷却材喪失事故想定試験 (沸騰水型軽水炉で 171°C 水蒸気暴露, 0.26 MGy 照射, 加圧水型軽水炉で各々 150°C, 1.5 MGy 照射) により、耐環境性が評価される¹²⁾。このように原子炉用材料の採用試験は、最も厳しい条件が採用されているが、架橋ポリエチレン、ネオプレンなどでも耐放射線性助剤の添加により克服されている。しかし、核融合炉材料においては、極低温に加えて、先にも述べたように桁違いの高線量の耐放射線性が要求される。

3-2. 極低温・耐放射線性 FRP 材料の開発状況

ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) の極低温 (4 K もしくは 76 K) における引張強度は室温のそれに比べて、エポキシ樹脂系で 45~55%, ポリイミド系で 35~40% 大きくなることが報告されている¹⁰⁾。また、耐放射線性に関しては、広く検討されているエポキシ系 GFRP は十分ではないが、ビスマレイミド樹脂を含めてポリイミド系は極低温の照射で 100 MGy まで耐えることが報告されている¹³⁾。しかし、ポリイミド系は耐放射線性が優れているが、成形性がよくないという問題点をもっている。

一方、照射、機械特性評価ともに室温で行ったものであるが、従来のエポキシ系と同様の加工性をもった系として BT (Bismaleimide-Triazine) レジン系が図 2 に示すように良好な耐放射線性を示すことが報告されている¹⁴⁾。また、同様に加工性が優れた系としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンと芳香族ジアミン硬化剤 (ジアミノジフェニルスルホンやジアミノジフェニルメタン) を組み合わせた系が良好な耐

放射線性をもつことが見いだされている^{15), 16)}。

耐放射線性を評価する場合、γ 線、電子線を用いることが多く、極低温における中性子照射の評価のデータは少ない¹⁷⁾。しかし、原子炉や核融合炉では、中性子が存在し、特に核融合炉の場合には、大量の中性子照射を受ける。また、熱応力などとの複合劣化も指摘されている。今後、実環境をシミュレートした評価試験を十分に行う必要がある。

4. おわりに

米国においては、宇宙が先端材料開発の推進力になってきているが、日本における宇宙産業はこれまであまり大きなものではなかった。しかし、宇宙開発史上最大の国際プロジェクトである宇宙ステーション計画が 1995 年からの打ち上げを目指して始まり、スペースプレーンの計画も各国でなされている。日本においても、スペースプレーン、核融合など先端分野の材料開発に主体的役割を果たす時期にきていると考えられる。

文 献

- 1) 伊藤好二: 高分子, **32** (No. 8), 563 (1983)
- 2) R.E. Mauri: *Rap. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut*, AIAA-83-0591 (1983)
- 3) G.F. Sykes, W.S. Slomp: *30th National SAMPE SYM Exhib*, 1356 (1985)
- 4) C. Geori, T. Yamaguchi, K. Rajan, R. Mell: *Pap. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut*, AIAA-83-590 (1983)
- 5) W. Hartung, H.M. Bergmann: *Composite Technology Review*, **6**, 82 (1984)
- 6) L.J. Leger, J.T. Visentine, J.A. Schiesing: *AIAA 23rd Aerospace Sciences Meeting*, AIAA-85-0476 (1985)
- 7) L.G. Clark: *NASA Special Publ.*, SP-473 (1984)
- 8) D.M. Mazennko, B.C. Petrie, R.M. Bluck: *17th National SAMPE Tech. Conf.*, 677 (1985)
- 9) B. Dexter: *NASA Conf. Publ.*, CP-2079 (1979)
- 10) M.B. Kasen: *Cryogenics*, June 1981, 323
- 11) 瀬口忠男: 工業材料, **32** (No. 6), 71 (1984)
- 12) 電気学会技術報告 (II 部) 第 139 号, 原子力発電所用電線・ケーブル調査専門委員会, 電気学会 (1982)
- 13) R.R. Coltman Jr., C.E. Klabunde: *J. Nucl. Mater.*, **103**, 717 (1981)
- 14) 原研 JAERI メモ, JAERI-M 85-220 (1986)
- 15) E. Egusa, H. Nakajima, M. Oshigiri, M. Hagiwara, S. Shimamoto: *J. Nucl. Mater.*, **137**, 173 (1986)
- 16) 宇田川昂, 河西俊一, 萩原 幸, 電気学会絶縁材料研究会, EIM-85-156 (1985)
- 17) 江草茂則: 放射線化学, **19** (No. 37), 40 (1984)