

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系
先端エネルギー工学専攻

平成 26 年度

修士論文

アーク・レーザー加熱風洞による
SiC 系セラミック材料の動的酸化加熱試験

2015 年 2 月提出
指導教員 小紫 公也 教授

47136079 横手 寛大

目次

第 1 章 序論	6
1.1 研究背景	6
1.1.1 宇宙往還機と熱防御システム (TPS)	6
1.1.1 SiC 系セラミックス新素材	7
1.2 再突入環境の地上模擬試験装置	10
1.2.1 誘導加熱プラズマ(ICP)風洞	10
1.2.2 レーザー維持プラズマ(LSP)風洞	10
1.2.3 アーク加熱風洞	10
第 2 章 実験装置	12
2.1 放電プラズマ焼結装置(SPS)	12
2.2 マイクロ波放電管	13
2.3 1 kW 級コンストリクタ型アーク加熱風洞	14
2.4 レーザー加熱システム	16
2.5 光学系	16
2.6 投入電力と到達温度	17
第 3 章 計測方法	19
3.1 レーザーを用いたプラズマ気流診断	19
3.1.1 レーザー吸収分光法	19
3.1.2 吸収飽和	21
3.1.3 クロスビーム吸収飽和分光法(XBSAS)による気流の点計測	21
3.1.4 吸収係数と並進温度	24
3.2 発光分光法	26
3.2.1 感度校正	26
3.2.2 プランクの法則	27
第 4 章 サンプル観察・評価装置	28
4.1 走査型電子顕微鏡(SEM)	28
4.2 エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)	28
第 5 章 材料加熱試験へ向けた Ar-O₂ 予混合型アーク加熱風洞の改良	29
5.1 表面コーティングによる電極損耗の低減	29
5.1.1 Cu-Cr コーティング Cu アノード	29
5.1.2 ZrN コーティング Zr カソード	30
5.2 サンプルホルダー	31

第 6 章	SiC 加熱試験	32
6.1	加熱試験準備	32
6.1.1	SiC サンプルの作製	32
6.1.2	光学系	33
6.1.3	淀み点におけるプラズマ流の併進温度計測結果	34
6.1.4	酸素解離度と酸素分圧の見積もり	35
6.2	加熱試験	36
6.2.1	アーク・レーザー加熱風洞の作動条件	36
6.3	加熱試験結果	37
6.3.1	重量変化	37
6.3.2	電子顕微鏡による観察	38
6.3.3	EDX による元素分析結果	42
第 7 章	ZrB₂-SiC 加熱試験	43
7.1	試験条件	43
7.2	結果	43
7.2.1	酸化表面の分析結果	43
7.2.2	酸化断面の分析結果	44
第 8 章	考察	46
8.1	各加熱試験後の SiC 表面における原子分率の比較	46
8.2	静的酸化との比較	47
8.3	動的酸化との比較	48
8.4	試験環境の違いによる境界層内部の化学種の違い	49
第 9 章	結論	51
参考文献		52
謝辞		56

図目次

図 1.1	Active 酸化のイメージ図.....	8
図 1.2	Passive 酸化のイメージ図.....	8
図 1.3	Active-Passive 遷移境界の先行研究 ^[10]	9
図 1.4	各風洞試験における気流持続時間と淀み点温度の関係 ^[4]	11
図 2.1	SPS の焼結イメージ.....	12
図 2.2	本研究で使用したマイクロ波放電管.....	13
図 2.3	アーク加熱風洞の断面図.....	14
図 2.4	アーク風洞作動中の様子.....	15
図 2.5	レーザー加熱システムの光学系.....	16
図 2.6	レーザー投入電力と表面温度の実験値と理論値の比較 ^[22]	17
図 2.7	アーク・レーザー加熱風洞を用いた加熱試験中の様子.....	18
図 3.1	クロスビーム吸収飽和分光法のイメージ.....	22
図 3.2	XBSAS で得られるスペクトル.....	23
図 3.3	絶対標準光源(タングステナーハロゲンランプ).....	26
図 3.4	感度校正前と校正後のスペクトル.....	26
図 3.5	計測した輻射スペクトルとフィッティング結果.....	27
図 4.1	東京大学物性研究所の SEM・EDX 分析装置.....	28
図 4.2	EDX で計測された特性 X 線のスペクトル.....	28
図 5.1	処理前の Zr カソード(Pure Zr)と窒化後のカソードの様子.....	30
図 5.2	サンプルホルダーの 3D-CAD 図.....	31
図 5.3	サンプルホルダーに試験サンプルを装填した様子.....	31
図 6.1	SPS で作成した SiC サンプル.....	32
図 6.2	作成した SiC 表面の SEM 画像.....	32
図 6.3	クロスビーム吸収飽和分光法の光学系.....	33
図 6.4	衝撃波層内の計測点.....	34
図 6.5	平衡計算結果.....	35
図 6.6	加熱試験条件と損耗率.....	37
図 6.7	酸素分圧 148 Pa, (左)1610 K, (右)1950 K.....	38
図 6.8	酸素分圧 430 Pa, (左)1530 K, (右)2210 K.....	38
図 6.9	酸素分圧 800 Pa, (左)1760 K, (右)2210 K.....	38
図 6.10	酸化表面断面図 (酸素分圧 430 Pa, 1530 K).....	39
図 6.11	酸化表面の原子分布 (酸素分圧 430 Pa, 1530 K).....	39
図 6.12	酸化表面断面図 (酸素分圧 430 Pa, 1530 K).....	40
図 6.13	酸化表面の原子分布 (酸素分圧 430 Pa, 1530 K).....	40

図 7.1	表面の SEM 画像	43
図 7.2	ZrB ₂ -SiC の酸化断面図.....	44
図 7.3	ZrB ₂ -SiC 酸化断面の原子分布マッピング結果	45
図 8.1	SiC 表面における原子分率の比較	46
図 8.2	静的酸化と本研究結果の A/P 遷移境界	47
図 8.3	動的酸化の先行研究と本研究での A/P 遷移境界の比較	48
図 8.4	静的酸化における SiC 壁面境界層の酸化反応イメージ	49
図 8.5	動的酸化における SiC 壁面境界層の酸化反応イメージ	50

表目次

表 1.1	TPS 材料とミッション	6
表 2.1	アーク加熱風洞の諸元	14
表 2.2	半導体レーザーの諸元	17
表 5.1	Cu-Cr コーティングによる損耗量の変化.....	29
表 5.2	窒化処理条件.....	30
表 6.1	サンプル焼結条件	32
表 6.2	各ガス流量における淀み点並進温度の計測結果.....	34
表 6.3	平衡計算で用いた化学反応モデル	35
表 6.4	SiC 加熱試験条件.....	36
表 6.5	加熱試験の損耗率	37
表 6.6	各試験条件におけるサンプル表面の原子分率.....	42
表 7.1	試験条件	43
表 7.2	酸化表面の X 線分析結果.....	43

第 1 章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 宇宙往還機と熱防御システム (TPS)

宇宙往還機はその使用方法から大きく二種類に分類される。それは同じ機体を何度も打ち上げる再使用型と再使用を考えない使い捨て型であり、再使用型の代表として NASA のスペースシャトル、使い捨て型では MUSES-C「はやぶさ」のサンプルカプセルなどが挙げられる^{[1][2]}。近年は世界的に宇宙開発が盛んに行われており、ESA のロゼッタや JAXA の「はやぶさ 2」など学術的な宇宙探査機でも宇宙往還機が多く使用されている。今後も宇宙ミッションにおいては宇宙往還機が主流であり、さらなる研究開発が要求されるのは間違いないだろう。また JAXA の長期ビジョンの中では「世界最高の信頼性と競争力を有するロケットの実現、独自の有人再使用型輸送機の開発開始」というように有人の宇宙往還機の開発目標を掲げており、目標達成に向けた研究開発が数多く進められている。

宇宙往還機が地球の大気圏に再突入する際、突入速度は数～十数 km/s となるため、飛翔体前面に非常に強い衝撃波が形成される。この衝撃波内部では急激な断熱圧縮により気体が加熱されるため、機体表面は輻射による激しい空力加熱を受ける。このような再突入時の過酷な環境から宇宙飛行士や機体のシステムを守るのが熱防御システム (TPS: Thermal Protection System) である^{[3][4]}。例えば再突入速度が 7 km/s となるスペースシャトルでは、ノーズヘッド前方の気体がおよそ 7000 K まで加熱される。そのため酸素分子や窒素分子など大気の主成分はほとんど解離し、原子状酸素や窒素原子などが大量に生成される。特に原子状酸素は非常に反応性が高いため、機体表面の熱防御材料は加熱だけでなく激しい酸化雰囲気にも曝されることになる。そのため、TPS を開発する際にはその耐熱性能だけでなく、耐酸化性能を正確に評価することが重要である^{[3][4]}。

表 1.1 に TPS 材料とそれが利用された宇宙ミッションの例をまとめた^{[1][2]}。再使用型では耐熱耐酸化性の高い SiC などのセラミックス系の材料を、使い捨て型ではアブレーション時の吸熱反応を利用するためフェノール樹脂を浸透させた炭素繊維複合材料を利用しており、再利用はできないが再利用型よりも高温に耐えうるような TPS が研究開発されている^{[5][6][7][8]}。本研究では、主に再使用型の TPS に着目し、研究を行った。

TPS 材料	PICA	C/C	LCCP	C/C-SiC
型	使い捨て型			再利用型
利用された 宇宙ミッション	Stardust	Genesis	MUSES-C (はやぶさ)	Space Shuttle
再突入速度	12.6 km/s	10.8 km/s	11.3 km/s	7.0 km/s

表 1.1 TPS 材料とミッション

2011 年，長年運用されてきたスペースシャトルが退役した．その原因となったのは度重なった整備コストである．同じ機体を何度も打ち上げる再使用型宇宙往還機はその機体コストが削減できるため，使い捨てよりも安くミッションが行えることがメリットであった．しかし予定よりも打ち上げ毎の整備コストがかさみ，再使用型のメリットを生かせずスペースシャトルは退役した．この整備コストの大部分を占めていたのが再使用型 TPS の耐熱パネル(C/C-SiC)である．この SiC には酸化環境によって Active と Passive の二種類の酸化挙動を示し，Active 酸化は損耗が進んでしまうため TPS には適さない^{[9][10]}．スペースシャトルは耐熱パネル(C/C-SiC)のこの Active-Passive 酸化挙動の評価が不十分であったために空力加熱時の酸化損耗が激しく，時には剥がれ落ちてしまう事故もあった．その結果 NASA はミッションの信頼性を保つため，打ち上げの度に大規模な耐熱パネルの張替を余儀なくされた．つまり，コストオーバーの大きな要因となったとされている再使用型 TPS の信頼性を高めるべくこの酸化挙動を明確にしていくことによって，スペースシャトルのような新たな再使用型宇宙往還機の開発に大きく貢献することができる．ひいては今後の宇宙ミッション，特に有人宇宙探査ミッションの計画を大きく推進させることができるのではないだろうか．

1.1.1 SiC 系セラミックス新素材

高い融点や酸化耐性，加工のしやすさなどから様々な分野から注目を集めている SiC 系セラミックスは航空宇宙分野でも様々な応用が進められており，将来有望な TPS 材料として数多くの研究がなされている．前項で述べた通り SiC の酸化挙動には Active 酸化と Passive 酸化の 2 種類があり，それぞれの酸化による損耗量が大きく異なる^{[9][10][11][12]}．つまり，再使用型の TPS として高い信頼性を確保するためにはこの A-P 酸化の転移境界を明らかにすることが必要不可欠である．

反応は材料表面とガスの状態が非常に大きくかかわっていると考えられており，特に“**材料の表面温度**”と“**ガス中の酸素分圧**”が Active 酸化と Passive 酸化が分かれる重要なパラメータであることが先行研究により明らかになっている^{[10][13]}．

◆ Active 酸化

Active 酸化は，比較的**高温で低酸素分圧**の環境下で起こるとされており，このような環境では式(1.1)のような反応が支配的になる．酸素原子の衝突によって SiO と CO が生成され，ガスとなって散乱してしまうために SiC は激しく損耗する．そのため再使用型の TPS へは適さない．

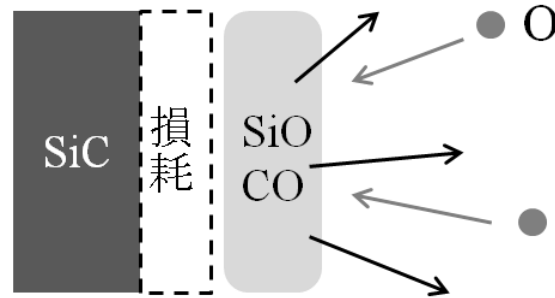


図 1.1 Active 酸化のイメージ図

◆ Passive 酸化

Passive 酸化は、比較的低温かつ高酸素分圧下で起こるとされており、式(1.2)のように SiO_2 を生成する反応が支配的となる。この SiO_2 が SiC 表面に薄膜を形成し酸化を抑制するため、再利用型の TPS に理想的な反応である。

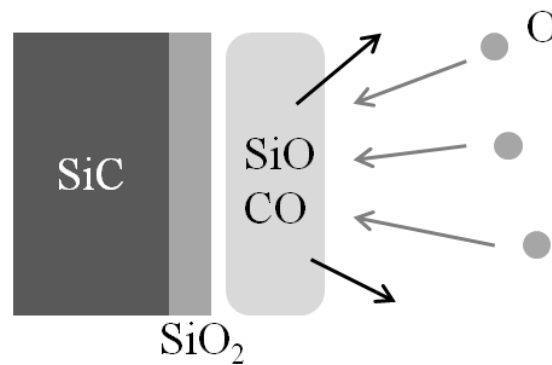
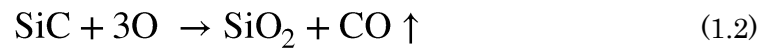


図 1.2 Passive 酸化のイメージ図

この Passive 酸化を起こしながら再突入することができれば損耗を大幅に抑制することができ、TPS の再使用が可能となると考えられる。この A-P 酸化についての原理を明らかにするため、様々な研究者によって研究がなされてきた^{[10][11][12][13][17]}。図 1.3 に SiC の A-P 酸化転移境界について、先行研究の結果をまとめたものを示す。グラフ中に描かれたそれぞれの線が各研究者による実験から求められた A-P 酸化転移境界線であるが、非常にばら

つきが大きい。この原因は、これらの結果が熱天秤を用いて得られたデータであるためではないかと予想される。前述のとおり、A-P 酸化は材料表面のガスの状態に大きく依存することが分かっている。熱天秤などの定常的な流れのない加熱装置では、材料表面で発生した CO や SiO などのガスが材料表面付近に残留してしまうことや、温度勾配を持ったガスが重力による対流が起こりうる。そのような環境では表面上のガス圧やガス種が均一ではなくなってしまう、実際の酸化挙動が正確に評価できていない可能性がある。一方で、本研究で使用しているアーク加熱風洞において供試体は常にマッハ 2 の気流に曝されるため、化学反応に起因する材料表面付近のガスが常に一定のガス分圧に保たれる。したがって、熱天秤等をもちいた場合よりもコンスタントな加熱試験が実施でき、より信頼性の高い結果が得られると考えられる。

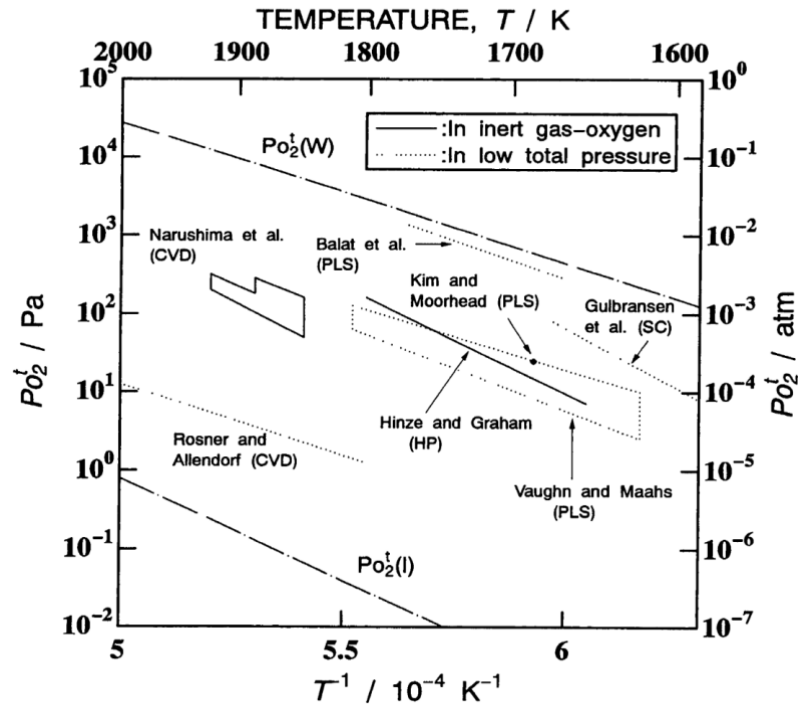


図 1.3 Active-Passive 遷移境界の先行研究^[10]

SiC 系セラミックスにはいくつか種類があり、代表的なものでは $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ や $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ などが知られており、これらもさまざまな研究機関や大学等によって研究が進められている^{[14][15][16]}。本研究でも、参考として $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ の加熱試験を行った。

1.2 再突入環境の地上模擬試験装置

前項のように，宇宙往還機の需要が高まる半面，再突入に不可欠な TPS の研究開発は依然十分とは言えないのが現状である．その原因として，地上での再突入環境模擬が非常に難しいことと数値シミュレーションが困難であることなどが考えられる．実際に材料を宇宙に運び，再突入試験を行うというのは膨大な予算と時間が必要となるため現実的ではない．そこで，様々な研究所で用いられているのがプラズマ風洞である^{[5][6][8]}．これは空気やアルゴン，窒素などのガスをアーク放電などで高温高压のプラズマ状態にした後，ノズルや磁場等で加速させ高速の高エンタルピー流を作り出す装置である．衛星のスラスターとして利用されることもあるが，その安定した高エンタルピー流は再突入環境模擬試験に適しており，NASA や JAXA など世界中の研究所で利用されている．このプラズマ風洞はその放電方式や加速方式などの違いから，大きく次の種類に分類される．

1.2.1 誘導加熱プラズマ(ICP)風洞

石英管に供給される気流をインダクションコイルによって間接的に加熱する風洞(Inductively Coupled Plasma; ICP)．アーク加熱風洞に比べて電極が必要ないためクリーンな気流を作り出すことができ，メンテナンスも容易である．

1.2.2 レーザー維持プラズマ(LSP)風洞

放電室内に高出力 CW レーザーを収束入射することで作動ガスを加熱し，ノズルで膨張加速されることで高エンタルピー流を作り出す風洞(Laser Sustained Plasma)．ICP と同様に電極損耗がなく，二酸化炭素や空気を作動ガスに用いてもクリーンな気流を生成可能であるため，原子状酸素の供給源として有望な方式の一つである．

1.2.3 アーク加熱風洞

電極間のアーク放電によるジュール加熱で加熱・電離させたプラズマをノズルで空力的に膨張・加速させ，高エンタルピーの気流を作り出す風洞．もともとは電気推進の DC アークジェットとして古くから研究されていた．空力的な加速のため気流の速度に制限があることと，高温の電極が作動ガスに曝されるために電極の損耗が生じ，気流が汚染されることが欠点である．しかし構造が簡素で作動も安定していることや，図 1.4 に各風洞試験における気流持続時間と淀み点の温度の関係を示したとおり，長時間の連続作動が可能であること，高いエンタルピー流を生成できることなどの多くの利点からさまざまな TPS 材料の耐熱試験に利用されている^{[18][19][20][21]}．本研究で用いた原子状酸素供給源はこの方式を用いている．

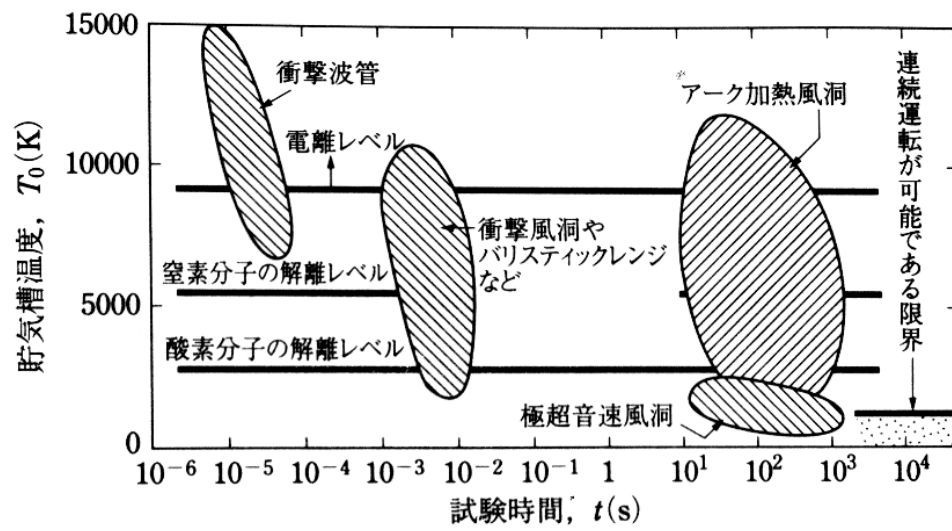


図 1.4 各風洞試験における気流持続時間と淀み点温度の関係^[4]

第 2 章 実験装置

2.1 放電プラズマ焼結装置(SPS)

放電プラズマ焼結装置(Spark Plasma Sintering)とは固体圧縮焼結法の一つで、真空中やアルゴン雰囲気中で粉末や固体をグラファイトのパンチにより上下から加圧しながら高温で焼結する装置である。図 2.1 に SPS の焼結イメージ図を示す。ホットプレス(HP)法とは加熱方法が異なり、直接投入された直流パルス電流によって材料が自己発熱することで加熱される。雰囲気加熱よりも急速な昇温や冷却が可能なため、より緻密な焼結体が作成できる。本研究の加熱試験で使用するサンプルはこの SPS を用いて作成した。

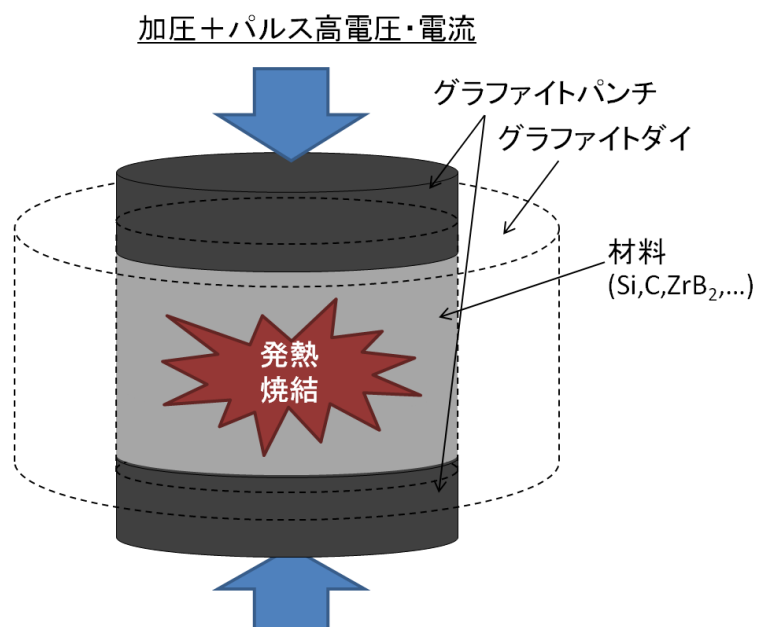


図 2.1 SPS の焼結イメージ

SiC を作製する方法としては、このような放電プラズマ焼結法の他にホットプレス(HP)法、常圧焼結 (PLS: Pressureless Sintering) 法、化学気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法などがよく知られている。

2.2 マイクロ波放電管

マイクロ波によってガスをプラズマ化する装置。安定したプラズマを生成することができるため、材料表面のプラズマ処理に使用した。

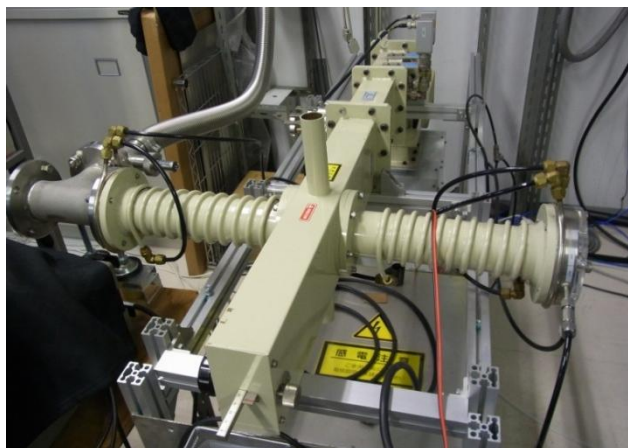


図 2.2 本研究で使用したマイクロ波放電管

2.3 1 kW 級コンストリクタ型アーク加熱風洞

本研究で使用したアーク加熱風洞である．図 2.3 に断面図，表 2.1 に諸元を示す．このアーク加熱風洞はコンストリクタ型であり，本体の大部分は銅で構成されている．正極には銅を，陰極は作動ガスによってタングステンやジルコニウムを使い分けており，電極損耗を低減するためのコーティングを施した．電極のコーティングに関する細かい記述は第 5 章 にまとめてあるためここでは省略する．本研究では作動ガスにアルゴンと酸素を用いており，アーク本体に投入される前に予め混合されている．アーク放電によって放電部で加熱されたガスはスロートを通りコニカルノズルで膨張加速される．スロート径は 2 mm，ノズル出口径は 30 mm であり，設計マッハ数は 2 である．投入電力は 1.2~1.8 kW．冷却水によって冷却しており，冷却水の温度上昇から気流の比エンタルピーを算出している．図 2.4 にアーク加熱風洞の作動中の様子を示す．

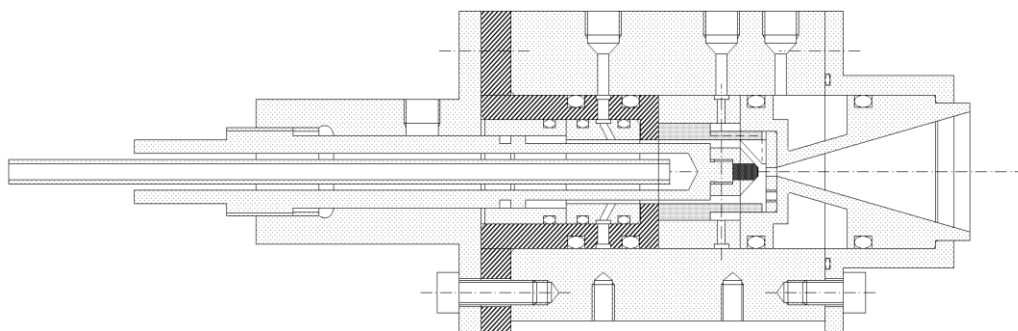


図 2.3 アーク加熱風洞の断面図

電流	60~80 A
投入電力	1.2~1.8 kW
比エンタルピー	~2.5 MJ/kg
スロート径	2 mm
ノズル径	30 mm
マッハ数	2
チャンバー圧	26.7 Pa

表 2.1 アーク加熱風洞の諸元

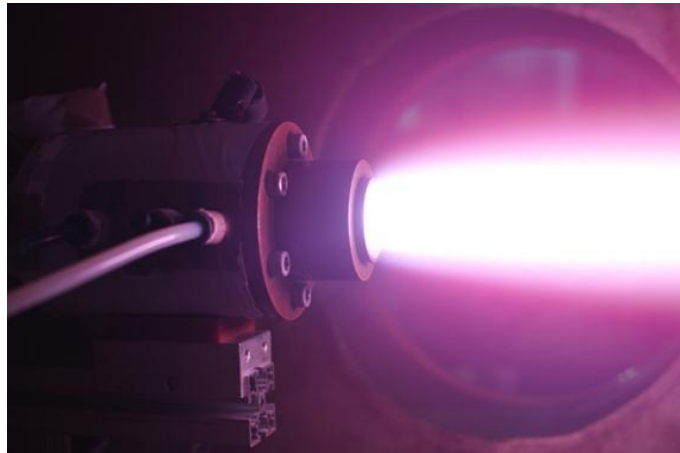


図 2.4 アーク風洞作動中の様子

2.4 レーザー加熱システム

アーク加熱風洞を TPS 材料試験設備として用いる際，気流の状態が投入電力と作動ガス流量のみに依存し，ターゲットサンプルの表面温度と気流のガス分圧を独立に制御するのが困難であることから，十分な材料の評価が行えていなかった．そこで当研究室で開発されたのがこのレーザー加熱システムである^[22]．このシステムはアーク風洞による加熱とは別に，外部から高出力レーザーをターゲットサンプルに照射することで，表面温度の独立制御を可能とするものである．

2.5 光学系

図 2.5 にレーザー加熱システムの光学系，表 2.2 に加熱用の半導体レーザーの諸元を示す．半導体レーザー本体から発生したレーザー光は，光ファイバーで導かれたあとコリメーターで拡大されチャンバー内に導かれる．その後ミラーで反射されたレーザー光はレンズによってサンプル表面全体に照射されるよう適度に集光されている．

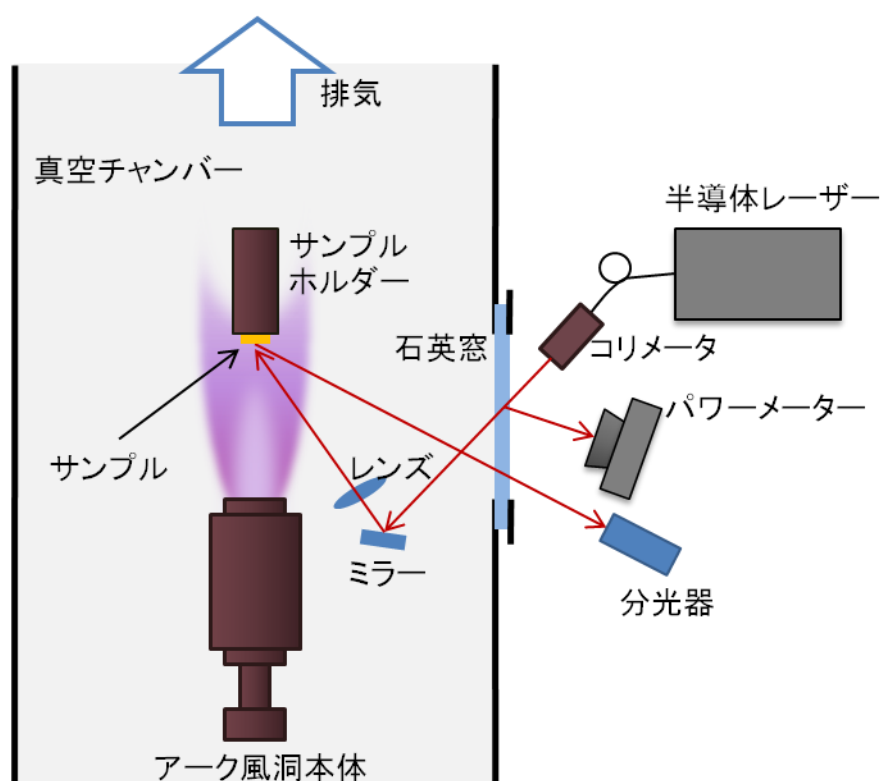


図 2.5 レーザー加熱システムの光学系

最大出力	250 W
波長	980 nm
FWHM	3 nm
Fiber Φ	400 μm
Fiber NA	0.22

表 2.2 半導体レーザーの諸元

2.6 投入電力と到達温度

ターゲットサンプルに SiC を用いた時のレーザー投入電力と到達温度の関係を図 2.6 に示す．理論値は石英窓やレンズによる反射・吸収損失を考慮し，放射率を 0.8 として見積もった時の表面温度であり，実験から得られたデータと良い一致を示している．実験値は後述の発光分光法によって計測・算出されたものである^[22]．

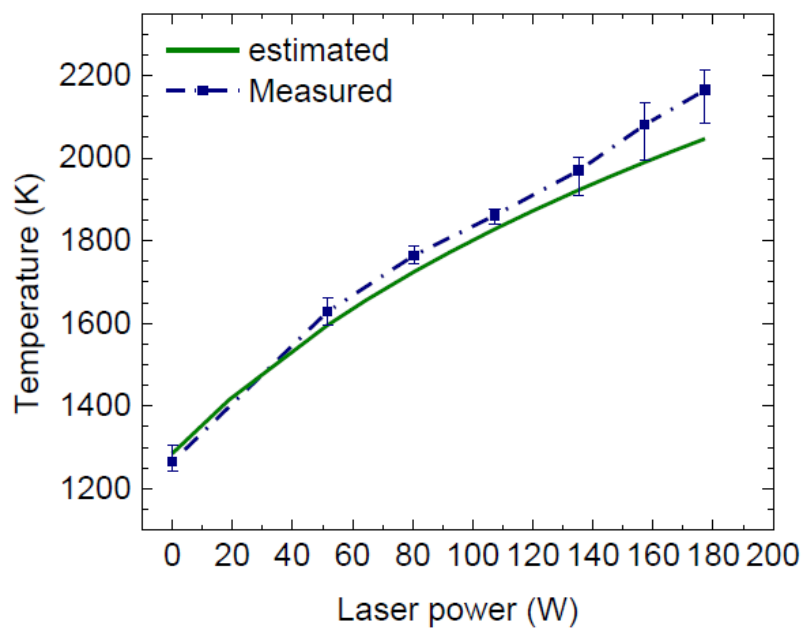


図 2.6 レーザー投入電力と表面温度の実験値と理論値の比較^[22]

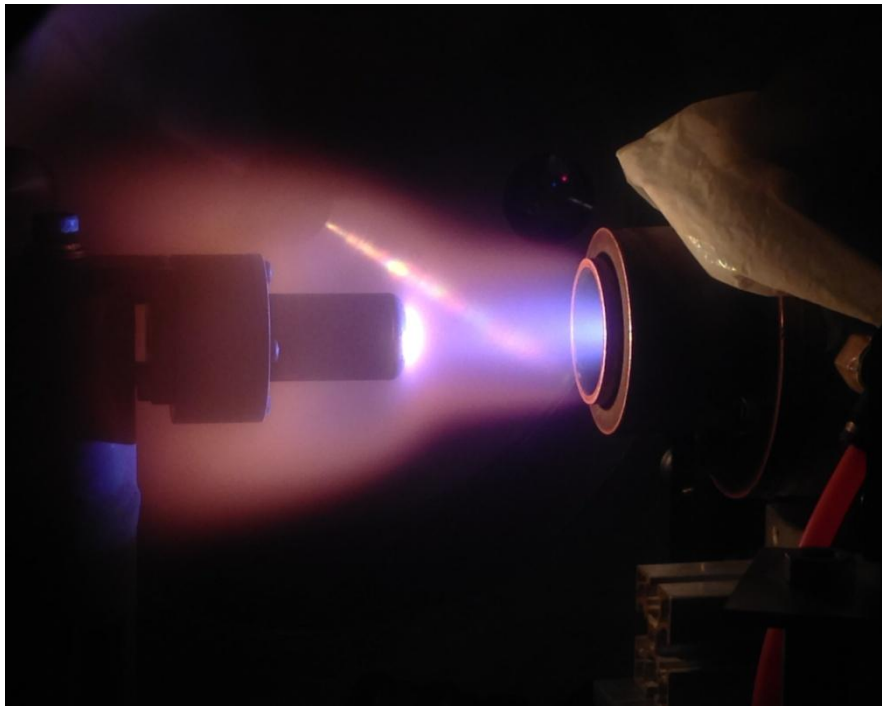


図 2.7 アーク・レーザー加熱風洞を用いた加熱試験中の様子

第 3 章 計測方法

プラズマ状態を診断する方法はそのアプローチの仕方から二種類に大別される．一つは直接プラズマ中に磁気プローブ等を挿入して計測を行う手法であり，この手法では直接プラズマの状態を計測するため，高い精度や細かい空間分布を得られるのが特徴である．もう一つの手法として，レーザーなどを用いた非接触な計測法が知られている^[23]．この手法は非接触であることが最大の利点であり，これによって気流を乱すことなく，さらにプローブでは耐えることのできないような高温のプラズマを診断することができる．本研究ではこのようなレーザーを用いたプラズマ診断の一つであるレーザー吸収分光法と，それを応用したクロスビーム吸収飽和分光法(XBSAS)を利用している．本章ではその原理と光学系について，また供試体表面温度の測定に用いた発光分光法についても併せて説明する．

3.1 レーザーを用いたプラズマ気流診断

3.1.1 レーザー吸収分光法

それぞれの原子が固有にもつ吸収スペクトルはその原子の状態によって本来の周波数からのズレや広がりをもつ．スペクトルの広がりはその放射エネルギーの極大値が半分になる二点間の間隔，つまり半値全幅(FWHM = Full Width at Half Maximum)で表す．この広がり原因の一つとして挙げられるのがドップラー(Doppler)広がりである．気体中の原子は速度分布を持っており，その原子へと吸収(放出)される光子はドップラー効果により周波数が変化する．原子の速度分布は高温になるにつれて広がるため，吸収(放出)スペクトルの半値全幅も高温になるにつれて広がる．この広がりにはガウス型の分布を示すため，スペクトルの広がりがこのドップラー広がりによるもののみであれば，半値全幅を測定することで気体の温度を計測することができる．

共鳴角振動数 ω_0 のある気体原子が速度 v_z の速さで運動しているとき，その運動方向に放出される光子を静止座標系で観測すると，その共鳴角振動数 ω は

$$\omega = \omega_0 + \delta\omega \quad (3.1)$$

となる．光子の放出による反跳がないとすると $\delta\omega$ は

$$\delta\omega = \omega_0 \left(\frac{v_z}{c} \right) \quad (3.2)$$

とかける．ここで c は光速である．このように相対速度の変化によって見かけの周波数が変わる現象は，一般にドップラー効果と呼ばれている．

気体中の原子の持つ速度分布がマクスウェル速度分布であるとするとき，

$$p(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{tr}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T_{tr}}\right) dv_z \quad (3.3)$$

となる．ここで m は原子の質量， k_B はボルツマン定数， T_{tr} は原子の並進温度である．また，この式から得られる原子の平均並進速度 v_A は，

$$v_A = \sqrt{\frac{2k_B T_{tr}}{m}} \quad (3.4)$$

である．よって(3.3)と(3.4)から v_z と $v_z - dv_z$ の間の速度を持つ原子の密度 $n_i(v_z)$ は，

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_A \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{v_z}{v_A}\right)^2\right] dv_z \quad (3.5)$$

となり，(3.1)の ω_v に置換すると，

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_A \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_A}\right)^2\right] d\omega \quad (3.6)$$

と書ける．吸収係数はターゲットとなる原子の数密度に比例する．したがって(3.6)と(3.4)から，気体全体から放出されるスペクトルのプロファイル $g(\omega)$ は，

$$g(\omega) = \frac{1}{\Delta\omega_D \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D}\right)^2\right] \quad (3.7)$$

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T_{tr}}{m}} \quad (3.8)$$

のような ω_v を中心とするガウス型になる．これがドップラー広がりと呼ばれるものであり，その広がり の程度を表す半値全幅は，

$$\Delta\omega_{FWHM,D} = \frac{2\omega_0 \sqrt{\ln 2}}{c} \sqrt{\frac{2k_B T_{tr}}{m}} \quad (3.9)$$

である。(3.9)を用いれば、計測された半値全幅から気体の並進温度を算出することが可能である。

3.1.2 吸収飽和

レーザー光の吸収は、原子の取りうる励起状態のうちある二準位間のギャップとレーザー光の波長が同じときにのみ、下準位の原子がエネルギーを吸収し励起されることによって起こる。励起された原子は不安定なため、クエンチングや発光を伴って下準位に遷移する。そのため通常は下準位に存在する原子の数 n_i が励起準位にある原子の数 n_j よりも多く、入射エネルギーに対する吸収量は線形になる。しかし、入射エネルギーがさらに大きくなると n_j が増大し n_i に近づくことがある。前者の場合、入射エネルギーと吸収信号は比例関係となるが、後者の場合にはその比例関係が崩れてしまうため吸収信号が歪められてしまう。この現象を吸収飽和と呼ぶ。レーザー吸収分光法における吸収飽和の影響について松井ら(参考文献)が研究成果を報告している。

3.1.3 クロスビーム吸収飽和分光法(XBSAS)による気流の点計測

比較的弱い強度を持つプローブ光と比較的強い強度を持つ飽和光の二つのレーザーを測定点で交差させ、その交差点のみの吸収プロファイルを得ることができる計測法である。野村らによってこの XBSAS がプラズマ風洞に応用され、世界で初めてプラズマの併進温度の計測が実証された^[24]。本研究では加熱試験中における淀み点の併進温度を計測するため、この XBSAS を用いた。

実際の XBSAS による計測は点計測であるため、測定対象となるプラズマの対称性は考慮する必要は無い。しかし本項では計算過程の簡略化のため、対象を軸対称のプラズマとして扱う。まず、プローブ光のみを入射した場合、光路上の吸収係数を半径 R から R まで積分すると、

$$-\ln\left(\frac{I_p}{I_{p0}}\right) = \int_{-R}^R k(x)dx \quad (3.10)$$

となる。 I_p と I_{p0} はそれぞれ、透過した光の強度と入射光の強度である。ここで、微小幅 dx を持つ飽和光を $x = x_0$ にてプローブ光と交差させるとプラズマは部分的に飽和し、そのときの吸収係数の積分値は、

$$-\ln\left(\frac{I_{ps}}{I_{p0}}\right) = \int_{-R}^{x_0-\Delta x/2} k_{cs} dx + \int_{x_0-\Delta x/2}^{x_0+\Delta x/2} k_{cs} dx + \int_{x_0+\Delta x/2}^R k dx \quad (3.11)$$

のようになる。 I_{ps} は交差点において吸収飽和が起きているときの透過光強度であり、 k_{cs} は

飽和点での吸収係数である．したがって(3.11)式から(3.10)式を差し引くことにより，以下の交差点のみの信号を得る．

$$-\ln\left(\frac{I_p}{I_{ps}}\right) = \{k(x_0) - k_{cs}(x_0)\}\Delta x \quad (3.12)$$

ここで， $k(x)$ は交差領域において一定であると想定している．また，励起光による原子の蛍光は，プローブ光に対して強度が十分小さく無視できるため省略している．

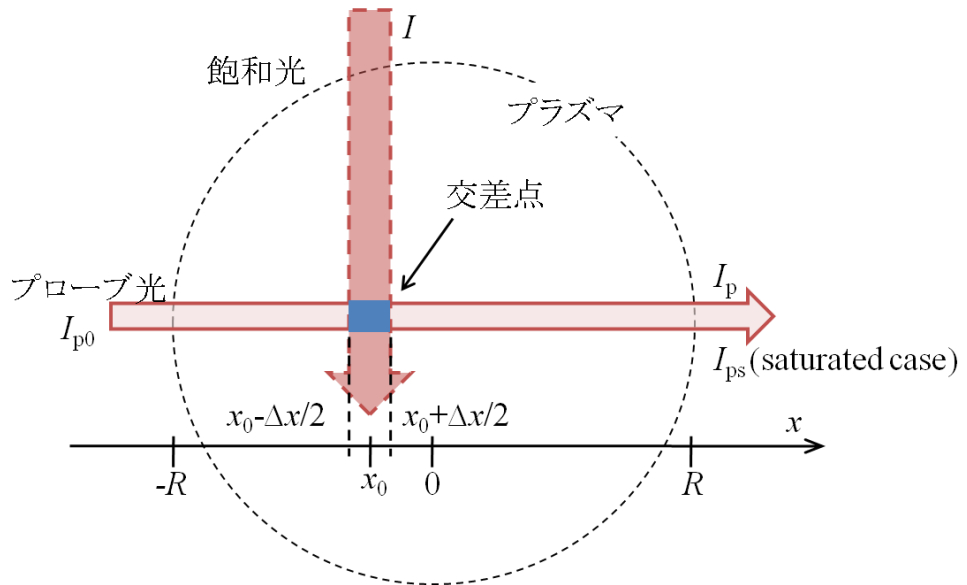


図 3.1 クロスビーム吸収飽和分光法のイメージ

多くの場合， I_p と I_{ps} の信号差が非常に小さく，個別に測定した I_p と I_{ps} を用いて式(3.12)から $k(x_0) - k_s(x_0)$ を算出するのは非常に困難である．そこで，飽和光のみに特定の周波数（波長変調よりも十分大きな周波数）を持ったスイッチング変調をかけることにより，交差点での吸収飽和を断続的に発生させる．こうして得られるプローブ光のシグナルは図のようになり，ここからロックインアンプによってスイッチング変調の実効振幅のみを抽出することで，交差点のみの吸収プロファイルを得る．さらにこの手法ではノイズがキャンセルされるため，より高精度なプロファイルの取得が可能であることも利点の一つである．ここで式(3.12)において $\Delta I (= I_p - I_{ps})$ を導入すると， x が十分小さいときの $\ln(1-x)$ は x で近似できるため，

$$-\frac{\Delta I}{I_{ps}} = \{k(x_0) - k_{cs}(x_0)\}\Delta x \quad (3.13)$$

と書ける.

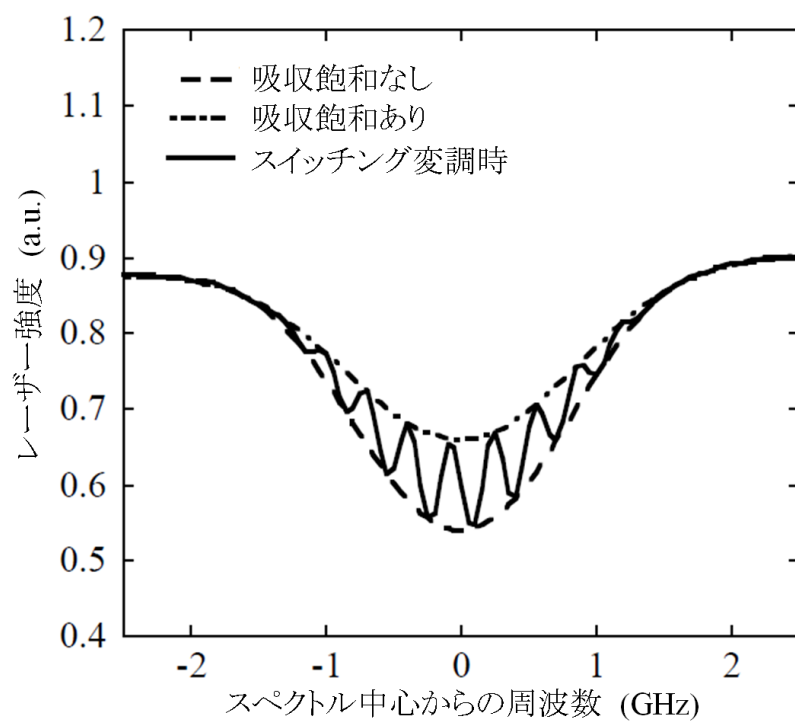


図 3.2 XBSAS で得られるスペクトル

3.1.4 吸収係数と並進温度

周波数 ν_0 - $d\nu$ のレーザーがプラズマ中に入射すると、伝播方向に $(d\nu/\nu_0)$ の速度成分を持つ原子のみがレーザーを吸収し励起される．そのため一本のレーザーを用いるレーザー吸収分光法で得られる吸収スペクトルは、一方向の光路上における熱平衡状態の速度分布関数が線形の高スミアン分布として現れていた．その一方で XBSAS では、プローブ光と飽和光という二本の同じ周波数を持ったレーザーを用いており、それぞれ x 方向と y 方向に直交して伝播していく．この場合、プローブ光と飽和光の両方を吸収する原子は x 方向と y 方向に同じ速度を持っていなければならない．吸収係数を x 方向と y 方向に同じ速度を持つ原子グループと、異なった速度を持つ原子グループとで別々に表すと以下のようになる．

$$k(\nu) = K_i \frac{\sqrt{2\ln 2} \Delta \nu_L}{\pi^{3/2} \Delta \nu_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left(\nu_\zeta - \nu_0\right)^2 / \left(\Delta \nu_D / 2\sqrt{\ln 2}\right)^2\right\} \times \alpha d\nu_\zeta}{\left(\nu - \nu_\zeta\right)^2 + \left(\Delta \nu_L / 2\right)^2} + K_i \frac{\sqrt{2\ln 2} \Delta \nu_L}{\pi^{3/2} \Delta \nu_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left(\nu_\zeta - \nu_0\right)^2 / \left(\Delta \nu_D / 2\sqrt{\ln 2}\right)^2\right\} \times \{1 - \alpha\} d\nu_\zeta}{\left(\nu - \nu_\zeta\right)^2 + \left(\Delta \nu_L / 2\right)^2} \quad (3.14)$$

$$\alpha = \exp\left\{-\left(\nu_\zeta - \nu_0\right)^2 / \left(\Delta \nu_D / 2\sqrt{\ln 2}\right)^2\right\}$$

飽和光によって吸収飽和が起こるのは最初の項なので、吸収飽和が無いときとあるときの差を表すと、

$$k(\nu) - k_{cs}(\nu) = K_i \frac{\sqrt{2\ln 2} \Delta \nu_L}{\pi^{3/2} \Delta \nu_D} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{-2\left(\nu_\zeta - \nu_0\right)^2 / \left(\Delta \nu_D / 2\sqrt{\ln 2}\right)^2\right\} d\nu_\zeta}{\left(\nu - \nu_\zeta\right)^2 + \left(\Delta \nu_L / 2\right)^2} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{-2\left(\nu_\zeta - \nu_0\right)^2 / \left(\Delta \nu_D / 2\sqrt{\ln 2}\right)^2\right\} d\nu_\zeta}{\left(\nu - \nu_\zeta\right)^2 + \left(\Delta \nu_L \sqrt{1 + I/I_s(\nu)} / 2\right)^2} \right\} \quad (3.15)$$

となる．ここで、完全な吸収飽和が起きているとすると式(3.15)は、

$$k(\nu) - k_{cs}(\nu) = K_i \frac{\sqrt{2\ln 2} \Delta \nu_L}{\pi^{3/2} \Delta \nu_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{-2\left(2\sqrt{\ln 2} / \Delta \nu_D\right)\right\} d\nu_\zeta}{\left(\nu - \nu_\zeta\right)^2 + \left(\Delta \nu_L / 2\right)^2} \quad (3.16)$$

と変形され、これはドップラー広がり $\Delta \nu_D / \sqrt{2}$ のフォークト関数である．よってこの式から導かれる並進温度は、

$$T_{tr} = \frac{mc^2}{8\ln 2kv_0^2} \Delta v_{D_XBSAS}^2 \quad (3.17)$$

である．また，吸収飽和が不完全であるときは，

$$T_{tr} = \frac{mc^2}{4\ln 2kv_0^2} \left(\frac{1}{\alpha} \Delta v_{D_XBSAS} \right)^2 \quad (3.18)$$

で算出される．ここで α は真の半値全幅(FWHM)に対する XBSAS での計測結果の比である．本研究においてはこの α を 0.69 として計算を行った．

3.2 発光分光法

3.2.1 感度校正

本研究でのサンプルの表面温度計測は発光分光法による計測を用いた。発光の計測には StellarNet, Inc 製の分光器を用いた。分光器には波長によって感度が異なるため、計測スペクトルは真のスペクトルから歪んでしまう。そのため分光器を使用する際には、その感度校正が必要となる。本研究では絶対感度校正用の標準光源(タングステナーハロゲンランプ)を用いた。また、実験における光学系ではサンプルと分光器の間にチャンバーの石英窓があるため、感度校正と同時に石英窓での反射・吸収による歪みの修正も行った。今回レーザー加熱に用いた波長が 980 nm であるため、発光分光の計測に干渉しないよう 650-950 nm のショートパスフィルター(Throlabs Inc. FES0950)を通してている。

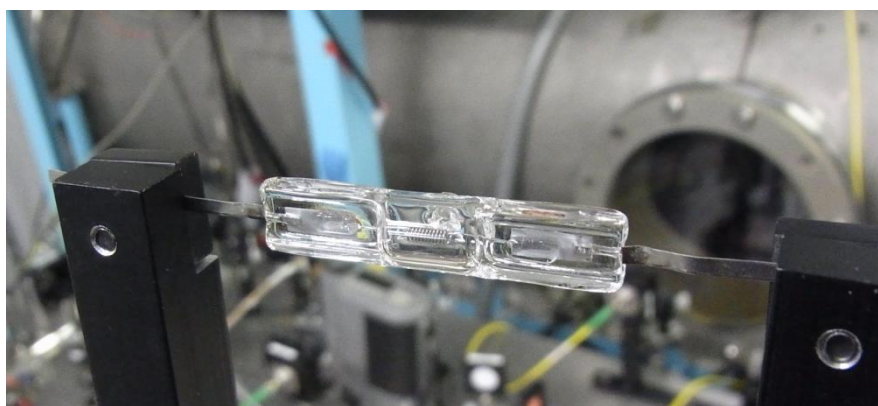


図 3.3 絶対標準光源(タングステナーハロゲンランプ)

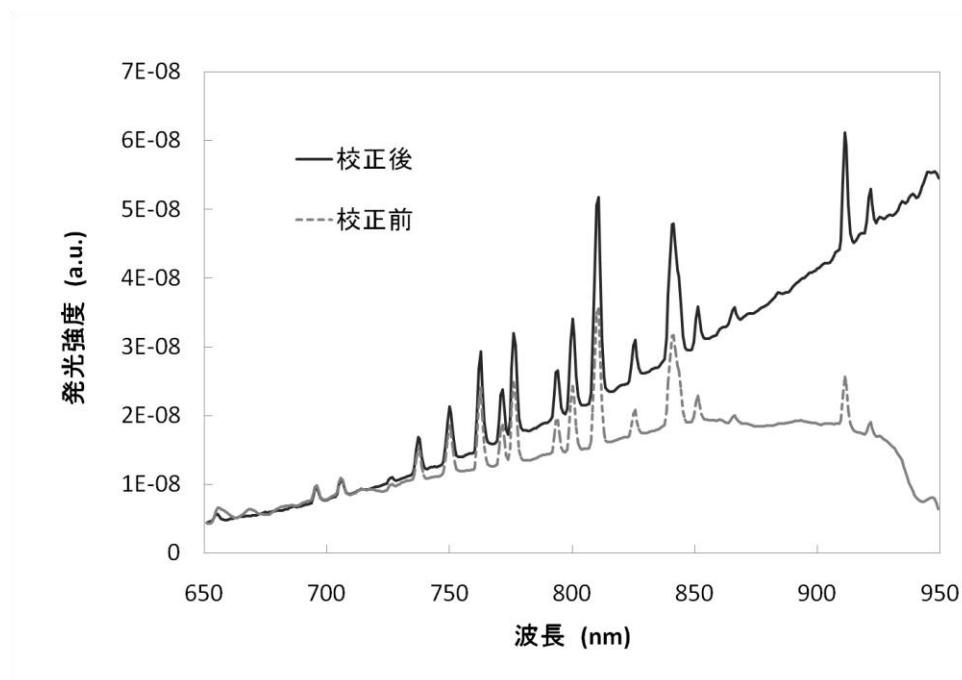


図 3.4 感度校正前と校正後のスペクトル

3.2.2 プランクの法則

黒体から輻射される電磁波のスペクトル(分光放射強度)は黒体の温度のみに依存する(プランクの法則)ことが知られている. すなわちそのスペクトルを分光器によって計測し解析することで物体の温度を算出することができる. フィッティング関数 I' は波長 λ と温度 T の関数として,

$$I'(\lambda, T) = A \frac{hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (3.19)$$

と表される. ここで, A は任意の比例定数, h はプランク定数, k はボルツマン定数, c は光速度を表す. 図 3.5 に実際に計測されたスペクトルとフィッティング結果の例を示す. アーク風洞加熱試験中はプラズマの発光スペクトルも観測されてしまっているため, その発光スペクトルを差し引いた輻射のみのスペクトルに対しフィッティングを行っている.

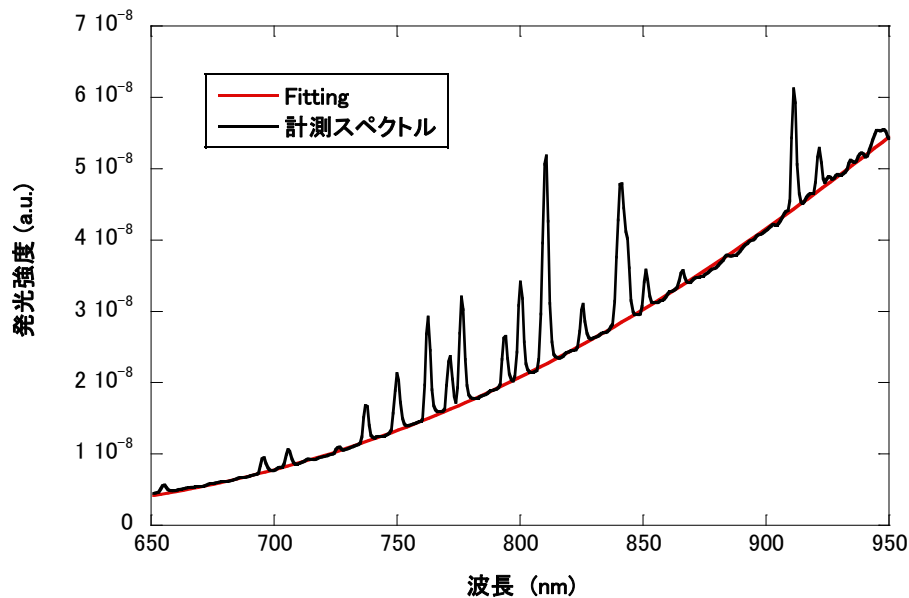


図 3.5 計測した輻射スペクトルとフィッティング結果

第 4 章 サンプル観察・評価装置

4.1 走査型電子顕微鏡(SEM)

対象範囲内に細く絞った電子線を照射・走査し、発生する弾性散乱電子や二次電子などを検出することで数 μm レベルの結晶形状や構造を観察することのできる顕微鏡。本研究では東大の物性研究所にある共同利用設備(JEOL 社: JSM-5600)を利用した(図 4.1)。



図 4.1 東京大学物性研究所の SEM・EDX 分析装置

4.2 エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)

電子線を物体に照射すると様々なエネルギーの電磁波が発生する。EDX とはその特性 X 線を解析することによって元素分析や定量分析を行う分光法である。

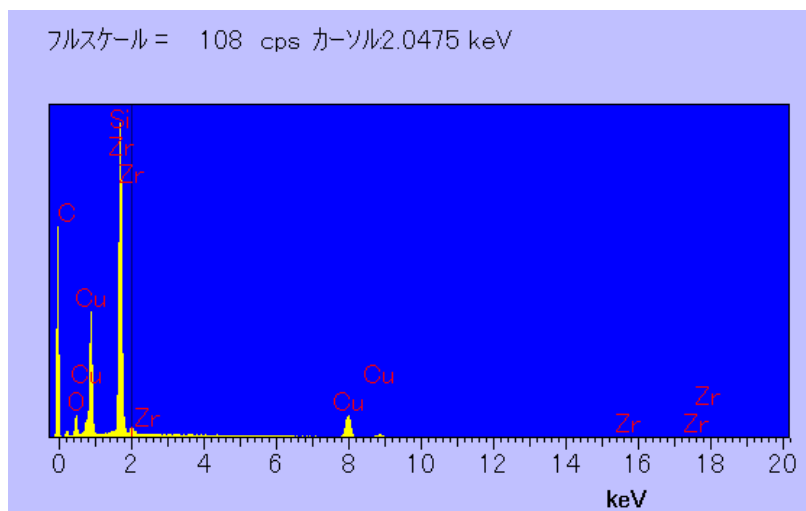


図 4.2 EDX で計測された特性 X 線のスペクトル

第 5 章 材料加熱試験へ向けた Ar-O₂ 予混合型アーク加熱風洞の改良

5.1 表面コーティングによる電極損耗の低減

第 1 章にて紹介したとおりアーク風洞を材料試験に用いる場合、電極損耗による気流の汚染が大きな問題であると指摘されている。当研究室の持つコンストリクタ型のアーク風洞は高温の放電室内に電極が露出しているため、電極の融解が容易に起こってしまうことが欠点であった。特に大気圏再突入などの模擬試験を行う際には作動ガスに酸素を混合しなければならず、酸化による電極損耗によって引き起こされるのは気流汚染だけでなく、アーク風洞の作動が不安定になることで長時間の加熱試験が困難となってしまうこともある。そこで当研究室では、この電極損耗に対する対策としてアノードとカソードそれぞれに耐酸化性を高めるコーティングを施した。

5.1.1 Cu-Cr コーティング Cu アノード

アノードの電極損耗を抑制するため、Cu のアノードに対し Cu-Cr の粉末を減圧プラズマ溶射(LPPS; Low Pressure Plasma Spray)によってコーティングを施した。過去の研究から、高温で生成される Cr の酸化物が電極の損耗を抑える働きをすることが報告されている[25][26]。また、アーク風洞のアノードに応用した先行研究から、片面のコーティングよりも両面のコーティングが非常に有効であることが分かっている[27]。また、最適な Cr の含有量について研究・考察されており、本研究ではその結果を元に最も効果の高い Cu-50vol.%Cr のコーティングを両面に施したアノードを使用した。先行研究では使用しているアーク風洞は作動ガスが比混合型であるため、放電室内でのガス種の分布に偏りが生じてしまったことが作動の不安定につながったと考えられている。しかし、本研究で使用したアーク風洞は予混合型であるため、放電室内部のガス種の分布に偏りが生じずより安定な作動が期待できる。表 5.1 に純銅とコーティングを施したアノードでの損耗量の変化を示した。コーティングによって電極損耗量が大幅に低減されており、安定作動にも大きく貢献した。

	試験前	試験後	損耗量
純銅	8.2371g	8.2112g	25.9mg
Cu-Cr コーティング	7.8538g	7.8447g	9.1mg

表 5.1 Cu-Cr コーティングによる損耗量の変化

5.1.2 ZrN コーティング Zr カソード

アルゴンガスを作動ガスとして使用する場合のカソードは、その融点(3695 K)の高さからタングステンを用いている。しかし作動ガスに酸素を含む場合にはタングステンは容易に酸化し、融点の低い酸化タングステンになってしまうため激しく損耗してしまう。そこで本研究ではカソードの損耗を抑制するため、窒化ジルコニウム(ZrN)を使用した^{[28][29][30]}。ジルコニウム自体の融点はさほど高くないが、窒化ジルコニウムの融点は 3427 K もの高温であり、かつ酸化雰囲気中でも酸化反応が起こりにくいという成果が報告されている。今回使用した窒化ジルコニウムは純ジルコニウムを窒素プラズマに曝すことで表面の窒化処理を行った。表 5.2 にマイクロ波放電管の作動条件と図 5.1 に処理後のジルコニウムカソードの様子を示す。結晶構造のきれいな窒化ジルコニウムは金色になることが知られており、今回は(c)の条件で最も上質なジルコニウムを得ることができた。

	(a)	(b)	(c)
マイクロ波電力 (W)	500	600	600
窒素ガス流量 (slm)	1.0	1.0	1.2
処理時間 (min)	30	40	40

表 5.2 窒化処理条件

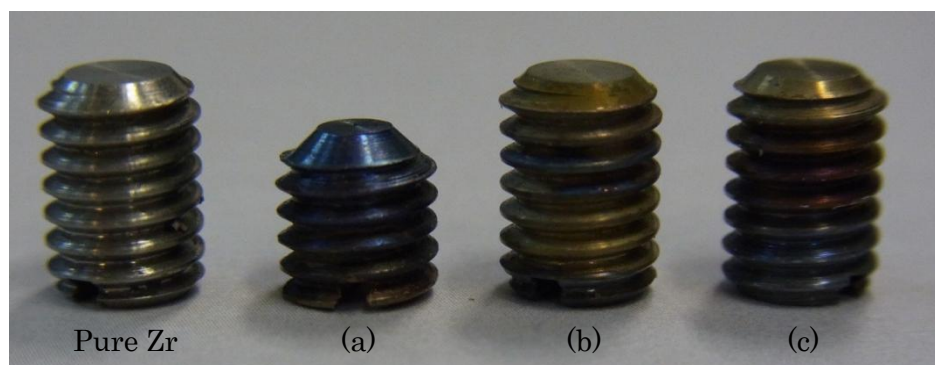


図 5.1 処理前の Zr カソード(Pure Zr)と窒化後のカソードの様子

5.2 サンプルホルダー

本研究で用いたサンプルホルダーの CAD 図を図 5.2 に示す. ホルダーカバーは窒化ケイ素(SiN), サンプルを支える支柱には窒化ホウ素(BN), 後方は銅でできており, 加熱試験中は冷却水で冷却されている. サンプル本体は前方の酸化アルミニウム(Al_2O_3)にセラミックボンド(アロンセラミック)によって接着・焼結し, 気流が最初にサンプルに当たる状態で加熱試験を行った. 実際のセッティング状態の様子を図 5.3 に示す.

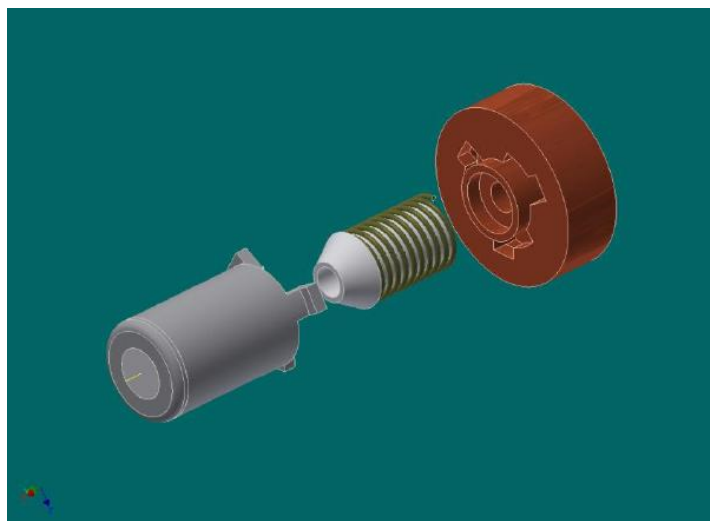


図 5.2 サンプルホルダーの 3D-CAD 図

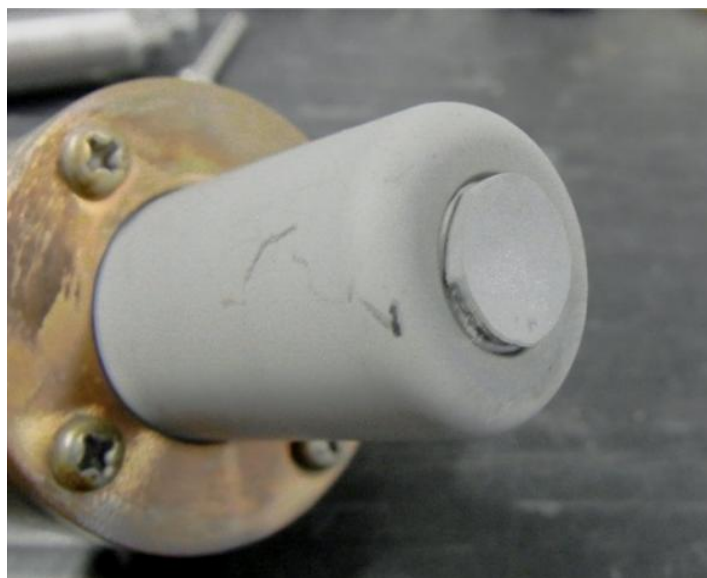


図 5.3 サンプルホルダーに試験サンプルを装填した様子

第 6 章 SiC 加熱試験

6.1 加熱試験準備

6.1.1 SiC サンプルの作製

本研究の加熱試験対象として使用した SiC のサンプルは SPS を用いて作製した．表 6.1 に焼結条件を，図 6.1 と図 6.2 にそれぞれ作製した SiC サンプルとその SEM 画像を示す．

真空度	5.0 Pa (Ar 置換)
焼結圧	3.5~4.0kN
焼結温度	1800 K
時間	5 min

表 6.1 サンプル焼結条件

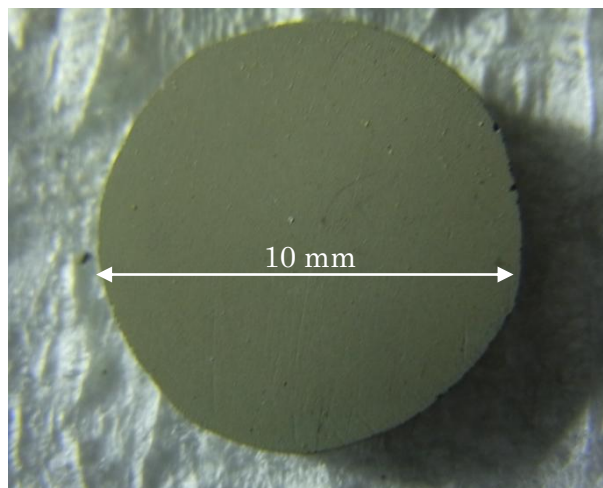


図 6.1 SPS で作成した SiC サンプル

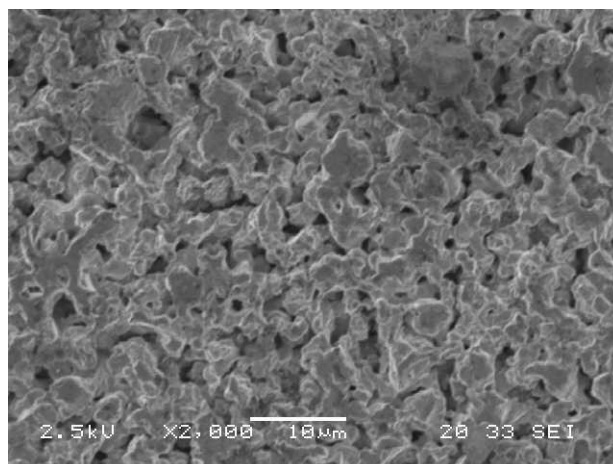


図 6.2 作成した SiC 表面の SEM 画像

6.1.2 光学系

図 6.3 に加熱試験中使用したクロスビーム吸収飽和分光法の光学系を示す。

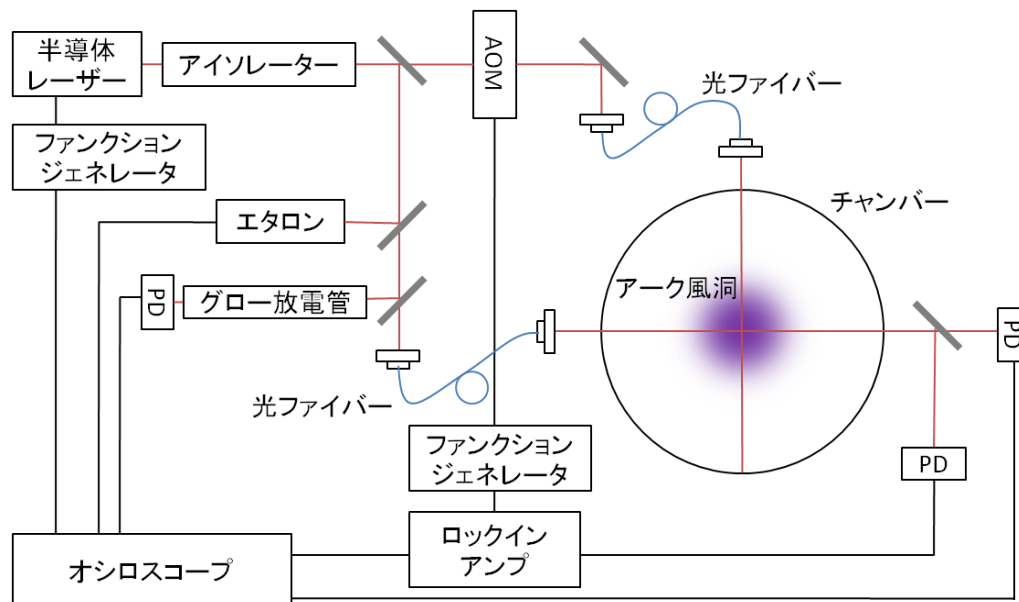


図 6.3 クロスビーム吸収飽和分光法の光学系

半導体レーザーはファンクションジェネレータによって 0.1 Hz の周波数、10 GHz の幅で変調されている。変調されたレーザー光はビームスプリッターによって飽和光とそれ以外に分割される。さらに飽和光は AOM (Acousto-optic Modulator, 1205C; Isomat Corp.) によって変調され、光ファイバー透過後にチャンバー内部の気流に入射される。気流に入射される飽和光は 0.8 mm の幅を持ち、その出力はおよそ 1.2 mW である。分割されたプローブ光も光ファイバーによってチャンバー内に導かれ、測定点において飽和光と交差したあと、二つに分割されそれぞれフォトディテクター(DET100; Thorlab Inc.)によって計測される。交差点でのプローブ光の直径は 0.8 mm であり、出力は 18 μ W 程度である。ビームの直径はビームプロファイラ(SP503U; Ophir Optronics Solutions Ltd.)を用いて計測された値である。二つに分割されたプローブ光の一つはレーザー吸収分光法(LAS)用の参照データとしてオシロスコープに導入され、もう一つはロックインアンプ(LIA, SR830; Stanford Research Systems Inc.)へと導かれて飽和光の変調成分のみを抽出し、オシロスコープへと出力される。分割されたレーザー光の一つはエタロンへと導入され、計測データの波長を定める参照データとして利用した。また、アルゴンを封入したグロー放電管にレーザーを透過させ、気流から正しい吸収スペクトルを得るための参照スペクトルとして使用した。

6.1.3 淀み点におけるプラズマ流の併進温度計測結果

サンプル表面(淀み点)での酸素分圧を算出するため、よどみ点における気流の併進温度をクロスビーム吸収飽和分光法によって計測した。計測に用いた吸収スペクトルはアルゴンの $772.37\text{ nm}[3s^23p^5(^2P_{3/2})4s-3s^23p^5(^2P_{3/2})4p]$ を用いた。図 6.4 に示すように、サンプル表面から 0.5 mm の位置でレーザー光を交差させ計測を行った。表にアーク風洞投入電力 1.2 kW での各ガス流量における計測結果を示す。

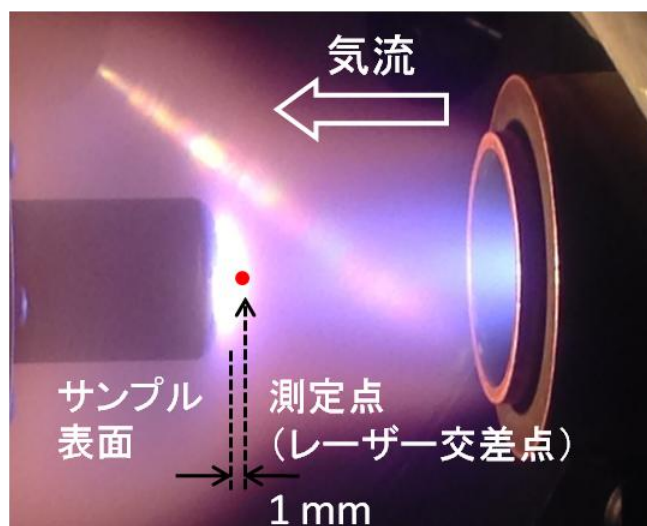


図 6.4 衝撃波層内の計測点

ガス流量 (slm)		淀み点並進温度 (K)
Ar	O2	
4.0	0	6960
4.0	0.1	6150
4.0	0.3	5650
4.0	0.6	5470

表 6.2 各ガス流量における淀み点並進温度の計測結果

6.1.4 酸素解離度と酸素分圧の見積もり

よどみ点温度から酸素分圧を見積もるため，作動ガスの各温度における酸素解離度を熱平衡計算によって見積もった．ガス種は本研究で用いたアルゴンと酸素とした．平衡計算に用いた化学反応モデルを

表 6.3 に，計算結果を図 6.5 に示す．

化学反応式モデル
$\text{Ar} + e = \text{Ar}^+ + e + e$
$\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$
$\text{O}_2 + \text{O} = \text{O} + \text{O} + \text{O}$
$\text{O}_2 + \text{Ar} = \text{O}^+ + \text{O} + \text{Ar}$
$\text{O} + e = \text{O}^+ + e + e$
$\text{O} + \text{O} = \text{O}_2^+ + e$
$\text{O} + \text{O}_2^+ = \text{O}_2 + \text{O}^+$

表 6.3 平衡計算で用いた化学反応モデル

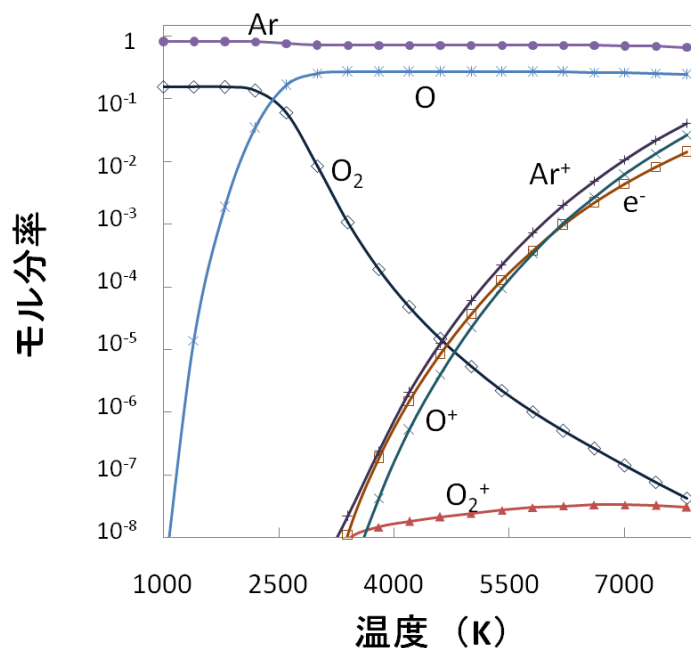


図 6.5 平衡計算結果

この計算結果から，5000 K を超える本試験の衝撃波層内淀み点においては 99 % 以上の酸素が反応性の高い原子状酸素となっており，実際の大気圏再突入環境のような原子状酸素による酸化反応の影響を正しく評価できる試験環境を実現できていることが分かる．

6.2 加熱試験

6.2.1 アーク・レーザー加熱風洞の作動条件

表 6.4 に SiC サンプル番号とアーク・レーザー加熱風洞の作動条件を示す．実施した加熱試験の数は 8 回，酸素分圧は 148 Pa, 430 Pa, 800 Pa にて試験を行い，各酸素分圧において温度のみを変えた加熱試験を行った．

ガス流量[slm]		アーク投入 電力[kW]	酸素分圧 [Pa]	レーザー出力 [W(A)]	表面温度 [K]	試験時間 [s]
アルゴン	酸素					
4.0	0.1	1.2	148	70 (40)	1610	100
				100 (60)	1770	
				125 (70)	1950	
4.0	0.3	1.2	430	50 (30)	1530	600
				85 (50)	1710	100
				130 (80)	2030	
4.0	0.6	1.8	800	100 (60)	1760	300
				150 (100)	2210	

表 6.4 SiC 加熱試験条件

6.3 加熱試験結果

6.3.1 重量変化

表 6.5 と図 6.6 に試験前後の重量変化率をまとめたものを示す。図において白丸は重量が増加し，黒丸は重量が減少したことを表している。アーク風洞の出口径が 30 mm，サンプル径が 10 mm なので，損耗した電極の金属粒子の 1/3 がサンプルに付着したと仮定し，損耗率を(測定した重量変化率)－(電極損耗率)/3±(電極損耗率)/6 として見積もった。

酸素分圧 [Pa]	表面温度 [K]	重量変化率 [mg/min]	電極損耗率 [mg/min]	損耗率 [mg/min]
148	1610	0.6	0.14	0.6 ± 0.02
	1770	-2.8	0.47	-3.0 ± 0.08
	1950	-16.0	0.03	-16.0 ± 0.01
430	1530	0.1	0.03	0.1 ± 0.03
	1710	-0.5	0.02	-0.5 ± 0.01
	2030	-21.2	0.25	-21.3 ± 0.04
800	1760	-0.2	0.48	-0.4 ± 0.08
	2210	-1.2	0.63	-1.5 ± 0.10

表 6.5 加熱試験の損耗率

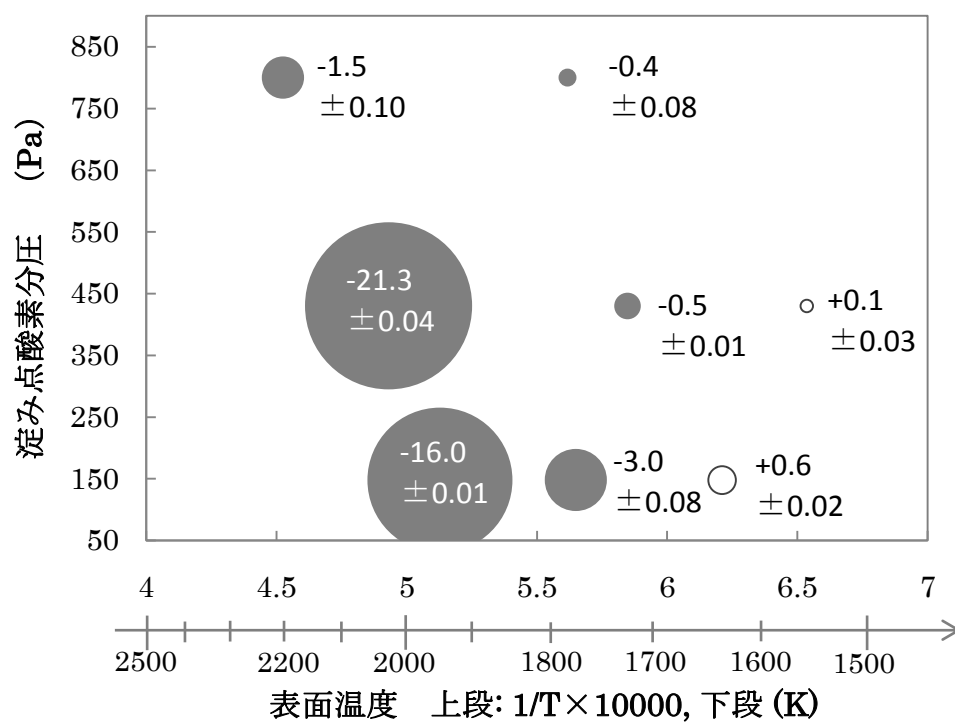


図 6.6 加熱試験条件と損耗率

6.3.2 電子顕微鏡による観察

加熱試験後のサンプルの表面・酸化断面を電子顕微鏡によって観察した。倍率 2000 倍における代表的な画像を示す。

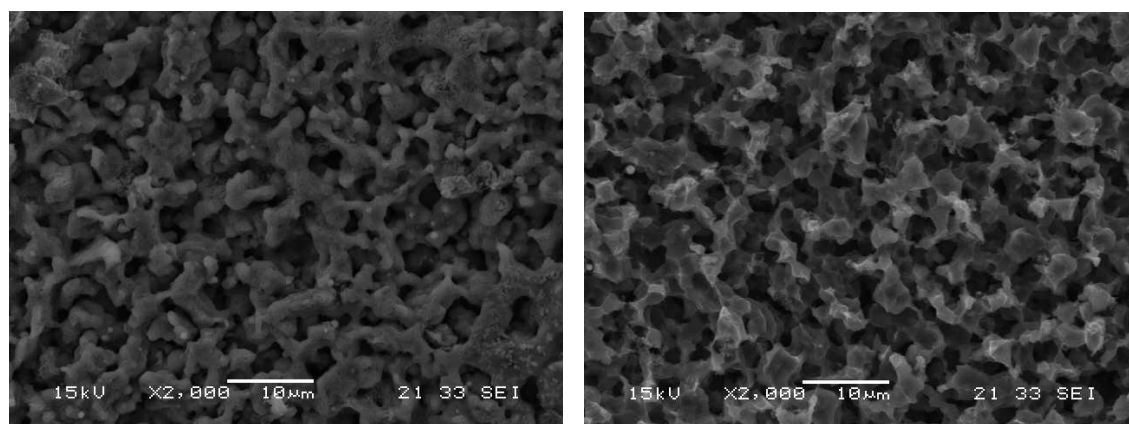


図 6.7 酸素分圧 148 Pa, (左)1610 K, (右)1950 K

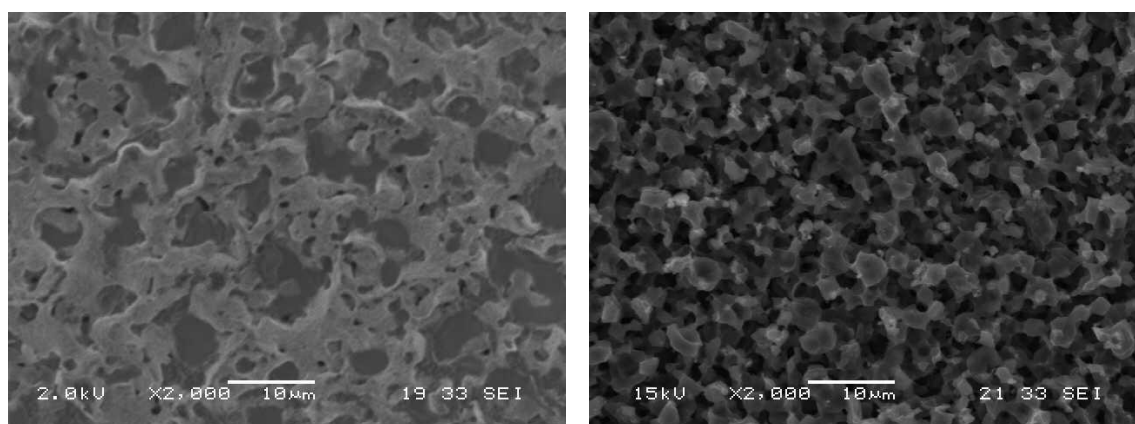


図 6.8 酸素分圧 430 Pa, (左)1530 K, (右)2210 K

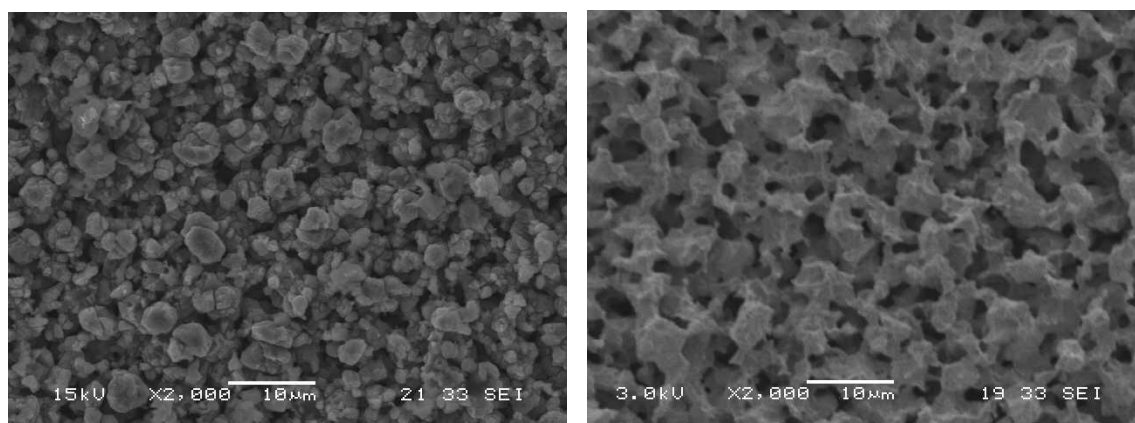


図 6.9 酸素分圧 800 Pa, (左)1760 K, (右)2210 K

以上の SEM 画像を比較してみた結果，試験時間が 100 s と短いためか大きな差は見られない．しかしより高温での加熱試験を行ったものでは表面構造に違いがみられた．特に図 6.7 酸素分圧 148 Pa において表面微細構造の違いが顕著に表れているように，1950 K では 1610 K での加熱試験に比べ微細構造の角が鋭利になっていることがわかる．これは，アクティブ酸化によって表面の炭化ケイ素が酸化され，二酸化炭素や一酸化ケイ素となって表面の構造が損耗されたことが原因ではないかと推測される．また，比較的低温での試験を行った材料表面では，表面に二酸化ケイ素が堆積したため角が丸く，結晶が形成されている様子が確認できる．

◆ 断面図と酸化層のラインスキャン結果

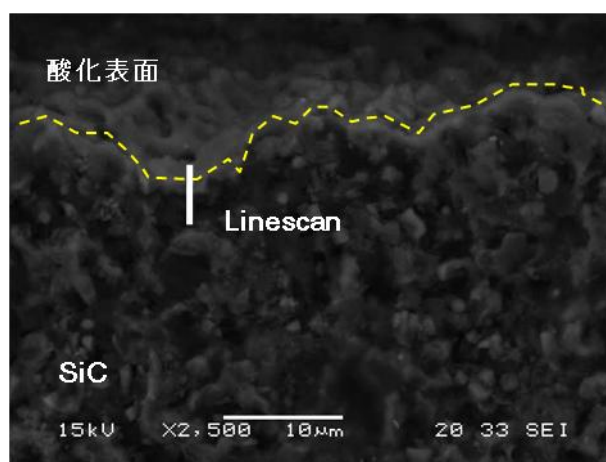


図 6.10 酸化表面断面図（酸素分圧 430 Pa, 1530 K）

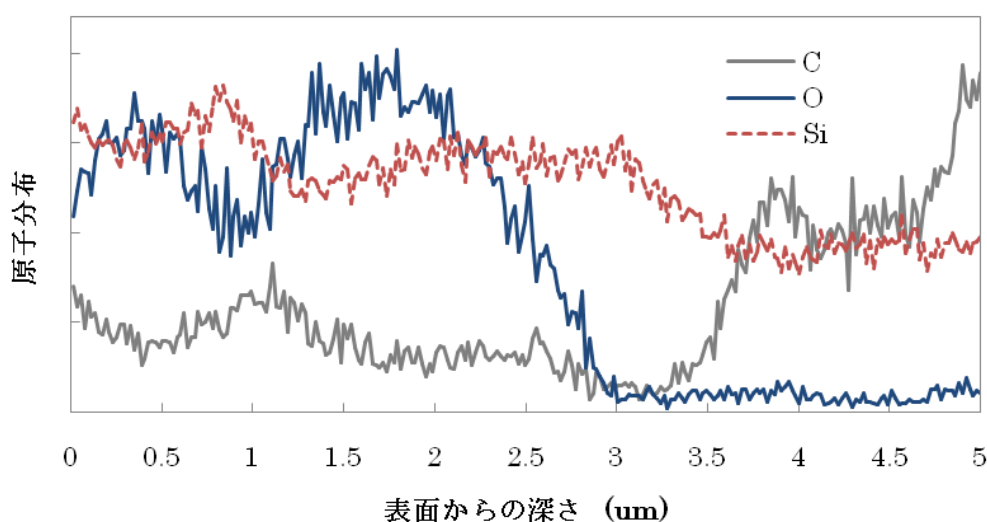


図 6.11 酸化表面の原子分布（酸素分圧 430 Pa, 1530 K）

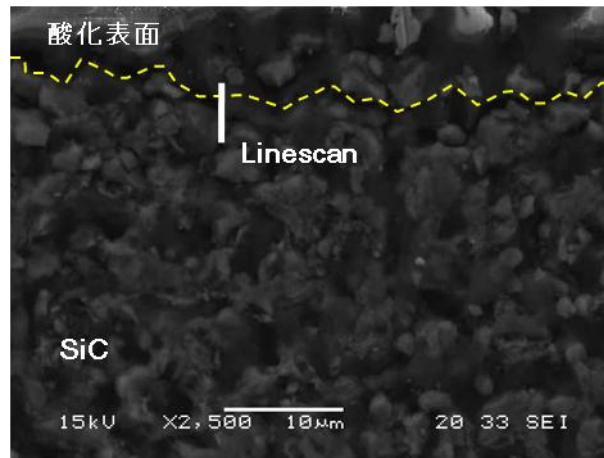


図 6.12 酸化表面断面図（酸素分圧 430 Pa, 1530 K）

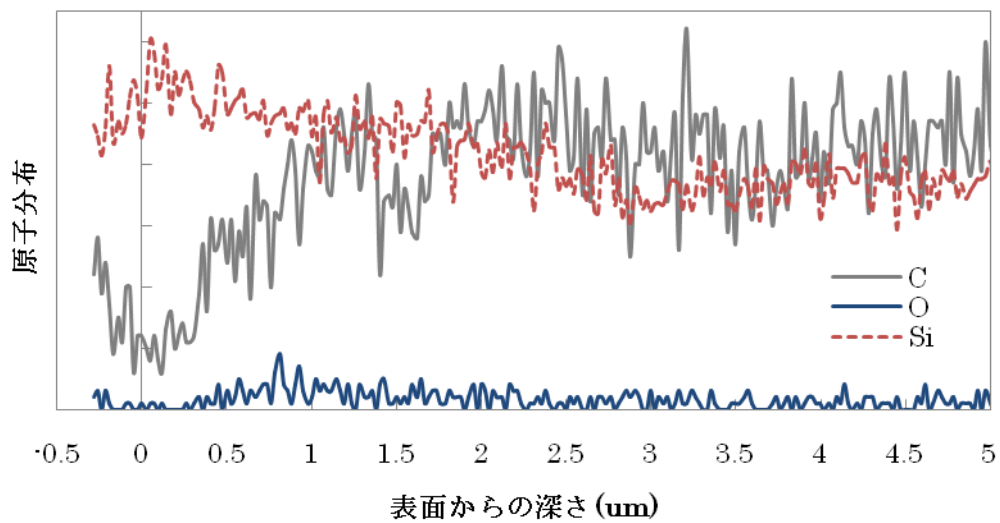


図 6.13 酸化表面の原子分布（酸素分圧 430 Pa, 1530 K）

損耗の少なかったサンプルと損耗の大きかったサンプルでは、その断面図の SEM 画像に明らかな変化は見られなかった。しかし表面付近の原子分布を分析してみたところ、表層ではその組成に大きな違いがみられた。まず、図 6.10 と図 6.11 に示すような損耗の少なかった条件[酸素分圧 430 Pa, 1530 K]で試験したサンプルにおいては、深さ 3 μm までにたくさんの酸素が存在し、その半面で炭素はほとんど存在していないことが分かる。ケイ素の

量は勾配があるものの十分存在しているため、この条件では **Passive** 酸化が起きたことによって表層に SiO_2 が堆積し、その結果として損耗量が抑えられたのではないかと考えられる。次に図 6.12 と図 6.13 のような比較的損耗の多かった条件[酸素分圧 800 Pa, 2210 K]において加熱試験を行ったサンプルでは、高い酸素分圧での試験にもかかわらず表面に酸素はほとんど存在しなかった。つまり SiO_2 がほとんど堆積しなかったために SiC のまま酸化され、損耗が進んでしまったと考えられる。

6.3.3 EDX による元素分析結果

それぞれの加熱試験条件における材料表面の原子分率を EDX(エネルギー分散型 X 線分析)によって計測した。その結果を表 6.6 に示す。

酸素分圧 (Pa)	表面温度 (K)	原子分率 (%)		
		Si	C	O
148	1610	56	12	32
	1770	57	34	9
	1950	47	46	7
430	1530	51	3	46
	1710	37	15	48
	2030	42	50	8
800	1760	55	24	21
	2210	42	49	9

表 6.6 各試験条件におけるサンプル表面の原子分率

今回の表面元素分析においては、加熱試験を行った材料表面をそのままの状態を観察したため構造が非常に粗く、定量分析の精度が低くなっている。したがって、図の分率にはおよそ数%程度の誤差を含んでおり、今回は大まかな傾向を掴むためのデータとして評価を行った。

第 7 章 ZrB₂-SiC 加熱試験

7.1 試験条件

表に試験条件を示す. SiC の試験結果から判断すると, この条件は Passive 酸化の領域であると考えられる.

アーク風洞投入電力		1.8 kW
レーザー出力		75 (40) W(A)
ガス流量	アルゴン	4.0 slm
	酸素	0.3 slm
酸素分圧		430 Pa
サンプル表面温度		1530 K
加熱時間		600 s

表 7.1 試験条件

7.2 結果

7.2.1 酸化表面の分析結果

図 7.1 に加熱試験後の ZrB₂-SiC の表面の電子顕微鏡画像と, 表 7.2 に EDX の分析結果を示す.

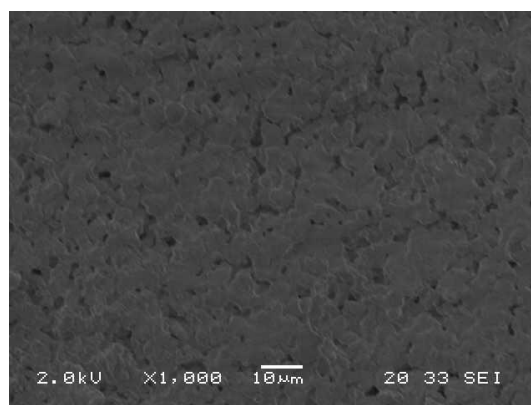
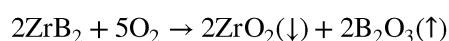


図 7.1 表面の SEM 画像

元素	原子分率(%)
Zr	32.5
Si	20.4
C	7.5
O	39.6

表 7.2 酸化表面の X 線分析結果

式に本研究における $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ の酸化反応のモデルを示す．このモデルからサンプル表面に存在しうる物質は SiC , SiO_2 , ZrO_2 , ZrB_2 の 4 種類である．元素分析の結果から組成の比を算出すると， $\text{SiC} : \text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{ZrB}_2$ は $7.5 : 12.9 : 6.9 : 25.6$ であった．したがって， SiC のままでの損耗に対し SiO_2 が十分に多く生成されているため，この試料では **Passive 酸化** が支配的に起きたと考えられる．この試験における加熱条件は， SiC での試験結果と照らし合わせても **Passive 酸化** の領域であるため，整合性が取れており妥当な結果であるといえる．



7.2.2 酸化断面の分析結果

次に，図 7.2 に酸化面の断面図を観察した結果を，図に断面における元素分布のマッピングを示す．こちらは前章で示した SiC の断面図とは明らかに違い，表面付近に $27\text{ }\mu\text{m}$ 程度の層が形成されていた．

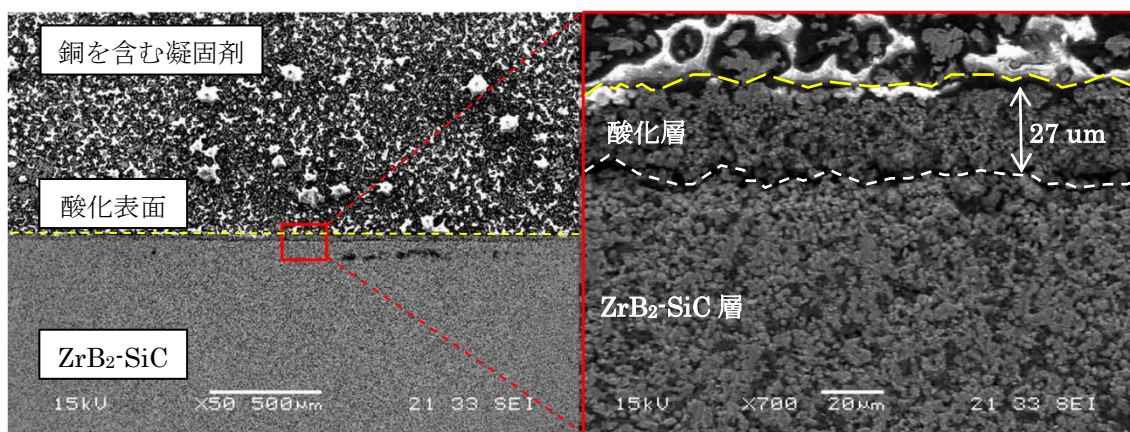


図 7.2 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ の酸化断面図

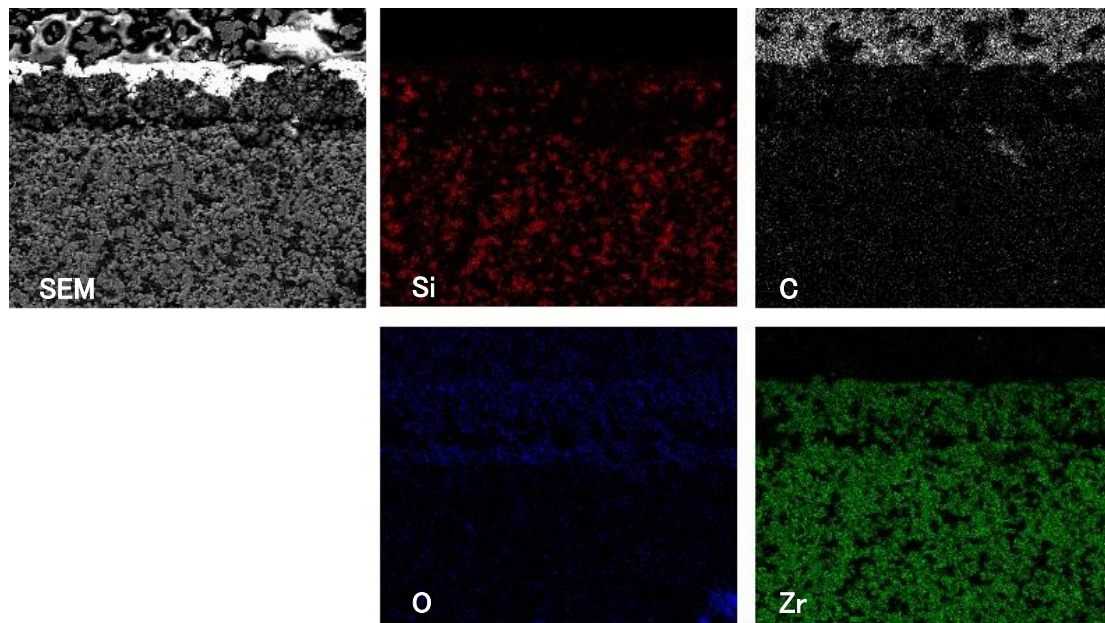


図 7.3 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 酸化断面の原子分布マッピング結果

さらに図 7.3 のマッピングによる元素分布の解析結果から，表層とそのすぐ下の面にのみ酸素の分布が強く出ている．これはまさに式のような酸化反応によって $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 表層の SiC が損耗され， ZrO_2 のみが残ったために疎な層が形成されたためであると考えられる．

第 8 章 考察

8.1 各加熱試験後の SiC 表面における原子分率の比較

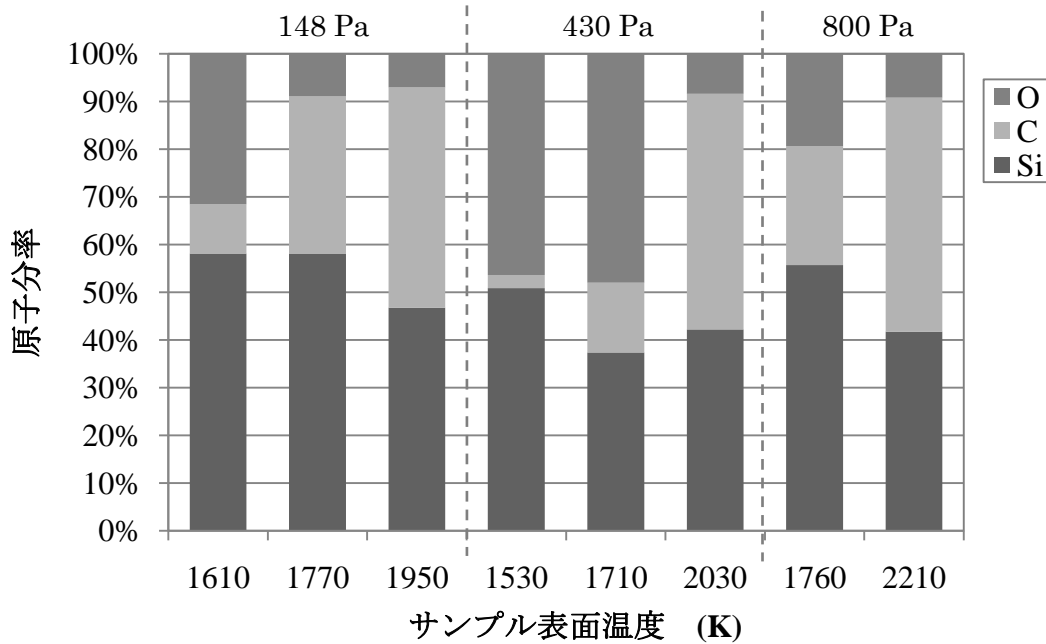


図 8.1 SiC 表面における原子分率の比較

図 8.1 のすべての酸素分圧において、サンプル表面温度の上昇と共に酸素の比が減少し、炭素が増加している。これは、温度が上昇するにつれ表面に形成される二酸化ケイ素が減少した、つまり酸化挙動がパッシブ酸化からアクティブ酸化に遷移したと考えられる。前項の損耗率の結果と比較して見ると、特に損耗の大きかった条件(148 Pa:1770, 1950 K, 430 Pa: 2030 K)の試験サンプル表面の原子分率は、同様に炭素の比率が多く酸素が少ない。したがって、損耗率・原子分率の両方の結果を考慮した上でパッシブ酸化からアクティブ酸化に遷移したかどうかの判断基準を考えると、炭化ケイ素の比率 A_c が二酸化ケイ素の比 $A_o/2$ よりも大きくなった時、つまり

$$A_c > \frac{1}{2} A_o \quad (6.1)$$

となった酸素分圧・温度が最も確からしい判断基準であると思われる。結果として原子分率から、148 Pa においてはおよそ 1610 K から 1770 K の間に遷移境界が、430 Pa においては 1710 K から 2030 K の間に境界が存在するのではないかと推測でき、かつ損耗率の面

からも十分に妥当な境界であると考えられる。但し、800 Pa においてこの判断基準を用いると二つの加熱試験はどちらもアクティブ酸化となってしまったため、遷移境界の判断にはより低温での加熱試験が必要である。

8.2 静的酸化との比較

図 8.2 に本研究結果から得られた A/P 遷移境界と、先行研究における静的酸化での A/P 遷移境界を比較したものを示す^[9]。赤い点線が本研究結果から得られた A/P 遷移境界である。静的酸化の境界と比べると比較的高酸素分圧側に境界が表れており、動的酸化において Passive 酸化領域への遷移はより厳しい条件で起こるということが分かった。これについての考察は 8.4 で詳しく述べる。

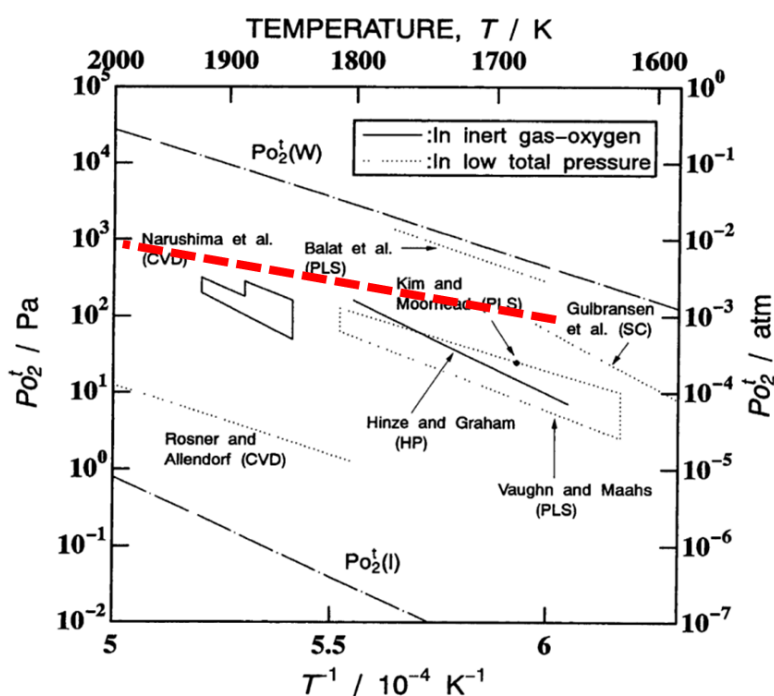


図 8.2 静的酸化と本研究結果の A/P 遷移境界

8.3 動的酸化との比較

図 8.3 に本研究から得られた A/P 遷移境界と先行の動的酸化試験結果を比較したものを示す。前項と同様に赤い点線が本研究結果から得られた A/P 遷移境界である^[17]。また、少し見づらくなってしまっているが灰色の実線が先行研究の動的酸化試験における A/P 遷移境界である。この図から今回の研究結果が先行研究と非常によい一致を示していることがわかる。すなわち、動的な環境での酸化試験から得られる結果が非常に再現性の高い信用に足るものであることが分かった。また、本試験設備であるアーク・レーザー加熱風洞が大規模な風洞試験設備と同様に実際の再突入に近い環境が再現できていることが示せた。

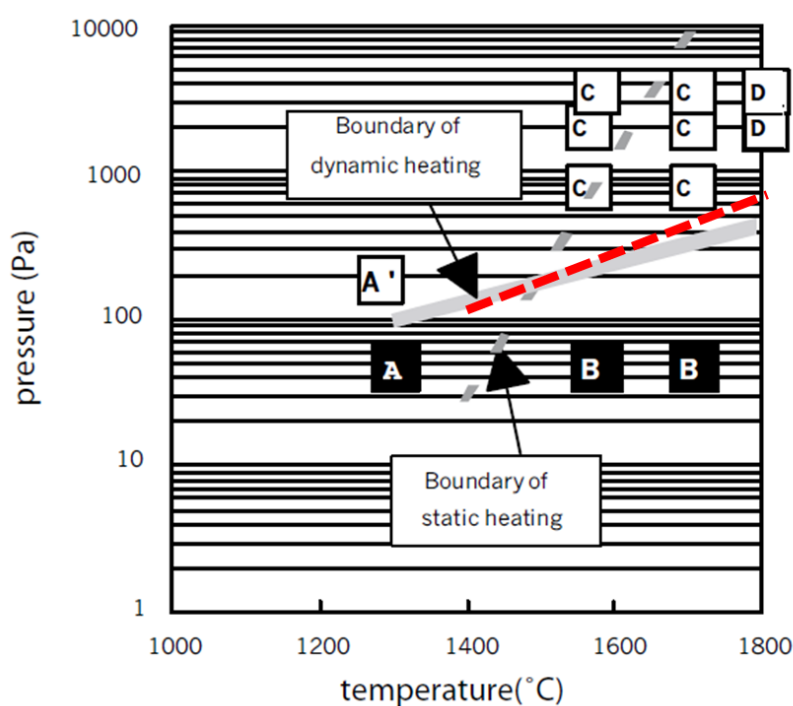


図 8.3 動的酸化の先行研究と本研究での A/P 遷移境界の比較

8.4 試験環境の違いによる境界層内部の化学種の違い

図 8.4 に熱天秤を用いた静的な加熱酸化試験における SiC 壁面での境界層イメージ図を示す。装置によって差はあるが、熱天秤では基本的にヒーターによる加熱が採用されている。そのため加熱対象の温度と雰囲気ガスの温度の差はほとんど無く、境界層におけるガス温度は SiC 表面温度とほぼ同程度であると考えられる。つまりその温度はせいぜい 2000 K 程であるため、6.1.4 の平衡計算と照らし合わせるとほとんど分子の解離は起きておらず（～10 %程度）、分子のまま SiC にアタックし化学反応が起こると考えられる。

一方で、実際の大気圏再突入や本研究のような音速を超える動的な環境では物体の前方に衝撃波が形成されるため、境界層には大きな温度勾配が存在していると考えられる。図 8.5 に本試験環境での境界層イメージ図を示す。衝撃波背後では急激に断熱圧縮されたガスが 7000 K を超えるような超高温となっているため、ガス種である Ar や O₂ のほとんどが解離し境界層内部には高温で反応性の高い原子状酸素が大量に存在することになる。この原子状酸素によって SiC 壁面が激しく酸化されてしまい、SiO₂ の生成とコーティングによる保護がされづらくなったのではないかと考えられる。

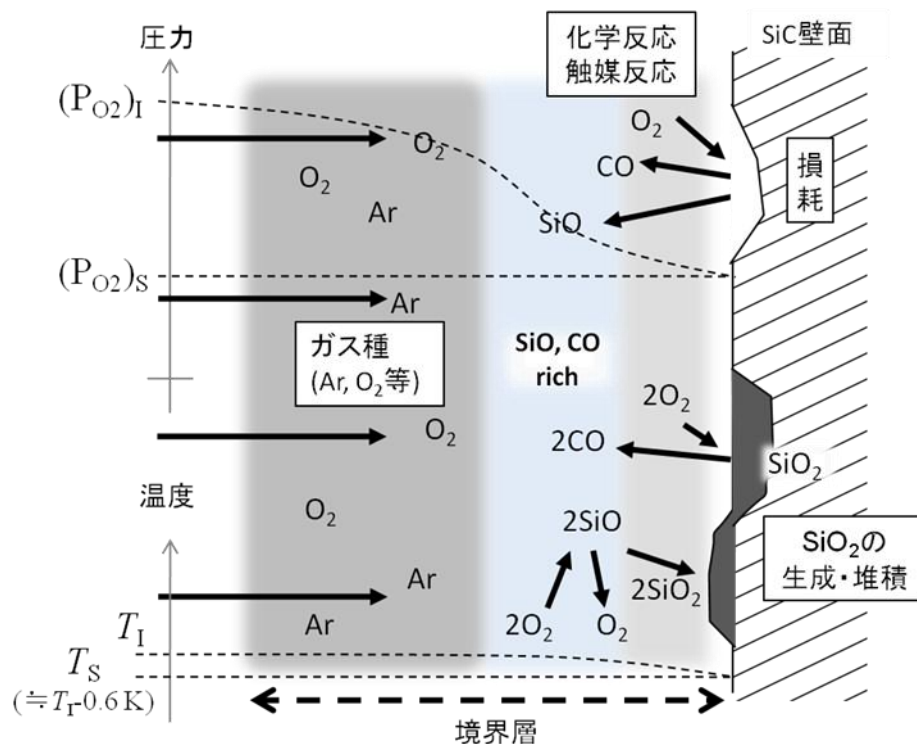


図 8.4 静的酸化における SiC 壁面境界層の酸化反応イメージ

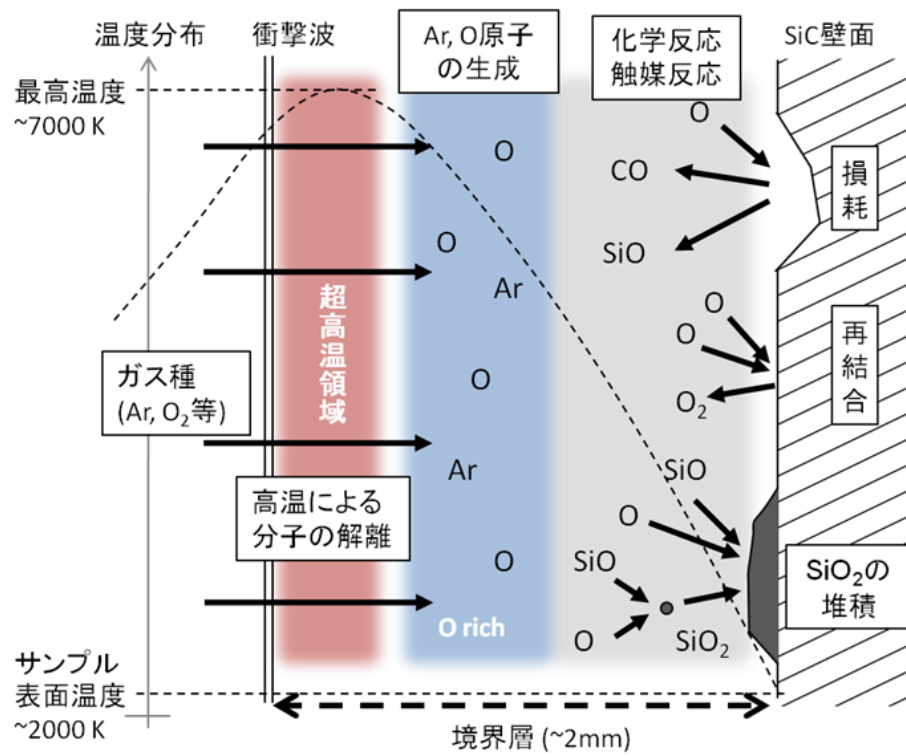


図 8.5 動的酸化における SiC 壁面境界層の酸化反応イメージ

第 9 章 結論

本研究についての結論を以下にまとめる.

- (1) 将来の再使用型宇宙往還機用 TPS のための評価・試験設備として, 電極損耗抑制のためのコーティングを施した Ar-O_2 予混合型アーク・レーザー加熱風洞を用いて, 非常に低電力な設備ながらも再突入環境の模擬に必要な 2000 K クラスでの加熱試験を実施し, 耐熱材料の評価を実施した. 今回, SiC 系セラミックスの酸化挙動を解析するため, アーク・レーザー加熱風洞を用いて, よどみ点の酸素分圧 148 Pa, 430 Pa, 800 Pa それぞれの条件において試験対象である SiC の表面温度を変化させた加熱試験を実施した. また, 先行研究の動的酸化試験と非常によい一致を示したため, この装置が TPS 材料の試験設備として非常に有用であることが分かった.
- (2) 試験結果から, 酸素分圧が 148 Pa の場合は 1610 K から 1770 K の範囲に, 430 Pa の場合では 1710 K から 2030 K の範囲に Passive 酸化から Active 酸化への遷移境界があることが分った. 800 Pa についても, 範囲の特定までは至らなかったものの, その遷移境界が 1760 K の近傍にある可能性が示唆された.
- (3) SiC の Active 酸化領域では, その反応過程から加熱試験前後で表面の元素組成に大きな違いが現れないため, 酸化による損耗量の定量的な評価が難しいことが明らかになった. 一方で $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ での加熱試験を行った結果, 損耗した層が ZrO_2 として残ったことから, 酸化による損耗の量や表面からの酸化深度の評価が容易であることが分かった.
- (4) 本研究から得られた A/P 遷移境界は, 先行研究での結果に比べ幾ばくか厳しい条件となった. これは, 音速を超えるような動的酸化環境においては衝撃波背後の高温によって, 反応性の高い原子状酸素が多く生成されたことが原因ではないかと考えられる. したがって, 大気圏再突入のような極超音速な動的酸化環境において Passive 酸化を起こし再使用型として利用するためには, より厳しい条件での帰還が求められることが示唆された. したがってさらに研究データを重ね, より正確な A/P 遷移境界を定めることが再使用型宇宙往還機を開発する上で非常に重要な課題となってくるのではないだろうか.

参考文献

宇宙ミッション・再突入関連

- [1] Yamada, T., Inatani, Y., Honda, M., & Hirai, K. I., "Development of thermal protection system of the MUSES-C/DASH reentry capsule," *Acta Astronautica*, vol. **51**, 2002, pp. 63-72.
- [2] Arrington, James P. & Jones, Jim, J., *Shuttle Performance: lessons learned*,: NASA Langley Research Center CP-2283 Part 2.
- [3] Howe, J., "Hypervelocity Atmospheric Flight: Real Gas Flow Field," NASA, TM101055, 1989.
- [4] 久保田弘敏, 鈴木宏二郎, 綿貫忠晴: "宇宙飛行体の熱気体力学", 東京大学出版

TPS 研究関連

- [5] B. laub, et al., "Thermal protection system technology and facility needs for demanding future planetary missions," International Workshop on planetary probe atmospheric entry and descent trajectory analysis and science, Lisbon, Portugal. (2003) pp. 6-9.
- [6] E. Venkatapathy, B. Laub, G. J. Hartman, J. O. Arnold, M. J. Wright, G. A. Allen Jr, "Thermal protection system development, testing, and qualification for atmospheric probes and sample return missions: Examples for Saturn, Titan and Stardust-type sample return," *Advances in Space Research* **44.1** (2009) pp.138-150.
- [7] Shepard, C. E., Ketner, D., M., and Vorreiter J., W. : "A High Enthalpy Plasma Generator for Entry Heating Simulation," NASATN D-4588, (1968).
- [8] 松崎貴至, 石田清道, 渡辺泰夫, 三保和之, 板垣 春昭, 芳仲敏成: "750kW アーク加熱風洞の構造と動作特性", 航空宇宙技術研究所資料, TM-760, (2001)

SiC, ZrB₂

- [9] T. Narushima, et al., "High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in an Ar-O₂ Atmosphere," J. Am. Ceram. Soc., **74.10** (1991), pp. 2583–2586.
- [10] Narushima, T., Goto, T., Hirai, T., & Iguchi, Y., "High-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride," Materials Transactions, JIM, vol. **38**, (1997), pp. 821-835.
- [11] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew and F. A. Barassart, "The Oxidation of Silicon Carbide at 1150° to 1400° and at 9 x 10⁻³ to 5 x 10⁻¹ Torr Oxygen Pressure", J. Electrochem. Soc., **113** (1966), 1311.
- [12] M. J. H. Balat, "Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air," J. Eur. Ceram. Soc., **16** (1996) pp. 55–62.
- [13] Y. Kubota, et al., "Use of Volume Element Methods to Understand Experimental Differences in Active/Passive Transitions and Active Oxidation Rates for SiC," J. Am. Ceram. Soc., **96.4** (2013) pp. 1317–1323
- [14] 小栗和幸, 関川貴洋, 紙田徹, "ZrB₂-SiC セラミックスの減圧プラズマ中での超高温耐酸化挙動と超高温強度", 日本金属学会誌, 第 75 巻, 第 5 号, (2011), 291-296
- [15] A. Momozawa, R. Tu, T. Goto, Y. Kubota, H. Hatta, K. Komurasaki, "Quantitative evaluation of the oxidation behavior of ZrB₂-15vol.%SiC at a low oxygen partial pressure," Vacuum (2012) pp.1-5.
- [16] Monteverde, F., Savino, R., Fumo, M. D. S., & Di Maso, A., "Plasma wind tunnel testing of ultra-high temperature ZrB₂-SiC composites under hypersonic re-entry conditions," Journal of the European Ceramic Society, vol. **30**, (2010), pp. 2313-2321.
- [17] Y. Morino, et al., "Erosion Characteristics of SiC Coated C/C Materials in Arc-Heated High Enthalpy Air Flow," Acta Astronautica. **50.3** (2002), pp. 149-158.

プラズマ風洞関連

- [18] Bertin, J. J. (1994): “Hypersonic Aerothermodynamics”, AIAA Education Series, AIAA, Inc., Washington, DC, 1994.
- [19] T. Kurotaki, “Precise Method to Estimate Aerodynamic Heat on Reentry Vehicles while Atmospheric Reentry,” NAGARE. The JSFM, 22.6 (2003), pp. 477-484 (In Japanese).
- [20] F. Monteverde, et al., “Plasma Wind Tunnel Testing of Ultra-High Temperature ZrB₂-SiC Composites Under Hypersonic Re-entry Conditions,” Journal of the European Ceramic Society **30.11** (2010), pp. 2313-2321.
- [21] J. Marschall, et al., “High-Enthalpy Test Environments, Flow Modeling and in situ Diagnostics for Characterizing Ultra-High Temperature Ceramics,” Journal of the European Ceramic Society, **30.11** (2010), pp. 2323-2336.

レーザー加熱関連

- [22] G. Ito, Y. Norihiro, K. Komurasaki, A. Momozawa, S. Nomura, H. Koizumi, “Surface Temperature Control of TPS Materials by Laser Heating in Plasma Wind Tunnel Experiments”, J. IAPS, **21, 2**, (2010), pp. 97-102.

レーザー計測関連

- [23] J. E. M. Goldsmith, “Spatially resolved saturated absorption spectroscopy in flames,” *Optics Letters* Vol. **6**, No.11 (1981) pp. 525-527.
- [24] S. Nomura, "High Sensitive and Point-Measurement Laser Absorption Spectroscopy of High Enthalpy Flow," The University of Tokyo, Doctoral dissertation (2013).

電極損耗関連

- [25] K.T. Chiang, T.A. Wallance, R.K. Clark, “Dynamic oxidation of a Cu-30vol.%Cr coating

on a copper-based alloy”, Surface and Coating Technology **86-87** (1996) 48-53.

- [26] P. Liu, S. Bahadur, J.D. Verhoeven, E.D. Gibson, M. Kristiansen, A. Donaldson, “Arc erosion behavior of Cu-15%Nb and Cu-15%Cr in situ composites”, Wear 203-204 (1997) 36-45.
- [27] 照月大悟, “Cu-Cr コーティングによるアーク加熱風洞のアノード損耗抑制に関する研究”, 東京理科大学卒業論文, (2012)
- [28] A. Marotta, “Zirconium cathode erosion rate in a vortex-stabilized air plasma torch”, J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, 1994
- [29] V. A. Nemchinsky, and M. S. Showalter, “Cathode erosion in high-current high-pressure arc”, J. Phys. **36**, (2003).
- [30] A. Momozawa, S. Taubert, S. Nomura, K. Komurasaki, Y. Arakawa, “Nitriding of zirconium cathode for arc-heater testing in air,” Vacuum **85** (2010) pp.591-595.

学術論文, 学会発表

- [1] G. Ito, Y. Norihiro, K. Komurasaki, A. Momozawa, S. nomura, H. Koizumi, “Surface Temperature Control of TPS Materials by Laser Heating in Plasma Wind Tunnel Experiments”, J. IAPS, **21, 2**, (2010), pp. 97-102.
- [2] 横手寛大, 小紫公也, 桃沢愛, 照月大悟, 小泉宏之, “アーク・レーザー加熱風洞を用いた SiC, ZrB₂-SiC の動的酸化についての研究”, 2M01, 第 58 回宇宙科学技術連合講演会, (2014)

謝辞

本研究を遂行し学位論文を作成するにあたり，多くの方々からのご支援とご指導を賜りましたことを，ここに感謝の意を表します．

指導教員の小紫公也教授には，未熟な私に研究全般はもちろん研究者としてのあり方や社会人としてのあり方など，幅広い分野にわたってたくさんのご指導いただきました．心から感謝を申し上げます．また，院生生活の中での様々なご支援についてもお礼申し上げます．本当にありがとうございました．

共同研究員の桃沢愛講師（東京都市大学）には，共同研究者として加熱試験や材料の準備・作成など研究に関するさまざまなサポート，また異なった分野からの貴重な助言をいただきました．また，研究活動以外にも多くのご支援とご指導を賜りまして，心から感謝しております．誠にありがとうございました．

小泉宏之准教授（東京大学先端科学技術研究センター）と Tony Schönherr 助教には輪講の度に，研究についてのさまざまな助言はもちろん発表の仕方や発表資料の作成方法などについて細かいご指導を頂きました．大変感謝しております．

昨年度卒業された伊藤彦先輩には，実験設備の取扱や研究内容についての基礎的な理論や原理など，どんなに細かいことでも親切丁寧に教えていただきました．本当にありがとうございました．

博士課程の山口先輩や福成先輩，川上先輩からは研究や研究生活についてのご指導を頂き，またそれに関する相談にもとても親切に乗ってくださいました．心からお礼を申し上げます．

先端エネルギー工学専攻修士課程同期の Wongsryat Nat 君，赤木君，鈴木君をはじめ，航空宇宙工学専攻の同期，また研究室の後輩にもさまざまな形でお世話になりました．皆様に感謝を申し上げます．