

## 触媒効率計測用誘導加熱装置気流の非対称分布

高柳大樹  
宇宙航空研究開発機構  
大澤弘始  
東北大  
鈴木俊之, 藤田和央  
宇宙航空研究開発機構

Asymmetric distribution on inductively coupled plasma flow  
for catalytic efficiency measurements

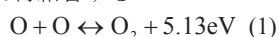
by  
Hiroki Takayanagi, Hiroshi Osawa, Toshiyuki Suzuki, and Kazuhisa Fujita

## ABSTRACT

Aiming for evaluating the catalytic efficiency of SiC, translational temperature in an argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma has been estimated by laser absorption spectroscopy. In order to consider the radial distribution, an Abel inversion with fitting method, is performed to the measured horizontal distributions. As a result, it is found that the absorbance distributions are symmetry at 35mm and 70mm from the SiC surface and general Abel inversion are applied. On the other hand, because of the asymmetry in the absorbance distribution near the SiC surface, an asymmetric Abel inversion is applied. As a result, it is found that the radial translational temperature distributions is also almost uniform near the SiC surface. In addition, the translational temperature estimated by the absorption profile on the center axis is almost same with the averaged value within the test region obtained after Abel inversion. This is the similar conditions at 35mm and 70 mm from the SiC surface.

## 1. はじめに

近年, JAXA においてはハヤブサの後継機や HTV の改良機, また次期火星探査機など地球や惑星への再突入を伴うミッションがいくつか提案されている. これらのミッションにおいて宇宙機が地球や他の惑星の大気へ突入する際, 突入速度は数 km/s にまで達するため, 機体は過酷な空力加熱に曝される. そのような環境から機体を保護するために熱防護材の開発が不可欠である. 酸素分子や窒素分子は機体前方で形成される強い衝撃波によって解離するが, 衝撃層内の流れは非常に強い非平衡性を有するため, すぐには再結合せず TPS 表面上で以下のような反応をして再結合する.



これらの反応は表面触媒性と言われ, 発熱反応であるため, TPS 表面に加えられる熱負荷は増大されることになる. そのためより信頼性の高い TPS を開発するためにはこれら表面触媒性の特性をより詳細に理解することが必要である. 1970 年代以降各材料の表面触媒性を評価するために様々な実験的解析的研究がなされてきた. NASA においてはスペースシャトルの開発のためにアークジェットを用いて TPS の触媒効率の評価を行ってきた. [1] アーク加熱風洞においては高い投入パワーを得られるという利点はある一方で, 投入パワーと圧力を自由に变化させることは困難である. また気流中に電極材料である銅が熔融してしまうという問題も指摘されている. そこで近年, シュツットガルト大学においては ICP 風洞を用いて材料の表面触媒効率の評価を行っている. [2] ICP 風洞においては気流の圧力と投入パワーを比較的自由に調整できるとともに不純物の少ないクリーンな気流を生成することができる. しかしながらこれらの大型風洞を用いて実験を行う場合には実験それ自体が大掛かりになるばかりでなく, 表面触媒効率を評価するために気流の圧力, 温度, 熱流束等様々な値を計測する必要が

あり, 結果的に推定される触媒効率には大きな誤差が含まれることになる. これらの大型風洞を用いる手法に対して, 材料表面に到達する原子の総数と再結合する原子の割合を直接計測して触媒効率を推定しようとする手法も様々試みられてきた. この手法において触媒効率を測定する最も信頼できる手法はレーザー誘起蛍光法[3]であるが, 装置が高価であり適用することが比較的困難である. そこで希ガスからの発光強度と測定対象である酸素や窒素原子からの発光強度比を比較することによって気流中の酸素原子, 窒素原子数密度を測定するアクチノメトリー法が提案されている. [4] 我々の研究グループにおいてもこれまでにアクチノメトリー法を用いて熱耐性が高く低触媒性であるため TPS の一候補とされている SiC の表面触媒性を評価してきた. [5] この際, アクチノメトリー法を用いて触媒効率を評価するためには気流の並進温度を知る必要がある. そこで今までにレーザー吸収分光法を適用して気流の並進温度測定を行い, 触媒効率を推定してきた. [6] Fig.1 にこれまでに求められた各表面温度における酸素原子の触媒効率を示す. 表面温度が上がるにつれて触媒効率が上昇することが確認された. この現象は以下のように説明される. [7] 再結合過程として Eley-Rideal と Langmuir-Hinshelwood の 2 つの反応があると考えられている. ER 再結合とは気流中の原子が材料表面上に吸着している原子と結合する反応であり, LH 再結合とは材料表面に吸着している原子同士が再結合し分子となり気流中に流出する反応である. 表面温度が 500K 以下においては ER 再結合が支配的であり, LH 再結合はほとんど無視することができるが, さらに温度が上昇してくると LH 再結合の効果が現れてくる. その結果, 材料表面の温度が高くなるにつれて触媒効率が高くなるのである. 我々の実験結果と比較するためにマイクロ波加熱型のプラズマ生成装置を使って Balat ら[8]によって計測された実験結果を Fig.1 に併せて示した. 彼らの実験においては空気を作動気体として用い, 窒素分子のバンドスペクトルから求まる回転温度から気流の並進温度を推定している. 気流中に窒素原子があると式 (2), (3) で示す再結合反応も同時に起こるため触媒効率は高く見積もられると考えられるが,

実際には我々の結果よりも低い触媒効率が求められている。この原因としては気流の酸素分圧がことなることがBalatらの実験に対して我々の装置においては50分の1程度となっていることが考えられる。この触媒効率への酸素分圧の影響に関しては文献[7]においても指摘されているため、今後我々のグループにおいても様々な圧力下での触媒効率を計測していく予定である。

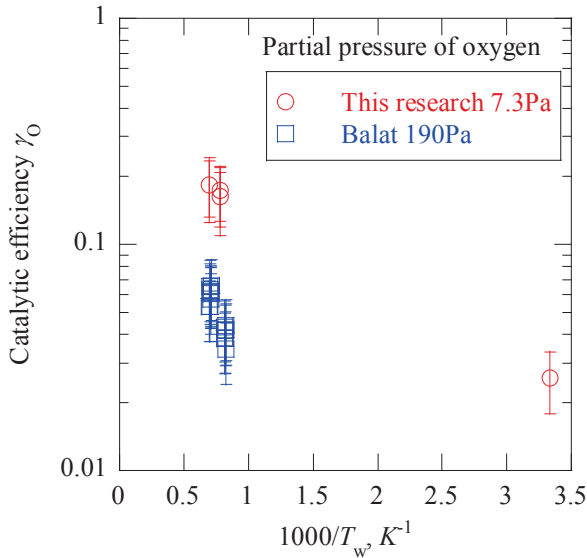


Fig.1. Catalytic coefficients measured in this research [5] and done by Balat, M. J. H. et al [8]

一方でこれまでの研究から我々の装置気流は材料表面から十分離れた領域においては発光強度が軸対称となっているが測定対象付近においては軸方向非対称性が見られることがわかっており、気流の数密度の非対称性が懸念されている。そのため本研究においては各高度において吸光度水平方向分布を取得し、アーベル変換を用いて並進温度の半径方向分布を求めることによって、気流の非対称性が並進温度分布にどのような影響を与えているか調べた。

## 2. 解法

### 2.1 触媒効率

酸素原子の触媒効率,  $\gamma_0$ , は次式で表される。[8]

$$\gamma_0 = \left[ \frac{n_0(z=L)}{n_0(z=0)} - 1 \right] \frac{4D_0}{V^*L} \quad (4)$$

アクチノメトリー法においては酸素原子の数密度分布は発光強度分布に比例すると考え、次式のように表される。

$$\frac{n_0(z=L)}{n_0(z=0)} = \frac{(E_0/E_{Ar})(z=L)}{(E_0/E_{Ar})(z=0)} \quad (5)$$

式(4)における酸素原子の平均熱速度,  $V^*$ , は次式で表される。

$$V^* = \sqrt{\frac{8R_u T_w}{\pi M_0}} \quad (6)$$

ここで平均熱速度を得るためには並進温度を推定する必要がある。Balatらの手法においては気流として空気流を用いており、窒素分子の回転温度を用いて並進温度を推定している。しかしながら空気流においては式(2)や式(3)の反応が起こると考えられるため、酸素原子の触媒効率を過大評価してしまう可能性がある。そこで本実験においては純酸素気流で実験を行い、レーザー吸収分光法を用いて並進温度を推定した。

### 2.2 レーザー吸収分光法

吸収係数  $k$ , 長さ  $d_0$  の様な物質を通過するレーザー強度  $I_t$  は Beer-Lambert の式により次のように関係付けられる。

$$I_t = I_0 \exp(-kd_0) \quad (7)$$

また  $k$  は周波数  $\nu$  の関数であり、雰囲気圧力が低く圧力広がりを見捨てる場合以下のガウス関数で表される。

$$k_\nu = B \times \exp \left[ - \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D / 2\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right] \quad (8)$$

すると準安定準位の酸素原子数密度は次式で表される。

$$K \equiv \int_{-\infty}^{\infty} k_\nu d\nu \approx \frac{\lambda_0^2 g_j}{8\pi g_i} A_{ji} n_i \quad (9)$$

一般に準安定準位と基底準位の原子数密度を関連付けるのは非常に困難である。そこで我々のグループにおいては先に述べたようにアクチノメトリー法を用いて基底準位酸素原子数密度分布を推定している。

一方、並進温度は次式で表される。

$$T_w = \frac{c^2 \cdot (\Delta \nu_D)^2 M_0}{8 \ln 2 \cdot k_B \nu_0^2} \quad (10)$$

### 2.3 アーベル変換

一般的に吸収プロファイルは数密度や流速、温度などに依存するが、レーザー吸収分光法においては吸収プロファイルはレーザー光が通過した経路の積分値が得られるため、解析的に半径方向分布に変換する必要がある。[9,10] 本研究においてはアーベル変換を用いて計測された水平方向積分吸光度分布から半径方向温度分布を求めた。一般的なアーベル変換においては軸対象分布を仮定すると、光路上で積分された吸光度と吸収率は次式で表される。

$$I(y) = -\ln \frac{I_t(y)}{I_0} = 2 \int_y^{\sqrt{r^2 - y^2}} \frac{k(r) \cdot r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (11)$$

式(11)の逆変換は次式のように表される。

$$k(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{d \left( -\ln \frac{I_t(y)}{I_0} \right)}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (12)$$

式(12)中の積分計算を行う手法としてはフィッティング法と数値積分の2つの手法が知られている。フィッティング法においては吸光度を積分可能な  $y$  の関数でフィッティングすることによって解析的に計算を行う手法であり、数値積分法は吸収プロファイルを離散化して数値的に計算する手法である。数値積分を行う手法においてはどんな分布に対しても適用できるという利点があるが、誤差をそのまま含んでしまうため、今回のように吸光度の小さく、ノイズの大きい測定対象には適さない。一方、フィッティング法においてはフィッティング時に測定結果のスムーズ化も伴うため、誤差を低減することができる。そこで本研究においては吸光度を次式でフィッティングすることによって式(12)を解析的に求めた。

$$-\ln \frac{I_t}{I_0}(y) = a_0 + a_1 y^2 + a_4 y^4 \quad (13)$$

先に述べたように本研究で用いた触媒性計測装置においてはロッド付近において著しい軸方向非対称性が見られた。そこで、本研究においては次に示すような拡張されたアーベル変換を用いて温度分布を求めた。  $x$  座標負の吸光度を  $A(-x)$ , 正の吸光度を  $A(x)$  と表すと各  $x$  座標での吸光度の平均値は以下のように表される。[11]

$$A_0(x) = [A(x) + A(-x)]/2 \quad (14)$$

元のデータの非対称性は次の非対称項を用いて考慮される。

$$G(x) = A(x)/A_0(x) \quad (15)$$

$$G(-x) = A(-x)/A_0(x) \quad (16)$$

式(12)を用いて $A_0(x)$ に対してアーベル変換が適用され、吸光度の半径方向分布は次式で求められる。

$$A(r, x) = A_0(x)G(x) \quad (17)$$

$$A(r, -x) = A_0(x)G(-x) \quad (18)$$

[6]で示したようにレーザー光を円管に入射した場合、入射レーザー光の中心軸との距離は円管内でのレーザー光が通過する際の円管中心との距離に一致するため、中心軸との距離を変えることによって各積分吸光度を求めた。

### 3. 実験系

Fig.2に示すような系を用いて実験を行った。Fig.3にプラズマ生成時の本装置の写真を示す。真空槽は直径 5cm、長さ 65cm の石英管で構成されている。試験気流としてアルゴン酸素の混合気流を用い、それぞれの流量は流量計を用いて制御され、13.56MHz、1kW の ICP 電源によって加熱されプラズマ化される。内部圧力は圧力計によって測定し、真空排気装置の前に設置したバルブの開閉状況によって調整した。本試験の試験条件を Table 1 に示す。試験片は石英管内の石英ロッド上に置かれ、赤外線加熱装置によって下部から加熱し、表面の温度を変化させることができる。表面温度は上部に設置された赤外温度計を用いて測定する。本研究においては気流の非一様性を評価するためにまず供試体は加熱せず、常温で実験を行った。またレーザー吸収分光法を適用するためのレーザー源として外部共振器付半導体レーザーを用いた。本装置はピエゾ素子にかかる電圧を調整することによって発振レーザー波長を掃引することができる。本実験においては 777.19nm の酸素原子準安定準位の吸収ラインを対象として吸収信号を得た。この波長の遷移データを Table 2 に示す。レーザー光は各光学素子からの反射を防ぐためにアイソレータを通過した後、ビームスプリッターによって分けられ、一方はエタロンと参照セルを通過させ、掃引波長と中心波長をモニターすることができる。もう一方はシングルモードファイバーに入れられ、測定対象である ICP プラズマを通過した後、フォトディテクターを用いてレーザー強度を受光した。プラズマからの発光を除去するためにフォトディテクターの前にバンドパスフィルターを設置した。各位置での吸光度を測定するためにアウトプットカプラーとフォトディテクターはそれぞれ別のステージ上に置き、水平方向、鉛直方向に移動させながら測定を行った。

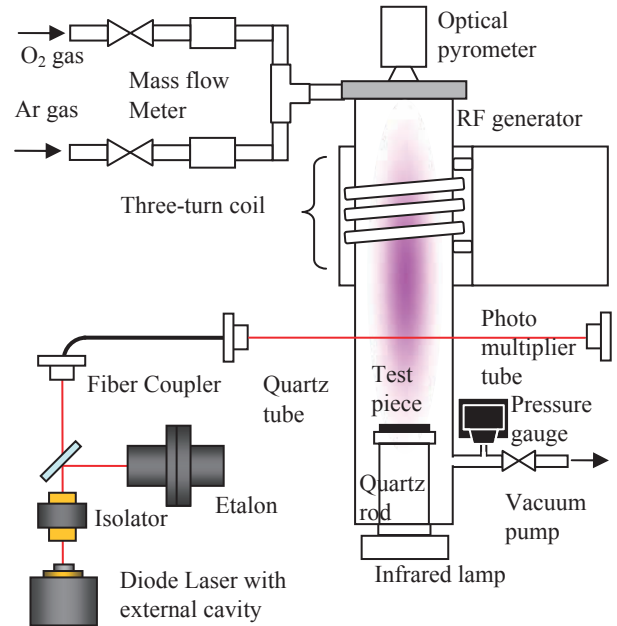


Fig.2. Schematic of experimental setup

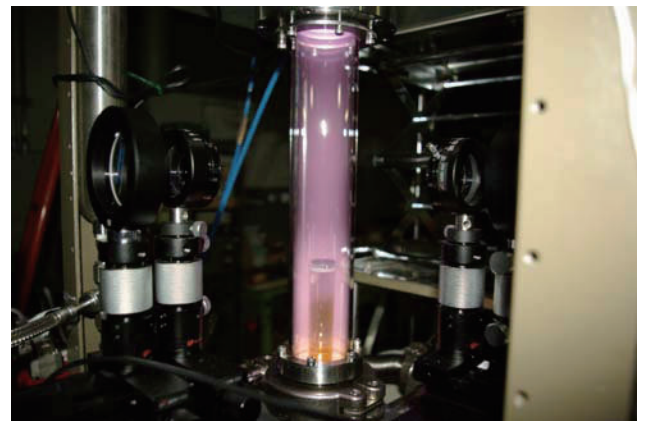


Fig.3. Picture of experimental setup

Table 1 Experimental conditions and deduced flow properties.

Experimental conditions		
Working power		1kW
Mass flow rate,	O <sub>2</sub>	2sccm
	Ar	1sccm
Total pressure		11Pa
Test piece materials		sintered SiC

Table 2 Transition data of OI.

Lower state	3s <sup>5</sup> S
Upper state	3p <sup>5</sup> P
Wavelength $\lambda$ , nm	777.19
Lower energy level $E_1$ , eV	9.15
Upper energy level $E_2$ , eV	10.74
Lower statistical weight $g_1$	5
Upper statistical weight $g_2$	7
Einstein A coefficient $A_{21}$ , s <sup>-1</sup>	3.69 x 10 <sup>7</sup>



4. 実験結果と考察

Fig.4 に典型的な測定信号を示す. エタロン信号を用いて時間軸を周波数軸に変換すると Fig.5 のような吸収プロファイルが得られた.

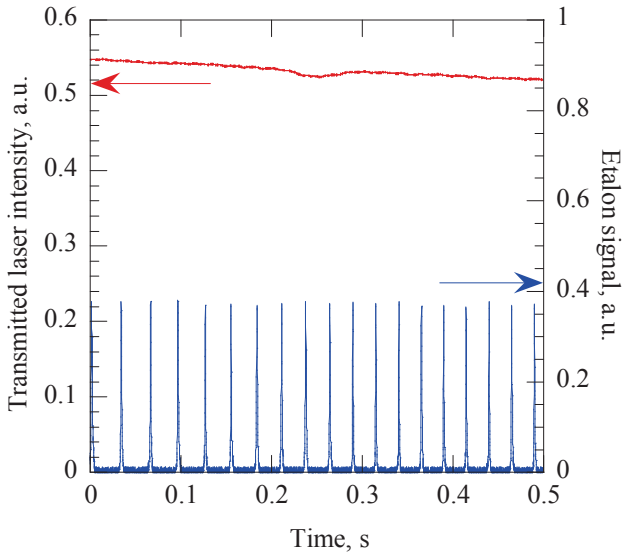


Fig.4. Signal examples of transmitted laser intensity at 0 mm without SiC and etalon signal

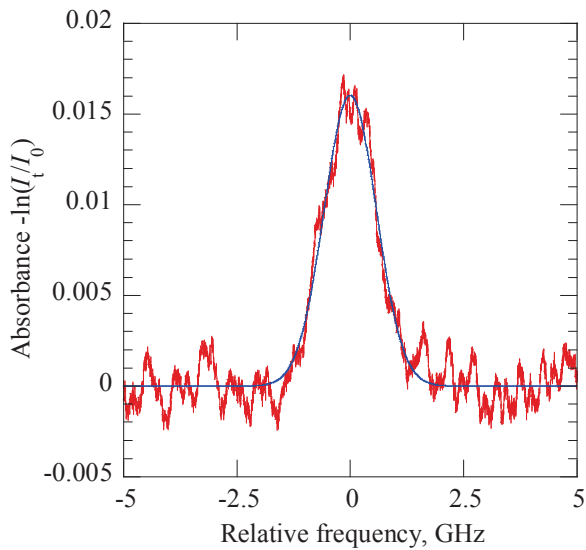


Fig.5. Examples of absorption profile without SiC and fitting by Gaussian profile

本実験においては供試体表面から 0, 35, 75mm の位置においてファイバーカプラーとフォトディテクターを水平方向に同時に動かすことによって各水平方向位置における吸収プロファイルを取得した. Fig. 6, 7 に供試体表面から 35mm, 70mm における各周波数での吸光度分布を示す. 各グラフにおいて各点は実験結果を, 実線は式 (10) を用いてフィッティングして得られた結果を示す. これらのグラフから供試体表面から 35mm, 70mm においては各周波数において 0mm を中心にある程度軸対象の分布が得られていることがわかる. この結果から 35mm, 70mm におけるテスト領域, つまり気流中心から直径 10mm 以内の領域の平均温度は以下のように求められた.

$$T_{tr} = 450 \pm 10K \text{ at } 35mm \text{ (19)}$$

$$T_{tr} = 450 \pm 10K \text{ at } 70mm \text{ (20)}$$

また気流中心の積分吸収係数から推定される温度はそれぞれ以下のように求められた.

$$T_{tr} = 470 \pm 50K \text{ at } 35mm \text{ (21)}$$

$$T_{tr} = 430 \pm 50K \text{ at } 70mm \text{ (22)}$$

つまり本試験装置においては気流の温度分布はほぼ一定であるためアーベル変換を行わずに気流中心で得られた積分吸収係数を用いて並進温度を推定しても実際の気流温度とはそれほど違いがないことがわかった.

一方, 供試体表面すぐ上部の水平方向分布はFig.8 に示すような非対称な分布が得られた. そこで式(14)~(18)を用いると吸光度の半径方向分布はFig. 9 のように求められる. 図中の実線はガウシアンでフィッティングした場合の結果である. これより準安定準位数密度の半径方向分布を求めるとFig. 10 のようになった. これより供試体付近の準安定準位酸素原子数密度は非常に強い軸方向非対称性を持つことがわかった. この原因として現在は真空排気を一方から引いているためと考えられる. 一方, 供試体付近の並進温度分布を求めるとFig. 11 のようになった. 35mm, 70mm においてと同様に試験領域内での平均温度を求めると次のようになった.

$$T_{tr} = 435 \pm 20K \text{ (23)}$$

一方, アーベル変換する前の積分吸光度の水平方向分布から推定した並進温度分布を Fig.6 に併せて示した. これより中心軸上の積分吸光度を用いて推定した並進温度は次のように求められる.

$$T_{tr} = 490 \pm 70K \text{ (24)}$$

つまり, 本装置においては供試体付近においても中心軸上の積分吸光度のみで推定した並進温度は誤差の範囲内で推定できていると考えられる.

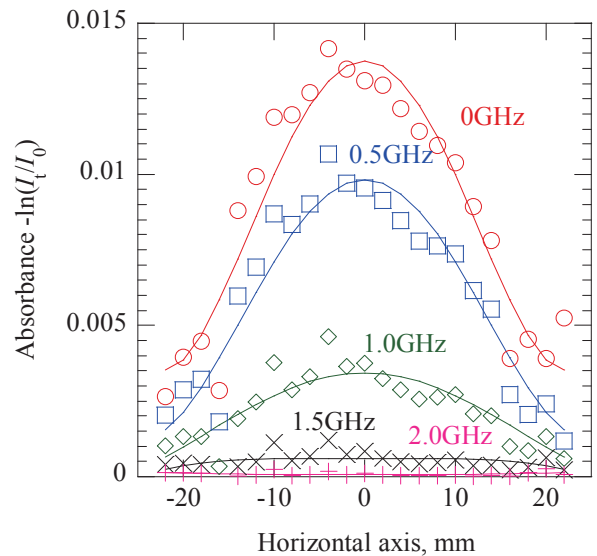


Fig. 6 Absorbance distributions at 35mm from SiC surface at 300K

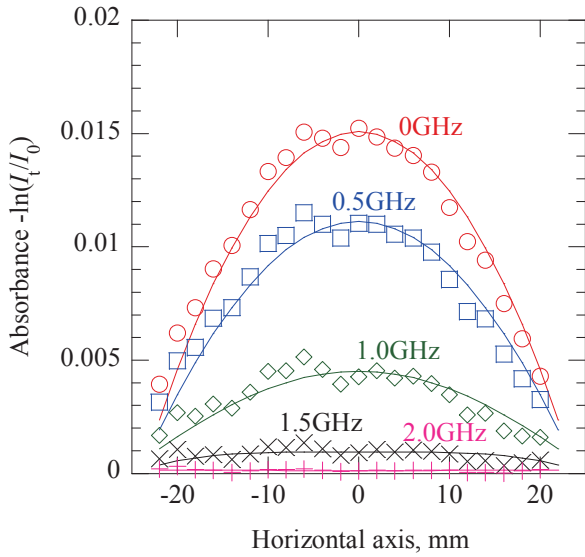


Fig. 7. Absorbance distributions at 70mm from SiC surface at 300K

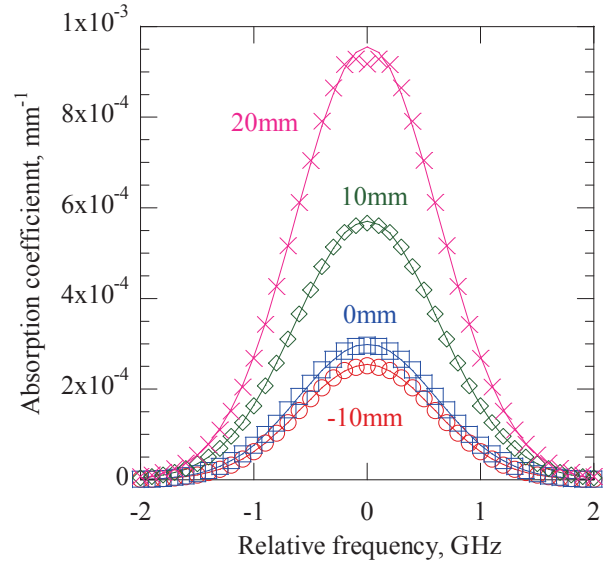


Fig. 9. Absorption profile after Abel inversion

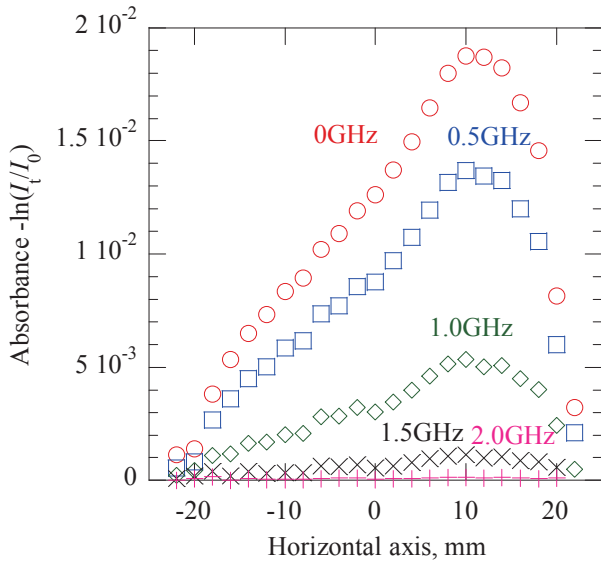


Fig. 8. Absorbance distributions at 0mm from SiC surface at 300K

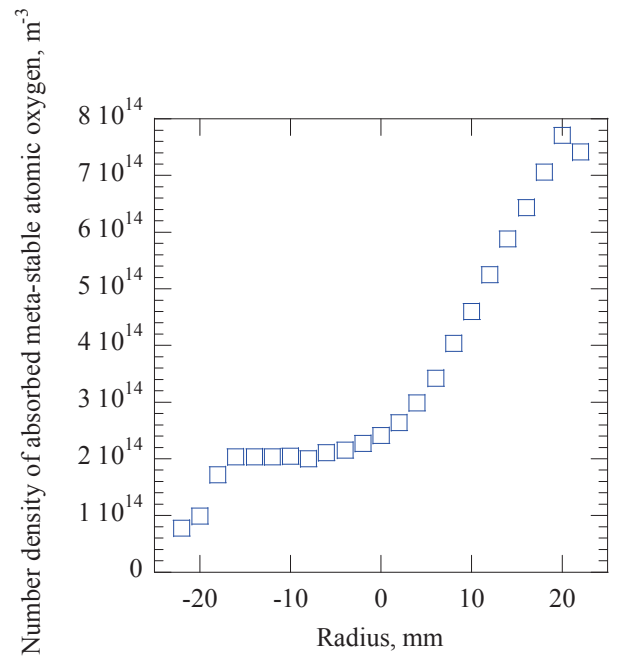


Fig. 10. Radial number density distribution of the absorbed meta-stable atomic oxygen at 0mm from SiC surface at 300 K obtained after Abel inversion

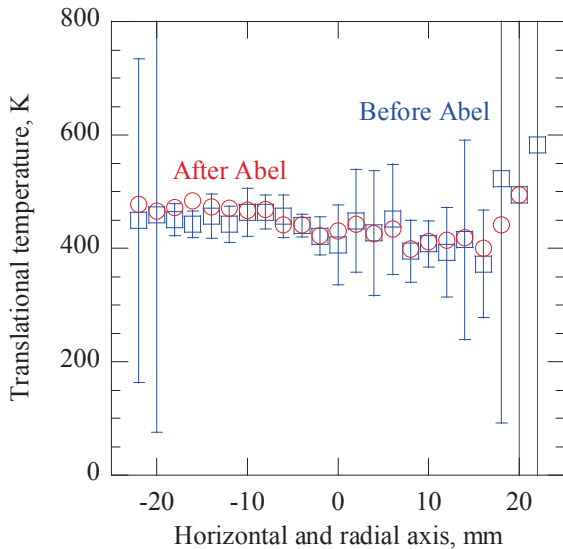


Fig. 11. Horizontal, before Abel inversion, and radial, after Abel inversion distribution of translational temperature at 0mm from SiC surface at 300 K

## 5. まとめ

誘導結合型触媒性計測装置気流に対してレーザー吸収分光法を適用し、以下のような結論を得た。

- 1) SiC表面から0, 35, 75mm離れた位置の吸光度分布を取得すると35, 75mmにおいては軸対称分布が得られたがSiC表面付近においては軸非対称な吸光度分布となっていることがわかった。
- 2) SiC表面付近の吸光度分布に対して非対称項を考慮したアーベル変換を適用し、半径方向温度分布を取得した。その結果試験領域内の並進温度の平均値は435K程度と見積もられた。この結果は中心軸上の積分吸光度から求めた並進温度の誤差の範囲内であることがわかった。

## 参考文献

- 1) Scott, C. D., "Catalytic Recombination of Nitrogen and Oxygen on High-Temperature Reusable Surface Insulation," *15<sup>th</sup> AIAA Thermophysics Conference*, AIAA-80-1477, Snowmass, Colorado
- 2) Steinbeck, A., Fertig, M., Herdrich, G., and Roeser, H-P., "Enhanced Evaluation of Recombination Coefficient Measurements in Plasma Wind Tunnels," *41<sup>st</sup> AIAA Thermophysics Conference*, AIAA-2009-3933, San Antonio, Texas
- 3) Pallix, J. B, Copeland, R. A., and Stewart, D. A., "Measurement of Catalytic Recombination Coefficients on Quartz Using Laser-Induced Fluorescence," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol.10(1996), No.2, pp.224-233
- 4) Coburn, J.W., and Chen, M., "Optical Emission Spectroscopy of Reactive Plasmas: A Method for Correlating Emission Intensities to Reactive Particle Density," *Journal of Applied Physics*, Vol. 51(1980), No. 6, pp. 3143-3136
- 5) Osawa, H., Suzuki, T., Takayanagi, H., Mizuno, M., Fujita, K., Sawada, K., "Experimental and Numerical Investigation of Catalytic Efficiency of Atomic Oxygen Recombination on TPS Surface," *41st AIAA Thermophysics Conference*, AIAA-2009-3934
- 6) Takayanagi, H., Bauer, C., Osawa, H., Suzuki, T., Fujita, K., and Komurasaki, K., "Catalytic Efficiency of Atomic Nitrogen Recombination for SiC deduced from Laser

Absorption Spectroscopy," Paper 2009-e-02, 27<sup>th</sup> International Symposium on Space Technology and Science, Tsukuba, Japan, 2009

- 7) Kurotaki, T., "Catalytic Model on SiO<sub>2</sub>-Based Surface and Application on Real Trajectory," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol.38(2001), pp.798-800
- 8) Balat, M. J. H., Czerniak, M., and Badie, J., M., "Ceramics Catalysis Evaluation at High Temperature Using Thermal and Chemical Approaches," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 36(1999), No. 2, pp. 273-279
- 9) Cremers, C. J. and Birkebak, R. C., "Application of the Abel integral equation to spectrographic data," *Applied Optics*, Vol.5(1966), No.6, pp.1057-1064, 1983
- 10) Cho, Y.T., and Na, S.J., "Application of Abel inversion in real-time calculations for circularly and elliptically symmetric radiation sources," *Measurement Science and Technology*, Vol.16(2005), No.3, pp.878-884
- 11) Blades, M. W., "Asymmetric Abel Inversions on Inductively Coupled Plasma Spatial Emission Profiles Collected from a Photodiode Array", *Applied Spectroscopy*, Vol. 37, No.4, 1983, pp.371-375