

2L01 熱防御材料の触媒性計測システムの開発

○加藤駿 (静岡大学大学院), 野村哲史, 高柳大樹, 水野雅仁, 藤田和央 (宇宙航空研究開発機構),
松井信 (静岡大学)

Development of Measurement System for Catalyst on Thermal Protection Material

Shun Kato (Shizuoka University), Satoshi Nomura, Hiroki Takayanagi, Masahito Mizuno, Kazuhisa Fujita
(Japan Aerospace Exploration Agency) and Makoto Matsui (Shizuoka University)

Key Words: Surface Catalysis, Aerodynamic Heating, Re-entry, Laser Induced Fluorescence

Abstract

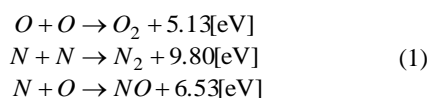
This paper introduced a system to measure the surface catalysis on a thermal protection system (TPS). This system simulated an environment behind the shock wave in front of the re-entry vehicle using microwave discharged plasma. And this flow properties (atomic number density, translational temperature etc.) are measured by using two-photon absorption laser induced fluorescence. Finally, the recombination coefficients on SiC (usually TPS material) are estimated experimentally. At 1,000K surface temperature, the recombination coefficients are estimated to 0.040 and 0.002 under 146 and 925 Pa pressure respectively.

1. 研究背景

現在 JAXA では国際宇宙ステーション(ISS)への補給機として HTV が 2009 年から年一機のペースで打ち上げられている。現在この後継機として 2020 年の打ち上げを目標として ISS からの物資回収機能を備えた「HTV-R」の開発が進められている¹⁾。

回収ミッションでは地球大気再突入という非常に過酷な加熱環境からペイロードを保護する必要があるため熱防御システム (TPS) が備えられる。HTV-R でははやぶさのミッションでも使用されたアブレタ型の TPS を使用する方向で開発が進められている。アブレタ型は過去の実績も多く信頼性は高いが、再使用できないため将来的にミッション頻度が増加するとその費用は大きく増加してしまう。そのため将来的に再使用型 TPS を採用する事も検討されている。

しかし再使用型ではアブレタ型のように反応しないため、スペースシャトルに使用されていたセラミック材料の TPS と同様に、機体周りの気流中では原子の解離-再結合反応が支配的な化学反応となる。式(1)に地球大気へと再突入した際に生じる化学反応を示す。



これらの再結合反応熱による空力加熱率の増加

は既に予測されている。地球大気への再突入の場合、壁面での反応が 0 となる非触媒壁仮定に比べ、全原子が再結合するという完全触媒壁仮定では加熱率が最大で二倍程度増加することが明らかとなっている²⁾。

空力加熱量を予測する際にはこの二つの条件を元に計算し冗長性も兼ねて完全触媒壁仮定を元に TPS は設計されるが、実際の熱防御材料はその間である有限触媒壁である。そのため TPS の重量増加により、ペイロード等などのミッションに使われる分が減少してしまう。そこで TPS の最適設計に向けて表面材料の触媒性を正確に評価することは重要な課題となってくる。

触媒性は再結合係数 γ を用いて評価される³⁾。過去の研究ではこれが表面状態、気流条件によって変化することが確認されている^{4,6)}。しかし、過去の研究では触媒性の解明に留めており、その値の計測精度に関してはあまり議論されていない。

そこで本研究では再結合係数を高精度に評価することを目的としている。酸素原子の再結合反応を利用して炭化ケイ素の再結合係数を評価し、現状での計測精度について報告する。

2. 理論

2.1. 二光子吸収レーザー誘起蛍光法

計測には二光子吸収レーザー誘起蛍光法(TALIF : Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence)を

利用する。これは基底準位の原子数密度や並進温度を計測する光学的手法の一つであり、アーク風洞気流の原子数密度計測にも利用されている⁷⁾。図1は酸素原子に本手法を適用した際のグロトリアン図である。

基底準位と励起準位の数密度をそれぞれ N_1 , N_2 とすると TALIF のレート方程式は式(2), (3)のように表される⁹⁾。

$$\frac{d}{dt}N_2 = R(t)N_1(t) - (A + Q + \Gamma(t))N_2(t) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}N_1 = -R(t)N_1(t) \quad (3)$$

式(2)は励起準位, 式(3)は基底準位のレート方程式を示しており, $R(t)$ は励起確率, Q は消光確率(クエンチング), $\Gamma(t)$ はイオン化確率, A は励起準位の蛍光確率でアインシュタイン係数である。レーザー強度が十分に小さい場合, 式(2)中のイオン化確率は無視でき, これらを変形すると励起準位からの蛍光 S は式(4)のように表される。これを検出することで基底準位の原子数密度 N_1 が求められる。

$$S \doteq \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \eta_\lambda V \frac{A}{A+Q} \hat{\sigma}^{(2)} N_1 G^{(2)} \cdot g(2\nu_L - \nu_0) \left(\frac{E_L}{A_L h \nu_L} \right)^2 \int_0^\infty I_0^2(t) dt \quad (4)$$

$\Delta\Omega$ は集光光学立体角, η_λ は検出器の波長感度, V は撮像領域体積, $\hat{\sigma}$ は二光子吸収断面積, G はレーザーの相関関数, g は蛍光の周波数プロファイル, E_L はレーザー強度, A_L はアインシュタイン係数, h はプランク定数, ν_L はレーザーの中心振動数, ν_0 は原子の吸収振動数, $I_0(t)$ はレーザーの時間プロファイルである。これらの係数を求めることで絶対数密度を求めることが可能となるが, 本研究では材料表面上での原子数密度の相対的な空間プロファイルを利用するため, レーザー強度及び蛍光のみを計測し, 各係数は求めない。またレーザーの波長は励起させる原子の吸収波長の中心に固定して蛍光強度の空間分布を取得している。

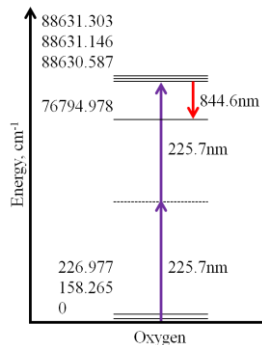


図1 TALIF法における酸素原子のグロトリアン図

2.2. 再結合係数

再結合係数 γ は触媒効率を求めるために定義されたもので, 拡散によって熱防御材料表面に到達する原子と, そこで再結合する原子の質量比から決定され, 式(5)のように表わされる。

$$D_{Oo} \frac{\partial N_O}{\partial z} = (N_O)_{z=0} \frac{V^*}{4} \gamma_O \quad (5)$$

下付き文字の O は酸素を示しており, D は二元拡散係数, N は数密度, z は材料垂直方向距離, V^* は熱速度である。熱速度及び, 拡散係数はそれぞれ式(6), (7)から求められる⁸⁾。

$$V^* = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_O}} \quad (6)$$

$$D_{ij} = \frac{k_B T}{p \Delta_{ij}^{(1)}} \quad (7)$$

R は気体定数, T は並進温度, M はモル質量, k_B はボルツマン定数, p は圧力, $\Delta^{(1)}$ は衝突積分である。下付き文字の i, j は衝突する化学種をそれぞれ示している。並進温度の計測方法は2.3節で説明する。衝突積分は計算で求められ式(8)を利用する。

$$\Delta_{ij}^{(1)} = \frac{8}{3} \left(\frac{2M_i M_j}{\pi RT (M_i + M_j)} \right)^{1/2} \pi \hat{\Omega}_{ij}^{(1,1)} \quad (8)$$

$\hat{\Omega}$ は拡散衝突積分であり, Wright 等によって求められた値を使用する⁹⁾。

また式(5)の $\partial N_O / \partial z$ は気流中におかれた材料の垂直軸方向における数密度変化を示している。ここでは線形的に減少すると仮定しており, 減少開始点と材料表面の数密度比 $N_{z=L} / N_{z=0}$, 及び距離 L から求める。式(4)より蛍光強度は数密度に比例するため, 各計測点においてパラメータが変化しないと仮定すると式(9)のように表わされる。

$$\frac{(N_O)_{z=L}}{(N_O)_{z=0}} \propto \frac{(S)_{z=L}}{(S)_{z=0}} \frac{T_W}{T_{z=L}} \quad (10)$$

並進温度をパラメータとして加えたのは温度の低下による数密度の減少分を補正することで再結合による減少分を正確に評価するためである。このようにして求めた式(5), (10)から再結合係数が式(10)のように決定される。

$$\begin{aligned} \gamma_O &= \frac{4D_O}{V^* L} \frac{\partial (N_O)_{z=0}}{\partial z} = \frac{4D_O}{V^* L} \left(\frac{(N_O)_{z=L}}{(N_O)_{z=0}} - 1 \right) \\ &= \frac{4D_O}{V^* L} \left(\frac{(S)_{z=L}}{(S)_{z=0}} \frac{T_{z=0}}{T_{z=L}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (11)$$

L は再結合境界層と呼ばれ, 計測した蛍光プロファイルに式(11)を最小二乗法でフィッティングすることで求める。

$$f(z) = \begin{cases} bz + c & (z \leq L) \\ \text{average} & (z > L) \end{cases} \quad (12)$$

2.3. 並進温度

基底原子がレーザーにより励起される際の原子吸収プロファイルは様々な物理機構により広がりをもつ。本計測では粒子の熱運動に起因する統計的な広がりであるドップラー広がりを利用する。これはガウス型であり、その半値全幅 $\Delta\lambda_D$ から式(13)を用いて並進温度 T を求める。

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\sqrt{\ln 2}\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{M}} \quad (13)$$

c は光速、 λ_0 は原子の吸収中心波長である。しかしレーザーも同様にガウス広がり $\Delta\lambda_{laser}$ を持っているため、検出された広がり $\Delta\lambda_e$ は式(14)のようにコンボリューションされている。

$$\Delta\lambda_e = \sqrt{2\Delta\lambda_{laser}^2 + \Delta\lambda_D^2} \quad (14)$$

そのため、得られた広がりを式(13)に適用すると温度は高めに推定されてしまう。そこで測定する気流とは別に温度が既知の気流を生成しておき、両者の広がりを同時に計測することで、レーザー広がりを補正し真の並進温度を求める⁸⁾。

3. 実験装置

3.1. TALIF 計測システム

図2は触媒性計測装置に TALIF 法を適用した際の計測システムの全体図である。

レーザーは試験片上部に導入されており、トラバース装置によりミラーの高さを変え、気流中の蛍光プロファイルの高さ方向分布を計測できるようになっている。波長可変色素レーザー(LIOP Star-E : LIOP-TEC 社製)は Nd-YAG レーザー(LS-2137U : LOTIS TII)の三倍波(355nm)で励起され発振する。色素にはクマリン460を使用しておりエタノールに溶かし、色素レーザー内の共振器により450nmが発振される。このレーザー光は BBO 結晶を通すことで第二高調波である225nmに変換され、最終的にペリンボロカプリズムを通すことで異なる波長の光が入り混じったレーザー光から225nmのみを取り出すことができる。レーザー光は誘多膜平面ミラー(TFM-30C05-10-220/230, シグマ光機株式会社製)を用いてチャンバに導入され、一部は誘多膜プレートハーフミラー(PSMH-30C-03-10248 : シグマ光機株式会社製)により Flow Reactor へと反射される。原子の蛍光は光電子増倍管(H9305-02, H7422-20 : 浜松ホトニクス社製)により計測する。検出部前面には石英両凸レンズ(LB4941, Thorlab 社製)を設置し焦点は材

料の中心軸に合わせている。レーザー強度はパワーメータ(J-10MB-LE : COHERENT 社製)で計測している。励起レーザー光はノズル出口から0~44mmの位置に入るよう自動ステージを用いて調整される。これを2mm間隔で各点50パルスの平均をとる。光電子増倍管から出力される信号は高速PCIデジタイザ(DP1400 : Acqiris 社製)で計測される。計測系は Lab-VIEW で自動化されており、一回の蛍光プロファイル計測は3分程度である。また気流温度計測では事前に数密度(蛍光)の空間分布を計測することで再結合境界層を見積っておき、境界層を基準としその内外各二点と境界層付近の全5点を計測する。材料の温度は上部に設置された赤外線放射温度計(IR-CAQ2CS : CHINO 社製)で、チャンバ内の圧力はクリスタルゲージ(M-320XG : キヤノンアネルバテクノクス社製)で計測を行っている。

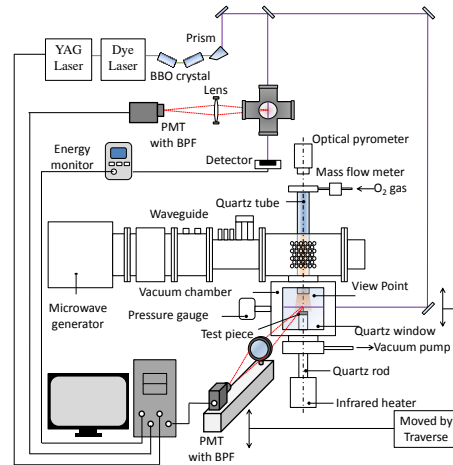


図2 計測システムの全体図

3.2. マイクロ波放電触媒性計測装置

マイクロ波放電型の触媒性計測装置の概要図は図2の通りである。マイクロ波電源(MKN-152-3S9-PS, 日本高周波社製)により発生され、マイクロ波導入路を通して送られる。この導入路は内径25mm、長さ500mmの石英放電管に直交するように取り付けられておりその交差部において酸素プラズマが生成される。酸素ガスは放電管上部から流入され、下方の真空チャンバを通り、ロータリーポンプ(P1500D : 佐藤真空株式会社製)を使用して排気される。チャンバには石英窓が取り付けられており、レーザーや蛍光はこの窓を通して計測される。また材料は放電管出口から44mm程度離れた位置に置かれる。実験条件を表1に示した。

測定対象となる材料はチャンバ内に伸びた石英ロッド上に設置される。石英ロッドは赤外線加熱器(GVL298 : サーモ理工社製)に接続されており、最大

1500°Cまで加熱することができる。圧力が異なると気流から材料が受ける熱伝達も異なるため、表面温度が変化してしまう。その影響をなくすため、赤外線加熱器を利用して各気流条件において表面温度を一致させている。

表 1 気流条件

条件番号	圧力 Pa	マイクロ波出力 W	O ₂ 流量 mg/sec
1	20	700	0.01
2	100	700	1.12
3	1000	700	15.47

3.3. Flow Reactor

マイクロ波放電プラズマを利用して安定した気流を生成する装置であり、本研究では並進温度計測でのレーザー線幅を推定するための酸素原子生成に利用される。図 3 に簡単な構成図を示す。

O₂ と Ar の混合ガスが内径 8mm の石英管の部分を通る際にマイクロ波放電によりプラズマ化され酸素原子を生成する。その後内径 6.3mm のチューブを通り測定部である六方管へと送られる。六方管の窓材はレーザー強度および蛍光の低下を避けるため、レーザー透過窓には反射防止膜付窓板 (WSQMA-40C03-4-5-200/300: シグマ光機社製)、蛍光透過窓には反射防止膜付窓板 (WSQMA-40C03-4-5-820/830: シグマ光機社製) をそれぞれ取り付けている。

気流生成条件を表 2 に示す。プラズマ生成部から六方管までは 40cm あり、並進温度は室温まで下がっているとしおよそ 300K と仮定する。

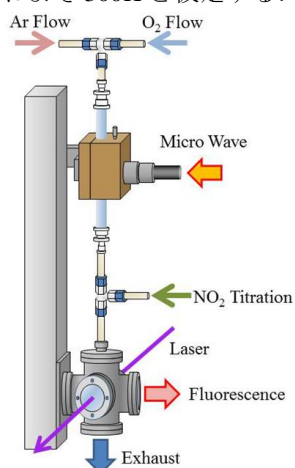


図 3 Flow Reactor 簡略図

表 2 気流生成条件

マイクロ波出力, W	150
Ar 流量, g/sec	2.97
O ₂ 流量, g/sec	0.12
圧力, Pa	130

3.4. 試験片

試験片には直径 20mm、厚さ 2mm の SiC を触媒性計測装置内に設置し、気流条件 2 の気流に 30 分間曝したものを使用した。SiC を未加熱のまま計測に使用すると、実験中に表面が酸化され SiO₂ が生成されるため常に一定とはならない。そのため事前に十分酸化させておくことで計測中の材料の変化を防ぐ。図 4 に酸化前後の SiC の様子を示す。

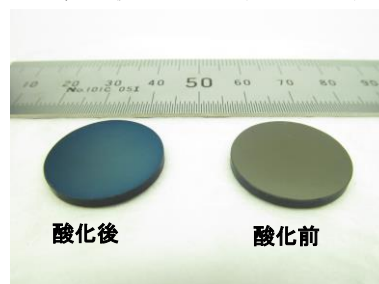


図 4 酸化前後の SiC 試験片

4. 実験結果

4.1. 吸収飽和強度計測

TALIF 法ではレーザー強度が高すぎると、式(4)を導出する際に無視した多光子衝突によるイオン化確率や基底準位原子の減少が無視できなくなる。これらの現象が生じない領域を把握するため、レーザー強度を変えて計測を行った。計測領域は材料設置位置であるプラズマ放電管の出口から 44mm の位置とし、気流条件は条件番号 1 とした。数密度が少ない条件ではため飽和が生じやすくなるため、条件番号 1 で問題なければ 2, 3 でも同様であることが確認できるからである。またこの時のレーザー強度は図 2 とは異なり、チャンバ通過後に測定している。

計測結果を図 5 に示す。蛍光信号は式(4)でも表されるようにレーザー強度の二乗に比例するため、計測を行った強度内ではこれが成立していることが確認できた。よって以降の計測ではレーザー強度は 500μJ 以下で行うこととする。

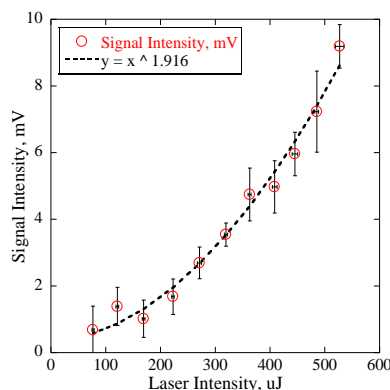


図 5 蛍光飽和強度計測

4.2. 数密度分布計測

材料を設置し、気流中の数密度分布計測を行った結果を図6~8に示す。気流中の酸素原子はマイクロ波加熱部から離れるにつれ原子同士の衝突により再結合してしまうため、事前に自由流で酸素原子(蛍光)の減少傾向を取得し、得られた傾斜で補正している。またプロットは32.5mm(図6では40.5mm)での蛍光強度を1とし相対値となっている。

低圧化するにつれ再結合境界層は大きく発達している。温度の違いによる影響が顕著に出ている領域が境界層であると考えられ、圧力に反比例し境界層は発達すると言える。これは圧力が高いほど平均自由行程は短いため表面再結合の影響が及ぶ範囲が狭くなっているものと考えられる。

条件1で表面温度の変化による蛍光強度の変化は確認できず計測領域が全て境界層内に含まれてしまったものと考えられるため、計測システムの改善が必要とされる。条件2・3では表面温度の影響が確認できており高温ほど触媒性の増加により減少傾向が強くなる。条件3で表面温度が低い場合に材料付近での信号が増加しているのは、材料自体が低温であるため気流自体の温度が下げられ数密度が増加し蛍光が増加したと考えられる。条件1・2で同様な傾向が確認されなかったのは気流温度と表面温度の差が小さい、もしくは表面温度の方が高かったため表面付近で蛍光が増加していないのだと考えられる。

また本計測ではレーザー発振波長を原子の吸収中心波長に固定して行っているため温度が下がる事によりドップラー拡がり狭くなりレーザー光を吸収する原子の存在確率が増加したという要因も影響している。

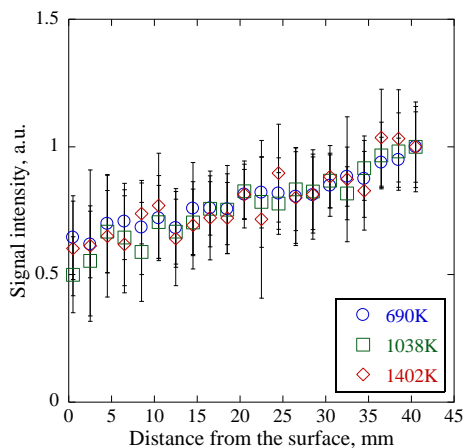


図6 数密度空間分布(条件1)

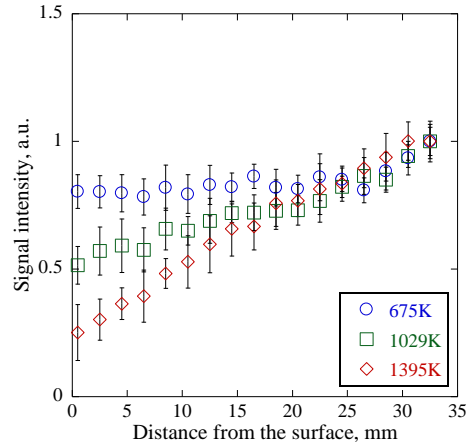


図7 数密度空間分布(条件2)

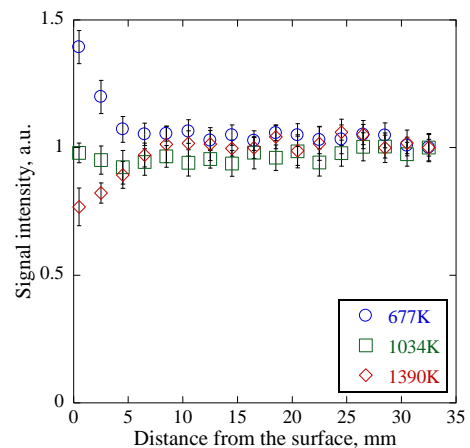


図8 数密度空間分布(条件3)

4.3. 並進温度計測

図9にレーザー波長を変化させて蛍光を取得したデータの一例を示す。これにガウス関数をフィッティングしその半値全幅から式(13)を使用し並進温度を求める。その結果を図10・11に示す。

再結合係数の計算には表面に最も近い点での温度と再結合境界層付近での温度を使用する。また、境界層の外側では材料温度によらず並進温度は同じであると仮定し、その平均値を利用する。

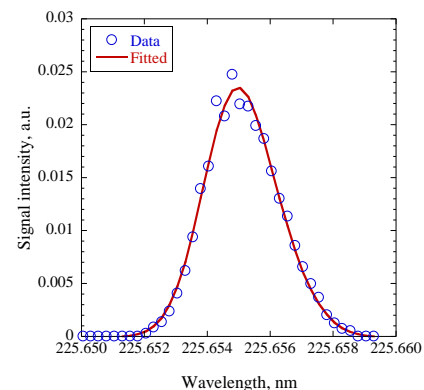


図9 波長分布計測・フィッティング結果の例

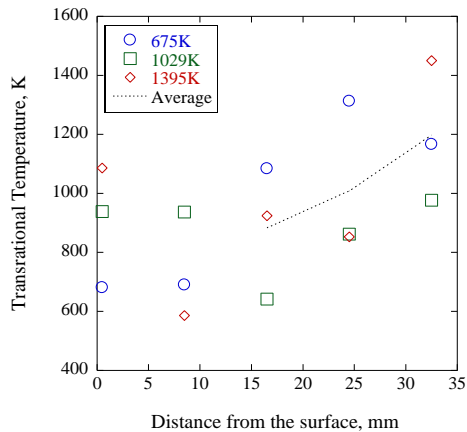


図 10 並進温度分布(条件 2)

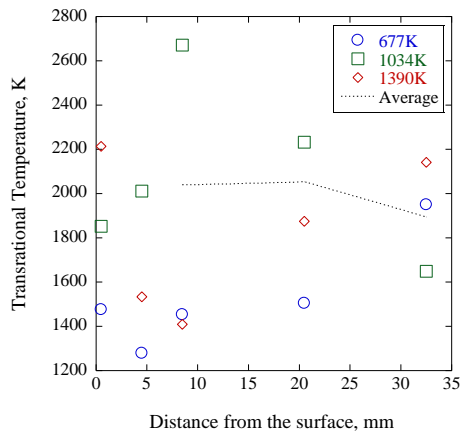


図 11 並進温度分布(条件 3)

4.4. 再結合係数評価

図 12 に今回の計測で得られた再結合係数を示す。表面温度・圧力への依存性を確認できた。現状のシステムでは各パラメータの計測誤差は 10%程度含まれていると考えられ、再結合係数のエラーバーとしては 50%程度であると考えられる。

10Pa 台での結果を記載していないのは図 6 から蛍光強度比を得られなかったからである。

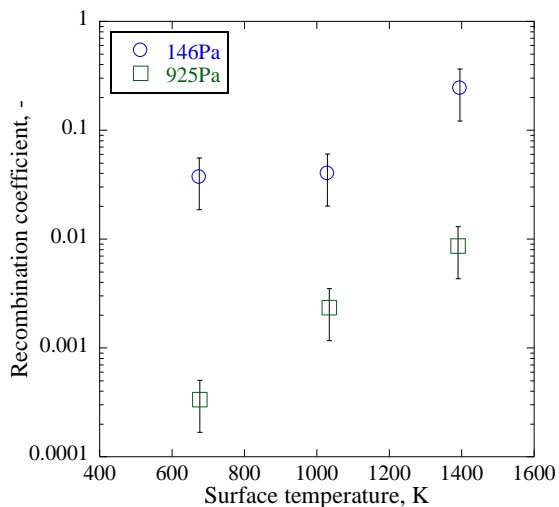


図 12 再結合係数

5. まとめ

100Pa~1000Pa, 600K~1400K における再結合係数を精度 50%程度で計測可能なシステムについて紹介し酸化 SiC 表面におけるデータを示した。発表では計測誤差に関して詳細な解析を行い、測定領域を 10Pa 台まで拡大するようシステムを改善し紹介する予定である。

参考文献

- 1) Suzuki, Y., Imada, T., "Concept and Technology of HTV-R: An Advanced Type of H-II Transfer Vehicle," Proceedings of the 28th ISTS, 2011
- 2) 黒滝卓司, 「再突入物体周りの極超音速非平衡流れに及ぼす壁面触媒性の影響について」, 第 14 回航空機計算空気力学シンポジウム論文集, p.77-82
- 3) Balat-Pichelmin, M., Badie, J. M., Berjoan, R., Boubert, P., "Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under earth re-entry conditions by optical emission spectroscopy," Chemical Physics, Vol.291, No.2, 2003, pp.181-194
- 4) Suzuki, S., Mizuno, M., Takayanagi, H., Fujita, K., Matsui, M., Yamagiwa, Y., "Experimental Study for Atomic Oxygen Catalytic Efficiency on TPS Surface using Microwave Discharge Plasma," AIAA paper, 2013-0742, 2013
- 5) Cauquot, P., Cavadias, S., Amouroux, J., "Thermal Energy Accommodation from Oxygen At-oms Recombination on Metallic Surfaces," Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol.12, No.2, Apr-Jun. 1998, pp.206-213
- 6) Verant, J. L., Perron, N., Gerasimova, O., Balat-Pichelmin, M., Sakharov, V., Kolesnikov, A., Chazot, O., Omaly, P., "Microscopic and Macroscopic Analysis for TPS SiC Material under Earth and Mars Reentry Conditions," AIAA Paper 2006-7947, 2006
- 7) Takayanagi, K., Kato, S., Sakai, T., Mizuno, M., Fujii, K., Fujita, K., Matsui, M., Yamagiwa, Y., "Translational Temperature Distribution Measurement in High Enthalpy Flows by Laser-Induced Fluorescence," , 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2013
- 8) Gupta, R. N., Yos, M. J., Thompson, R. A., Lee, Kam-Pui, "A Review of Reaction Rates and Thermodynamic and Transport Properties for an 11-Species Air Model for Chemical and Thermal Nonequilibrium Calculations to 30000K," NASA RP-1232, 1990
- 9) Wright, M. J., Bose, D., Palmer, G. E., and Levin, E., "Recommended Collision Integrals for Transport Property Computations, Part 1: Air Species," AIAA Journal, Vol.43, No.12, 2005, p. 2558-2564