

炭化珪素の繰り返しアーク加熱実験 Repeated arc heated testing for Silicon carbide

北川一敬[†], 酒井武治^{††}
KITAGAWA Kazutaka[†], SAKAI Takeharu^{††}

Abstract Arc heated wind tunnel is usually used for hypersonic and supersonic heating test of thermal protective material under the planetary entry. Then, the reentry in earth, a capsule or a reusable rocket is exposed to the atmosphere a bow shock wave takes place tip on body detached from its nose. The study is to investigate that repeated arc heated testing affect to crystal structure and high temperature mechanical property of silicon carbide (SiC), Shore hardness, crystal structure and to obtain temperatures from black body radiation temperature.

1. 諸言

NASA(米)の火星探査宇宙船「マーズ・サイエンス・ラボラトリー」やJAXAによる小惑星の着陸及びサンプルリターンを目的とした探査機「はやぶさ2」や火星無着陸サンプルリターン1(MASC: Mars. Aeroflyby Sample Collection)など、欧米だけでなく世界各国で惑星探査計画が進められている⁽¹⁾。

その条件下に耐えうる耐熱材料や最適形状を地上試験で評価する事が必要になってくる。アーク加熱式高温風洞は、高温高圧ガス流の発生が可能で、地上での大気圏再突入時の状態を模擬した試験風洞として使用し、耐熱材料の開発のため加熱試験が行える⁽²⁾。

本研究では、49kWの水冷式中空電極のHuels-DCアークヒータを用いて、炭化珪素(以下SiC)に注目し、耐熱実験を行った。主に α -SiC、 β -SiCを使用し、空気アークプラズマ気流中の鈍頭物体周りの衝撃層内の分光計測及び加熱後のSiCの表面ショア硬さと表面観察から熱応答性を調べた。

2. 実験装置及び実験方法

図1は、Huels-DCアーク加熱風洞の写真^(3,4)、図2は、アーク加熱装置の概略を示す。Huels-DCアークヒータは水冷式中空電極型で、上流側電極を陰極、下流側電極を陽極、両電極には無酸素銅を用いた。アークヒータ上流部の陰極ケースに電磁コイルを巻いて外部磁場を発生させ、ローレンツ力によりアーク輝点を中空電極内で回転させ、両電極の局所的な損傷を防ぐ^(3,4)。アーク加熱実験での作動ガスは空気(Air)を用いた。

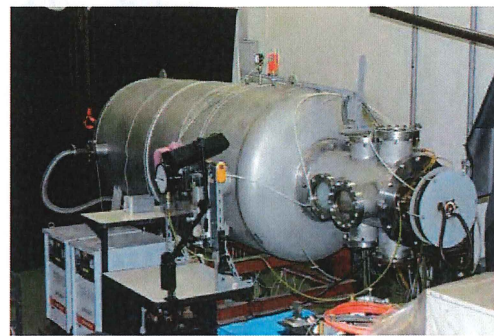


図1 Huels-DCアーク加熱風洞⁽³⁾

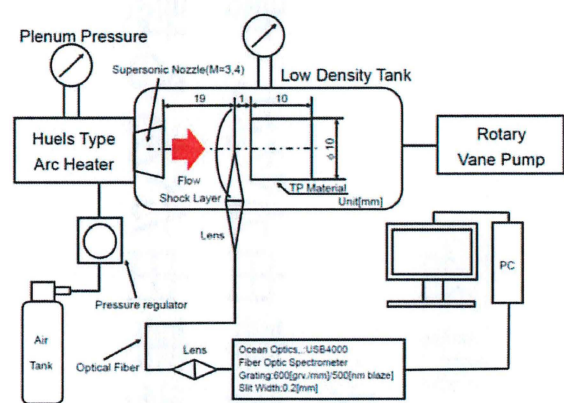


図2 分光計測システム

[†] 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)
^{††} 名古屋大学大学院 工学研究科 (名古屋市)

図 3 は, 材料の設置状態を示す. 超音速ノズル出口から供試体端部までの距離を 20mm である.

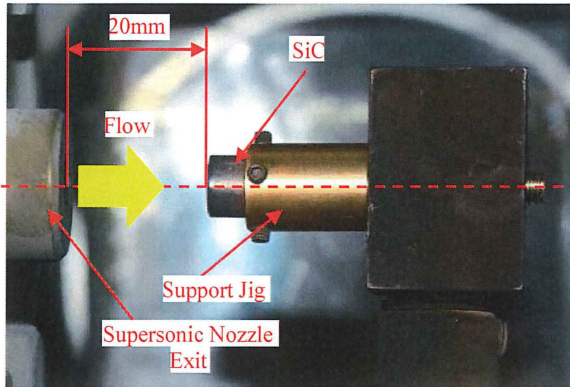


図3 試験材の設置状態

表1 炭化珪素の物性値⁽⁵⁾

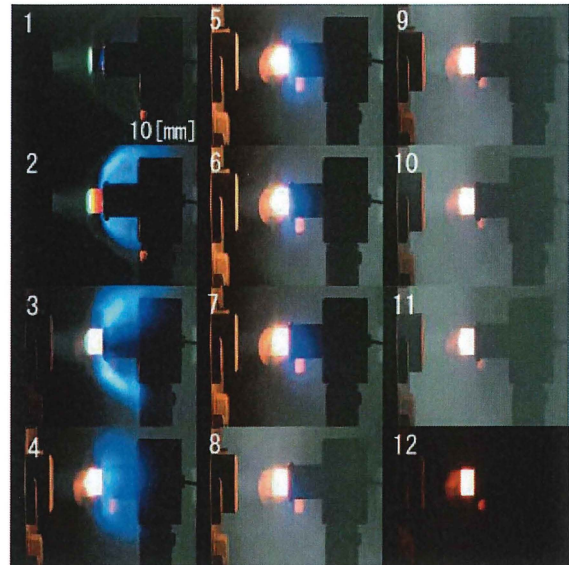
Polytype	6H (α -SiC)	3C (β -SiC)
Crystal structure	Hexagonal	Zinc blende (cubic)
Density, kg/m ³	3160	3150
Bulk modulus at R.T., GPa	220	250
Thermal conductivity, W m ⁻¹ K ⁻¹	490 at R.T., 12.5 at 2300K	330 at R.T. 27.9 at 2300K

表1は, SiCの物性値を示す. 供試体は, α -SiC(日立化成製), β -SiC(コバレントマテリアル製), 直径 10mm, 長さ10mmを使用した. α -SiCは結晶構造が6H構造など六方晶構造である. β -SiCは3C構造という立方晶の構造をしている. それによって1単位胞中の原子の数も変わってくる⁽⁵⁾.

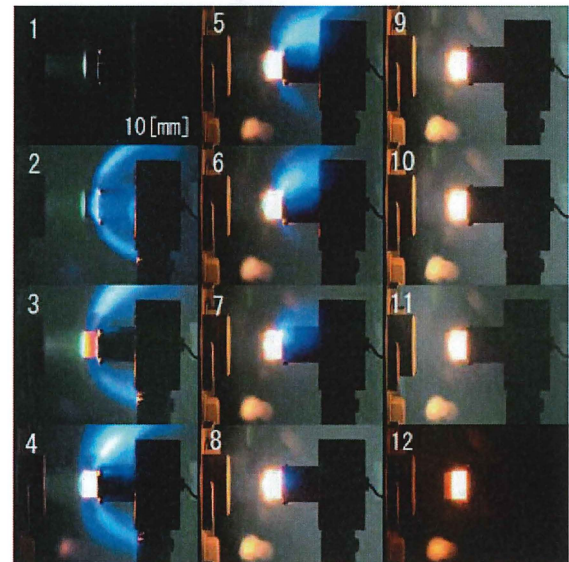
アーク加熱実験条件は, 放電電流値 180A, 放電電圧値 77V, 淀み点圧力 0.10MPa.abs, 真空タンク内圧力約 63.9Pa.abs, 質量流量0.72g/sである. 1回の実験で120s間加熱を行い, その後, 真空タンク中で徐冷を行った. 繰り返し加熱試験は11回行い, 合計1320s間の放電試験とした. なお, 加熱実験ではSiCの融点温度 2818 \pm 40K以下で行った. 実験後の材料表面に電極材の銅が付着し, 銅を研磨剤で取り除いた. その後, 表面観察(\times 700), ショア硬さ試験の手順で行った. 顕微鏡は, Leica Microsystems社 LeicaDVM5000, ズームレンズ VZ100Cの700倍を使用し, 表面観察及び画像取り込みを行った. ショア硬さ試験は, 仲井精機製作所製 D-ショア-試験装置を使用し, ショア硬さ(HS)を計測した. 分光器は, Ocean Optics社 USB4000超小-マルチチャンネル分光器を用いて, 材料表面の発光から黒体放射温度(T[K])を算出した.

3. 結果及び考察

図4(a)及び(b)は, 放電時間60s後の材料に, 再度放電実験を行った結果を示す. 時系列写真は放電開始から120sまでの様子を示す.



(a) α -SiC



(b) β -SiC

図4 アーク加熱試験の時系列写真

図4(a)は α -SiC, (b)は β -SiCである. 写真No.1は加熱開始0sから始まり, No.2~12は10s間隔である. No.12は, 120s直後で, 放電を終了, アークプラズマ気流は流れていない.

α -SiC(図4(a)), β -SiC(図4(b))共に, 加熱開始直後(No.1)に, 材料前面に離脱衝撃波が確認できた. 離脱衝撃波の影響により, 加熱開始10sでは図4(a)が徐々に赤くなり始め, 図4(b)では青色加熱開始から20sから徐々に赤くなり始め, 材料全体に高温の熱が伝わっていく. 図4(a)の α -SiCでは, 加熱開始直後(No.1)に, 材料表面に離脱衝撃波が確認できる. 衝撃層から材料までの距離は約3.0mmである. そして, No.2の20s以降では材料先端から徐々に赤くなり始め, No.7まで濃いガスを放出する. 図4(b)の β -SiCでは, α -SiCと同様にNo.2の20sから濃い青色のガスが発生し, それ以降

No.7 の 70s まで α -SiC よりも強く発光している。そして No.12 の 120s では空気アークプラズマ気流は停止している状態で非常に明るく発光している。これは、 α -SiC より熱伝導率が低いが、高温状態から低温状態への移行が遅いと考えられる。画像結果から輝度値を比較した結果、 α -SiC では最大 17165cd/m^2 、 β -SiC では最大 22196cd/m^2 となり β -SiC が 1.3 倍高くなった。

β -SiC の結晶構造は 3C という立方晶から構成されている。一方で、 α -SiC は、六方晶など 3C 構造以外の結晶構造で構成されており、原子構造などが違う。1273K 以上の時、原子の数が多い六方晶を持つ α -SiC は β -SiC より熱伝導率が高くなることが知られている⁽⁵⁾。

実験結果より、 α -SiC の方が赤くなり、高温加熱への加熱時間が約 10s 程度速くなる。そして、No.2 以降は、時間と共に高温加熱領域が後方へ伝播して行く。No.12 にて、アークプラズマ気流が停止した直後も α -SiC の方が高温加熱領域を示す発光現象が弱まり、熱が β -SiC より多く放出していると考えられる。 α -SiC (図 4(a))、 β -SiC (図 4(b)) 共、No.2 以降、SiC 表面からアーク加熱気流と異なった濃い青色のガスが噴出していることが確認できる。これは、SiC 表面から空気アークプラズマ気流により Si や C が酸化・昇華し、濃い青色のガスを放出していると考えられる。そして、表面に SiO_2 の酸化被膜が形成される。

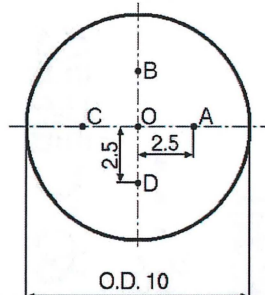
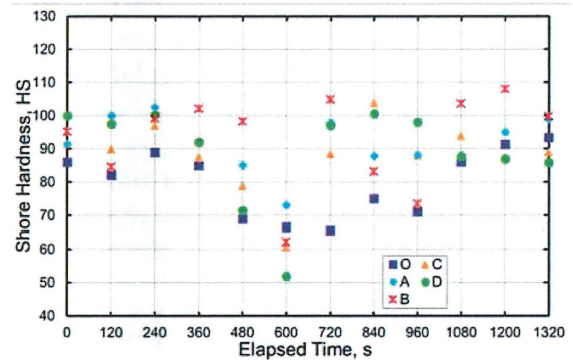


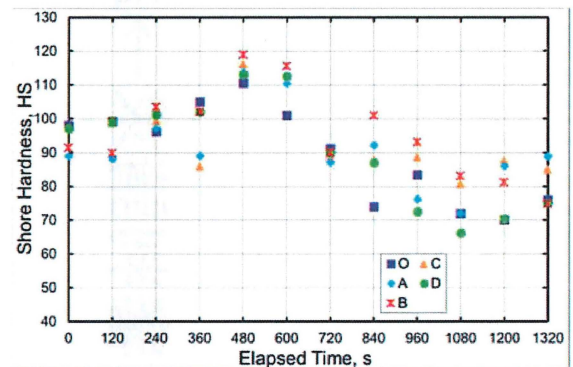
図5 ショア硬さ試験の計測点

図 5 は衝撃層内加熱面での、計測位置をプロットした図を示す。Front face は、アーク加熱面を示し、中心を O、中心から 2.5mm 間隔で左側を C、上部を B、右側を A、下部を D とする。図 6(a) は、 α -SiC のアーク加熱面、中心部と中心部から上下左右 2.5mm の位置の各 11 回のショア硬さ試験の値、(b) は、 β -SiC ショア硬さ試験の値を示す。両試験片は、縦軸はショア硬さ HS、横軸は経過時間 s である。アーク加熱実験時間は 1 回ずつ 120s、合計 1320s 行った。図 6(a) より、実験開始から 600s までに徐々に脆くなる傾向があり、D は 51.9HS と最小値となった。しかし、600s 以降硬度が増し、1320s では 0s の値より、O は 7.4HS、B は 4.5HS 硬度が増していることが分かる。 α -SiC は、高温加熱をすると一時的に硬度が下がるが、高温加熱を続けると硬度が増し、実験前以上の硬度を持つことがわかる。図 6(b) では、240s から徐々に硬度が上昇して行く、480s のときに最大値となり、O は 110.5HS、C は 116.2HS、A は 113.8HS、B は 119.0HS、D は 113.0HS となった。しかし 480s 以降硬度は減少して行く、1080s のとき、D は 70.3HS と最小値となり、全体的に脆くなっている。

β -SiC は α -SiC と異なり、一度硬度が実験前よりも上昇し、その後約 5~10HS 単位で減少していく。 α -SiC と β -SiC のショア硬さの減衰は、バージンと比べて、 α -SiC が 53.2% となり β -SiC が 40.9% となった。以上より、表面硬さによる機械的性質は α -SiC の方が優れている。 β -SiC は、480s 以降、下降していく。また、1320s 以降の表面硬さの挙動を調査する必要がある。



(a) α -SiC



(b) β -SiC

図6 ショア硬さの時間履歴

図 7(a) から図 7(d) は、マイクロSCOPE による加熱面の表面観察の写真を示す。図 7(a) と図 7(b) は α -SiC の加熱前の表面、1320s 加熱後の表面を、図 7(c) と図 7(d) は、 β -SiC の加熱前の表面、1320s 加熱後の表面の写真を示す。図 7(a) のバージン材の場合、凹凸が殆どなく不純物は見られない。結晶粒子が微細で表面が滑らかである。表面粗さを計測した結果、面の高低差は最大で $17\mu\text{m}$ となり平滑である。図 7(b) の加熱時間 1320s 後の場合、丸で囲んで示した部分に白い酸化被膜である SiO_2 が全体的に縞状に形成されている部分もある。結晶粒子も大きく、凹凸も明確に確認でき、不純物と酸化被膜が多く形成されている。不純物を除去した状態で表面粗さ計測をした結果、高低差が $16\mu\text{m}$ と加熱前より低くなっており、空気アークプラズマ気流により表面が昇華し損耗したと考える。丸で囲まれた部分が空気の間隙である Air gap も確認された。これは高温加熱による消耗が大きく、高温化での炭化珪素の結晶粒子に変化が起きた。

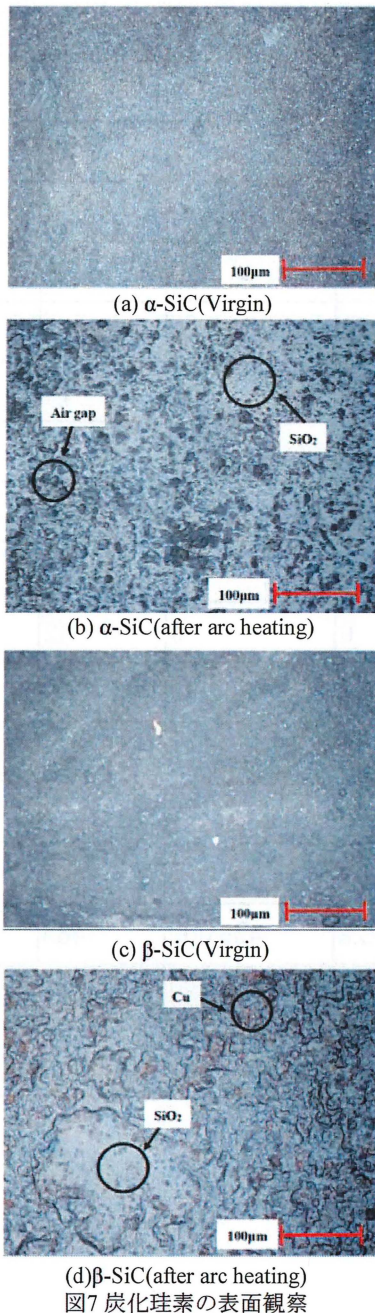


図7 炭化珪素の表面観察

図7(c)のバージン材の場合、結晶粒子が α -SiCと同様、全体的に非常に微細となる。表面粗さ計測の結果、面の高低差は $12\mu\text{m}$ であった。加熱面での表面粗さは β -SiCの方が α -SiCと比べて平滑である。図7(d)の加熱時間1320s後の場合、丸で示す部分に茶色や縞状白色がある。これは、アーク風洞の電極が融けて付着した銅と白い酸化被膜が全体的に縞状に形成される⁽⁸⁾。凹凸が α -SiCの1320s後と比べると大きくなる。表面粗さを計測した結果、面の高低差が $20\mu\text{m}$ と加熱前と $8\mu\text{m}$ も高くなり不純物が多く堆積した。

図8(a)と図8(b)は、 α -SiCと β -SiCの分光計測による黒体放射温度の算出と理論曲線を示す。図8(a)及び図8(b)は、 C_2 Swan(0,0)(516.52nm)で相対値を取った、分光計測結果と黒体放射関数の理論曲線を500~700nm付近で対応

させた。そして、黒体の分光放射発散度をいくつかの温度別に波長分布として示す。縦軸は、対数表示で相対発光強度 a.u., 横軸は、波長 nm である。図8(a)の α -SiCの場合、分光計測結果との黒体放射関数の理論曲線 $T=2000\text{K}$ と一致し、黒体放射温度は約 2000K と推定される。図8(b)は、 β -SiCの場合、黒体放射関数の理論曲線 $T=2300\text{K}$ と分光計測結果が一致したため、黒体放射温度は約 2300K と推定できる。

以上より β -SiCは、 α -SiCと比べると表面の黒体放射温度が約 300K 高いことが分かり、 β -SiCが表面からの波長に対する放射率が高いことが分かる。また放射率が高いことによって波長の光が垂直に照射した場合、その光エネルギーを熱エネルギーとして吸収する吸収率も高くなり熱効率が上がる、吸収されなかった光エネルギーは全て反射又は透過して外界に逃げることから黒体放射温度も上昇すると考えられる。

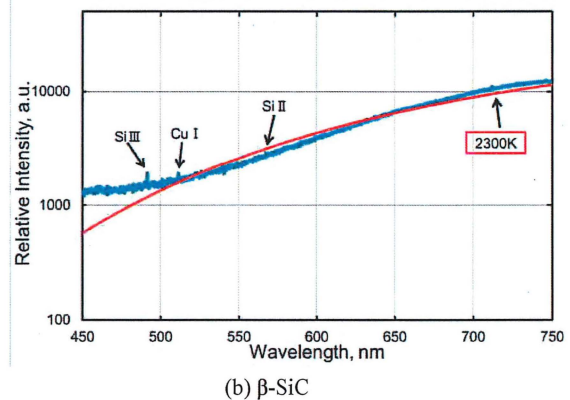
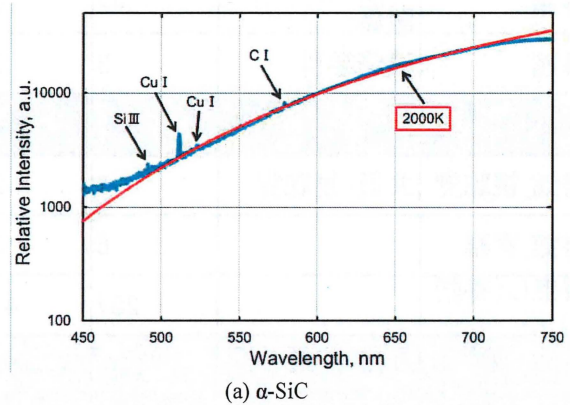


図8 分光結果と黒体放射曲線

4.まとめ

再使用-ロケット材を模擬した炭化珪素材(α -SiC, β -SiC)を空気アークプラズマ気流に晒し、表面のショア硬さ、耐熱実験・マイクロスコープによる表面観察、分光計測による黒体放射温度の算出と影響について検証を行い、次の結果を得た。(1)空気アークプラズマ気流における分光計測による黒体放射温度は α -SiC: 約 2000K, β -SiC: 約 2300K となった。 β -SiC は α -SiC より約 300K 高い結果となり、波長に対する放射率が高い。(2)ショア硬さ試験による表面硬さ結果では、 β -SiC は 0s 以降上昇傾向になるが最大値 119.0HS を取ったのち、480s 以降下降傾向となり、減衰率は 40.9%となった。 α -SiC は、0s 以降減少傾向にあるが最低値 51.9HS を取ったのち、600s 以降上昇傾向となり、減衰率は 53.2%となった。

(3)表面形状は、 α -SiC は加熱前に比べて面が $0.8\mu\text{m}$ 減少傾向となり、 β -SiC は加熱前に比べて面が $8\mu\text{m}$ 増加傾向という結果となった。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(B)No.24360349)の助成を受けたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- (1) Vérant, J. L., Perron, N., Gerasimova, O., Balat-Pichelin, M., Sakharov, V., Kolesnikov, A., Chazot, O. and Omaly, P.: Microscopic and Macroscopic Analysis for TPS SiC Material under Earth and Mars Reentry Conditions, 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, AIAA 2006-7947, 2006.
- (2) akushin, M., Gordeev, A., Vennemann D. and Novelli, A.: Mass loss of SiC sample surfaces under different flow conditions, AIAA Paper 98-2605, 1998.
- (3) itagawa, K., Mori, Y., Yoshikawa, N., Yasuhara, M.: Characteristics of High Efficiency Arc Heated Wind Tunnel, Proceedings of the 23rd Int. Sympo. On Space Technology and Science, ISTS2002-e-54p, 2002.
- (4) itagawa, K., Ito, T. and Sakai, T.; CO2 Plasma Arc Heating Test in C/C Composite Penetrated with Silicone Oil, Trans. Of the Japan Soc. Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan, 12(2014) No. ists29, pp.Pe_51-Pe_55.
- (5)日本学術振興会高温セラミックス材料第124委員会編, SiC系セラミックス新材料最近の展開, 内田老鶴園, p.3-8, 13-15, 119-129, 219, 343-345, 2001.