耐熱性セラミックス SiC と Si_3N_4 の高温 Ar プラズマ流中における アブレーション実験*

白井 紘行**, 田部井 勝稲**, 秋葉 修 —***

Ablation Experiments of Heat-Resisting Ceramics SiC and Si_3N_4 in High-Temperature Ar Plasma Free Jets

Hiroyuki SHIRAI, Katsuine TABEL, and Shuichi AKIBA

Experimental measurements on ablation properties of fine ceramics SiC and Si_3N_4 are performed in an atmospheric high-temperature argon plasma free jet. The heat of ablation is measured for the heat flux of $1.2 \sim 2.6 \times 10^4 \text{ kW/m}^2$. It is about $2 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ for Si_3N_4 and $5 \sim 8 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ for SiC. In addition, features of the ablated surface of the materials are observed with the aid of an electron microscope, and the mechanism of the ablation is discussed on the basis of it.

Key Words: Thermodynamics, Ablation, Fine Ceramics, Ar Plasma Jets

1. ま え が き

地球大気突入する人工物体やロケット、木星などの外惑星を探索するプローブ、また高温燃焼室やノズルなど短時間ではあるが高温にさらされる物体の有効な冷却法としてアブレーション法が広く用いられている。アブレーション冷却法は物体表面を比較的熱伝導性の悪いアブレーション用固体材料で被覆する方法で、おもに次のような冷却効果で物体を保護する。

(1) 加熱により材料が昇華、融解、分解などで表面から失われていく効果

(2) アブレーションによって表面から主流中へ気体が吹出すことにより比較的低温度の境界層(アブレーション層)が肥大する効果

(3) 表面に沿って流れるアブレーションガスが高温プラズマ層からの放射を吸収する効果

(4) 材料表面からの反射と熱放射による冷却効果などである。代表的なアブレーション材料には、強い空力加熱に対する炭素、シリコン化合物と、比較的弱い加熱の防御に用いられる各種高分子材料があるが、

その特性は材料により大きく異なる。例えば炭素質材料、テフロンは加熱により昇華するが、フェノール樹脂などは分解残留物が炭化し、炭化層は流体摩擦によりはがれるか昇華する。またガラス質材料は液化した後蒸発する性質を有している。こうしたアブレーション機構の解明にはアブレーション材料を微視的に観察することが有効と思われるが、従来は上記材料の巨視的挙動に関する研究、すなわち質量損失速度、表面形状変化、材料のアブレーション熱の測定などについての報告が多い^{(1)~(4)}。

最近、Si系のファインセラミックスはその高い耐熱性ととも、発生するSi原子の高エネルギー光に対する高吸収性、 N_2 あるいは C_2 分子の低エネルギー光などに対する良好な吸収特性などの点から有望なアブレートとして注目されている⁽⁵⁾。そこで本研究はSiCと Si_3N_4 をアブレーション材料として応用する可能性について調べることを目的とする。実験的には高温、高速流のArプラズマジェット中に上記材料を挿入し、そのアブレーション特性を求めたが、とくにアブレーション熱の測定と、電子顕微鏡によるアブレーション前後の材料の表面観察に重点をおいた。

* 昭和61年10月25日 山梨地方講演会において講演、原稿受付 昭和61年3月28日。

** 正員、群馬大学工学部(〒376 桐生市天神町1-5-1)。

*** 学生員、群馬大学大学院。

2. 実 験

材料のアブレーション熱を評価する方法として多様な装置が用いられる。例えば、酸素-アセチレン炎を用いた試験、各種の高温作動気体を用いる風洞試験、プラズマジェットを用いた試験などである。しかしそれぞれの熱流束、エンタルピー、温度、圧力、化学組成などに違いがあり、相互に比較することは簡単ではない。

本実験においては、酸化反応などの複雑化をさけるために、大気中にアルゴンプラズマジェットを噴出させ、その中でアブレートさせた。その時比較的アブレーション特性のわかっているテフロン of の同時実験を行い比較した。実験装置の概略を図1に示す。装置は大別してプラズマジェット発生部、気体供給部、試料支持装置部および排気部からなる。プラズマトーチは水冷式で、ガスは超高純度 Ar ガスを用いた。実験時の安定化直流電源の放電条件は放電電圧約 20 V、放電電流 200 A である。このときのプラズマジェットの流速はノズル出口で約 200 m/s、温度はノズル出口の約 4300 K から軸距離 $z=2$ cm で約 2000 K とかなり急激に減少する。径方向温度分布はよい軸対称性を示し、その全半値幅は $z=2$ cm において約 2 cm であった。

アブレーション実験に用いた SiC および Si_3N_4 の材料は、直径 3 mm、長さ 15 cm の丸棒状模型であり、その実測密度は SiC については $3.2\sim 3.3$ g/cm³、 Si_3N_4 については $1.8\sim 2.2$ g/cm³ である。模型は水冷ホルダで支持し三次元微動装置でプラズマジェットと軸合せした後ジェット内に挿入した。

アブレーション熱はアブレーション材料の有効性の定量的尺度を与える物理量の一つであり、単位時間、単位面積あたりに流入する熱量を材料の質量損失速度で除して得られる。材料表面に真に流入する熱量は加熱条件、表面温度などで異なるために、気体発生のない冷却壁に流入する熱量を基準とするのが一般的であ

る。本実験では、気体発生のない金属冷壁に単位時間、単位面積あたりに流入する熱量 $\dot{q}$ を基準とし、この熱流束材料の質量損失速度で除することによってえられるアブレーション熱 h_{eff} を測定した。すなわち、熱流入量 $\dot{q}$ は試料と同径の金属性二重管式のカロリメータに水を流し、その流量と温度上昇から測定した。一方、質量損失速度は試料をプラズマジェットと軸合せした水冷ホルダで支持し、微動送り出し機構を操作し、一定時間ごとの送り出し量と材料の断面積および密度から計算した。

本論のアブレーション熱は、熱流入量の測定が冷壁への流入量を基準としているため、真のアブレーション熱ではなく、表面からの反射、棒状模型内部への熱伝導、あるいは表面に生じる液相などの影響をすべて含んだ“有効”アブレーション熱である。

3. 結果 および 考 察

2 種類の熱流束 $\dot{q}$ ($=2.6\times 10^4, 2.1\times 10^4$ kW/m²) について、SiC および Si_3N_4 の単位面積あたりの積算質量損失量 W のアブレーション時間 t に対するデータを図2に、そして図2のデータ曲線のこう配から求めた質量損失速度 $\dot{W}$ の変化を図3に示す。図2、3から、 $\dot{q}$ の増加によって損失速度が大きく増加すること、加熱の初期に短時間ではあるが損失速度が一定しない非定常現象が見られること、非定常領域を過ぎると W は時間に比例し、質量損失速度が一定になることなどがわかる。図2、3には比較のために高分子材料のテフロンに対する結果もプロットした。テフロンより SiC と Si_3N_4 のほうが質量損失速度は非常に遅く、特に SiC はきわめて遅い。このことは SiC、 Si_3N_4 、

図1 実験装置概略

図2 質量損失量の時間的变化

テフロン順にアブレーション熱の大きいことを示唆する。

質量損失速度から材料のアブレーション熱 h_{eff} を算出し、熱流束 q に対してプロットすると図 4 が得られる。図 4 中のエラーバーは、アブレーション中のアークフリージェットの不安定性、模型送り出し速度の変動に原因する測定点のばらつき範囲を示す。Si₃N₄ の h_{eff} は、 $q = 1.2 \sim 2.6 \times 10^4 \text{ kW/m}^2$ に対し、ほぼ一定で $2 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ 、一方、SiC のアブレーション熱は q の増加に対して減少し、 $5 \sim 8 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ となる。この値はテフロンの h_{eff} と比較して、Si₃N₄ で 4 ～ 5 倍、SiC で 10 ～ 20 倍の大きさである。

図 5 は有効アブレーション熱と岐点エンタルピー h_0 の関係で、代表的な 2 種の溶融性アブレーション材料との比較⁽⁶⁾ も示した。電源装置の関係で高エンタルピーの実験はできなかったが、これらの材料と比較しても SiC と Si₃N₄ は十分高いアブレーション熱を有

していることがわかる。SiC と Si₃N₄ の熱力学的データ⁽⁷⁾ から、これらの材料が Si, C, N₂ にまで解離、気化するのに必要な分解エネルギーを計算すると、それぞれ $3.5 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$, $1.8 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ となった。これは h_0 にもよるが、SiC の h_{eff} の 50 ～ 80% を占め、Si₃N₄ のそれは 90 ～ 100% を占めている。実験との差異は流体力学的吹き出しなどによる効果と推定している。

アブレーション後の SiC と Si₃N₄ の材料の表面拡大写真を図 6 (a), (b) に示す。SiC の表面はやや黒く、比較的なめらかであるのに対し、Si₃N₄ の表面は白く、粗い凹凸がある。表面はいずれもかなり平坦で現象がほぼ一次的に進行していることを示唆する。図 7, 8 はそれぞれアブレーション前後の SiC と Si₃N₄ 材料表面の電子顕微鏡写真である。図 7, 8 とともに (a) はアブレーション前の未反応面を示し、(b), (c) はアブレーション後の冷却した表面を示す〔拡大率は (b), (c) の順に大きくなる〕。滑らかな未反応表面〔図 7 (a)〕はアブレーション後〔図 7 (b)〕には表面に数多くの粒塊が集合し、その周囲に気孔をもつ。同部分を拡大した図 7 (c) では液体が冷えて凝固したとみられる直径 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の球状物質が多数存在する。SiC は約 3200 K で Si とグラファイトに分解し、Si は約 1700 K から融解、約 3500 K で蒸発し、

図 3 質量損失速度の時間的变化

図 4 熱流束と有効アブレーション熱

図 5 有効アブレーション熱と岐点エンタルピー

図 6 材料表面の写真

図 7 SiC の
電子顕微鏡写真図 8 Si_3N_4 の
電子顕微鏡写真 図 9 Si_3N_4 の破断面の電子顕微鏡写真

グラファイトは約 3 600 K で昇華することを考慮すると、気孔は表面より C , C_2 , C_3 などの発生ガスが抜け出した後で、球状物質は液体 Si およびその化合物が実験後急冷されて凝固してできたものと推定される。

Si_3N_4 の場合〔図 8 の (a)~(c)〕にも SiC と同様に、アブレーション後に多数の球状物質の集合を見ることができる。ただし、 Si_3N_4 の場合、球状物質の直径は約 20~50 μm と、SiC に比べて非常に大きく、その表面には微小な粒子の集合〔図 8 (c)〕と微小な気孔とが見られる。 Si_3N_4 は約 2 200 K で分解するが、液体 Si の蒸発温度を考慮すると、アブレーション中の Si_3N_4 の表面にも液体の Si が存在し、 N , N_2 などのガスが吹出していると推定される。しかしこのようなアブレーション表面の系統的分析については今後の研究が必要である。

図 9 はアブレーションを受けた Si_3N_4 材料の軸方向破断面を示す。右側の黒い領域がアブレーション表面、左側の明るい部分が破断面である。両者の境界領域に気孔を持つ薄い層が観察されるが、これが液化層と考えられ、この場合の厚みは 0.05~0.1 mm 程度である。SiC についても液化層が観察されたが、その厚みは Si_3N_4 に比べはるかに薄く、測定できないほどであった。 Si_3N_4 の球状物質の直径が大きいのは、この液化層が厚いことが要因と推定される。この SiC および Si_3N_4 に観察される液化の現象は、一般にアブレーション材料として不利な要因となるが、高温液体の粘度が十分高い場合、あるいは強い加熱のために液体が下流に流れ去ることなく急激に蒸発するような環境下においては重大な欠点とはならない。

4. 結 論

ファインセラミックス SiC および Si_3N_4 をアブレーション材料として応用する際の基礎的実験研究を行った。本実験では高温熱流に Ar プラズマジェットを用いたが、得られた結論は以下のとおりである。

(1) 本実験の測定範囲、熱流束 $1.2\sim 2.6\times 10^4$ kW/m^2 に対する SiC のアブレーション熱は $5\sim 8\times 10^4$ kJ/kg 、 Si_3N_4 のアブレーション熱はほぼ 2×10^4 kJ/kg であった。これはテフロンあるいは石英、ファイバークラスと比較して非常に高く、この点から両者は有効なアブレーション材料といえる。

(2) SiC および Si_3N_4 のアブレーション表面の電子顕微鏡写真から、アブレーション表面には Si の液化層が形成されていることが観察された。液化層の厚みは Si_3N_4 のほうがはるかに厚く、本実験条件では 0.1~0.05 mm 程度であった。

文 献

- (1) Vasilos, T. and Gannon, R. E., *Ceramic Bull.*, 44-12(1965), 971.
 - (2) Liu, T. M. and Davy, W. C., *Acta Astronaut.*, 1(1974), 485.
 - (3) 神戸, 高分子の耐熱性, (昭 45), 351, 培風館.
 - (4) Ziering, M. B., *AIAA J.*, 13-5(1975), 610.
 - (5) 白井・桐山, 機論, 51-463, B(昭 60), 1054.
 - (6) Adams, M. C., *ARS J.* 29-9(1959), 625.
 - (7) JANAF, *Thermochemical Table*, (1965).
-