

軽量アブレータの熱応答特性解析

小林祐介, 酒井武治(名古屋大学), 奥山圭一(津山工業高等専門学校),
鈴木俊之, 藤田和央(IAT/JAXA), 加藤純朗(川崎重工)

Thermal Response Analysis of Low-Density Ablators

by

Yusuke KOBAYASHI, Takeharu SAKAI (Nagoya University),
Keiichi OKUYAMA (TSUYAMA National College of Technology),
Toshiyuki SUZUKI, Kazuhisa FUJITA (Japan Aerospace Exploration Agency),
and Sumio KATO (Kawasaki Heavy Industry)

Key words: Ablation, Carbon-Phenolic ablator, Thermal Protection System, Coking

ABSTRACT

The coking phenomenon within low-density ablative material exposed to aerodynamic heating is studied. The char density of the tested material is measured by slicing the material thinly, and by weighing each of the sliced test pieces. Measured density profiles of the tested materials are compared with the calculated results obtained by a thermal response code. The surface and internal state of both pre- and post- materials are observed by using Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Computed Tomography (CT). The results show that the measured density profiles is inversely increased to the heated surface. The density increase is likely due to the deposition of a solid carbon in the char region during aerodynamic heating.

記号

A_k	:	static weight for component k
B_k	:	activation temperature for component k, K
c_p	:	specific heat at constant pressure, J/(kg-K)
e	:	internal energy, J/kg
f_k	:	collision frequency for component k, s ⁻¹
m_c	:	mass of char, g
\dot{m}_g	:	pyrolysis gas mass flux, kg/(m ² -s)
R	:	pyrolysis rate, kg/(m ³ -s)
T	:	temperature, K
κ	:	thermal conductivity, W/(m-K)
μ_k	:	reaction order for component k
ρ	:	density, kg/m ³

添え字

c	:	char state
g	:	gas state
r	:	resin state
s	:	solid state
v	:	virgin state

1. はじめに

大気圏突入カプセルやロケットノズルの熱防御システムとして、アブレータと呼ばれる熱防御材料を用いたアブレーション熱防御法が採用されている。アブレーション熱防御法は安価で信頼性が高く優れた熱防御法であるため、今後計画される宇宙ミッションでも重要な熱防御技術に位置づけられると思われる。これまで用いられてきたアブレータの比重は 1.0～1.5 程度であったが^[1]、近年

PICA(Phenolic Impregnated Carbon Ablators)のように従来のアブレータの比重よりも約 5 倍軽く、かつ高い熱防御性能を有している新しいアブレータが開発された^[2]。軽量化することで宇宙ミッションの成立性が広がることなどの利点を考え合わせると、従来のアブレータよりも軽量かつ高性能なアブレータを用いた新しい熱防御システムの開発が、わが国にも必要であると考えている。

アブレーション熱防御法を使って新しい熱防御システムを開発するためには、アブレータ内部の熱伝導や表面損耗などの熱応答データを、試験気流特性と合わせて計測することが必要である。加えて、これらのデータをもとに熱応答物理モデルを構築し、アブレータ内部の物理現象を高精度に評価することができる解析手法の確立が重要である。アブレータ内部の現象の中で、特にコーキングと呼ばれる物理現象は、現象自体は知られていたものの、その発生メカニズムはよくわかっていない。コーキング現象とは、アブレータ内部に含まれる樹脂の熱分解によって発生した熱分解ガスが、多孔質な炭化層内部を通過する際に、熱分解ガスに含まれる炭素成分が炭化層内部に固体炭素として析出し、炭化層の密度が高くなる現象として本研究で扱うものとする。コーキング現象が起こると、固体析出によるアブレータ内部の物性値が変化し、アブレータ内部の熱応答特性が大きく変わる可能性がある。また、熱分解ガスが炭化層内を流れる際にコーキング現象が起こると、熱分解ガス中の炭素成分の比率が低くなり表面から噴出することになる。噴出ガスの組成が変化することで、放射加熱率が増大する事も懸念されている^{[3][4]}。

コーキング現象は、アポロ宇宙機熱防御材料開発におい

てその現象が確認され、予備的な検討がなされたに過ぎない。それら過去の研究では、アーク加熱風洞で加熱試験したアブレータ供試体を1mm程度の間隔で面内方向に削り、アブレータ内部密度分布を導出した。また加熱試験後のアブレータ供試体の断面を電子顕微鏡で観察し、炭化層内部に固体炭素が析出していることを観測した。しかしながら、それらの研究で得られたコーキング特性は、本研究で対象としている軽量アブレータの持つコーキング特性と異なる可能性がある。また軽量アブレータのコーキング特性に関する研究は、著者らの知る限りほとんど行われていない。したがって、軽量アブレータの加熱試験を行い、軽量アブレータの持つコーキング特性を調べる必要がある。

本研究では、軽量アブレータの熱応答特性を評価し、高精度な熱応答物理モデルを開発することを最終的な目標としている。本稿では、加熱試験後の軽量アブレータ供試体の内部密度分布測定及び供試体表面内部状態観察、アブレータ熱応答解析コードを用いた数値解析を行ない、コーキング現象が起こるかどうかについて、定性的かつ定量的に調べた結果を報告する。

2. 実験

2.1 試験供試体

試験に用いた軽量アブレータ供試体は炭素繊維フェノール樹脂からなり、直径約40mm、厚さ約10~20mm、バージン層比重0.3~0.6である。各供試体のバージン層密度及び炭化層密度を表1に示す。

2.2 加熱試験

アーク加熱風洞を用いて供試体の加熱試験を行った。供試体A及びBは超高温材料研究所のアーク加熱風洞、供試体Cは宇宙航空研究開発機構総合技術研究本部の750kWアーク加熱風洞を用いた。各供試体の加熱条件を表2に示す。試験では、加熱率・加熱時間・ピトー圧・試験気体を変化させた。

表1 供試体密度

供試体	密度	
	バージン層	炭化層
	kg/m ³	kg/m ³
供試体A	356.50	211.00
供試体B	399.54	254.00
供試体C	573.02	333.21

表2 加熱条件

供試体	加熱条件			試験気体
	加熱率	加熱時間	ピトー圧	
	MW/m ²	sec	kPa	
供試体A	2.0	120	0.8	N ₂
供試体B	2.0	120	0.8	N ₂
供試体C	1.2	30	1.7	dry air

2.3 内部密度分布測定

アーク加熱風洞を用いて加熱試験を行なったアブレータ供試体の面内方向密度分布を測定するため、試験後の供試体をヤスリで面内方向に削り、微小要素の密度を測定した。削った前後の重量差を、マイクロメータを使って測定し、供試体の断面積が変化しないものと仮定して、微小要素の密度を導出した。厚さ約10mmの供試体に対して、約20セクションの密度を計測した。

導出した内部密度には測定誤差が含まれる。測定誤差の要因として、供試体質量を測定する際に出る誤差、供試体厚さを測定する際に出る誤差、削った際にできる微小粉末が供試体内部へ混入することによる誤差が主なものだった。これらの誤差を評価すると、供試体A、Bの測定誤差は±約8%となった。しかしながら、供試体Cでは加熱によって表面は激しく損耗し、供試体が大きく変形しており、測定誤差を見積もることが難しかった。供試体A、Bで行った評価方法を採用した場合、供試体測定誤差は±12%となった。本稿ではこれを参考値として用いることにした。

2.4 供試体観察

加熱試験前後における供試体加熱面の状態変化を、走査型電子顕微鏡SEM(名古屋大学, JSM-7000FK)を用いて観察した。また供試体内部の状態変化を、マイクロフォーカスX線CT装置(島津製作所, SMX-100CT-SV3)を用いて観察した。X線CT装置では物体のX線透過度の差を細かい白黒の濃淡として表し、物体の密度変化を非接触に観察することができる。観察には加熱前供試体として密度約300kg/m³(供試体A、Bに相当)の供試体を、加熱後供試体として供試体Cを観察した。

3. アブレータ熱応答解析

測定した供試体内部密度分布を評価するため、近年Ahnらによって開発されたSuper Charring Materials Ablation(SCMA)コードを用いた^[5]。SCMAコードでは、空力加熱を受けているアブレータ内部の非定常なアブレーション現象を解析することができる。しかしながら、そのような解析には、本研究で使用したアブレータのガス透過率を必要とする。ガス透過率の値は実験的に求める必要があり、本稿の時点ではガス透過率値を計測していなかった。従って本研究では、アブレータ内部で発生した熱分解ガスの運動は解かず、いわゆる定常アブレーションを仮定して解析を行った。定常アブレーション解析を行うにも、いくつかの物性値を必要とするので、以下にその説明を簡潔に記す。

3.1 支配方程式

支配方程式はアブレータ内部の質量保存則及びエネルギー保存則で、次式で与えられる^[6]。

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \mathbf{Q} d\Omega + \int_S \mathbf{F} dS = \int_{\Omega} \mathbf{W} d\Omega$$

ここで \mathbf{Q} は保存変数、 \mathbf{F} は流束関数、 \mathbf{W} はソース項で、次のように与えられる。

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \rho_r \\ \rho_r e_r + \rho_c e_c \end{pmatrix} \mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0 \\ \dot{m}_g e_g - \kappa(\partial T/\partial x) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} -R \\ 0 \end{pmatrix}$$

表面から噴出する単位時間単位面積当たりの熱分解ガス流量は、内部で発生した熱分解ガスの発生総量と等価であり、次の式で与えられる。

$$\dot{m}_g(x) = \frac{1}{A} \int_0^x RA dx$$

R は樹脂の熱分解率で、以下のアレニウス型の式で与えられる。

$$R = \sum_{k=1}^N f_k A_k \exp\left(-\frac{B_k}{T}\right) \rho_v \left(\frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_v - \rho_c}\right)^{\mu_k}$$

式中の係数は、比重 0.3 及び 0.6 の 2 種類のアプレータ供試体について熱分解吸熱測定試験(Thermo gravimetric Analysis, TGA)を行い、測定データのカーブフィットによって決定した。

3. 3 アプレータ物性値

アプレータの熱伝導率 κ_s は、それぞれ温度の関数である炭化層及びバージン層の熱伝導率 κ_c 及び κ_v を用いて、以下の式で表される。

$$\rho_s \kappa_s = \omega \rho_c \kappa_c(T) + (1 - \omega) \rho_v \kappa_v(T)$$

$$\omega = \frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_v - \rho_c}$$

アプレータの比熱 c_p は、グラファイトの比熱が低温度域では温度に比例($c_p \approx c_1 T$)し、高温域では一定となる($c_p \approx c_\infty$)ことから、以下の式を用いた。

$$c_p = c_\infty \frac{T}{\sqrt{T^2 + (c_\infty/c_1)^2}}$$

これらのアプレータ物性値に関しては、実測したデータがないため、PICA に関するいくつかの文献を参照して与えた^{[7][9][9]}。炭化層密度については、アプレータ供試体の熱分解吸熱測定試験結果を基に算出した値を使用した。フェノール樹脂の構成元素は C, H, O と仮定した。それらのモル比は C:H:O = 2.85:7.54:1 とした^[10]。

4. 結果及び考察

4. 1 供試体内部密度分布

加熱前の供試体表面を原点に取って、測定した供試体内部密度を図 1 にプロットした。図 1(a)-(c)は供試体 A, B, C の内部密度分布にそれぞれ対応する。供試体 C は酸化によって加熱面から約 1mm 損耗していた。比較のために、各供試体のバージン層密度と数値解析によって求めた各

供試体の内部密度分布を同図中に与えた。図 1(a)では、バージン層密度、加熱開始から 10 秒後、50 秒後、そして加熱後の数値解析結果を示した。また、図 1(b)と(c)には、バージン層密度と加熱後の数値解析結果を与えた。加熱を受けたアプレータは樹脂の熱分解によって密度は低くなり、熱分解が最後まで進むと炭化する。図 1(a)より、時間が経つにつれて樹脂の熱分解・炭化は内部に進行していることがわかる。本計算結果より、加熱後の供試体は完全に炭化していると推測できる。ところが供試体 A 及び供試体 C の供試体内部密度の測定結果をみると、加熱面に向けて内部密度が上昇しており、解析結果とは定性的に異なっていることが分かる。特に加熱面付近ではバージン層密度を上回っていた。

供試体表面から噴出する熱分解ガス流量を、SCMA コードを用いて計算した結果を図 2 に示す。解析には供試体 A の値を用いた。図 2 より、熱分解ガスは加熱開始と共にアプレータ表面から噴出する。その後減少するものの、加熱終了後にはほとんど噴出していないことがわかる。したがって、加熱後のアプレータ供試体内部には熱分解ガスはほとんど残っていないと判断できる。コーキング現象は熱分解ガスが炭化層内を通過することで起こる現象であることを考えると、炭化層内部の密度増加及び固体析出は加熱中に起こっていると考えられる。

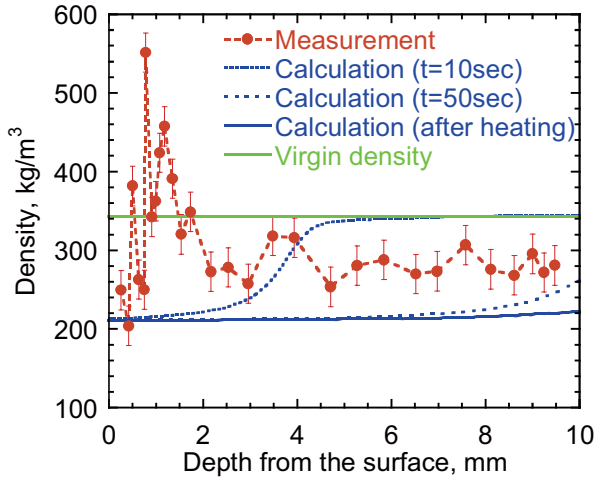
しかしながら、供試体 A と加熱条件が同じである供試体 B では同様の傾向が確認できず、コーキング現象の再現性という点においては議論の余地も残った。今後、測定データを増やして再現性の確認を行う予定である。

4. 2 SEM 画像および X 線 CT 画像

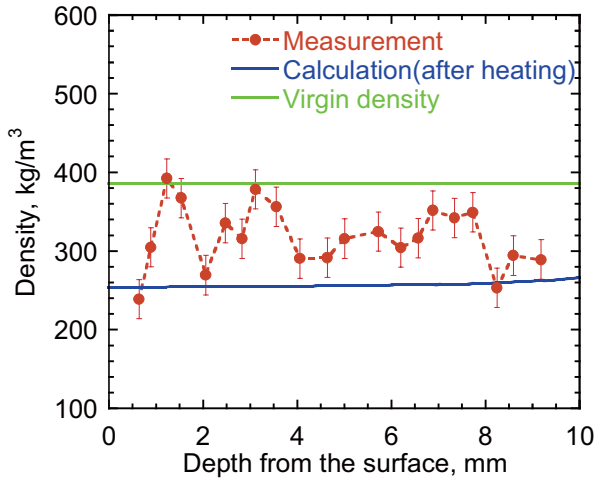
炭素繊維表面、加熱前供試体表面、加熱後供試体表面の SEM 画像を図 3(a)-(c)にそれぞれ示す。いずれの図でも炭素繊維は細い線状物体として見える。また図 3(b)より、炭素繊維間にある光沢性の物質がフェノール樹脂である。図 3(c)中では 3(b)中で見られた光沢性物質はなく、固体が析出していることがわかる。

加熱前供試体表面、加熱後供試体表面の X 線 CT 画像を図 4(a), (b)にそれぞれ示す。図 4(a)が図 3(b)に、図 4(a)が図 3(c)に相当する。X 線 CT 画像においても析出固体とフェノール樹脂は異なって見えることがわかる。したがって、X 線 CT 画像からも供試体加熱面の状態が加熱前後で変化していることが確認できる。

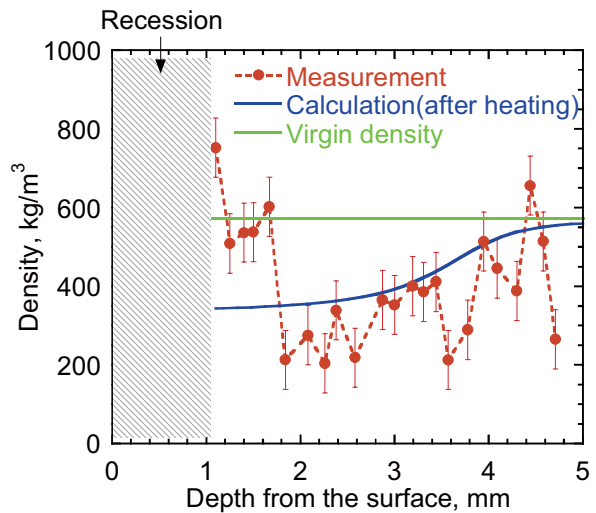
図 5(a), (b)に内部密度分布と X 線 CT 画像をそれぞれ与え、密度と画像を比較する。図 3 と図 4 の比較から得られた画像に関する関係から判断すると、図 5(b)の X 線 CT 画像の白い部分は固体に相当することがわかる。図 5(b)中の①と②③を比較すると、②③中の白い部分の状態は①の白い部分と非常によく似ており、加熱後の供試体内部にも表面で見られた固体が析出していると判断できる。また、表面から密度が減少する傾向が内部密度測定結果から得られているが、図 5(a), (b)の画像からでも、白い部分の面積が減少していることが観測でき、密度の減少傾向は首尾一貫していることがわかった。



(a) 供試体 A



(b) 供試体 B



(c) 供試体 C

図 1 供試体内部密度分布

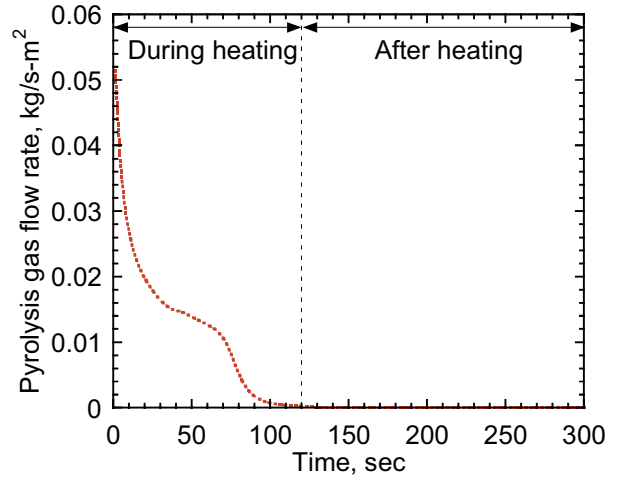
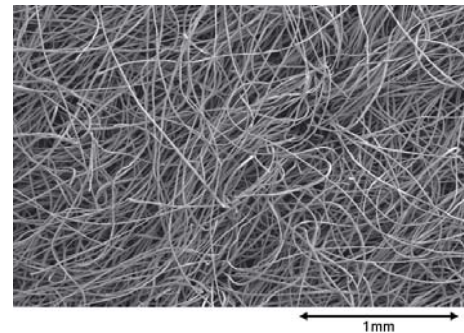
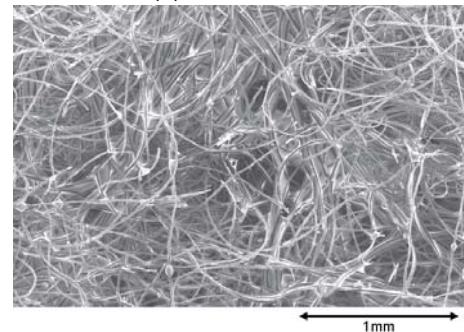


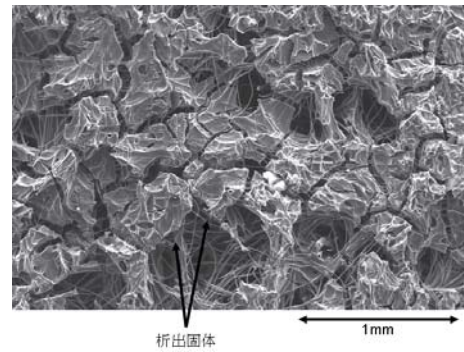
図 2 表面から噴出される熱分解ガス流量



(a) 炭素繊維表面

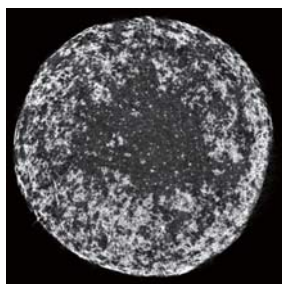
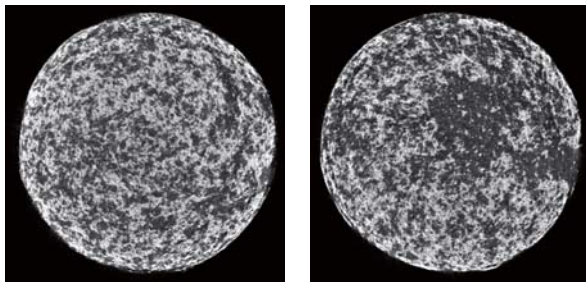
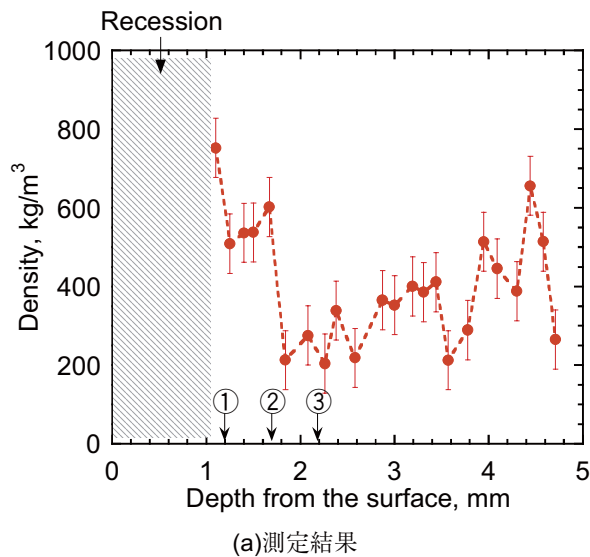
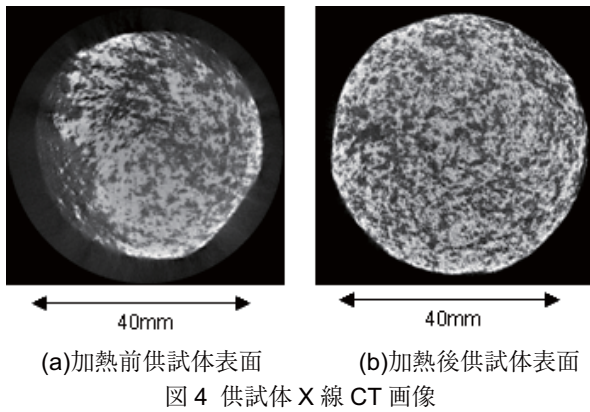


(b) 加熱前供試体表面



(c) 加熱後供試体表面

図 3 供試体 SEM 画像(×45倍)



(b)供試体 X 線 CT 画像
図5 測定結果との比較

4. 3 析出固体の質量

析出した固体の成分がどのような元素から構成にされているかは現時点ではわからない。本稿では、成分のすべてが炭素であると仮定して、質量の見積もりを行った。

加熱前供試体に含まれる炭素量と加熱後供試体に含まれる炭素量を表3に示す。加熱前の供試体に含まれる炭素量はフェノール樹脂に含まれる炭素成分の量を供試体のサイズから見積もった。加熱後の供試体に含まれる炭素量は、加熱後の供試体質量から炭素繊維分の質量を差し引いて評価した。簡単のため、炭素繊維の状態は加熱前後でほとんど変化しないものとする。表3に示したように、加熱後供試体の炭素量が加熱前に比べて若干増加しているものの、フェノール樹脂に含まれているすべての炭素が固体として析出しているという結果となった。若干増加している質量の主原因としては、加熱後の供試体に含まれている水分であると考えている。炭素以外の成分も含まれている可能性も考えられる。表3で得られた結果からすると、表面から噴出するガスの中には炭素はほとんど含まれていないことになる。今後この点については、噴出する熱分解ガスの状態を光学的な計測を用いて調べていく予定である。

加熱後の供試体に含まれている炭素量は、本研究で対象としているコーキング現象によって析出したものばかりではないと可能性が高い。すなわち、フェノール樹脂が熱分解した結果としてできるいわゆる残炭^[11]が大きく関係していると考えている。炭化層の質量を TGA の結果をもとに算出すると、本研究で用いた供試体のサイズでは、約 1.81g となる。これは本研究で用いたアブレタ供試体に含まれる炭素繊維の質量(約 0.85g) よりも大きい。この炭化層内の余剰分の質量が残炭による影響だと思われる。ただし、TGA のように徐々に加熱する場合とアーク加熱試験のように瞬間的に加熱する場合では、残炭の生成過程はおそらく異なることが経験的に確認されており、図1に示した炭化層での結果もそれを示している。図1(a)を見ると、表面から 5mm~10mm の部分の平均密度は約 278kg/m^3 であり、TGA から求めた炭化層密度 211kg/m^3 より約 30% 高かった。

以上の考察のベースとして、コーキングによって析出したと考えられる炭素の重量は 2 通りの炭化層密度をもとに算出した:加熱試験で得られた炭化層密度からコーキングによる炭素析出量を見積もると 0.67g であった; TGA から求めた炭化層密度をもとに見積もると 0.09g であった。これらは加熱前供試体に含まれる炭素の約 10%~50% に相当することがわかった。

表3 供試体に含まれる炭素量

炭素量	
加熱前供試体	加熱後供試体
1.395[g]	1.612[g]

5. 結論

得られた結果から、試験後のアブレータ供試体の炭化層では密度増加及び固体析出が起こっており、それらは加熱中に起きていることを確認した。この現象は過去の研究で報告されたコーキング現象と傾向が同じものと考えられる。またコーキング現象によって析出する炭素は、加熱前供試体に含まれる炭素の10%以上に相当することがわかった。今後測定データを増やし、再現性を調べていく予定である。

6. 謝辞

本研究でアーク加熱風洞を使用するにあたり、超高温材料研究所の堤喜治所長、中山裕敏副所長、井坂昌史課長代理にご指導、ご鞭撻賜りました。深く感謝の意を表します。

また、供試体内部密度分布を測定するにあたり、名古屋大学工学研究科技術部の斎藤彰技術専門員にご指導、ご鞭撻賜りました。深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 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,” 東京大学出版会
- 2) Tran, H., Johnson, C., Rasky, D., Hui, F., Chen, Y.K., Hsu, M., “Phenolic Impregnated Carbon Ablators (PICA) for Discovery Class Missions,” 31st AIAA Thermo physics Conference, 1996
- 3) Susan White, Kristina Stokova, Bernard Laub, “Char Development In Atmospheric Entry Simulation Tests Of Low -density Ablators”
- 4) Eugene P. Bartlett, Michael J. Abbett, William E. Nicolet, Carl B. Moyer, “Improved Heat -Shield Design Procedures For Manned Entry Systems, Part 2, Application to Apollo”, Aerotherm Report 70-15, 1970
- 5) Ahn, H. -K., Park, C., and Sawada, K., “Response of Heatshield Material at Stagnation Point of Pioneer -Venus Probe.” Journal of Thermo physics and Heat Transfer, Vol.16, No.3, 2002, pp.432-439
- 6) T. Suzuki, T. Sakai, T. Yamada, “Calculation of Thermal Response of Ablator Under Arc jet Flow Conduction,” Journal Of Thermophysics And Heat Transfer, Volume 21, Number 2, April-June, 2007
- 7) Toshiyuki Suzuki, “Study Of Ablative Heatshield for Entry Capsule,” Department Of Aeronautics And Space Engineering Of Tohoku University, 2004
- 8) Covington, M.A., Heinemann, J.M., Goldstein, H.E., Chen, Y.K., Terrazas -Salinas, I., Balboni, J.A., Olejniczak, J., Martinez, E.R., “Performance of a Low Density Ablative Heat Shield Material,” 37th AIAA Thermo physics Conference, 2004
- 9) Goldstein, H.E., et al , J. Macromolecular Science -Chemistry, A(34), PP.649-673, July, 1969
- 10) Yamada, T., and Inatani, Y., “Thermal Response of Ablator for Reentry Capsules with Super orbital

Velocity,” The Institute of Space and Astronautical Science Report SP No.17, Institute of Space and Astronautical Science, March 2003

- 11) William M. Bishop, W. J. Minkowycz, “Decomposition Rate of a Phenolic Resin,” AIAA Journal 1973 0001-1452 vol.11 no.4 (438-443)