

(II. 1. 8)

耐熱コーティング材料の実験的研究

池田 健・古田 敏康・酒巻 正守

Experimental Research on the Heat Insulation Coating of SSR

By

Ken IKEDA, Toshiyasu FURUTA and Masamori SAKAMAKI

Abstract: Many fundamental testings for the heat insulation coating of SSR were done in our laboratory. Some results of our testings are available in the actual rocket. This report describes also about some results of experimental research, which are not used in actual rocket. These tests were done by the torch-burner method. This report includes mainly about the test result of graphite impregnated by silicone oil and of epoxy resin mixed with phenolic resin powder, which shows good ablation effect, though these are not used in the actual structure of SSR-Rocket.

1. は し が き

ロケットのエンジン内面やノズルあるいはノーズコーン、翼などにはしばしば耐熱コーティングが用いられる。この種の耐熱材は加熱の条件がきびしくなるにしたがってアブレーションの作用を伴うものが多く、またその方がより効果的でもある。

われわれはここ数年にわたり SSR ロケットの耐熱構造の必要から、主としてアブレーション効果を伴う材料についての研究を続けてきた。これらの一部は実用化され SSR ロケットエンジンの内面コーティングに使用されている。これについては本特集号のエンジン関係の報告中で説明しているので参照されたい。ここではノズル用材料としてのグラファイトのアブレーション性能の向上、およびエンジン内面やノーズコーンなどに適用される耐熱材のいくつかについて報告する。

2. アブレーション用耐熱材料

アブレーション材料に必要な条件として、1) アブレーション効果のよいこと、2) 母材との接着性のよいこと、3) クラックの入りにくいこと、4) 泡が生じないこと（通気性のよいこと）、5) 軽量で機械的強さにもすぐれていること、などがあげられる。ここでわれわれの考えた材料は次の三種に大別される。

- [A] エポキシ系樹脂に各種の金属酸化物を入れたもの。
- [B] グラファイトを主とするもの。
- [C] フェノールおよびエポキシ樹脂を主とするもの。

このうち、〔A〕の金属酸化物を主とするものは他の項で報告しているのでここでは省略する。

グラファイトは一般に固体ロケットエンジンのノズルなどに使用される。グラファイト自体でも高温にさらされると CO や CO₂ のガスを出してある程度のアブレーション効果を持ち、約 3,000°C の温度にまで耐えられるが、さらに耐熱特性の改善のためにグラファイトにシリコンオイルを含浸させたものや裏面に耐熱材を接着する方法を考えた。

フェノール樹脂およびエポキシ樹脂を主体とするものはエンジン内面コーティング、ノズル材料、あるいはノーズコーンなどの構造部材としても利用できることを目的としたものである。ここでは、これらのアブレーション性能を向上するために加熱のある段階で H₂O や各種のガス（たとえばアンモニアガスなど）を放出するものを選び添加したものもある。

また、フェノール樹脂はそれ自体も耐熱性にすぐれた樹脂であるが、その成型にあたって加圧、加熱を必要とし作業性にやや難点がある。われわれはこの点の改善を目的として次のような方法を考えた。すなわち、フェノール樹脂（われわれの使用したものは大日本インキ化学工業 K. K. 製プライオーフェン #5900）を 80°C、125°C の 2 段階で cure し、固化したものを細粉（115mesh 以上）とし、エポキシ樹脂の中に filler として適当な量を混入し、必要に応じて補強材に含浸させて成型する。この方法によれば常温成型が可能となり、加圧もあまり大きな圧力を必要としないので成型治具なども簡略化されて加工しやすくなる。また耐熱性もすぐれたものが得られる。実用には間に合わなかったが、われわれはこの方法によるノーズコーンやノズルの試作を計画している。

3. 実験の方法および試料

実験方法はわれわれの研究室で考案したトーチバーナー法を用い、各種の耐熱材について厚さを一定にして実験している。実験設備および測定法の概要については文献 [1], [2] 等を参照されたい。加熱に使用したガスは酸素～アセチレンで、温度は約 2,500°C、アブレーション効果のない場合の熱伝達率 h は 0.1 kcal/m²sec°C である。実験に用いたグラファイトとシリコンオイルの性質を第 1 表、第 2 表に、また耐熱材の組成と混合比を第 3 表に示

第 1 表 グラファイトの物性値

種 類	A	B	単 位
比 重 量	1,600	1,720	kg/m ³
比 熱	0.20	0.20	kcal/kg°C
熱 伝 導 率	130	130	kcal/mh°C
線 膨 張 係 数	4~5	30	×10 ⁻⁶ /°C
曲 げ 強 さ	128	450	kg/cm ²

東海電極 K. K. 製

す。グラファイトは比較的多孔質なものとしみつなものを選んだが、前者の方がシリコンの含浸量が数 % 多いようである。

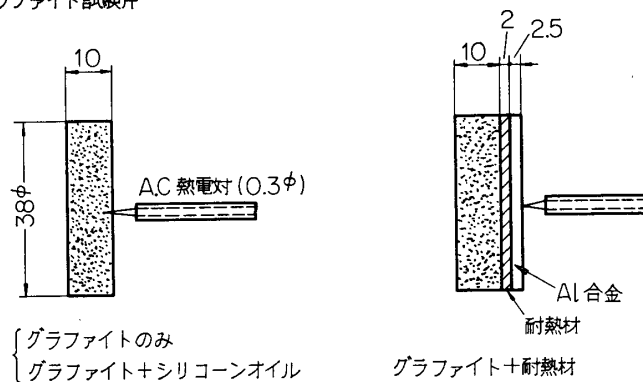
第2表 シリコンオイルの性質

信越化学 KF-56		
外 観	無 色 透 明	
臭 気	無 臭	
粘 度	10~15	25°C (C. P)
比 重	0.98~0.99	25°C
揮 発 分	38~42%	150°C 24 hr
引 火 点	130 以上	°C

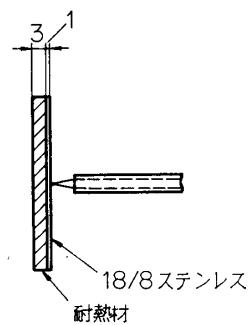
第3表 耐熱材の組成

試料番号	組 成	混合比(重量部)
A-1	エポキシ	100
A-2	エポキシ, フェノール粉	80 : 20
A-3	エポキシ, フェノール粉	50 : 50
B-1	エポキシ, フェノール粉, 炭酸水素ナトリウム	50 : 50 : 8
B-2	エポキシ, フェノール粉, ホウ酸ナトリウム	50 : 50 : 10
B-3	エポキシ, フェノール粉, 炭酸水素ナトリウム, ホウ酸ナトリウム	50 : 50 : 5 : 5
B-4	エポキシ, フェノール粉, リン酸アンモニウム	50 : 40 : 10
B-5	エポキシ, フェノール粉, 硫酸アルミニウムカリウム	50 : 40 : 10
C-1	エポキシ, フェノール粉, シリガラス布	70 : 30 : (0.5mm×2)

i) グラファイト試験片



ii) 耐熱材試験片



第1図 試験片

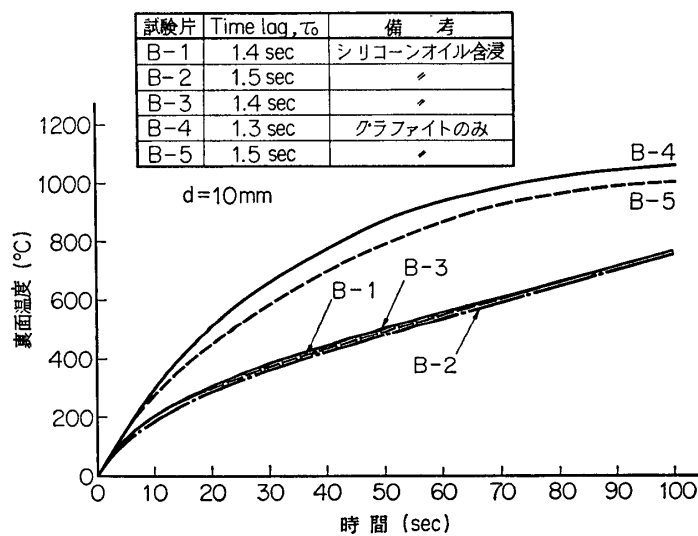
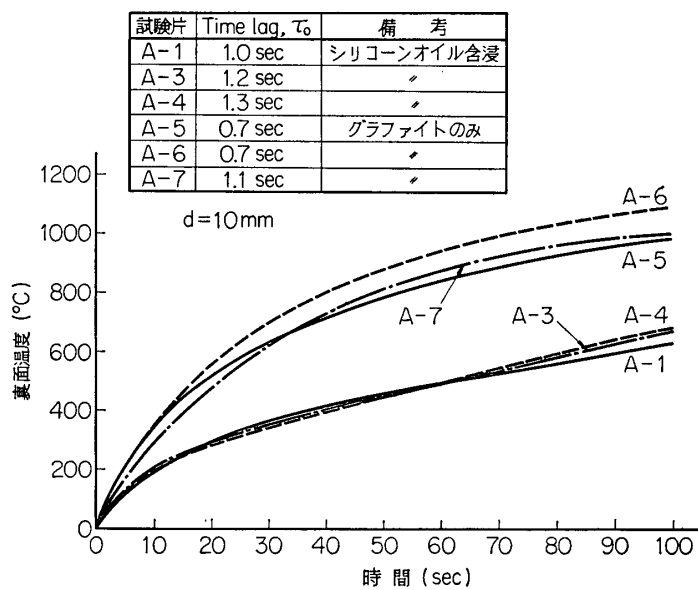
試験片の形状および寸法は第 1 図に示す。裏面温度の測定はいずれも試験片に埋込みまたは溶接した直径 0.3mm のアルメル・クロメル熱電対による。

4. 実験結果

(1) グラファイト

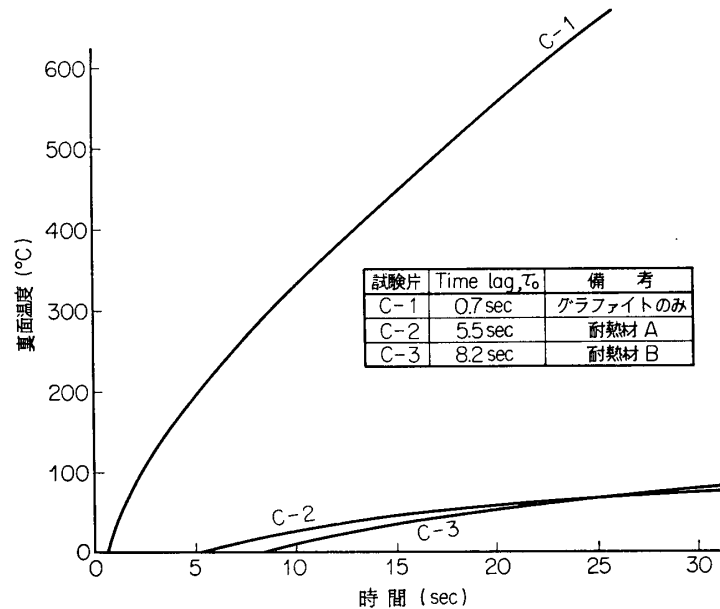
まず、グラファイトにシリコンオイルを含浸させたときの温度特性について述べる。

第 2 図、第 3 図はこの場合の裏面温度～時間曲線で、この図では熱が裏面に到達するまでのおくれの時間 (Time lag) τ_0 は省略している。第 2 図は多孔質のグラファイト、第 3 図は



ちみつなグラファイトであるが、前者の方がやや温度上昇率が低いようである。これはシリコンの含浸量の差異によるものと思われるが、いずれも浸透されたシリコンオイルは加熱によってアブレーション効果で内部への熱伝達を弱めている。シリコンの含浸量が 10～15% のわずかな量でも、裏面の温度上昇は含浸させないものに比べて約 50～60% ぐらい低くその効果は非常に大きい。

つぎにシリコンを含浸させないグラファイトについて、裏面に耐熱材を接着して加熱したときの温度～時間曲線を第 4 図に示す。この場合の耐熱材は (A) エポキシ樹脂に金属酸化物を入れたもの、(B) アスベストクロスにフェノール樹脂を含浸させたものである。いずれもグラファイトのみときと比較して断熱特性が大きく、この方法を SSR ロケットに応用してノズルの軽量化を可能にした。



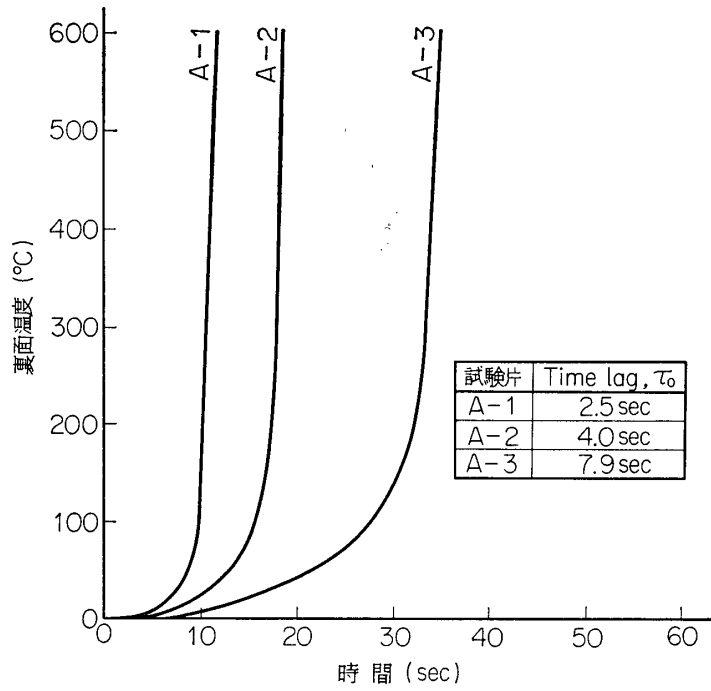
第 4 図

(2) フェノールおよびエポキシによる耐熱材

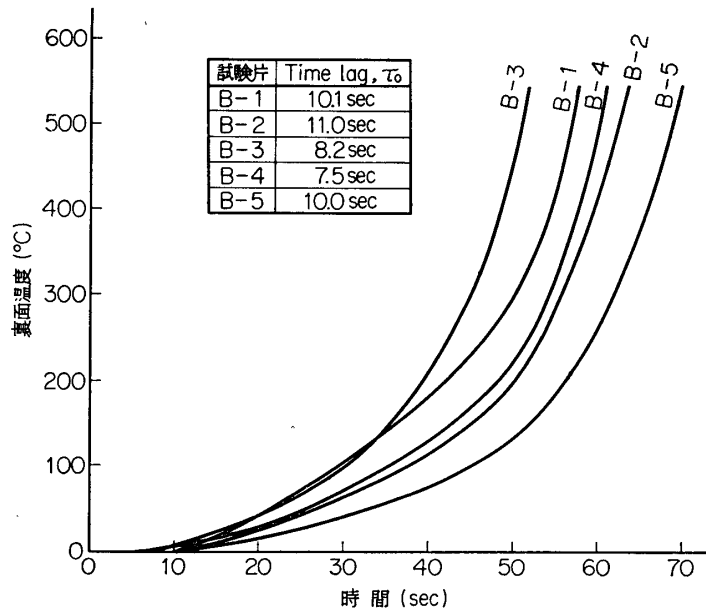
フェノール粉とエポキシ樹脂による耐熱材はいずれも試験片の厚さを 3mm として実験した。硬化剤はジエチレントリアミン (DTA) を用い、エポキシに対して 8～10 部加わえ常温で硬化させている。

まずエポキシにフェノール粉のみを加えたときの混合比の影響を調べた。これは当然のことながら第 5 図に示すようにフェノールの量が多くなるほど温度の立上りがおくれる傾向を示している。つぎにいくつかの添加剤を加えた場合の温度～時間曲線を第 6 図に示す。これらはそれぞれ 10 部程度の量でも加熱表面から裏面への熱の到達がおくれ、また温度の上昇も約 40sec ぐらいまではゆるやかになってくる。

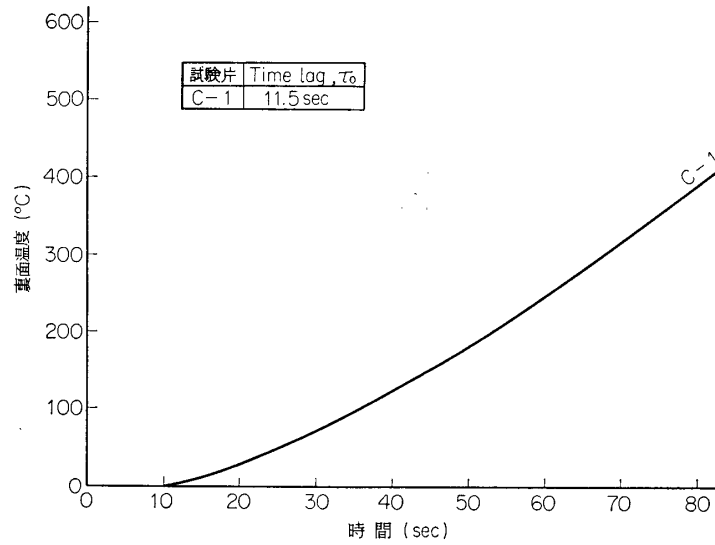
最後にフェノール粉の入ったエポキシをシリグラスクロスに含浸させたときの温度～時間曲線を第 7 図に示す。アブレーション材の条件として加熱の際にきれつが入らないことが望



第 5 図



第 6 図



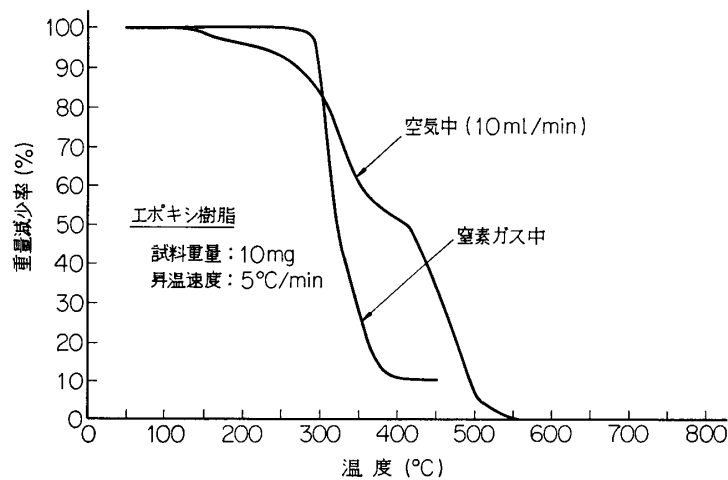
第7図

まれるが、このような適当な補強材を用いることによりこの欠点をなくし、さらに強度を増し、さらにはアブレーション効果を増加することも考えられる。

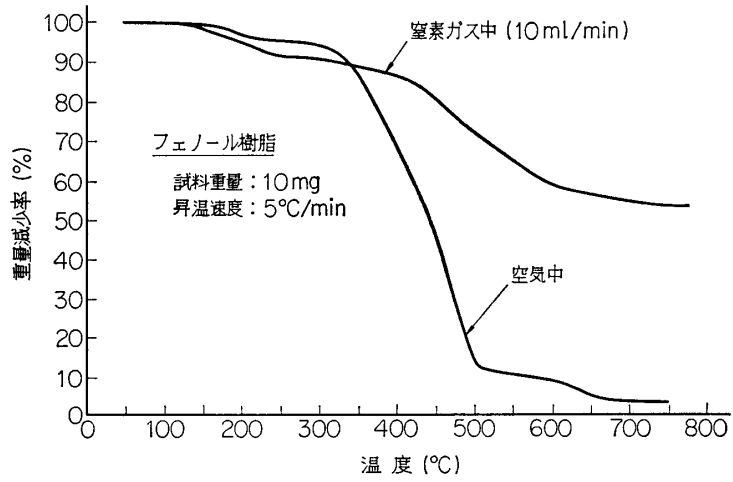
5. 考 察

フェノール樹脂は上述のように加熱成型後約 180°C 以上の温度になるとさらに縮合反応を生じ、多量のホルムアルデヒド (CH_2O) や H_2O などのガスを放出する。これが比較的低い温度でのアブレーションの作用をなすものと思われる。さらに約 300°C 以上になると加熱表面に近い部分は炭化 (charring) を生じ、この部分からも CO や CO_2 のガスが放出されこれらもアブレーションの効果を助けているものとされている。

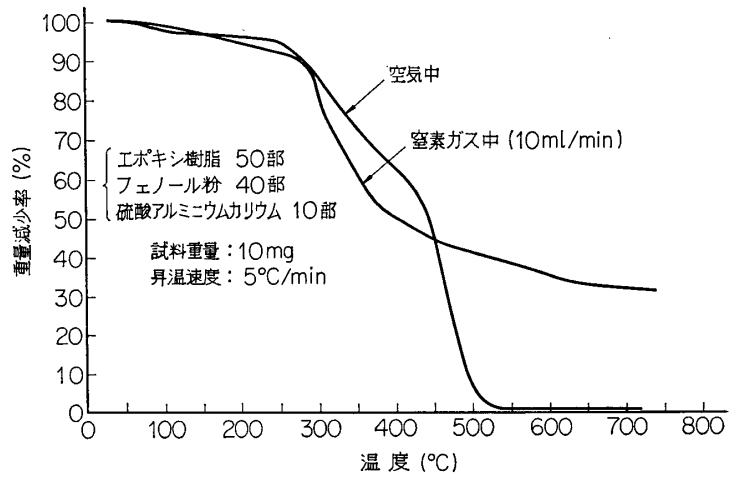
われわれはこの過程の変化を見出すために本所材料部三田 達助教授のご厚意により、いくつかの材料について熱天びんにより加熱重量変化の測定を行なった。一例として、エポキ



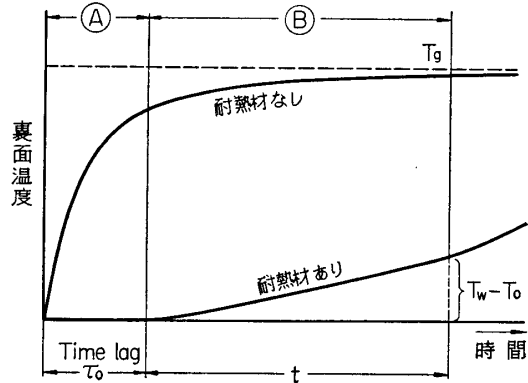
第8図



第 9 図



第 10 図



第 11 図

シ樹脂，フェノール樹脂およびこれらの混合物についての重量変化を第 8 図，第 9 図，第 10 図に示す。これをみると 150°C あたりよりガスを放出し，300°C 前後から炭化し始めて重量が急激に変化する様相がみられる。われわれの必要とする材料はなるべく重量変化の少ないもので，炭化層の生じるのをおくらせることのできるものである。

耐熱材を接着した試験片の温度～時間曲線は近似的に第 11 図のような様子を示す。ここで①の部分はいわゆる熱層 (Thermal layer) が表面から裏面に到達するまでの段階で， τ_0 は到達時間である。この場合，裏面の金属板は厚さが薄く，熱伝導率も耐熱材に比してはるかに大きいので板厚内での温度こうばいは無視して考える。耐熱材はこの間でガス化によってアブレーションの現象を呈するが時間的には比較的短かく (約 10sec 程度) 次の②の段階に進む。ここではアブレーションの作用の大きい間は温度はゆるやかに上昇し，材料が全部炭化してしまったあとでは急激に上っていく。われわれの実験では ① の段階で時間おくれ τ_0 の大きいもの，② の段階では温度上昇率の小さいものをアブレーション効果の判定の規準としている [1], [2]。このほかにはじめに述べた諸条件をそなえることも必要である。

6. あ と が き

一般にアブレーションの研究は空力，物性，物理化学などの多くの分野に関連しているので，その理論や実験による究明は非常に複雑なものとなる。われわれは上述のような比較的簡単な方法で各種耐熱材の効果の判定を行ない，実用的なアブレーション材料の開発を続けてきたが，さらによい耐熱材を求めるためには，アブレーション作用の本質を理解し多くの実験を重ねる必要がある。また，以上の研究の中にはまだ実際の機体に応用して実用化試験を行なってないものも含んでいる。それらは実用化に際して新たな困難に遭遇するかも知れないが，将来の開発の資料として報告するしだいである。

最後に試料の熱分析をお願いした三田 達助教授はじめ，研究室の方々に厚くお礼申上げる。

1966 年 5 月 2 日 航空力学部

参 考 文 献

- [1] 池田 健：耐熱コーティングの実験的研究，日本航空学会誌，第 13 巻，第 135 号 (1965 年 4 月)
- [2] 池田 健，古田敏康，三浦公亮，酒巻正守：シリコンオイルを浸透させたグラファイトの耐熱性について，東京大学航空研究所集報，第 4 巻，第 1 号 (1964 年 3 月)
- [3] 池田 健，古田敏康，酒巻正守：フェノール樹脂の耐熱性について，東京大学宇宙航空研究所報告，第 1 巻，第 3 号 (A) (1965 年 7 月)