

高エンタルピー流環境に曝露された熱可塑性樹脂製 LATS 型熱防御材の 損耗特性評価

堀 聡一郎 (日大・学), 奥山 圭一 (日大), 長谷部 雄真 (日大・院), 大蔭 将之 (日大・院), 下田 孝幸 (崇城大)
Heat Shield Properties of LATS Type Thermal Protection Materials in High Enthalpy Flow Environment

By

Soichiro Hori (Nihon university), Keiichi Okuyama (Nihon university), Yuma Hasebe (Nihon university),
Masayuki Ohkage (Nihon university), Takayuki Shimoda (Sojo university)

Ablators should be lightweight to increase the payload, which is why the Okuyama laboratory developed a Lightweight ablator as “LATS”. In addition, which is focusing on CFRTP because of its multiple advantages compared to CFRP. Therefore, LATS made of CFRTP was developed and its thermal protection performance in a high enthalpy flow environment was evaluated. The tests were conducted in arc heated wind tunnel at four different heating rates, each for 20 seconds. As a result, it was found that the activation energy etc. increased and the mass loss rate increased compared to CFRTP-based thermal protection materials. However, it was also found that an increase in mass loss improves adiabatic performance.

1. 序論

1.1 研究背景

次世代型無人宇宙実験システム USERS 宇宙機の REM カプセルや第 20 号科学衛星 MUSES-C には、宇宙空間にて取得した成果物を無事に回収するために、大気圏再突入時における空力加熱に対して樹脂の熱分解、昇華反応を利用して熱防御するアブレータが再突入カプセルに設けられた。MUSES-C など従来採用されたアブレータの比重は 1.0 から 1.5 程度と非常に大きく、ペイロードや搭載機器を増加させる有効な手段としてアブレータの軽量化が挙げられる。そこで奥山研究室は、比重 0.3 から 1.0 までの任意比重で成型することができる軽量アブレータ LATS を新たに開発した。アブレータは高速気流によるせん断荷重に対して耐性を有するために比強度、比剛性が大きいことが求められる。その為実用材料中最大級の比強度、比剛性を有する炭素繊維強化熱硬化性樹脂(CFRP)がアブレータにてよく用いられている。しかしながら、CFRP は熱硬化性樹脂を用いるために成型に必要な時間が長いこと、プリプレグは冷凍環境で保管する必要があることにより、加工コストが高い問題点を有している。その問題点を解決する手段として PEEK 樹脂を始めとする熱可塑性樹脂を用いて炭素繊維を強化した炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材(CFRTP)を用いることが挙げられる。

1.2 研究目的

本研究では新たに作成した熱可塑性樹脂製 LATS の高エンタルピー流環境における熱防御特性を、アーク加熱風洞試験を用いて取得し、高密度 CFRTP の熱防御性能と比較する。それにより PEEK/LATS の長所と短所を判明する。

2. 理論

2.1 アブレーション現象^[1]

アブレータは、内部の高分子樹脂と表面の炭化層が熱化学的損耗し、生じたガスが空力加熱をブロックするとともに、樹脂の低い熱伝導性により断熱する。Figure 2.1 はこの断熱原理を示したものである。

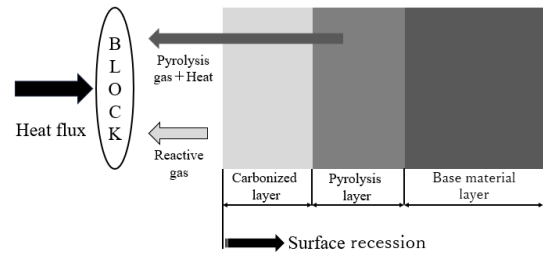


Figure 2.1 The principal of ablation.

そして、表面グラファイトと気流中酸素の熱化学的反応による損耗は、Metzger らより反応律速酸化領域と拡散律速酸化領域に分類され、グラファイトの質量損耗速度を正確に予測することが可能である。反応律速酸化領域における表面質量損耗速度は式(2.1)より求めることができる^[2]。なお各表面質量損耗速度は、反応律速酸化領域を R 、拡散律速酸化領域を D の添え字を用いて区別する。

$$\dot{m}_R = k_0 \sqrt{X_0 P_e} e^{-E/(RT_w)} \quad (2.1)$$

ここで、 k_0 はアレニウスの頻度因子 $[\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{0.5})]$ 、 X_0 は酸素モル分率、 P_e は淀み点圧力 $[\text{Pa}]$ 、 E は活性化エネルギー $[\text{J}/\text{mol}]$ 、 R は一般気体定数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、 T_w は供試体の表面温度 $[\text{K}]$ である。また、両辺の対数を取ることで式(2.2)が得られる。

$$\ln(\dot{m}_R) = -\frac{E}{RT_w} + \ln(k_0 \sqrt{X_0 P_e}) \quad (2.2)$$

続いて、拡散律速酸化領域における表面質量損耗速度は式(2.3)より求めることができる^[2]。

$$\dot{m}_D = C_0 \sqrt{P_e/R_B} \quad (2.3)$$

ここで、 C_0 は拡散依存酸化定数 $[\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{Pa}^{1/2})]$ 、 R_B

は鈍頭半径 [m]である。なお曲率半径は、先端形状が平板上である場合には半径を $1/0.637^2$ 倍した値が用いられる。

2.2 超軽量多孔質型アブレータ LATS

奥山研究室で研究開発されている超軽量多孔質型アブレータ LATS について説明する。LATS は、母材を熱硬化性樹脂、強化剤をフェルト状炭素繊維とする CFRP であり、比重 0.3 から 1.0 までの任意比重を持つように成型できる特徴がある。そして炭素繊維と熱硬化性樹脂を平面的に積層し成型される 2 次元構造型 LATS は、製作が容易であることに加えて、熱が徐々に伝わることにより長時間における加熱に対して高い耐熱性を有する長所がある。

2.3 ハイブリッド型アブレータ

アーク加熱風洞を用いて熱可塑性樹脂である PEEK 樹脂を母材とする PEEK/CFRTP 製アブレータの熱防衛性能実験を実施した結果、PEEK/CFRTP はアブレーション現象により良好な断熱性能を有することが確認されている。しかしながら PEEK/CFRTP は比重約 1.3 程度の高密度材料である。そのため奥山研究室では、PEEK 樹脂を母材とする 2 次元構造型 LATS(PEEK/LATS)を新たに開発した。この PEEK/LATS を前方に配置し、従来の熱硬化性樹脂である Phenol 樹脂を後方に配置したハイブリッド型アブレータを研究する。

3. 実験条件

アーク加熱風洞試験装置は、大気圏再突入時の淀み点における圧力と加熱率が同じ高エンタルピー流を作り出すことができるため、材料の耐熱性能評価に適した試験装置である⁴⁾。

本研究では加熱率を変化させることが可能な JAXA 宇宙科学研究所に設置されているアーク加熱風洞試験装置を用いてアブレータの試験前後の質量変化量、表面温度と内部温度履歴を取得し、アブレータの熱化学的損耗特性と断熱性能を評価する。そして PEEK/CFRTP アブレータと PEEK/LATS アブレータにおける熱防衛特性の相違点を評価する。Figure3.1 はアーク加熱風洞試験装置の外観図である。

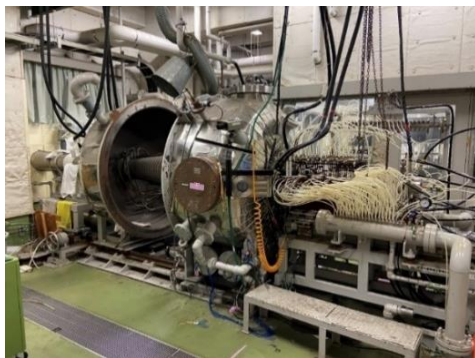


Figure3. 1 Arc heating test equipment.

試験に使用した供試体は、密度を変えた PEEK/LATS を前方にそれぞれ配置した A, B, C の 3 種類のハイブリッド型アブレータである。Table 3.1 は試験に使用した供試体諸元である。

Table3. 1 Specifications of the specimen.

Model	Mass [g]	Diameter [mm]	Material	Thickness [mm]
A1	5.23	18.8	PEEK/LATS	3
A2	4.75	19.5	(Avg.694 kg/m ³)	
A3	5.30	19.3	+	+
A4	4.47	18.5	Phenol/LATS	27
			(Avg.585 kg/m ³)	
B1	5.38	19.0	PEEK/LATS	3
B2	5.70	18.9	(Avg.701 kg/m ³)	
B3	5.70	18.8	+	+
B4	5.83	19.0	Phenol/LATS	27
			(Avg.731 kg/m ³)	
C1	6.33	19.0	PEEK/LATS	3
C2	6.32	18.9	(Avg.719 kg/m ³)	
C3	6.67	18.9	+	+
C4	6.32	19.0	Phenol/LATS	27
			(Avg.778 kg/m ³)	

PEEK/CFRTP アブレータと比較するために加熱率と加熱時間の試験条件は Table3.2 の条件で実施した。

Table3. 2 Test condition.

Run No.	Model	Heat flux [MW/m ²]	Heating time [s]
1	A, B, C	1.5	20
2	A, B, C	2.8	20
3	A, B, C	5.0	20
4	A, B, C	7.3	20

4. 試験結果及び考察

考察では、PEEK/CFRTP の熱防衛特性と PEEK/LATS の熱防衛特性を比較するために、前方に 3 mm の PEEK/CFRTP を配置し、後方に 27 mm の Phenol/LATS を配置したハイブリッド型アブレータの試験結果を引用する。

4.1 熱化学的損耗挙動⁵⁾

各供試体における試験前後の表面損耗速度とアブレータ表面の最高温度をプロットしたのが Figure 4.1 である。

Figure 4.1 より加熱率が 1.5 MW/m² である供試体 A1, B1, C1 の表面損耗速度は負の値である。表面損耗速度は、試験前後の全長の差を加熱時間で割ることにより算出される単位時間あたりの表面損耗量である。したがって、表面損耗速度が負の値になっている供試体は、損耗により表面位置が後退せず、膨張して表面位置が前進していることを意味している。この現象は CFRTP 特有の低加熱率にて積層構造の剥離などが原因であると考えられている変形現象によるものである。

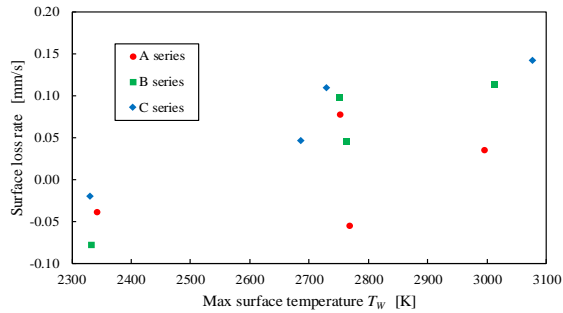


Figure 4. 1 Surface temperature and surface loss rate.

一般的に表面質量損耗速度 m [$\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$] は、表面損耗速度に加熱を受けた表面の密度をかけることにより算出されるが、前述したように、変形により正確な表面損耗速度が得られないため、供試体の表面積と表面密度が一定であると仮定して試験前後の質量変化量を試験前の断面積と加熱時間で割って求める。

反応律速酸化領域における質量損耗速度について考察する。算出した表面質量損耗速度に対数をとった対数表面質量損耗速度と表面の最高温度の逆数をプロットしたのが Figure 4.2 である。なお、式(2.2)より最小二乗法を用いて近似したのが図中破線の直線である。

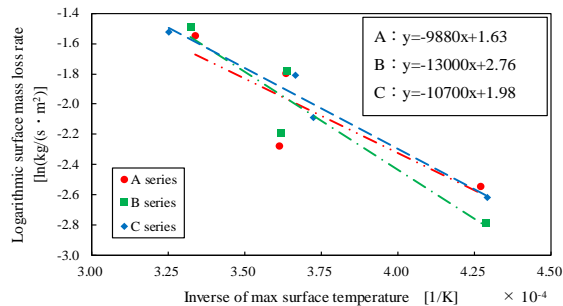


Figure4. 2 Inverse of surface temperature and logarithmic surface mass loss rate.

式(2.2)を用いて Figure4.2 の近似直線の傾きより活性化エネルギーを求めたのが Table4.1 である。

Table 4. 1 List of Activation energy [5].

	Forward Density [kg/m^3]	Activation energy E [kJ/mol]
A(PEEK/LATS)	694	82.1
B(PEEK/LATS)	701	108
C(PEEK/LATS)	719	88.9
B(PEEK/CFRTP)	1400	99.3

活性化エネルギーは、反応物が基底状態から励起するのに必要なエネルギーであるため、値が大きいほど反応が起こりにくくなり、表面質量損耗速度が低下する。そのため Table4.1 より

PEEK/LATS は PEEK/CFRTP と比較して活性化エネルギーが小さいため、PEEK/LATS は PEEK/CFRTP より反応しやすく損耗しやすことが分かる。

同様に Figure4.2 の近似直線の切片より求めた頻度因子と対応する表面温度の平方根をプロットしたのが Figure4.3 である。

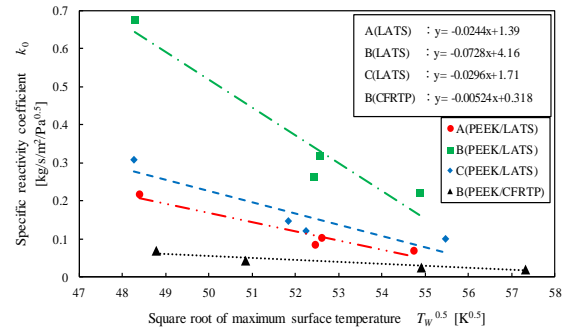


Figure4. 3 Heat flux and specific reactivity coefficient.

頻度因子は質量損耗の開始温度に影響を及ぼし、この値が高いほどより低い温度から損耗が生じ始め、酸化反応が活発に生じる。Figure4.3 より PEEK/LATS のほうが PEEK/CFRTP と比較して頻度因子が大きいため PEEK/LATS は、PEEK/CFRTP より低い温度でも損耗が生じることが分かる。

したがって、PEEK/LATS は PEEK/CFRTP より反応律速酸化領域における表面質量損耗速度は増加し、比較的低温になる低加熱率域から損耗が開始する特徴があることを示している。

続いて、拡散律速酸化領域における質量損耗速度について考察する。表面質量損耗速度と淀み点圧力と鈍頭半径の商の平方根をプロットしたのが Figure4.4 である。

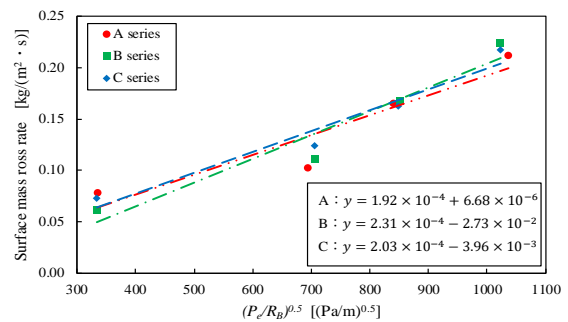


Figure4. 4 $\sqrt{P_e/R_B}$ and surface mass loss rate.

式(2.3)より Figure4.4 の近似直線の傾きが拡散依存酸化定数 C_0 であるので、最小二乗法より拡散依存酸化定数をそれぞれ求めたのが Table4.2 である。拡散依存酸化定数は表面質量損耗速度の淀み点圧力に対する影響度合いを評価する係数であり、高いほど影響を及ぼしやすいことを意味している。そのため Figure4.4 より PEEK/LATS のほうが PEEK/CFRTP と比較して拡散依存酸化定数が高いため、PEEK/LATS は PEEK/CFRTP より拡散依存酸化領域における表面質量損耗速度が増加すること

が分かる。

Table4. 2 List of Diffusion controlled mass transfer constant [5].

	Forward Density [kg/m ³]	Diffusion controlled mass transfer constant C ₀ [kg/(s · m ^{1.5} · Pa ^{0.5})]
A(PEEK/LATS)	694	1.92 × 10 ⁻⁴
B(PEEK/LATS)	701	2.31 × 10 ⁻⁴
C(PEEK/LATS)	719	2.03 × 10 ⁻⁴
B(PEEK/CFRTP)	1400	1.45 × 10 ⁻⁴

4.2 断熱性能^[5]

各供試体の熱分解ガスや表面反応ガスによる空力加熱のブロックと表面反応による断熱性能を評価する。上記の断熱効果による冷却量 q_{cold} [W/m²]は、加熱表面のエネルギーバランスを立式した式(4.2)より求めることができる。

$$q - \varepsilon \sigma T_w^4 - q_{cold} = 0 \quad (4.2)$$

ここで表面の放射率は ε 、ステファンボルツマン定数は σ [W/(m² · K⁴)]、表面最高温度は T_w [K]、加熱率は q [W/m²]である。式(4.2)より算出された冷却量と加熱率をプロットしたのが Figure4.5 である。

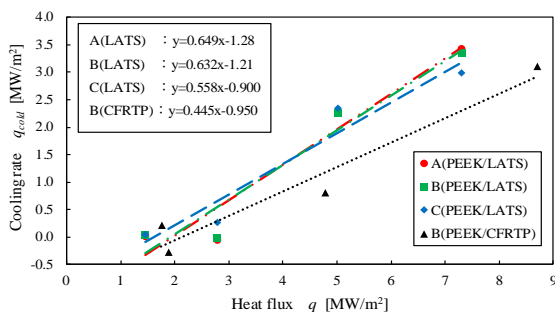


Figure4. 5 Heat flux and Cooling rate.

Figure4.5 より密度が低いほど冷却量の増加率が高いことが分かる。冷却量は反応ガスもしくは表面反応によるため、表面質量損耗速度が速いほど冷却量が多くなる。そして Figure4.1 より PEEK/LATS において密度が低いほど活性化エネルギーが低くなる。したがって、密度が低いことにより化学反応しやすくなり、損耗量の増加量が多くなるため、冷却量の増加率が高くなる。

PEEK/LATS の冷却量の増加率に密度が関連することが判明したため、PEEK/CFRTP と PEEK/LATS の冷却量の増加率の違いを及ぼす原因が密度によるものであるか判断するために、冷却量を PEEK 樹脂が占める割合で割った値と加熱率をプロットしたのが Figure4.6 である。なお、PEEK 樹脂が占める割合は前方に配置したアブレータの密度と PEEK 樹脂、カーボン繊維の密度より算出した値である。

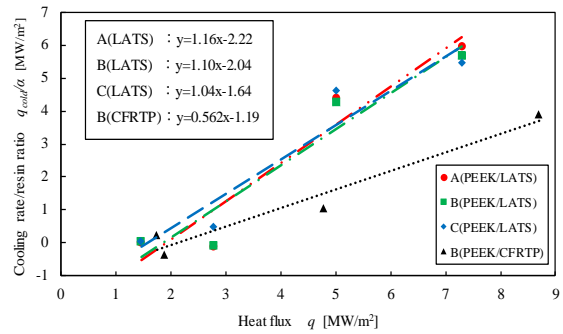


Figure4. 6 Heat flux and Cooling rate per resin ratio.

Figure4.6 より PEEK/LATS の近似直線は類似しているが PEEK/CFRTP と PEEK/LATS の近似直線は大きく異なることが分かる。これは、Figure4.3 と Table4.2 から分かるように PEEK/LATS は PEEK/CFRTP と比較して、頻度因子や拡散依存酸化定数が大きいことため表面質量損耗速度が高い特徴がある。そのため PEEK/LATS のほうが PEEK/CFRTP より冷却量の増加率が高いのは、PEEK/LATS のほうが PEEK/CFRTP より表面質量損耗速度が速いことにより、冷却効果が高まることと理由である。

5. 結論

本研究より以下の知見を得られた。

- PEEK/LATS は PEEK/CFRTP と比較して、頻度因子と拡散依存酸化定数が高く、活性化エネルギーが低いことにより質量損耗量が増加することが分かった。
- アブレータにおける断熱能力は、質量損耗特性に強く影響を受け、反応性ガスが生じやすい PEEK/LATS のほうが PEEK/CFRTP より高い断熱能力を有することが分かった。

謝辞

本研究は、JAXA 宇宙科学研究所の加熱試験実施に携わっていただきました関係者皆様のご協力に基づくものであり、ここに深く感謝いたします。

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, 2002.
- [2] J.W. Metzger, M.J. Engel and N.S. Diaconis: Oxidation And Sublimation of Graphite. AIAA Journal, vol5, No.3, 1967.
- [3] 下田 孝幸, 山田 和彦: JAXA/ISAS におけるアーク風洞の現状と展開. 日本航空宇宙学会, 2015, pp.315-320.
- [4] 奥山 圭一, 加藤 純郎, 山田 哲哉, 座古 勝: 炭化 CFRP 表面の酸化損耗に影響を与える熱化学的パラメータ. 炭素材料学会論文集, 2004, pp.128-133.
- [5] 大蔭将之, 奥山圭一, 長谷部雄真: 高エンタルピ流環境下における高密度 CFRTP で強化された LATS 型軽量アブレータの熱防御特性. 宇宙航行の力学シンポジウム, JAXA 宇宙科学研究所, 2022 年 12 月 12 日~13 日