

炭素繊維強化フェノール樹脂の  
昇温過程における劣化と変形

総合研究大学院大学  
物理科学研究科 宇宙科学専攻

学籍番号 20111101

久保田 勇希

## 目次

### 第 1 章 緒言

1.1 研究背景	・・・1
1.2 アブレーション冷却法	・・・2
1.2.1 冷却手法	・・・2
1.2.2 アブレーション材料	・・・3
1.2.3 熱分解反応	・・・5
1.3 本研究の意義	・・・9
1.4 既往の研究	・・・11
1.4.1 動的加熱環境	・・・11
1.4.2 準静的加熱環境	・・・12
1.5 本論文の目的と構成	・・・14
1.5.1 目的	・・・14
1.5.2 構成	・・・14
参考文献	・・・16

### 第 2 章 準静的加熱場におけるアブレータの変形及び劣化

2.1 緒言	・・・20
2.2 実験方法	・・・21
2.2.1 供試材料	・・・21
2.2.2 熱重量分析/質量分析	・・・23
2.2.3 熱変形量測定	・・・24
2.2.4 高温顕微鏡観察	・・・26
2.2.5 X 線 CT 観察	・・・28
2.2.6 気孔率測定	・・・31
2.3 実験結果	・・・32
2.3.1 ガス生成挙動の観察及び熱分解反応領域の特定	・・・32

2.3.2 昇温過程における熱変形	・ ・ ・ 34
2.3.3 昇温過程における劣化挙動	・ ・ ・ 38
2.4 考察	・ ・ ・ 43
2.4.1 A-1 材料の昇温過程における変形及び亀裂生成要因	・ ・ ・ 43
2.4.2 A-1 材料と A-2 材料の比較	・ ・ ・ 50
2.5 まとめ	・ ・ ・ 53
参考文献	・ ・ ・ 54

### 第3章 熱分解反応仮定におけるアブレータの亀裂生成機構

3.1 緒言	・ ・ ・ 55
3.2 実験方法	・ ・ ・ 56
3.2.1 供試材料	・ ・ ・ 56
3.2.2 熱重量分析/質量分析	・ ・ ・ 58
3.2.3 高温顕微鏡観察	・ ・ ・ 58
3.3 数値計算モデル	・ ・ ・ 60
3.3.1 引張試験における亀裂伸展モデル	・ ・ ・ 60
3.3.2 PAN 系炭素繊維強化フェノール樹脂	・ ・ ・ 60
3.3.3 カイノール炭素繊維強化アブレータ	・ ・ ・ 61
3.4 実験結果	・ ・ ・ 64
3.4.1 昇温過程における化学反応の特定	・ ・ ・ 64
3.4.2 亀裂伸展挙動	・ ・ ・ 66
3.4.3 亀裂伸展モデルの妥当性評価	・ ・ ・ 70
3.4.4 カイノール炭素繊維強化アブレータの亀裂開始時の引張応力	・ ・ ・ 71
3.5 考察	・ ・ ・ 72
3.5.1 A-1 材料の亀裂伸展メカニズム	・ ・ ・ 72
3.5.2 A-2 材料の亀裂伸展メカニズム	・ ・ ・ 75
3.6 まとめ	・ ・ ・ 77
参考文献	・ ・ ・ 78

## 第4章 急速加熱場におけるアブレータの変形及び劣化

4.1 緒言	・・・ 80
4.2 実験方法	・・・ 82
4.2.1 アークプラズマ風洞試験	・・・ 82
4.2.2 供試材料	・・・ 87
4.2.3 実験条件	・・・ 89
4.2.4 表面形状の測定	・・・ 90
4.2.5 変形量測定	・・・ 91
4.2.6 劣化断面観察	・・・ 92
4.2.7 反応率測定	・・・ 92
4.2.8 温度及び熱応力の数値計算	・・・ 93
4.3 実験結果	・・・ 98
4.3.1 材料表面及び内部の温度分布	・・・ 98
4.3.2 表面形状変化	・・・ 102
4.3.3 材料内部の熱応力	・・・ 103
4.3.4 変形量測定	・・・ 105
4.3.5 材料の断面観察	・・・ 106
4.4 考察	・・・ 111
4.4.1 変形量	・・・ 111
4.4.2 亀裂生成挙動	・・・ 113
4.4.3 加熱率の効果	・・・ 115
4.5 まとめ	・・・ 116
参考文献	・・・ 117

## 第5章 総括

5.1 結論	・・・ 119
5.2 今後の研究指針	・・・ 121
謝辞	・・・ 123

# 第 1 章 緒言

## 1.1 研究背景

宇宙飛翔体の再突入環境や固体ロケットエンジンノズルの使用環境で発生する激しい空力加熱から機体及び構造部材を保護する熱防御システム（**Thermal Protection System**：以下 **TPS**）の一つに、表層材料（アブレータ）の損耗を利用するアブレーション冷却法がある。**TPS** には加熱率、加熱時間の観点から材料と方法が選択されており、アブレーション冷却法は大気圏に再突入する宇宙飛翔体や固体ロケットのエンジンノズル等のもっとも高い加熱率環境下で使用可能な唯一の方法である。アブレーション冷却法では、アブレータが損耗し消費することで熱の流入を防ぎ、搭載機器や構造部材の保護が可能となる。このアブレータには主に繊維強化プラスチック（**Fiber Reinforced Plastics**：以下 **FRP**）が選択されており、再突入カプセルやエンジンノズルの設計にはアブレータの表面損耗量の算出や熱伝導解析などの耐熱性評価が必要となる。

しかし、アブレータは損耗に伴い材料内部で亀裂が進展し変形することが報告されており [1-5]、これらの劣化と変形が耐熱性評価を困難にしている。そのため、より信頼性の高い耐熱性評価を行うためには材料の劣化と変形を正確に理解する必要がある。そこで本研究では、高加熱率環境下において表面損耗量が少なく、アブレータとして最も信頼性の高いとされている炭素繊維強化フェノール樹脂複合材料 [6, 7] を対象として、劣化及び変形機構を検討した。

## 1.2 アブレーション冷却法

### 1.2.1 冷却手法

アブレーション冷却法は、最も過酷な高温環境で使用される TPS である。宇宙飛行体が大気圏に再突入する際、機体周りの大気が圧縮され、大気の運動エネルギーが熱エネルギーに変換される。この熱エネルギーによる温度上昇を空力加熱と呼び、機体周りの大気の温度は  $10,000^{\circ}\text{C}$  を超える[8, 9]。また固体ロケットのノズルでも、ロケットモータの燃焼ガスによって激しい空力加熱に晒され、 $10\text{MW}/\text{m}^2$  以上の加熱をうける[9]。アブレーション冷却法は、このような激しい高温環境下から機体内部や構造部材を保護することができる。

図 1-1 にアブレーション冷却法の概念図を示す。激しい高温環境にさらされた材料表面は熱分解反応に伴い多孔質な炭化層が形成される。炭化層を形成する際に生じる熱分解ガスは、多孔質となった表面の炭化層を通過して材料外部へ噴出し、アブレータと大気間に遮熱層を形成して高温気体からの入熱を妨げる。また熱分解反応は吸熱反応であるため、材料内部の温度上昇を低減させる効果もある。さらに、グラファイト化や昇華等の相転移も熱伝導の低下に寄与する。これらの冷却効果によって、アブレータ表面が  $2000^{\circ}\text{C}$  以上の温度状態でも裏面は数十 $^{\circ}\text{C}$  程度に抑えられる[8, 9, 10-15]。これらの熱防御過程において、アブレータ表面は酸化、窒化および昇華などの化学的消失や、空力荷重によって表面が損耗するエロージョン及び熱分解ガスによるスポレーション等の物理的消失によって後退する（図 1-1）。

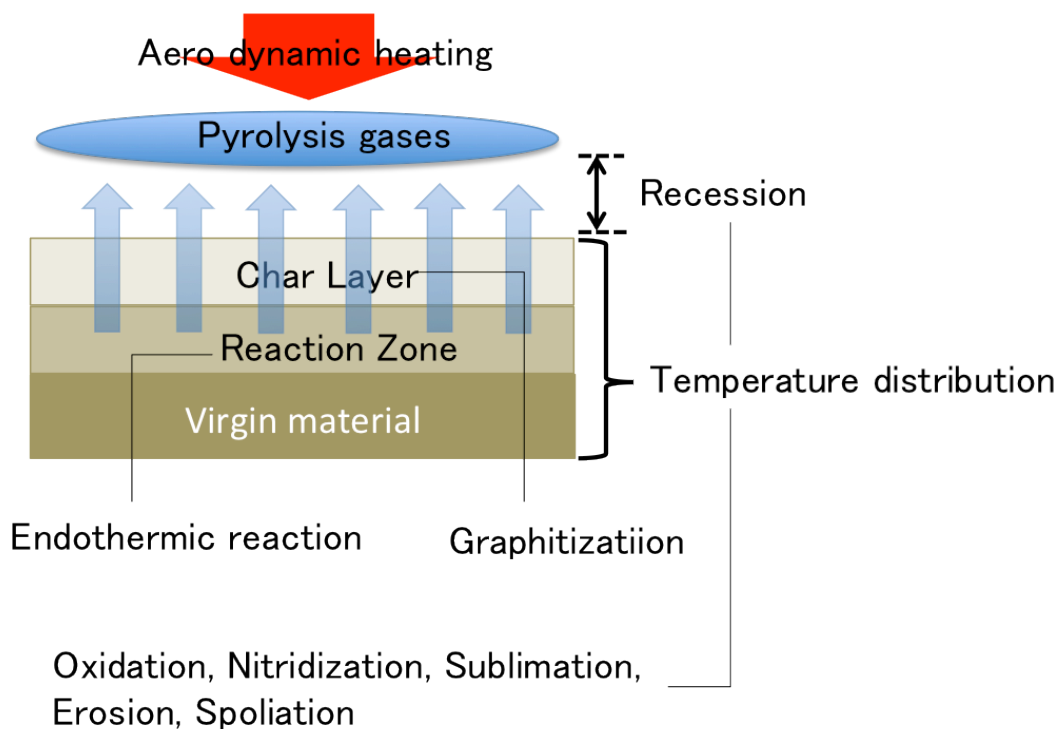


図 1-1 アブレーション冷却法の概念図

### 1.2.2 アブレーション材料

今日に至るまでに、アブレータとして多くの材料が検討されてきた。まず研究対象となったのは高融点の金属である。しかし、金属は熱伝導率が高く高密度であるため、航空宇宙分野の断熱材としての機能を満たせず除外された。金属に加えて、セラミックスがアブレータとして検討されてきた[16]。しかし、融点が低く冷却効果のないセラミックスでは、昇華による材料損耗が急激に生じるため、 $2\text{MW/m}^2$ 以上の加熱率環境下で使用できないことがわかった

そこで現在主にアブレータとして使用されているのは、繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastics : FRP）である。アポロ宇宙船には、ガラス繊維強化エポキシ樹脂のハニカム構造体にエポキシ樹脂を含浸した AVCOAT (Avco 社製) を採用した[17, 18]。このアブレータは密度が  $0.5\sim 0.6\text{ g/cm}^3$  程度と軽量であるが[17]、ハニカム構造であるため面内方向の機械強度が低く、表面損耗量が大きい[18]。そのため、固体ロケットのエンジンノズルや超高温高圧環境下で使用される再突入カプセルには積層型アブレータが使用されている[19-22]。こ

の積層型アブレータは繊維織物を積層し樹脂を含浸することで作製されており、高い機械特性を示す一方、 $1.3\sim 1.5\text{ g/cm}^3$ と密度が高い。強化材となる織物には炭素繊維やガラス繊維が用いられており、マトリックスにはフェノール、シリコン、エポキシなどの多様な樹脂が検討されている[6, 23, 24]。アブレータとして近年最も注目されているのが、NASA Ames research center が開発した超軽量アブレータ PICA (Phenolic Impregnation Carbon Ablator) である。PICA アブレータは  $0.27\text{g/cm}^3$  以下と非常に軽量で、 $10\text{MW/m}^2$  以上の高加熱率環境下でも使用が可能である[25]。飛躍的に軽量化を達成したため、重量制限の厳しい宇宙構造で大いに注目されており、各国で PICA 型アブレータの開発が進められている[26, 27]。しかし、PICA 型アブレータは機械特性が非常に低く（積層型アブレータの 1/100 以下）、固体ロケットエンジンノズルや高圧環境下での再突入宇宙往還機には使用が難しい[28]。また大型成型が難しく、約  $1.0\text{m}^2$  のパネルを張り合わせての使用が検討されており、パネル間隙の充填等の課題が残っている。

以上の材料の中で最も過酷な環境下で使用可能なアブレータは、炭素繊維織物を強化材とし、母材にフェノール樹脂を使用した積層型アブレータである。炭素繊維は高温での機械特性が高く [6, 7]、フェノール樹脂は残炭率が高いため、表面後退速度が他の樹脂に比べ小さい。本稿ではこの積層型の炭素繊維強化フェノール樹脂アブレータを研究対象とした。

炭素繊維にはアクリルニトリルモノマーを重合し熱処理することで得られる PAN 系炭素繊維や、石油精製あるいは石炭乾留副産物から製造されるピッチ系炭素繊維、さらにはフェノール樹脂を原料とするカイノール炭素繊維がある。これらの炭素繊維の中でもカイノール炭素繊維は、熱伝導率が低く密度が低いためアブレータに適した炭素繊維の一つとされている。PAN やピッチ系の炭素繊維は直線的な長繊維であるのに対し、カイノール炭素繊維は紡績糸であるため、図 1-2 に示すように短繊維を撚って紡いだサブバンドルを 3 つ束ねることで 1 つのバンドルとして形成している。そのため図 1-3 に示すように、アブレータの内部は PAN 系やピッチ系の炭素繊維を用いた一般的な CFRP に比べ、繊維が乱雑した形態となる。高温における亀裂の伸展や変形挙動は繊維形態に大きく依存することが想定され、カイノール炭素繊維強化フェノール樹脂の劣化及び変形は、一般的な CFRP とは別に独自の調査が必要となる。



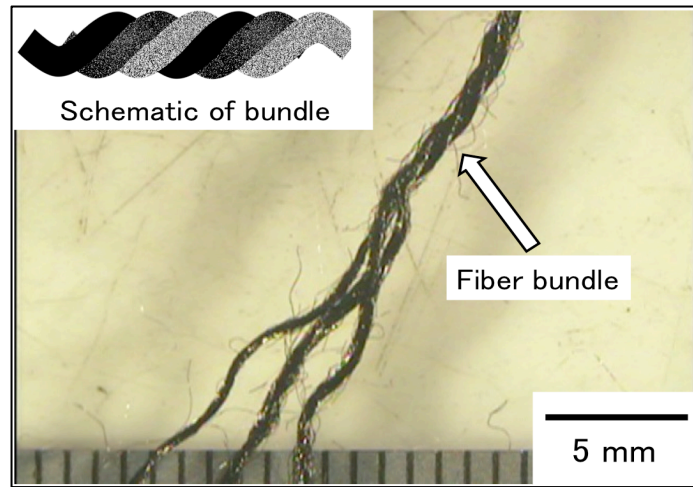


図 1-2 カイノール炭素繊維

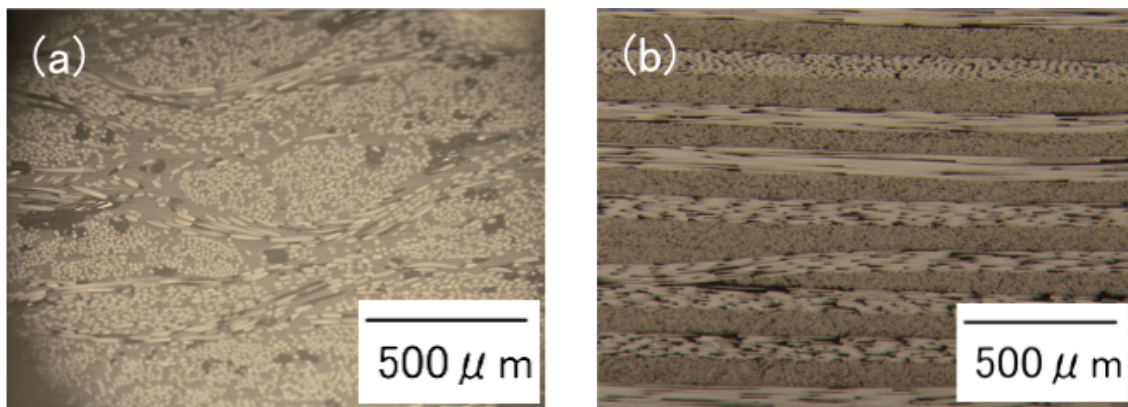


図 1-3 炭素繊維強化フェノール樹脂の断面画像：(a) カイノール炭素繊維強化 FRP, (b) PAN 系炭素繊維強化 FRP

### 1.2.3 熱分解反応

高温環境でのアブレーション冷却は樹脂の熱分解反応によって機能するため、熱分解反応による材料の炭化現象を理解した上で、昇温過程におけるアブレータの劣化メカニズムを議論する必要がある。フェノール樹脂の熱分解反応による炭化は、これまで多くの研究者によって検討が行われてきた。図 1-4 にフェ

ノール樹脂の化学式を示す。フェノール樹脂の熱分解反応は3段階に区分され、300～900℃の温度域で生じる [29, 30]。各反応段階で生じるガス種を表 1-1 に示す。まず、300～400℃において図 1-5 に示すペンダントリングの切断とヒドロキシ基 (-OH) とメチレン基 (-CH<sub>2</sub>-) の縮合重合が生じる。この第1段階の反応によってフェノール、クレゾール、H<sub>2</sub>O が生成する。次に 400～600℃において、図 1-6 に示すヒドロキシ基、メチレン基、メチン基の各結合基同士の縮合重合や、エーテル基 (-O) の離脱、さらにはメチン基と離脱分子との反応が生じ、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO が生成する。この第2段階で熱分解反応が最も活発となり、ガス生成量が多くなる。そのため、質量減少率及び体積収縮率が最も高い温度域となる。600℃以降では、図 1-7 に示すように H<sub>2</sub> の離脱によって炭化が進行する。

フェノール樹脂を母材とする PAN 系やピッチ系の炭素繊維を強化材とした CFRP では、上記の熱分解反応によって体積収縮を起こし、樹脂と繊維間の応力のミスマッチによって亀裂が多数生じることが報告されている[31-33]。しかし、本研究の対象であるカキノール炭素繊維強化フェノール樹脂の亀裂伸展に関する報告例は存在せず、熱分解反応時に生じる亀裂生成機構は明らかとなっていない。

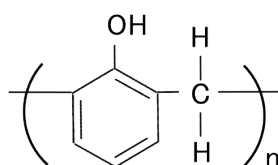
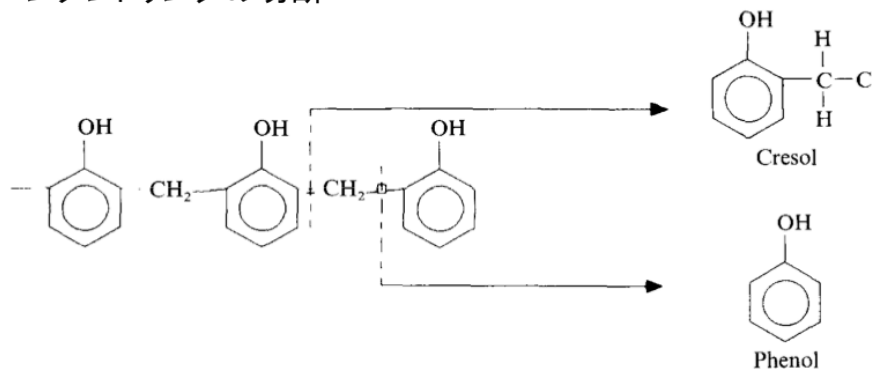


図 1-4 フェノール樹脂の化学式

表 1-1 フェノール樹脂の熱分解反応における生成ガス

熱分解反応	温度域	生成ガス
第1段階	300 ～ 400	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH、C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O、H <sub>2</sub> O
第2段階	400 ～ 600	H <sub>2</sub> O、H <sub>2</sub> 、CO、CH <sub>4</sub>
第3段階	600 ～ 900	H <sub>2</sub>

ペンダントリングの切断



-OHと-CH<sub>2</sub>-の縮合重合

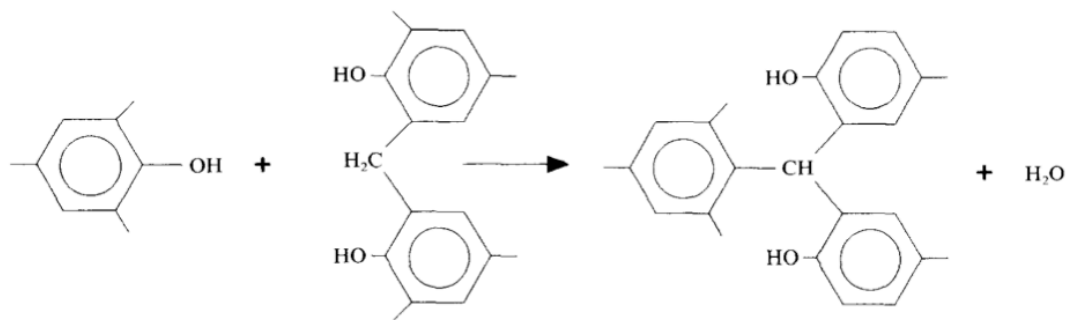
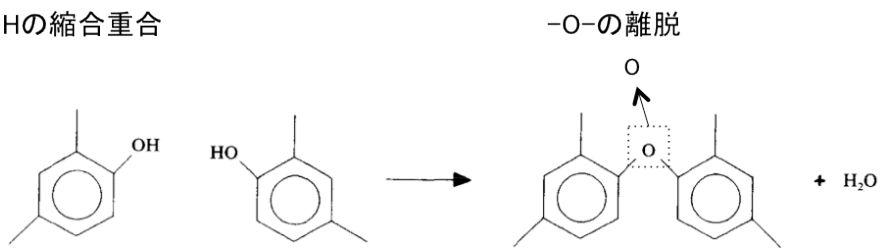
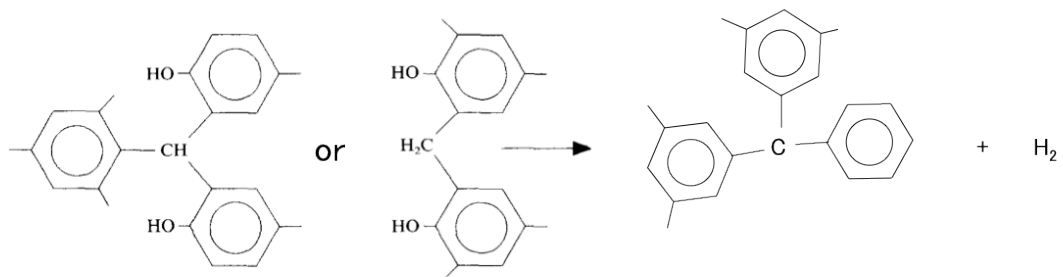


図 1-5 300~400°Cにおけるフェノール樹脂の熱分解反応

-OHの縮合重合



-CHおよび-CH2-の縮合重合



-CH2-と各離脱分子の反応

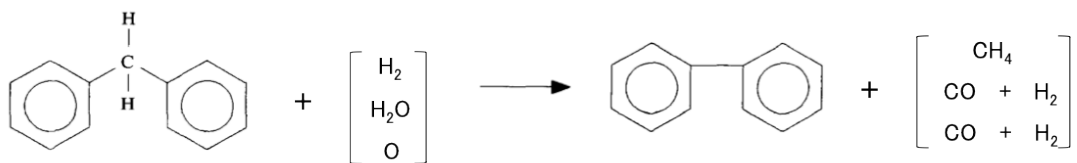


図 1-6 400~600°Cにおけるフェノール樹脂の熱分解反応

炭化

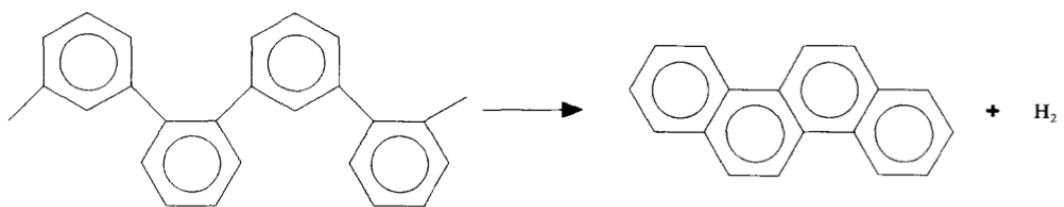


図 1-7 600°C以降で生じるフェノール樹脂の熱分解反応

### 1.3 本研究の意義

再突入カプセルやロケットのエンジンノズル等の設計時におけるアブレーション材料の耐熱性評価は、アークプラズマ加熱風洞を用いた高速気流かつ高温環境での耐熱試験と熱伝導及び表面損耗量の数値解析を組み合わせで行われている[2, 4, 11-15, 34-36]。

アークプラズマ加熱風洞では、貯気槽で高圧化された作動ガスをアーク放電によって高温にする。高温化されたガスはノズルによって膨張され、試験室にアークジェットと呼ばれる高エンタルピー気流が噴出される。この高温のアークジェットに試験片をさらし、材料内部の温度分布や表面損耗量の測定を行うことで、アブレータの耐熱性能を評価している[8]。アークプラズマ風洞では高圧での放電が難しく、貯気槽圧の限界が 1MPa 程度となるため、試験気流のマッハ数は実際の再突入環境に比べ低く、空力加熱率が実飛行と一致しても流れ場そのものは大きく異なる[8]。従って、熱伝導解析及び表面損耗量解析によって実際の加熱環境でのアブレーション挙動を推定し、大幅な外挿により、アブレータ設計に必要な材料の耐熱性が評価される。

熱伝導及び表面損耗量解析ではアークプラズマ風洞の測定結果を再現し、その後実使用環境を考慮した計算が行われる。しかし、解析結果と測定結果の間には相違が生じており、実験定数を使用することで解析結果を補完している[8]。解析では密度や熱膨張率、さらには比熱や熱伝導率などの材料物性を使用しており、これらの物性値の炭化過程における変化を反映する必要がある。しかし、高速気流かつ高温環境下でのこれらの物性値の取得は極めて困難であるため、各解析には準静的な一様加熱場で取得されたアブレータの熱物性が使用されている [4, 23]。そのため、実使用環境での物性変化が解析に反映されておらず、解析と測定間の相違の要因の一つとなっていると考えられる。熱物性の推定モデルはいくつか提案されているが[23]、亀裂進展や変形が考慮されていないため、正確な推定にはいたっていない。この実使用環境下での材料物性変化を正確に推定するためには、加熱中の亀裂進展及び変形のメカニズムを正確に理解する必要がある。

またアブレータの亀裂進展における変形は表面損耗量の測定も困難にしている。化学反応や機械的摩耗による表面損耗量の測定は、亀裂進展による体積変化を除外する必要がある。しかし、表面損耗量はアークプラズマ風洞加熱試験前後の厚みの変化によって算出されており[34]、亀裂進展に伴う変形も併せて計測

されている。従って、正確な表面損耗量の算出を行なうためには、定量的な変形評価が不可欠であり、メカニズムに基づく変形量推定モデルの確立が必要となる。

## 1.4 既往の研究

### 1.4.1 動的加熱環境

アブレータは実使用環境下において高温かつ高速気流にさらされ、非常に高い昇温速度で一方向から加熱される。本稿ではこのような激しい加熱環境を動的加熱環境と定義する。先行研究における積層アブレータの劣化及び変形の評価は、主にアークプラズマ加熱風洞を用いた動的加熱環境下で行われてきた。**Suzuki** らは熱分解で生じる反応ガスによる材料の変形と劣化について議論し[13, 14]、図 1-8 に示すように非常に大きな層間剥離によって大きく膨張することを明らかにした。さらに **Suzuki** らは、数値計算及び実験によって材料内部のガス圧を算出し、積層角度を設けることでガス圧が低減することを示した[13]。また、**Park** らは炭化層の増加によって膨張変形が大きくなることを示唆し、ガス圧による層間剥離は炭化層のみで生じることを明らかにした[3]。

動的加熱場では材料内部に激しい温度分布が生じ、熱応力が発生する。**Schneider** らはアークプラズマ加熱中、熱応力によって亀裂が生じ、エロージョン及びスポレーション量が増加することを示唆しているが[2]、亀裂伸展機構やそれによる変形については言及していない。そのため動的加熱環境下での劣化及び変形は、熱分解ガスの圧力に加え、熱応力で生じる亀裂及び変形も考察すべき事象である。

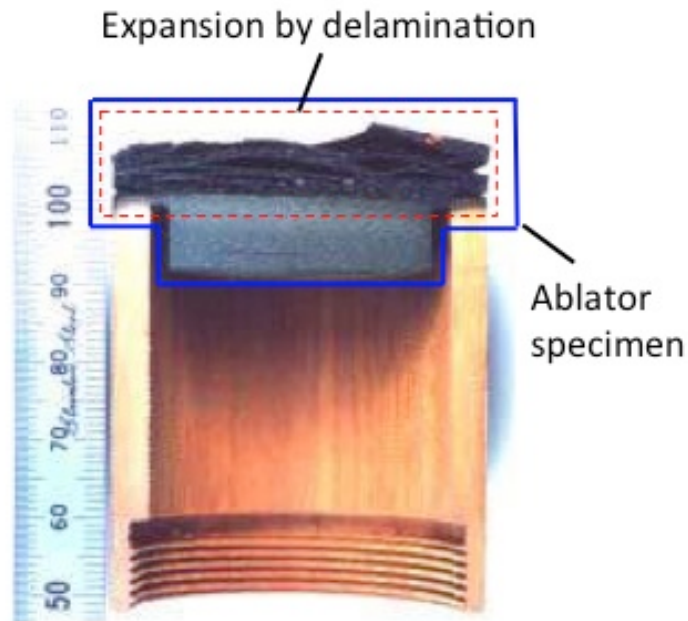


図 1-8 アーク風洞加熱試験後のアブレータ断面

#### 1.4.2 準静的加熱環境

Fischedick [31, 32] 及び Zhang [33] らは、昇温速度が低く材料内部がほぼ均熱状態となる準静的加熱環境下で、亀裂の生成状況を直接観察し、熱分解過程における亀裂伸展メカニズムを明らかにした。繊維と樹脂の熱膨張係数差は大きく、樹脂の熱膨張係数は繊維のそれより一桁以上高い。そのため、温度上昇に伴い繊維樹脂界面に図 1-9 の①に示す剥離が生じる。また熱分解反応時は樹脂のみが収縮するため、繊維バンドルの軸方向には圧縮応力が働き、繊維軸に垂直な方向には引張り応力が働く。この応力のミスマッチを解放すべく、図 1-9 の②に示すトランスバースクラックが生成し、さらにバンドル/樹脂界面に③の層間剥離が生じる。

これらの亀裂伸展は準静的のみではなく動的加熱環境下においても生じることは明らかであるが、アークプラズマ風洞試験を用いた先行研究において、熱分解過程での樹脂の収縮で生じる亀裂及びそれに伴う変形は検討が行われていない。さらに、この熱分解過程での亀裂伸展メカニズムは直線的な PAN やピッチ系炭素繊維を強化材とした CFRP が対象であり、本研究の対象材料であるカ



イノール炭素繊維強化アブレータにおける亀裂伸展及びそれに伴う変形のメカニズムは未解明である。従って、カイノール炭素繊維強化アブレータの動的加熱環境下における亀裂伸展と変形を正確に把握するためには、熱分解ガスの圧力と熱応力に加え、準静的環境下で観察される亀裂生成及び変形メカニズムを特定する必要がある。

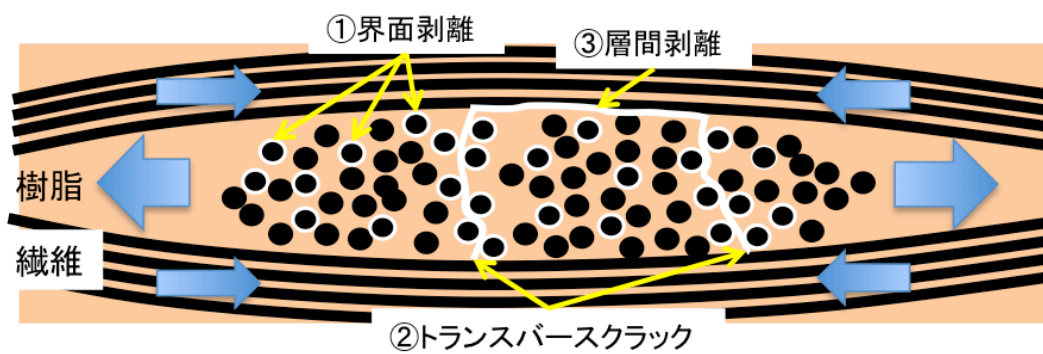


図 1-9 熱分解反応時における亀裂生成機構

## 1.5 本論文の目的と構成

### 1.5.1 目的

アブレータの劣化や変形が表面損耗量の算出及び熱伝導解析を困難にしており、劣化と変形挙動の理解が求められている。熱分解ガスの圧力による層間剥離の生成とそれに伴う変形は先行研究によって確認されているものの、熱応力や熱分解過程で生じる亀裂と変形メカニズムは明らかとなっていない。そこで本研究では、まず実験が容易な準静的加熱場での劣化と変形の進行を観察し、熱分解過程で生じる亀裂生成及び変形メカニズムを特定した。この特定の際、PAN 系炭素繊維強化フェノール樹脂の亀裂生成メカニズムを応用することで、カイノール炭素繊維強化アブレータの各機構を明らかにした。その結果を基に、アークプラズマ風洞試験後の材料断面の観察を行い、熱応力を含む動的加熱環境での材料の損傷と変形メカニズムの解明を目指した。

### 1.5.2 構成

本研究の第 1 章では、本研究の背景と目的を明らかにした。即ち、宇宙機に用いられるアブレーション技術及びアブレーション材料について概要を述べ、本稿の対象材料であるカイノール炭素繊維強化アブレータの特徴を示した。また、アブレーション材料の劣化と変形について、既往の研究を紹介し、本研究の位置づけと意義を明らかにした。

第 2 章では、アブレーション材料の劣化と変形を準静的加熱場で昇温過程において観察し、材料内部の  $H_2O$  及び熱分解ガスの圧力によって膨張することが明らかとなった。さらに熱分解が活発な温度域では樹脂と繊維の応力のミスマッチによって亀裂が生成され、亀裂の開口によって大きな膨張変形を示した。

第 3 章では、PAN 系炭素繊維強化フェノール樹脂の熱分解過程における亀裂生成メカニズムを応用し、第 2 章で観察された亀裂の生成メカニズムの特定を目指した。その結果、亀裂の形態は強化材として使用されたカイノール炭素繊維の形状と材料内部に内在する気孔サイズで決定されることがわかった。また亀裂形態の相違によって、変形挙動が大きく異なることが明らかとなった。

第 4 章では、アークプラズマ風洞試験後の材料観察を行い、動的加熱環境下における亀裂伸展と変形メカニズムを明らかにした。さらに、第 3 章で明ら

かにした劣化及び変形メカニズムを基に、準静的加熱場における亀裂形態及び変形機構との相違を特定した。

第 5 章では、各章にて得られた結果を総括するとともに、今後の検討事項について述べた。

参考文献

- [1] R. S. Wenger, A. L. Laganelli, Nuclear Radiation Effects on the Ablation Performance of Advanced Composite Heatshield Materials, AIAA-81-1059, 1981.
- [2] P.J. Schneider, T. A. Dolton, G. W. Reed, Mechanical Erosion of Charring Ablators in Ground-Test and Re-entry Environments, AIAA-66-424, 1967.
- [3] C. Park, Stagnation-Point Ablation of Carbonaceous Flat Disks – Part II: Experiment, AIAA, Vol. 21, 1748-1754.
- [4] R. L. Potts, Application of Integral Methods to Ablation Charring Erosion, A Review, J. Space. and Rock. Vol. 32, No. 2, pp.200-209.
- [5] G. W. Russell, Modeling Approach for Intumescing Charring Heatshield Materials, J. Space. and Rock. Vol. 42, Vo. 4, pp.739-749.
- [6] A. Trivisano, S. Puzziello, J. M. Kenny, L. Nicolais, Characterization of the Ablative Behaviour of Composite Materials, Composite Materials, pp. 107-114, 1992.
- [7] 大谷杉朗、木村真、炭素繊維、近代編集社、pp70-72、pp206-210、1972.
- [8] 久保田弘敏、鈴木宏次郎、綿貫忠晴、宇宙飛行体の熱機体力学、東京大学出版会、pp97-156、2002.
- [9] 山田哲哉、安倍隆士、「はやぶさ」カプセルの地球大気再突入時におけるプラズマ現象とその周辺、J. Plasma Fusion Res. Vol82、Bo.6、pp368-374、2006.
- [10] H. Tran, C. Johnson, M. -T. Hsu, H. C. Chem, M. Smith, H. Dill, A. C. Jonsson, Qualification of the forebody heatshield of the stardust's return capsule, AIAA 97-2482, 1997.
- [11] 加藤純郎、奥山圭一、山田哲哉、アブレーション解析コードと飛行後解析、宇宙航空研究開発機構研究開発報告、JAXA-RR-04-045、pp. 31-54、2005.
- [12] C. B. Moyer, R. A. Rindal, An Analysis of the Coupled Chemically Reacting Boundary Layer and Charring Ablator, Part II, Finite Difference Solution for the In-Depth Response of Charring Materials Considering Surface Chemical and Energy Balances, NASA CR-1061, 1968.
- [13] T. Suzuki, K. Sawada, T. Yamada, Y. Inatani, Thermal Response of Ablative Test Piece in Arc-Heated Wind Tunnel, AIAA 2004-341, 2004.
- [14] 鈴木俊之、藤田和央、CFRP アブレータの耐熱性能評価に向けた熱応答モ

デルの改善、宇宙航空研究開発機構研究開発報告、JAXA-RR-06-024、pp1-12、2007.

[15] H.-K. Ahn, , C. Park, K. Sawada, Response of Heatshield Material at Stagnation Point of Pioneer-Venus Probe, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 16, No. 3, pp. 432-439, 2002.

[16] K. E. Parmenter, K. Shuman, F. Milstein, Compressive Response of Lightweight Ceramic Ablators: Silicone Impregnated Reusable Ceramic Ablator, *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 39, No. 2, pp. 290-298, 2002.

[17] R. A. Graves Jr, W. G. Witte, Flight-Test Analysis of Apollo Heat-Shield Material Using the Pacemaker Vehicle System, *NASA Technical Memorandum*, NASA TN D-4713, 1968.

[18] R. K. Croub, G. D. Walberg, An Investigation of Ablation Behavior of Avcoat 5026/39M Over a Wide Range of Thermal Environments, *NASA Technical Memorandum*, NASA TM 1778, 1969.

[19] T. Yamada, N. Ishii, Y. Inatani, M. Honda, Thermal Protection System of the Reentry Capsule with Superorbital Velocity, *The Institute of Space and Astronautical Science Report SP*, No. 17, 2003.

[20] 山田哲哉、石井信明、稲谷芳文、USERS REV カプセルの開発研究および飛行後解析、宇宙航空研究開発機構研究開発報告、JAXA-RR-04-045、2005.

[21] F. S. Milos, Galileo Probe Heat Shield Ablation Experiment. *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 34, No. 6, 1997.

[22] N. A. Kimmel, "Alternate Nozzle Ablative Materials Program," *NASA Technical Reports*, NASA-CR-175658, 1984.

[23] J. H. Koo, D. W. Ho, M. C. Bruns, O. A. Ezekoye, A Review of Numerical and Experimental Characterization of Thermal Protection Materials-Part II. Properties Characterization, *AIAA 2007-2131*, 2007.

[24] H. Tran, C. Johnson, M. -T. Hsu, H. C. Chem, M. Smith, H. Dill, A. C. Jonsson, Qualification of the forebody heatshield of the stardust's return capsule, *AIAA 97-2482*, 1997.

[25] H. K. Tran, C. E. Johnson, D. J. Rasky, F. C. L. Hui, M.-T. Hsu, Y. K. Chen, Phenolic Impregnated Carbon Ablators (PICA) for Discovery Class Missions, *AIAA 96-1911*, 1996. PICA

[26] C. Hong, J. Han, X. Zhang, H. David, W. Li, Y. Chen, S, Du, Novel

phenolic impregnated 3-D Fine-woven pierced carbon fabric composites: Microstructure and ablation behavior, *Composites: Part B*, 43, pp2389-2394, 2012.

[27] 小林祐介、酒井武治、奥山圭一、鈴木敏之、藤田和央、加藤純朗、軽量アブレータの熱応答特性解析、宇宙航空研究開発機構特別資料、JAXA-SP-07-016、pp56-61、2007.

[28] P. Agrawal, F. Chavez-Garcia, Fracture in Phenolic Impregnated Carbon Ablator, 42<sup>nd</sup> AIAA Thermophysics Conference, 2011

[29] K. A. Trick, T. E. Saliba, Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon*, Vol. 33, pp.1509-1515, 1995.

[30] K. A. Trick, T. E. Saliba, S. S. Sandhu, Akinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon*, Vol. 35, pp.393-401, 1997.

[31] J. Shulte-Fischedick, S. Seiz, N. Lutzenburger, A. Wanner, H. Voggenreiter, The crack development on the micr- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composite, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, pp. 2171-2181, 2007.

[32] J. Shulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Ruhle, H. Voggenreiter, The crack evolution on the atomistic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, pp. 2237-2244, 2007.

[33] Y. Zhang, Y. X, L. Gao, L. Zhang, L. Cheng, Preparation and microstructural evolution of carbon/carbon composites, *Materials Science & Engineering A*, 430, pp.9-14, 2006.

[34] T. Yamada, Y. Inatani, K. Hirai, Thermal Response of Ablator for Reentry Capsules with Superorbital Velocity, *The Institute of Space and Astronautical Science Report*, No. 17, pp.201-215, 2000.

[35] R. L. Potts, Hybrid Integral/Quasi-Steady Solution of Charring Ablation, AIAA-90-1677, 1990.

[36] J. W. Metzger, M. J. Engel, N. S. Diaconis, Oxidation and Sublimation of

Graphite in Simulated Re-entry Environment, AIAA J. Vol. 5, No. 5, pp.451-460, 1967.

## 第2章 準静的加熱環境におけるアブレータの劣化及び変形

### 2.1 緒言

本章では、宇宙から地球への再突入環境下でのアブレータの劣化及び変形挙動を議論する前に、亀裂の生成状況が容易に直接観察できる環境を使って、一様かつ昇温速度が低い準静的加熱場における劣化と変形の進行を議論した。以下では、昇温速度が  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以下の環境を準静的加熱環境と呼ぶ。



## 2.2 実験方法

### 2.2.1 供試材料

熱伝導性を下げ、さらには軽量化のために、アブレータには気孔を意図的に多く内在させることがある。そのため、マトリックス内に分散する気孔が熱変形挙動及び熱劣化挙動に対する影響を理解する必要があると想定されるが、気孔の効果については未解明である。そこで本章では気孔率及び気孔サイズの異なる2種類のカイノール炭素繊維強化フェノール樹脂 (A-1, A-2) を供試材料として使用し、気孔が亀裂発生や変形に及ぼす効果を論じた。両材料の強化材にはカイノール炭素繊維の8枚縹子織クロス、母材にはレゾール型フェノール樹脂を採用した。

表 2-1 は各供試材料の開気孔率、閉気孔率、全気孔率を示す。表中の各気孔率の求め方は実験方法で詳述する。表 2-1 に示すように、A-1 と A-2 の差異は気孔率にある。A-1 は開気孔が少なく閉気孔が多い。一方、A-2 は開気孔が多く閉気孔が少なく、全気孔率は A-2 の方が 10.4% 高い。図 2-1 は (a) A-1、(b) A-2 の積層断面を示す。図 2-2 は、縦軸に気孔面積  $A$  と気孔数  $N$  の積、横軸に気孔面積  $A$  をとり、A-1 と A-2 の気孔面積を比較した結果である。これらの図より、供試材料間には気孔率に加え、気孔サイズに違いがあり、面積の大きい気孔が A-1 に比べ A-2 の方に多数内在しており、 $25 \times 10^3 \mu\text{m}^2$  以上の気孔は A-2 のみでしかみられないことがわかる。

本研究では、A-1 を主材料として扱い変形及び劣化挙動の特定を試みた。続いて、A-1 と A-2 を比較することで、気孔率および気孔サイズが変形挙動に与える効果を特定した。

表 2-1 各供試材料の気孔率

供試材料	開気孔率 (%)	閉気孔率 (%)	全気孔率 (%)
A-1	5.04	15.5	20.6
A-2	22.1	8.88	31.0

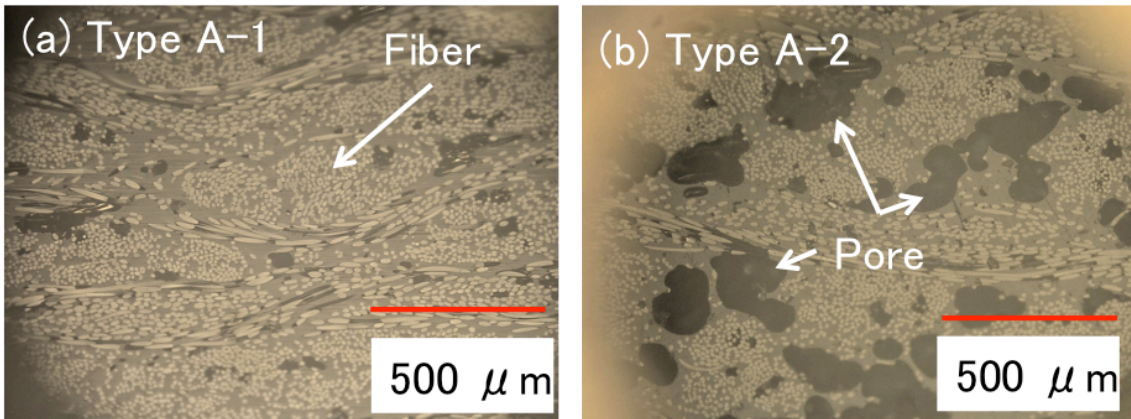


図 2-1 室温における供試材料の断面画像: (a) A-1, (b) A-2

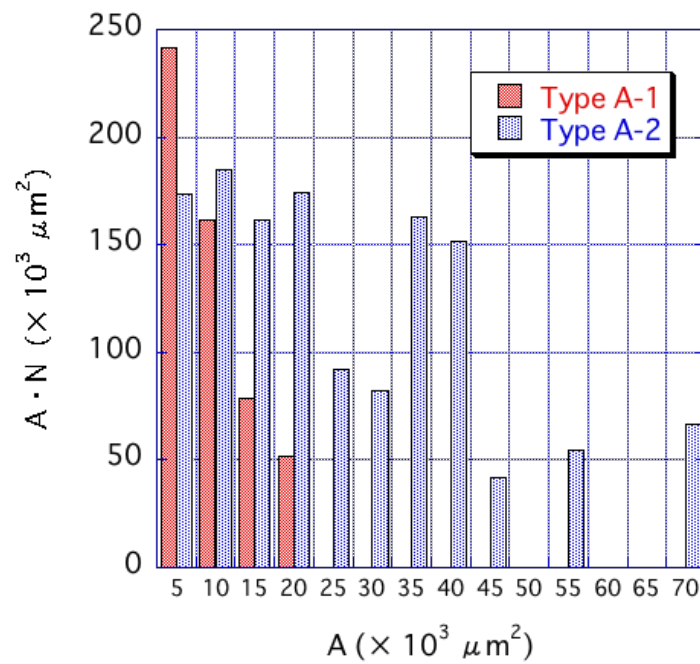


図 2-2 供試材料間の気孔面積の比較

### 2.2.2 熱重量分析/質量分析

フェノール樹脂は、成型時に多量の  $\text{H}_2\text{O}$  を生成するとともに高い吸水性を有しているため、通常  $\text{H}_2\text{O}$  を多量に内包している[1-4]。そのため、高温下では  $\text{H}_2\text{O}$  が蒸気となり材料外部へ拡散する。また熱分解が始まる  $300^\circ\text{C}$ 以降では  $\text{CH}_4$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$  等のガスが生成する。これらのガスは、発生温度域において亀裂や熱変形を引き起こすことが報告されている[3-5]。本研究では、各温度域での質量減少量およびガス種を特定するために、熱重量分析 (Thermo Gravimetric Analysis : 以下 TGA) と質量分析 (Mass Spectrometry : MS) を行った。TGA には NETZSCH 社製の STA499C を、MS には同社製の QMS403C を用いた。図 2-3 に TGA/MS 装置の概要を示す。TGA 装置の加熱路内には 2 つの上皿天秤が設置されており、図中の右側のセルに試験片を設置し、左側のセルには測定温度域で化学反応による質量変化が生じない標準試料を置く。試験片の質量変化量から標準試料の値を差し引くことで、振動や雰囲気ガスの流動による測定誤差を除去する。本研究では標準試料に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の乾燥粉末を使用した。TGA 測定中に生じたガスを MS 装置に送り込むことで、昇温過程において生じるガス種の特定を行った。これらの測定は高純度 Ar (純度 G3: 99.999%) 雰囲気下で室温から熱分解反応が完了する  $1000^\circ\text{C}$ まで、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で実施した。試験には  $11.0 \times 7.0 \times 5.0$  mm の直方体を用いた。測定条件を表 2-2 に示す

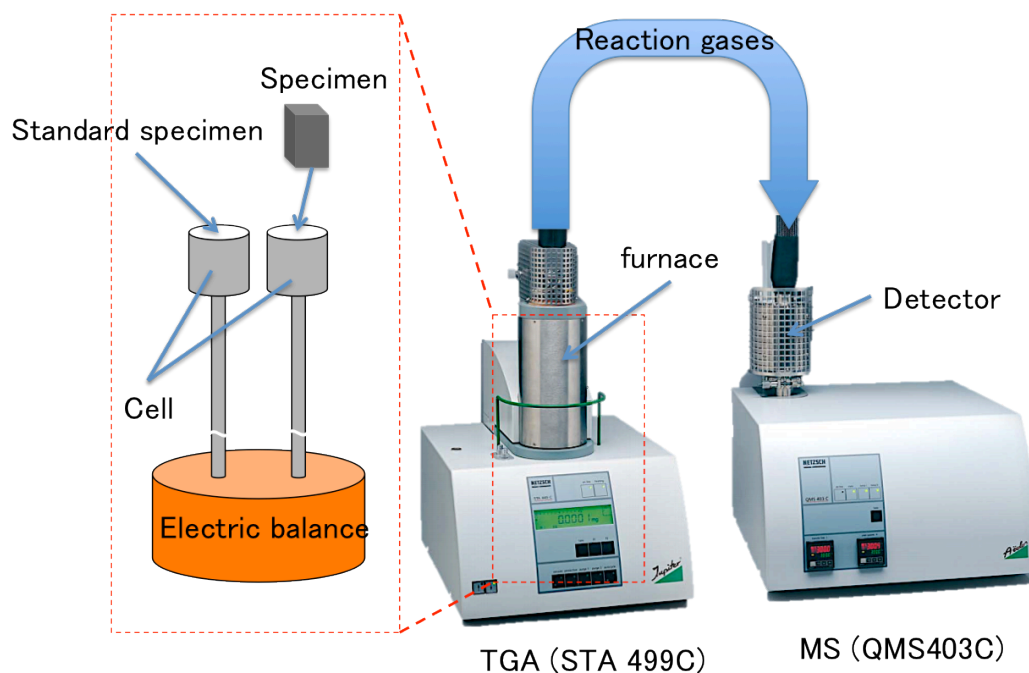


図 2-3 TGA/MS 装置概要

表 2-2 実験条件

実験条件	
最高到達温度 (°C)	1000
昇温速度 (°C/min)	10
供試材料重量 (mg)	200
雰囲気	Ar

### 2.2.3 熱変形量測定

熱機械分析 (Thermo Mechanical Analyzer : TMA) 装置を使用して、一様加熱場での熱変形の測定を行った。TMA 装置には島津製作所製の TMA-50 を用いた。測定は高純度 Ar (純度 G3 : 99.999%) 雰囲気下で行った。実験条件が熱変形に与える影響を検討すべく、昇温速度を変え測定を行った。図 2-4 (a), (b) に TMA 装置の概要を示す。試験片は図 2-4 (b) に示すように試料台に設置され、

変形量は試験片上面に設置されるシリカ製の棒の移動量から決定される。昇温速度は 1.0°C/min、10°C/min、50°C/min で実施した。図 2-5 は TMA 用の試験片形状を示す。材料サイズを(X)5.0×(Y)5.0×(Z)7.0mm、とし、測定方向は図 2-5 における X 方向および Z 方向である。表 2-3 に測定条件を記す。

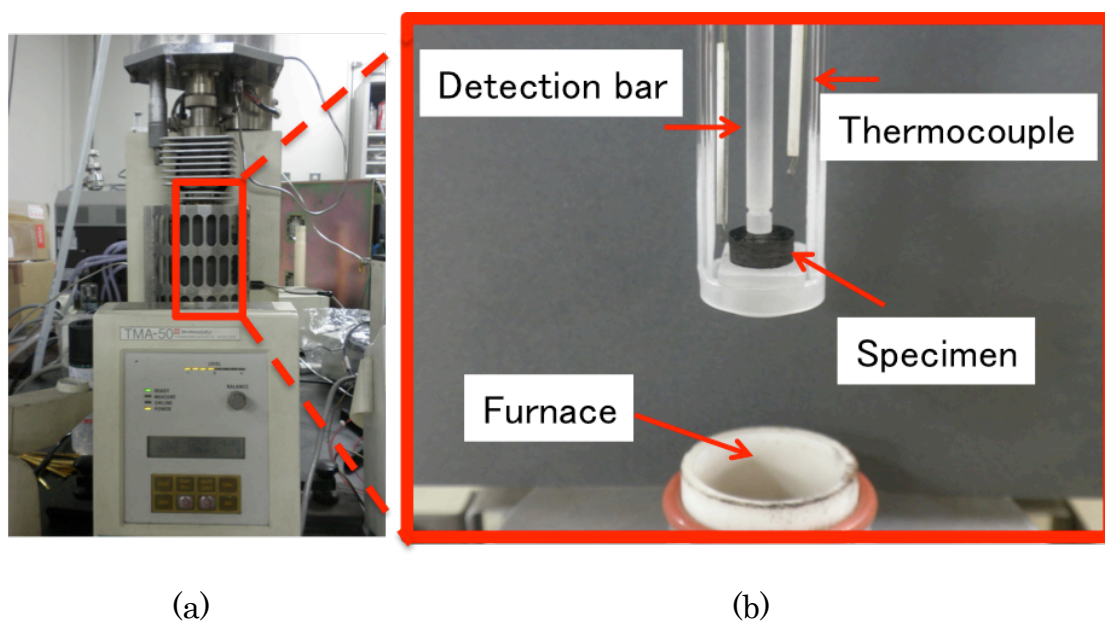


図 2-4 TMA 装置概要: (a) 全体図、(b)拡大図

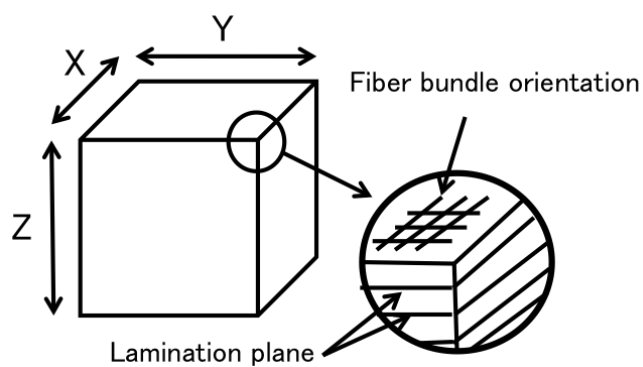


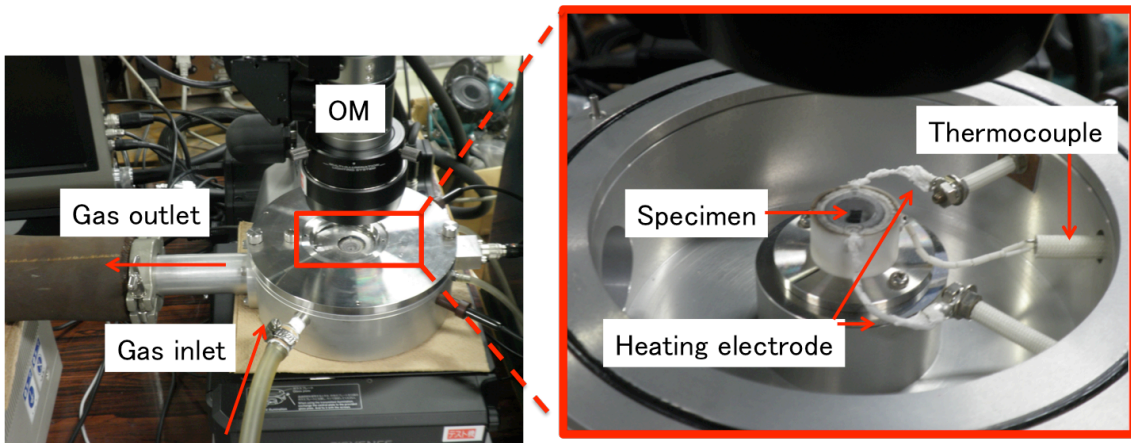
図 2-5 TMA 用試験片形状

表 2-3 実験条件

実験条件	
最高到達温度(°C)	1400
昇温速度(°C/min)	10
検出棒荷重(g)	1.0~1.1
供試材料寸法 (X)×(Y)×(Z) (mm <sup>3</sup> )	5.0×5.0×7.0
供試材料重量(mg)	140~150
雰囲気	Ar

#### 2.2.4 高温顕微鏡観察

昇温過程における亀裂生成挙動を、高温顕微鏡を用いて観察した。加熱炉にはジャパンハイテック株式会社製の顕微鏡用真空加熱装置 MVH-5 を使用し、光学顕微鏡はキーエンス社製のデジタルマイクロスコープ VHX-2000 及び OLYMPUS 社製の BH2-UMA を用いた。試験片は深さ 3.0 mm、直径 8.0 mm のセルに設置され (図 2-6 (b))、加熱中の挙動を透明なシリカガラス越し (図 2-6 (a)) に光学顕微鏡で観察した。昇温速度は 10 °C/min 及び 50 °C/min で実施した。サンプルサイズはおよそ (X)3.0×(Y)1.5×(Z)5.0 mm で、図 2-7 に示されるように観察面は面外方向に対して垂直な断面である。また、すべての観察は高純度 Ar (純度 G3 : 99.999%) 雰囲気下でおこなった。これらの試験条件を表 2-4 に表す。



(a)

(b)

图 2-6 高温顕微鏡概要：(a) 全体図、(b) 拡大図

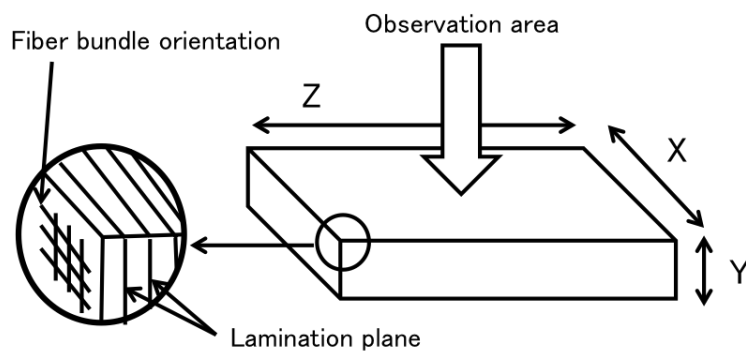


图 2-7 高温顕微鏡観察用試験片形状

表 2-4 実験条件

実験条件	
最高到達温度(°C)	900
昇温速度(°C/min)	10, 50
供試材料寸法 (X)×(Y)×(Z) (mm <sup>3</sup> )	3.0×1.5×5.0
供試材料重量(mg)	15~20
雰囲気	Ar

### 2.2.5 X線 CT 観察

高温顕微鏡観察では表面を観察したが、表面と内部で亀裂生成挙動に違いがあるかを確認するために、X線 CT を用いて断層画像を撮影した。本研究ではドイツの研究施設 Fraunhofer が製作した X線 CT 装置を用い、画像処理ソフトには VGstudio MAX 2.1 を使用した。最高分解能はおよそ 3.0  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  である。X線観察では、供試体を X線源と検出器との間に置き、供試体を回転させ、角度毎の X線透過画像を撮影し、これらの画像を 3次元化することで材料内部の断面観察が可能となる (図 2-8)。

X線 CT 用の試験片は、図 2-9 に示すように A-1 及び 2 を合わせたもので、形状は直径 6.0 mm 長さ 3.0 mm の円柱形状である。図 2-10 は熱処理及び観察における手順を表す。材料は図 2-9 に加工された後一度撮影され、その後高温に暴露された後、撮影された。暴露時の最高温度を 200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C とし、これらの温度で 2 時間保持した。昇温及び冷却速度は 10 °C/min であり、雰囲気は高純度 Ar とした。同断面での劣化過程を観察するべく全ての熱処理において同一の試験片を用いて行った。



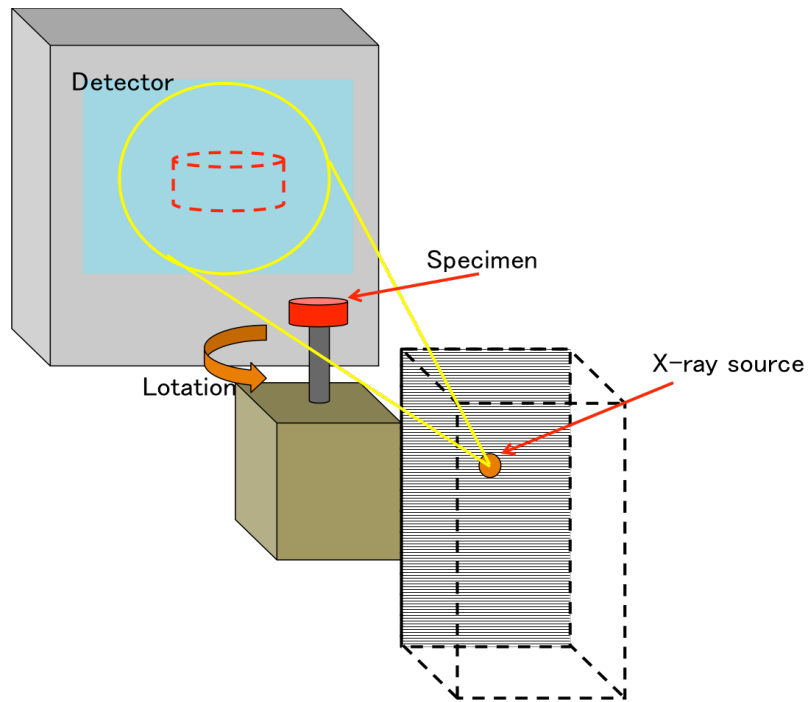


圖 2-8 X 線 CT 觀察概要

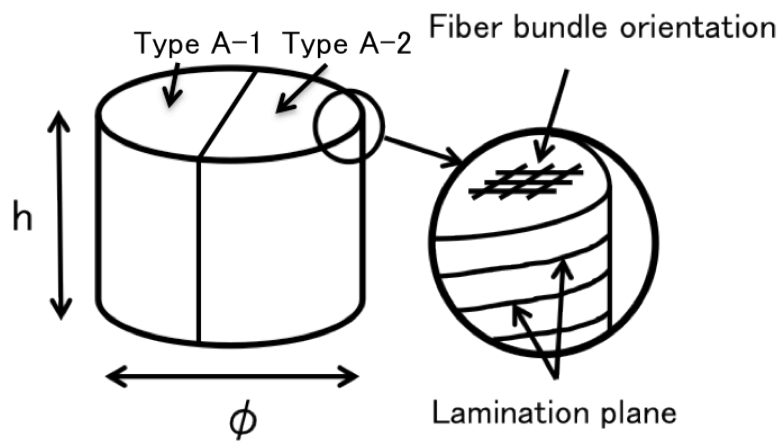


圖 2-9 X 線 CT 觀察用試驗片形狀

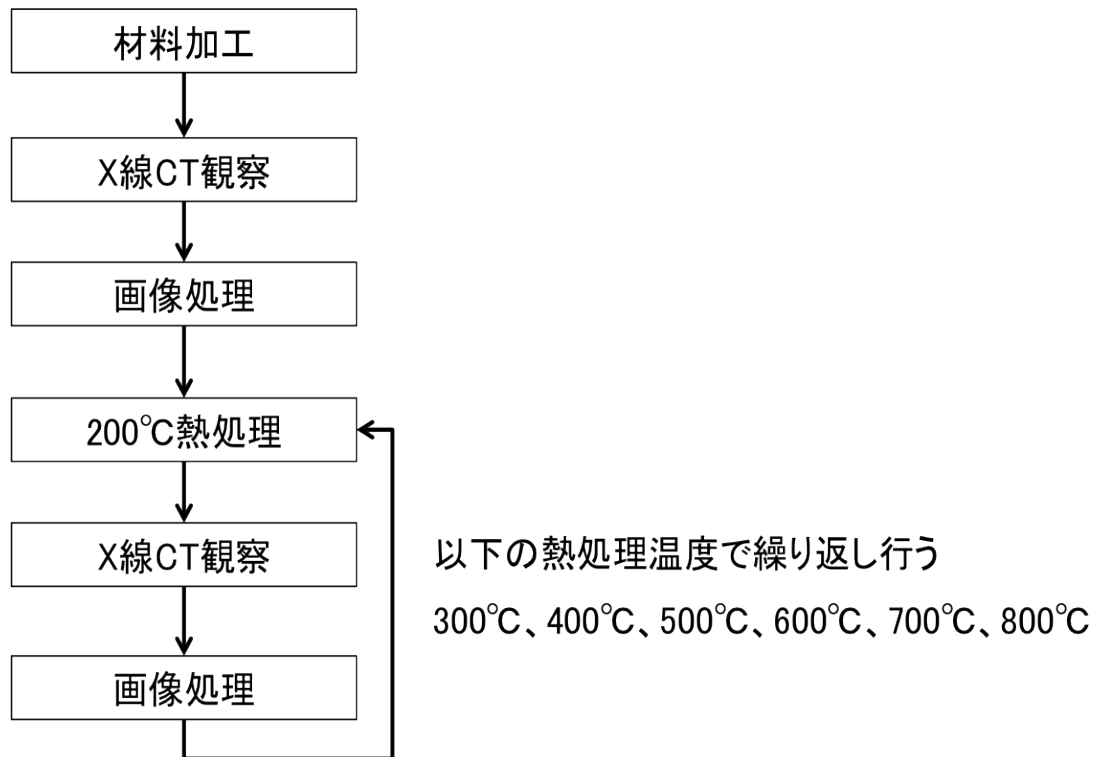


図 2-10 X 線 CT 観察及び熱処理手順

表 2-5 熱処理条件

熱処理条件	
熱処理温度(°C)	200, 300, 400, 500, 600, 700, 800
昇温冷却速度(°C/min)	10
保持時間 (h)	2.0
供試材料寸法(mm <sup>3</sup> )	φ 6.0 × h 3.0~3.2
雰囲気	Ar

## 2.2.6 気孔率測定

供試材料の開気孔率 $V_{open}$ と閉気孔率 $V_{closed}$ をそれぞれ式(1)と(2)を使って求めた。

$$V_{open} = \frac{V_0 - \rho_2 m_{bulk}}{V_0} \quad (2-1)$$

$$V_{closed} = \frac{\rho_2 m_{bulk} - \rho_1 m_{bulk}}{V_0} \quad (2-2)$$

ここで、 $m_{bulk}$ 、 $V_0$ はバルク試料の質量とかさ体積である。閉気孔および開気孔を含んだ $V_0$ はノギスにより算出した。閉気孔のみを含んだ見掛け密度 $\rho_2$ は乾式密度計 (Micromeritics 社製 : AccuPyc II 1340) を使って求めた。また、気孔を含まない真密度 $\rho_1$ は、試料を気孔以下の体積となるよう粉砕し、この粉体の密度を乾式密度計で測定して求めた。粉体は熱処理後のバルク試料をボールミルで 40～60 秒間粉砕することで得た。試験片の熱処理条件は X 線 CT (表 2-5) と同様である。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 ガス生成挙動の観察及び熱分解反応域の特定

図 2-11 に供試材料 A-1 における昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の TGA/MS 試験結果を示す。縦軸の TG (%) は質量保持率を、QMID はガスの相対放出強度を示す。図 2-11 より  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{OH}^-$  の放出に伴い  $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$  にかけて緩やかな質量減少が生じ、その後  $280^{\circ}\text{C}$  において上記分子の急激な放出に伴い質量減少率の増加が確認された。この  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{OH}^-$  はフェノール樹脂の吸着水もしくは未硬化樹脂の硬化反応であることが推定される。その後質量減少が緩やかになり、 $370^{\circ}\text{C}$  より  $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{OH}^-$  の放出の増加に伴い再び質量減少率が増加した。フェノール樹脂は  $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$  にかけて熱分解反応に伴うガス放出と急激な質量減少を起こし始めることが報告されており [1, 2]、本共試材料でも  $370^{\circ}\text{C}$  よりフェノール樹脂の熱分解反応が始まったと理解される。 $500^{\circ}\text{C}$  付近からは  $\text{CH}_4$  の放出が増加しており、この温度以上では熱分解反応がさらに活発になったことがわかる。

次に供試材料 A-2 の TGA/MS 測定結果を図 2-12 に示す。図示のように、A-2 のガス生成挙動は定性的に A-1 と同等と判断できる。しかし A-2 では、A-1 において  $280^{\circ}\text{C}$  で観察された  $\text{H}_2\text{O}$  の放出ピークが  $200^{\circ}\text{C}$  で観察されており、ピーク形状も A-1 に比べて幅の広いものとなった。

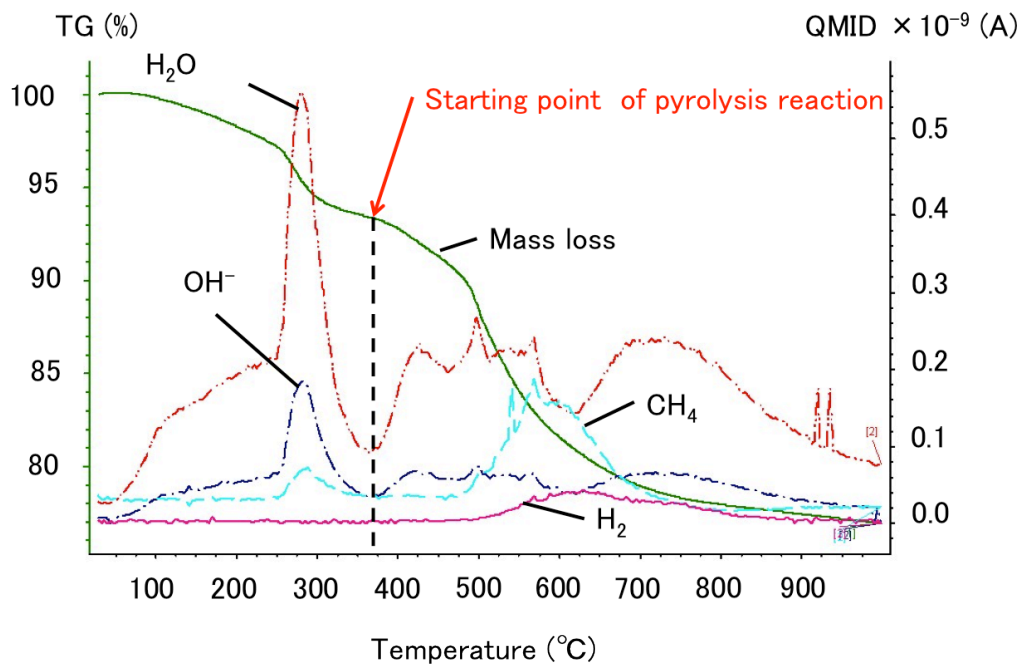


図 2-11 A-1 の昇温速度 10°C/min における TGA/MS 結果

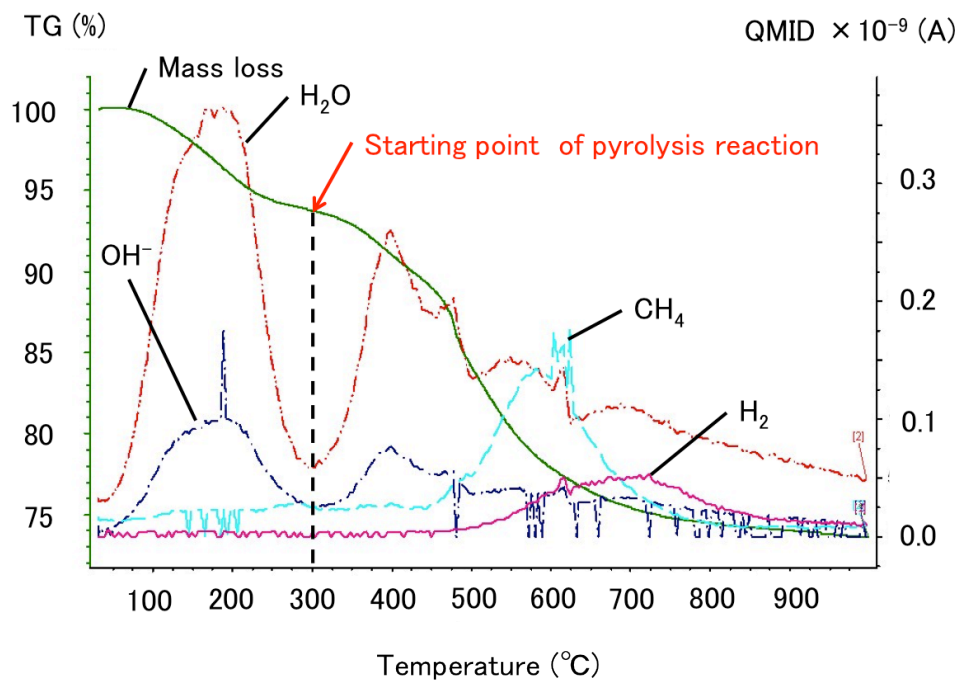


図 2-12 A-2 の昇温速度 10°C/min における TGA/MS 結果

### 2.3.2 昇温過程における熱変形

#### (a) 面外方向

A-1 材料の昇温速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  における面外方向の熱変形測定結果を図 2-13 に示す。図に示されるように、A-1 材料では3つの膨張ピークが確認された。それぞれのピークに対する膨張及び収縮の温度域を表 2-6 にまとめて記した。また、変形は  $900^{\circ}\text{C}$  で一定となり、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$  まではほとんど変形が生じていない。従って、以降、本章の準静的加熱場における各評価は  $900^{\circ}\text{C}$  までとし、測定及び観察を行った。

A-1 と 2 の昇温速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  での  $900^{\circ}\text{C}$  までの面外方向の変形を図 2-14 に示す。A-2 材料においても  $550^{\circ}\text{C}$  より低い温度域では二つの膨張ピークが確認され、これは A-1 と定性的に一致した。しかし  $550^{\circ}\text{C}$  以降では、A-1 で観察された3つ目のピークが A-2 では測定されず、収縮を示した。

以下では一つ目の膨張ピークをピーク①とし、順にピーク②、③と呼ぶ。

#### (b) 面内方向

図 2-15 に両積層材料の面内方向の  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  における熱変形測定の結果を示す。図 2-14 の積層材の面外方向に比べ、両材料はともに図 2-15 の面内方向の変形量が 1 オーダー以上小さい。このため本研究で取り扱う変形挙動は面外方向を対象とした。

#### (c) 再現性

同一実験条件で A-1 の面外方向の昇温過程における変形挙動を 3 回測定した。昇温速度は  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  である。その結果を図 2-16 に示す。図示のように、 $550^{\circ}\text{C}$  以前では変形量の測定毎のばらつきは少なく、ピーク③で温度が高くなるにつれ、相違が拡大した。 $900^{\circ}\text{C}$  における標準偏差は  $0.635\%$  であった。A-1 同様に、A-2 の変形挙動を同一条件で 3 回測定し、その結果を図 2-17 に示す。A-2 では A-1 と異なり、 $900^{\circ}\text{C}$  においてもばらつきが少ない結果となった。

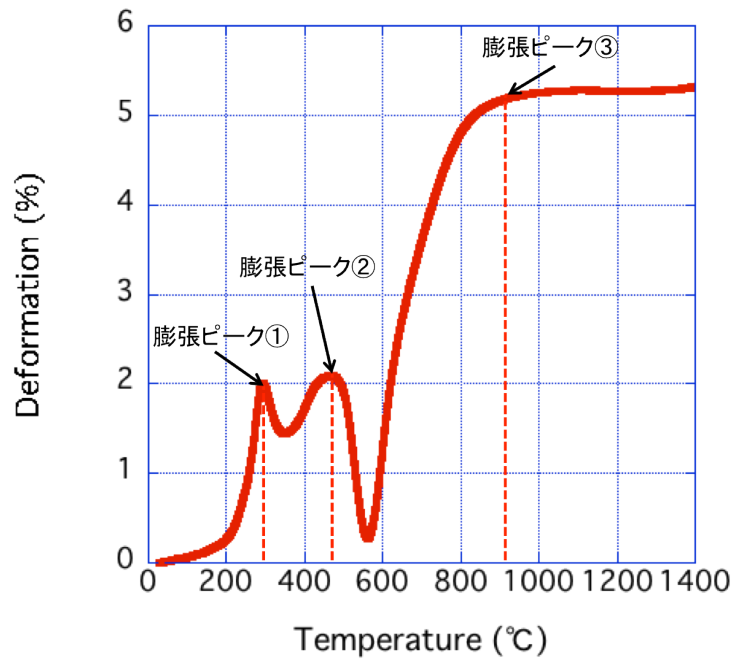


図 2-13 昇温速度 10 °C/min における 1400°C までの A-1 の面外方向の変形

表 2-6 A-1 の各温度域での変形挙動

ピーク	A-1		A-2	
	温度 (°C)	挙動	温度 (°C)	挙動
①	25~280	膨張	25~200	膨張
	280~370	収縮	200~250	収縮
②	370~480	膨張	250~400	膨張
	480~550	収縮	400~900	収縮
③	550~900	膨張	なし	なし

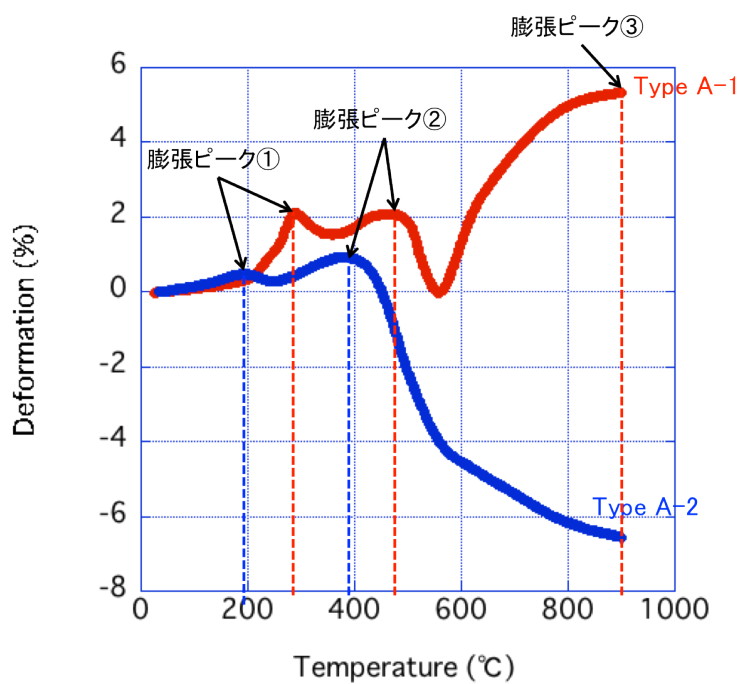


図 2-14 A-1 及び A-2 材料の 900°C までの昇温速度 10 °C/min における面外方向の変形

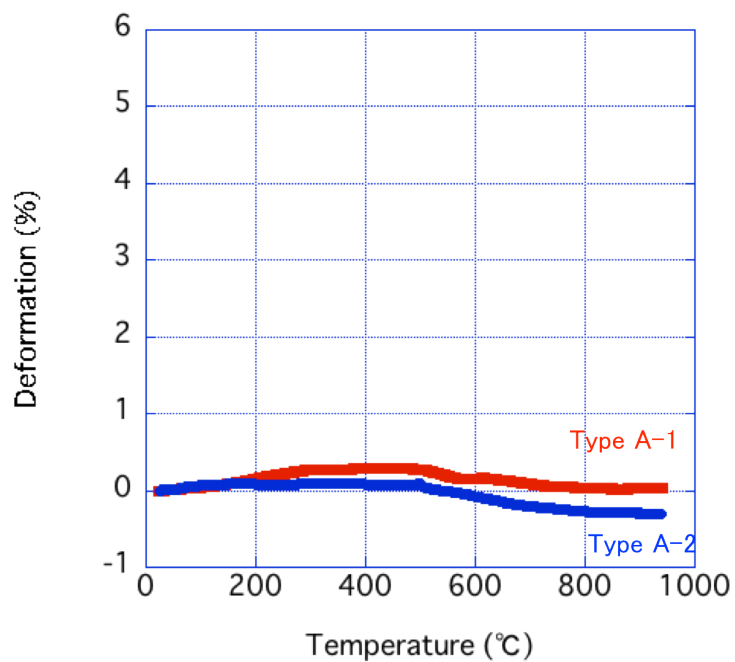


図 2-15 A-1 及び A-2 の昇温速度 10 °C/min における面内方向の変形



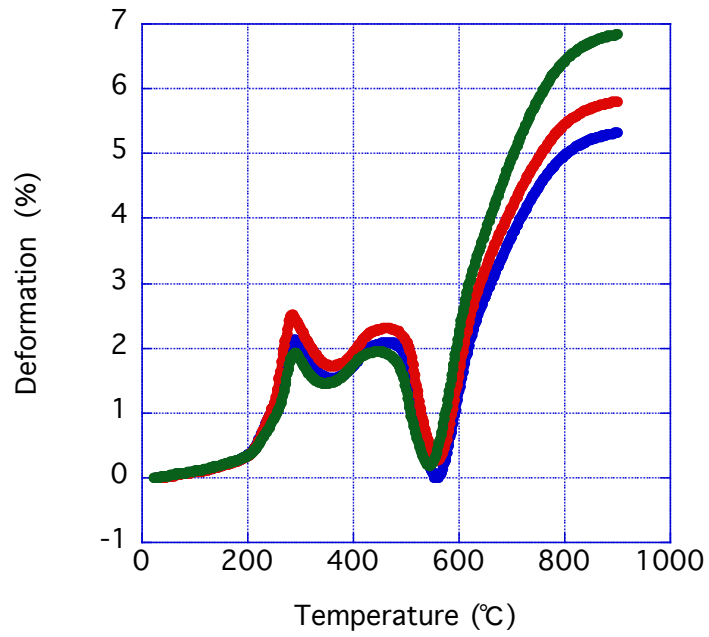


図 2-16 昇温速度 10°C/min における A-1 の変形挙動の再現性

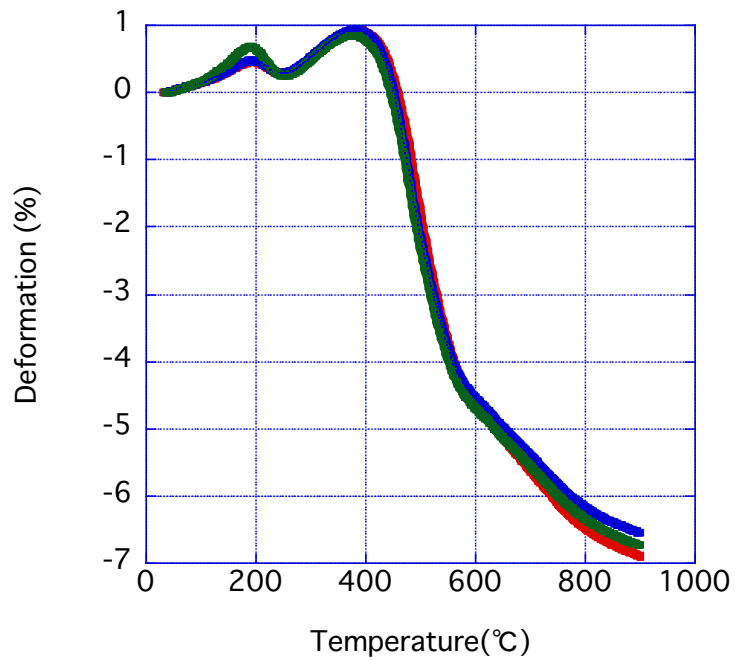


図 2-17 昇温速度 10°C/min における A-2 の変形挙動の再現性

### 2.3.3 昇温過程における劣化挙動

#### (a) A-1

図 2-18 に供試材料 A-1 の昇温速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  における  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  までの高温顕微鏡の観察結果を示す。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  から繊維/樹脂界面にわずかではあるが剥離が観察された。 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下の温度域では、この界面剥離以外の亀裂生成は観察されていない。図 2-18 に示すように  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  より亀裂生成が活発になっており、これらの亀裂の多くは面内方向に伸展し、積層（厚さ）方向に開口した。さらに、開口幅は温度増加に伴い拡大した。そのため A-1 のピーク③には、これらの亀裂生成が寄与していたことが想定される。

A-1 の各温度における熱処理後の X 線 CT 観察結果を図 2-19 に示す。高温顕微鏡の表面観察では  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  で界面剥離が観察されたが、X 線 CT による内部の断層像では観察できなかった。これは、本研究に用いた X 線 CT の最高分解能は  $3.0\text{ }\mu\text{m}/\text{pixel}$  であり、開口幅が  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  以下である界面剥離を同定するのが難しいためである。また高温顕微鏡で観察された面内方向に伸展する亀裂は、図 2-19 の白円で示すように、材料内部でも多く観察された。しかし、材料表面では  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  から観察されたのに対して、X 線 CT 観察では同様の亀裂が  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  から観察された。高温顕微鏡は昇温過程における観察であるのに対し、X 線 CT は熱処理を行い冷却後室温で観察している。そのため、冷却過程時の効果によって亀裂生成開始温度に相違が生じたと想定される。

#### (b) A-2

図 2-20 に A-2 の  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  までの昇温過程における高温顕微鏡観察結果を示す。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  までの挙動は A-1 と同一であり、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  で繊維樹脂界面に剥離が生じた。また  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  以降で亀裂生成が活発に生じたものの、A-2 では亀裂の伸展方向が異なり、面外方向に亀裂が生じ、面内方向に拡大している。図 2-21 に示す X 線 CT 観察では、面内方向に伸展する亀裂もわずかに観察されるものの、図中の白円で示すように多くは、面外方向に伸展したことがわかる。これは表面の高温顕微鏡観察結果と同様である。またこれらの亀裂の多くが気孔端を起点とし生成する傾向であることが上記観察より明らかとなった。

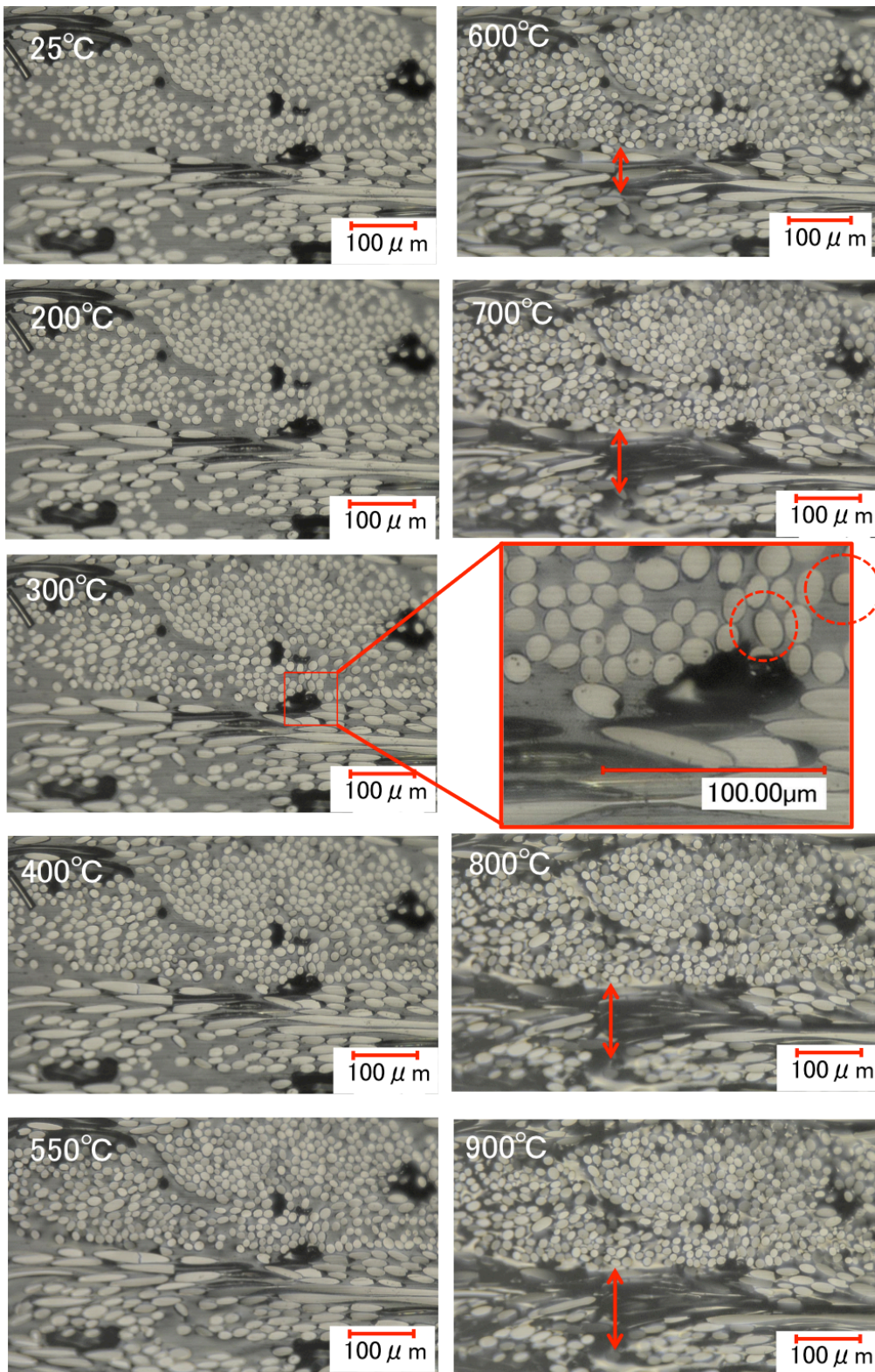


図 2-18 A-1 の昇温速度 10°C/min での高温顕微鏡断面観察画像

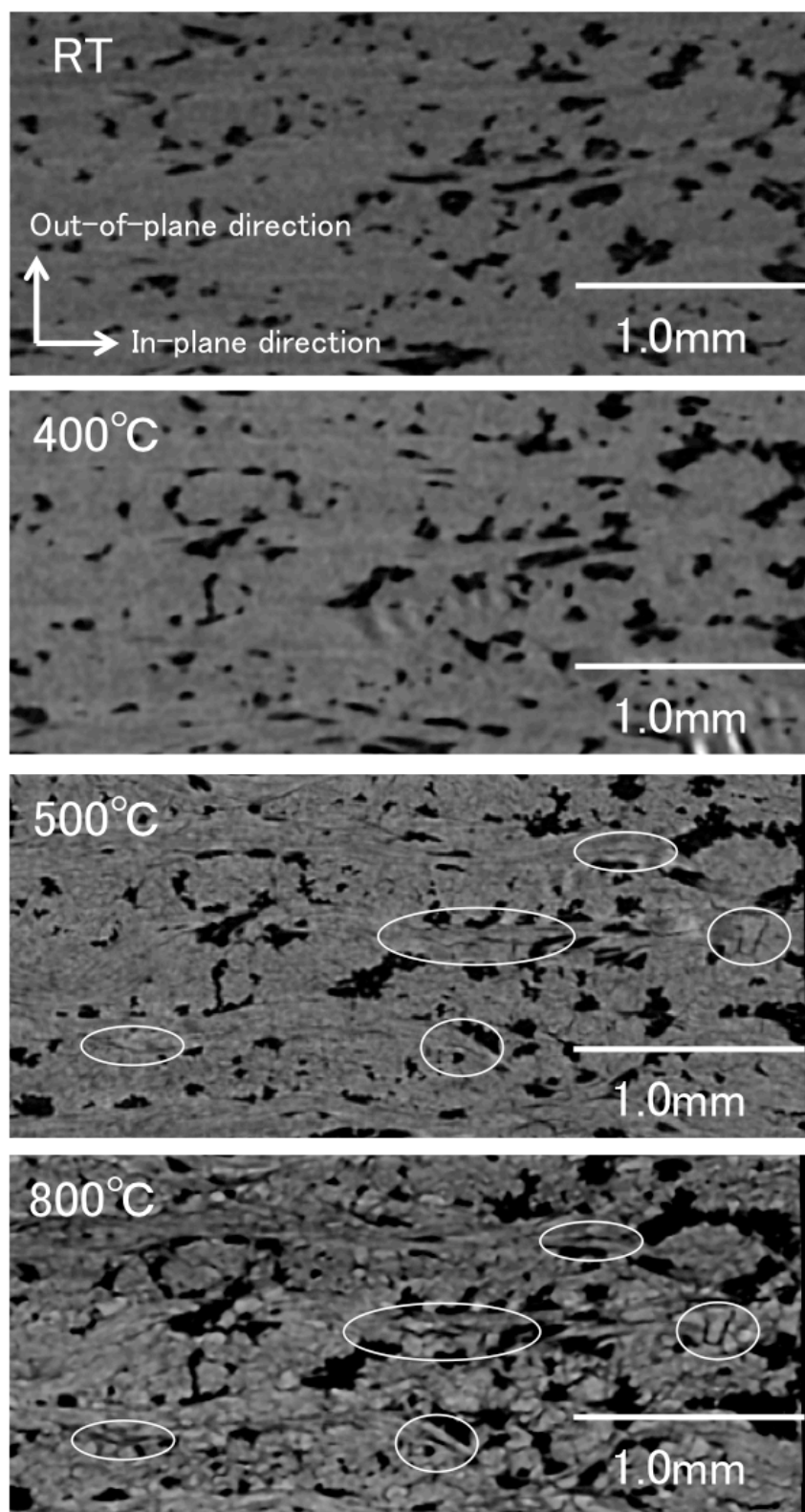


図 2-19 X 線 CT による熱処理後の A-1 内部の断面観察画像

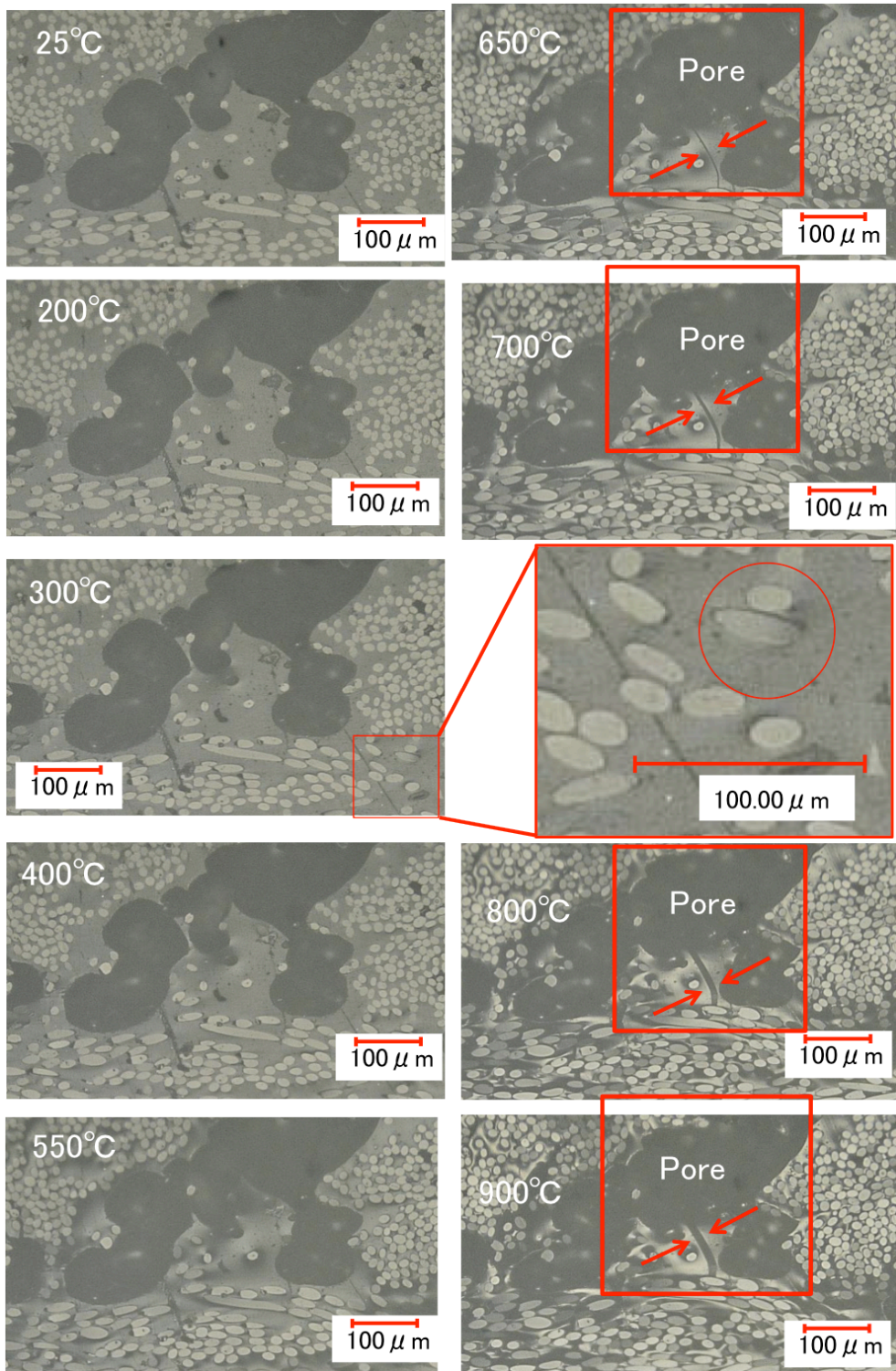


図 2-20 A-2 の昇温速度 10°C/min での高温顕微鏡断面観察画像

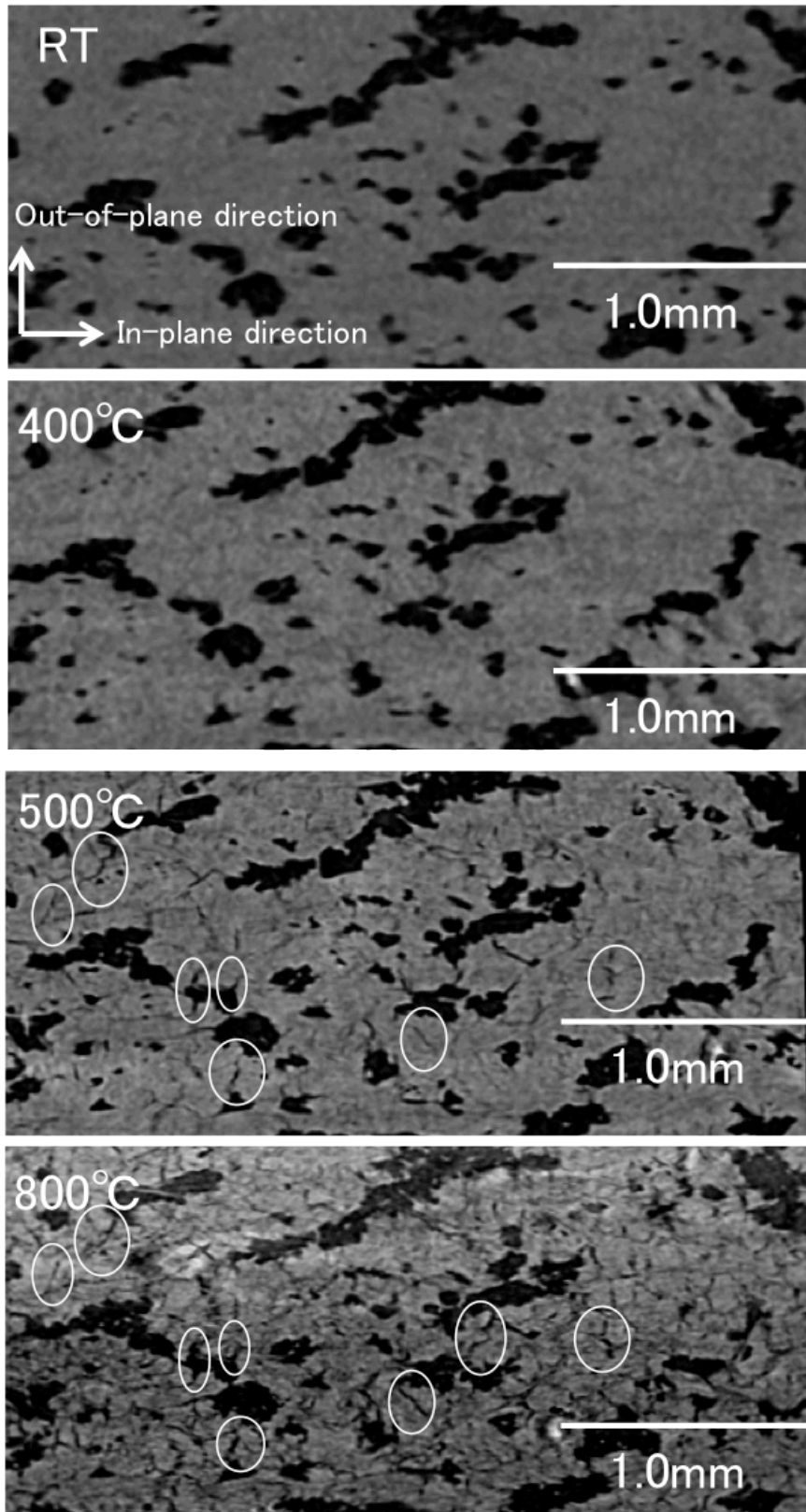


図 2-21 X 線 CT による熱処理後の A-2 部の断面観察画像

## 2.4 考察

A-1とA-2において550°Cまでは変形挙動及び亀裂生成挙動ともに定性的に等しく、550°C以降で相違が確認された。したがって、本節では主材料であるA-1に対して膨張ピーク①、②、③の要因を亀裂生成挙動と併せて考察し、それに対するA-2との比較を行った。

### 2.4.1 A-1 材料の昇温過程における変形及び亀裂生成要因

#### (a) 膨張ピーク①

A-1材料の4つの条件における熱変形挙動の比較を図2-22に示す。比較をおこなった条件は、(ア)：熱処理を行っていないバージン状態のA-1、(イ)：180°Cで3時間暴露されたA-1、(ウ)：(イ)の処理をおこなった後、480時間水に浸漬させたA-1、(エ)：図2-23に示すドリルホールのあるバージン状態のA-1である。水中浸漬により質量は2.5%増加した。図2-22に示すように、条件(イ) (エ)においてピーク①は観察されなかった。また条件(ウ)ではピーク①が観察され、水中浸漬によって再びピーク①が生じることが明らかとなった。条件(イ)では熱処理によって材料内部にH<sub>2</sub>Oが内在せず、条件(エ)ではH<sub>2</sub>Oの材料外部への拡散が促進されるものと考えられる。これらの結果はピーク①における膨張が材料内部に内包しているH<sub>2</sub>O分子の蒸気圧によって生じたことを示すものである。

図2-14に示すように、H<sub>2</sub>Oの気化温度である100°Cではなく200°Cでピーク①が観察されており、これはガラス転移によって母材が軟化したためだと考えられる。図2-24に示すように、フェノール樹脂単体のサンプルは180°Cより高い温度で熱膨張率が増加した。高分子材料はガラス転移点より高温域でゴム状態となり、それに伴い熱膨張係数が増加するため、図2-24からフェノール樹脂は180°Cでガラス転移が生じたことがわかる。そのため、A-1材料はガラス転移に伴い母材が軟化することで、内在していたH<sub>2</sub>Oガスの圧力が変形に寄与し、ピーク①が生じたものと想定される。

A-1材料では、界面剥離が生じる300°Cでピーク①が収縮に転じた(図2-14、図2-18)ことから、界面剥離がピーク①の収縮変形に寄与したことが想定される。300°Cでは、図2-25に示すように開気孔率が急増し、図2-11で示すように

H<sub>2</sub>O の放出ピークが観察された。これらの結果は、界面剥離の生成によって開気孔が増加し、H<sub>2</sub>O ガスの外部への拡散が容易になり、その結果、圧力が減少して収縮変形に転じたことを示唆している。この界面剥離は繊維と樹脂の熱膨張係数のミスマッチにより生じたと考えられる。炭素繊維と樹脂の熱膨張係数差は大きく、通常樹脂の熱膨張係数は炭素繊維より1桁以上大きい。この昇温過程における熱膨張係数差による界面剥離は、複合材料で報告されている現象である[6-8]。

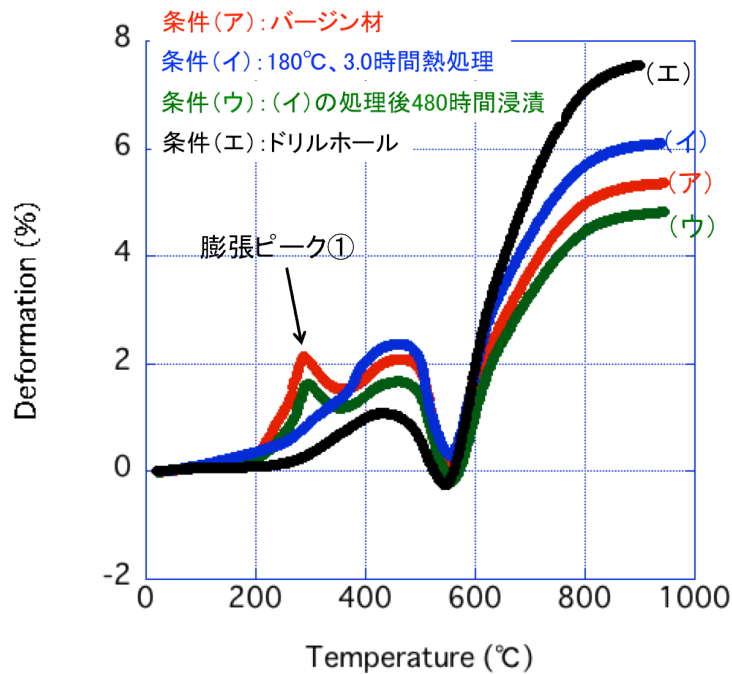


図 2-22 4つの条件における A-1 の 10°C/min での熱変型挙動



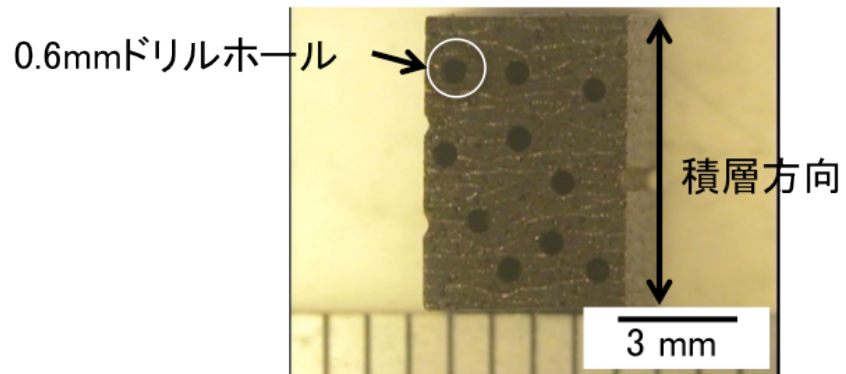


図 2-23 A-1 に空けた  $\Phi 0.6\text{mm}$  のドリルホール

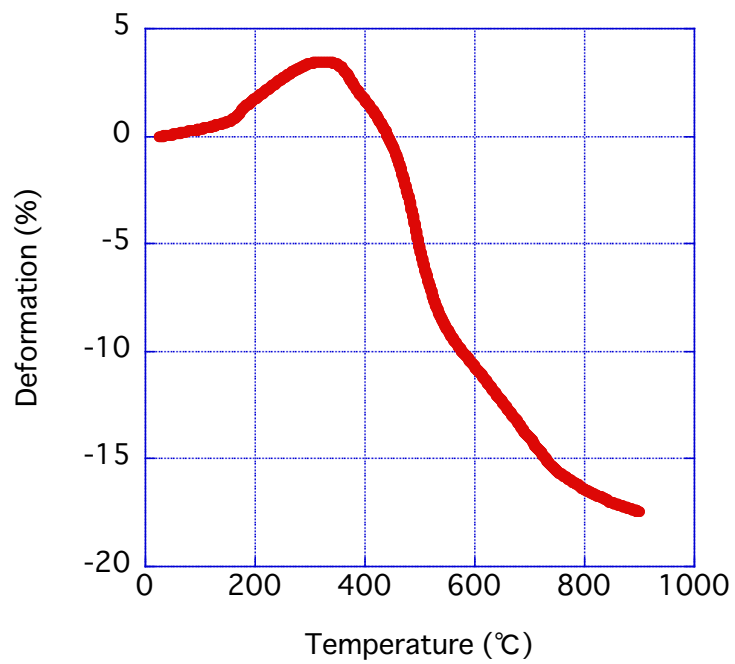


図 2-24 昇温速度  $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  におけるフェノール樹脂単体の変形挙動

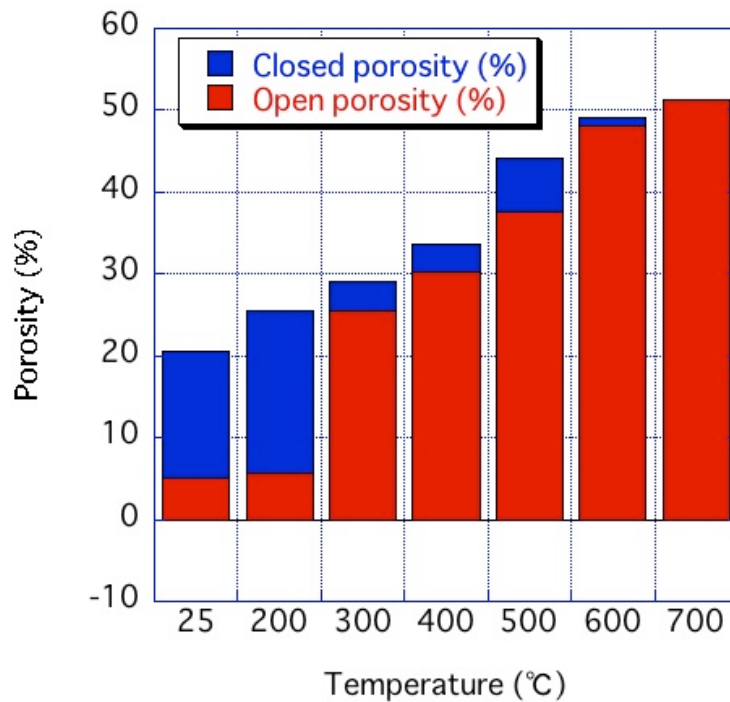


図 2-25 A-1 における各熱処理温度後の開気孔率及び閉気孔率

(b) 膨張ピーク②

A-1 で生じる膨張ピーク②の要因には、既述したガラス転移による熱膨張係数の増加に加え、熱分解ガスの圧力が考えられる。図 2-26 に昇温速度が 1.0°C/min、10°C/min、50°C/min のときの A-1 の熱変形挙動を示す。Stokes らによって、ガス圧による変形量は昇温速度によって変化することが明らかとなっている [3, 4]。昇温速度が低い場合、材料に内在するガスには拡散するのに十分な時間があり、材料内部でガス圧が高まることはない。一方、昇温速度が高い場合、ガスが開気孔へ十分に拡散する前に材料の温度が上昇し、材料内部でガスが圧力を持って蓄積され、膨張を引き起こす。つまり、ガス圧による変形の場合、昇温速度が高いほど、膨張変形が大きくなることが明らかとなっている。図 2-26 に示すように、ピーク①及びピーク②は、膨張変形の傾きは、昇温速度の増加に伴い増加した。さらに、H<sub>2</sub>O の蒸気圧が要因であるピーク①がピーク②と同様の傾向を示している事から、ピーク②の膨張要因はガス圧であることが示唆された。また図 2-11 から、A-1 材料における熱分解反応開始温度は 370°C であり、

ピーク②の膨張開始温度と一致するため、ピーク②の膨張要因となったガスは熱分解反応によって生じたものであると考えられる。

ピーク②の熱分解ガス圧による膨張挙動は図 2-22 で示した、条件(イ)と(エ)の比較からも支持できる。条件(イ)と(エ)ではピーク①が生じていないにも関わらず、ピーク②の膨張量が異なり、条件(エ)のドリルホールを空けた A-1 の変形量が、条件(イ)の 180°C で熱処理した材料に比べ 1%以上低くなった。条件(エ)では、ドリルホールによって材料内部で生成される全てのガスに対し外部への拡散が容易となっているため、熱分解ガスの拡散速度が高くなり、材料内部でガス圧が低くなったものと考えられる。以上の結果及び昇温速度に対する考察から、ピーク②の膨張には熱分解ガスが寄与していることは明らかである。

ピーク②の収縮開始温度が、図 2-11 に示す質量減少率が増加する温度(480°C)と一致していることから、A-1 は熱分解反応の進行に伴い収縮挙動に転じたと考えられる。熱分解反応が活発になると、母材である樹脂の結合基が切断され短くなるため、収縮することが報告されている[1, 2]。そのため、ピーク②における収縮変形挙動は熱分解反応が活発となり、マトリックスが収縮することで引き起こされたものと理解できる。

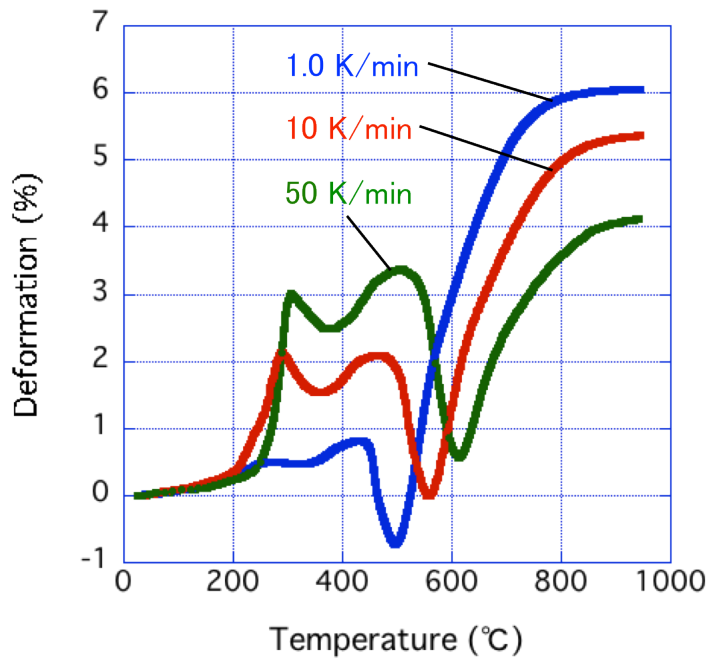


図 2-26 各昇温速度に対する A-1 の熱変形挙動

(c) 膨張ピーク③

550°C以降で生じるピーク③には、図 2-18 に示す 550°C以降の劣化が寄与していることが想定される。そこで、画像処理ソフト Photoshop Elements 7.0 を使用し、A-1 の 550°C以降の温度域における繊維バンドル内の亀裂の拡大率を算出した。亀裂の拡大率は、図 2-27 に示すように、繊維バンドル内部に生じたクラックを塗りつぶし、面外方向（写真の上下方向）への亀裂の開きを求め算出した。各温度での面外方向の亀裂の開き  $C_{open}^T$  は、

$$C_{open}^T = \frac{A_T}{L_T}, \quad (2-3)$$

で定義した。ここで、 $L_T$ は温度 $T$ における面内方向の亀裂長さであり、 $A_T$ は温度 $T$ での亀裂面積である（図 2-27）。また、550°Cにおける亀裂の開き $C_{open}^{550}$ と 550°C以上の温度における亀裂の開き  $C_{open}^T$  との比 $R_{open}^T$ を以下の式より算出した。

$$R_{open}^T = \frac{C_{open}^T}{C_{open}^{550}}. \quad (2-4)$$

さらに TMA で測定した 550°C以降での温度上昇に伴う面外方向の膨張比 $R_{expa}^T$

を式 (2-5)から求め、 $R_{open}^T$ と比較した。

$$R_{expa}^T = \frac{E_T}{E_{550}}, \quad (2-5)$$

ここで $E_T$ は TMA で測定した温度 $T$ での面外方向の膨張量であり、 $550^\circ\text{C}$ での値を $E_{550}$ と表す。 $C_{open}^T$ と $R_{expa}^T$ との比較結果を図 2-28 に示す。本図より、 $R_{expa}^T$ に大きなばらつきが見られるものの、 $R_{open}^T$ の平均値と $R_{expa}^T$ が昇温に伴い同様に増加し各温度でほぼ同等の値を示している。この結果は、バンドル内部に生じた亀裂が繊維軸に垂直（面外）に開口することで膨張ピーク③が生じたことを示している。

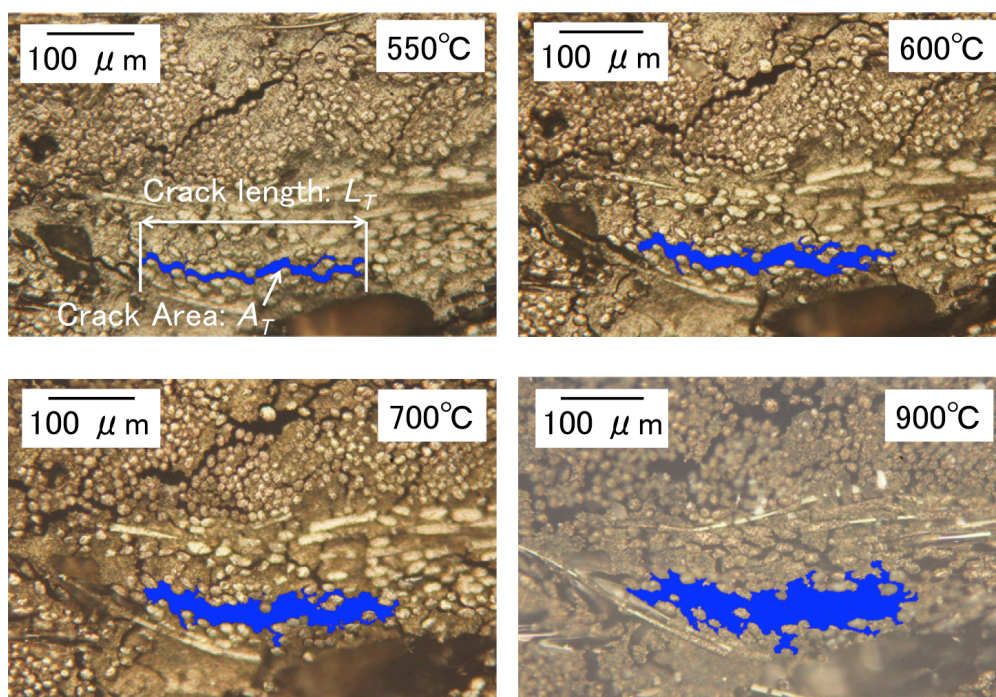


図 2-27 昇温過程における亀裂拡大挙動

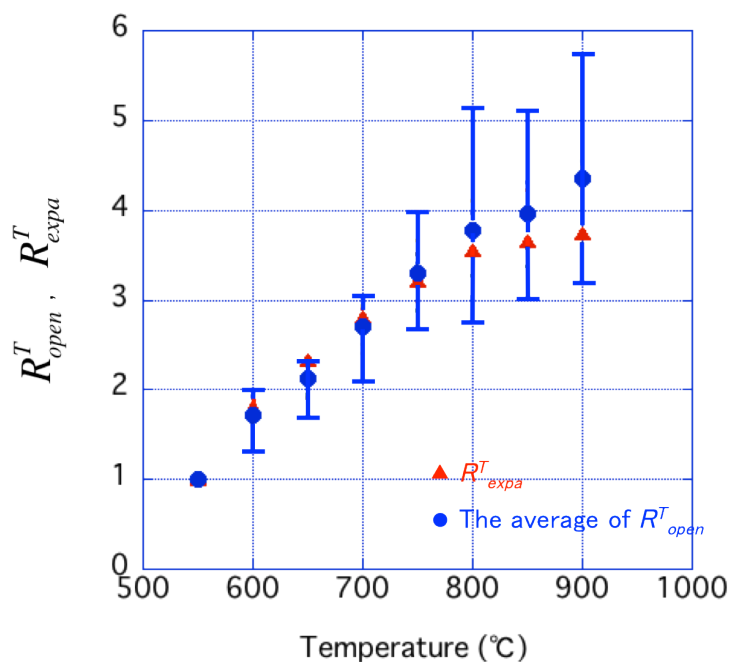


図 2-28 昇温速度 10°C/min での昇温過程における亀裂拡大量と変形量の比較

#### 2.4.2A-1 材料と A-2 材料の比較

##### (a) 膨張ピーク①及び②

2.3.2 で述べたように、A-1 と 2 の両供試材料においてピーク①及び②が観察され類似した膨張と収縮を繰り返したが、変形量には差があり、この相違は材料内部のガスによる膨張機構と開気孔率の関係から理解できる。ピーク①及び②には H<sub>2</sub>O や熱分解ガスなど、材料内部に内包されているガスの圧力によって膨張している。そのため、材料内部に蓄積されるガスは開気孔が多く存在するほど材料外部への拡散が容易になる。したがって開気孔率の高い A-2 材料の方が A-1 に比べ、材料内部での圧力が低く膨張量が小さくなったと考えられる。これは、ガスの放出挙動からも理解できる。図 2-11、図 2-12 より、A-2 では、ピーク①が生じた温度域でのガス放出ピークは A-1 に比べ幅が広く、ガスの放出開始温度が低い。またその温度域において A-1 では急激な質量減少が生じているが、A-2 の質量減少率は一定であった。この相違は、A-2 では、A-1 に比べガスの放出が容易であり、膨張ピーク①における材料内部でのガスの圧力が低いことを示している。これらの結果から、ピーク①、②における変形量は A-1、A-2

の順で大きくなったと考えられる。

550°C以下では亀裂形成に関する材料による相違は観察されなかった。

#### (b) 膨張ピーク③

図 2-29 に A-1 と A-2 の室温及び 900°Cでの高温顕微鏡観察結果を示す。A-2 では A-1 に比べバンドル内の亀裂の開きが少なく、樹脂部での亀裂が多い。さらにはこの樹脂部での亀裂は気孔端より多く発生している。

A-1 と A-2 の構成素材は同等であるが、図 2-14 に示すように 10°C/min では 550°C以降で変形挙動に大きな相違が確認され、A-1 においてのみ膨張変形が生じた。A-1 と A-2 の相違は気孔率及び気孔サイズである。しかし 600°Cにおいては、A-1 と 2 の全気孔率は 49.2%と 50.3%と実質的に同じであった。したがって、樹脂の収縮によって亀裂生成が活発に生じている 550°C以降では、A-1 と 2 の差異は気孔サイズのみであることがわかる。

以上より、紡績糸であるカイノール炭素繊維を用いた CFRP では、内在する気孔の大きさが、当温度域における亀裂生成、熱変形挙動を支配すると推定した。

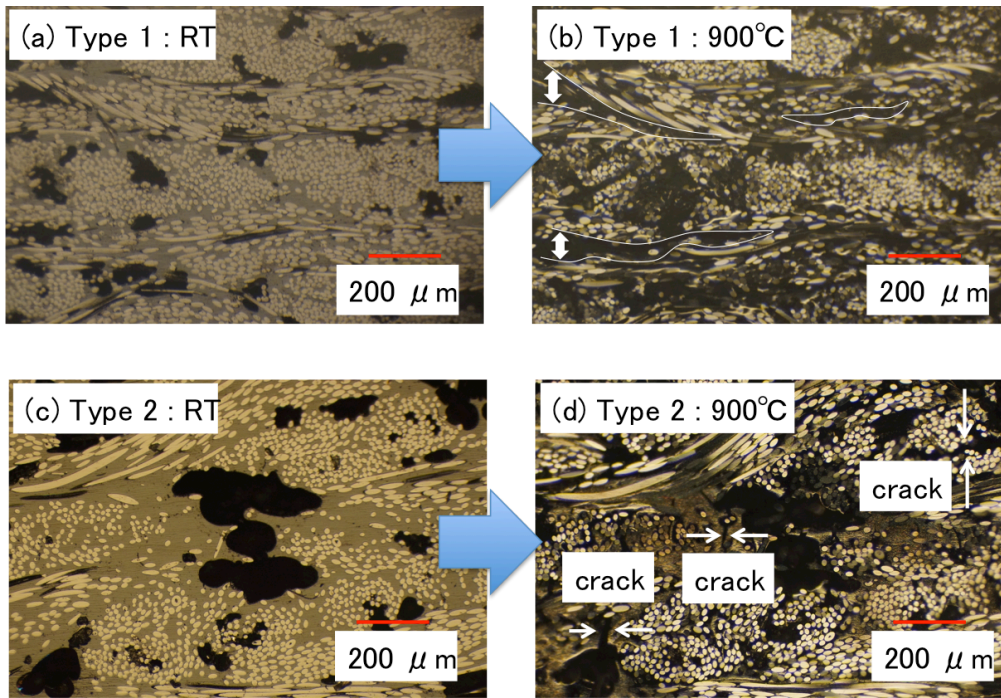


図 2-29 A-1 及び A-2 の 900°C で生じた亀裂: (a) A-1 at RT, (b) A-1 at 900°C, (c) A-2 at RT, and (d) A-2 at 900°C



## 2.5 まとめ

A-1 を主材料として扱い、アブレータの昇温過程における変形及び損傷挙動の観察から、変形と損傷挙動の各要因と相互関係の理解を試みた。また、気孔サイズの大きい A-2 を比較対象とすることで、気孔が変形挙動に与える効果を特定した。

### A-1 材料

#### 膨張ピーク①

フェノール樹脂に内包している  $\text{H}_2\text{O}$  ガスの圧力によって厚さ方向に急激な膨張が生じた。膨張後の収縮は、繊維/樹脂間の熱膨張係数差によって生じる界面剥離から  $\text{H}_2\text{O}$  ガスが外部へ放出することで生じた。

#### 膨張ピーク②

樹脂のガラス転移による熱膨張の増加に加え、熱分解反応によって生じたガスの圧力によって膨張することが明らかとなった。マトリックスの熱分解に従い収縮した。

#### 膨張ピーク③

バンドル内部に面内方向に進展する大きな亀裂が多数生じ、この亀裂の開口によって膨張した。この亀裂の伸展メカニズムは第 3 章で議論する。

### 気孔効果

#### 膨張ピーク①及び②

変形にはガス圧の影響が強いため、開気孔率の低い順、つまり A-1、A-2 の順で変形が大きくなった。

#### 膨張ピーク③

A-1 では膨張変形が生じたが、A-2 ではピーク③は観察されず収縮した。この相違は内在した気孔サイズの影響であると推定された。この相違が生じる要因も第 3 章の検討課題とする。

参考文献

- [1] K. A. Trick, T. E. Saliba, Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon*, Vol. 33, pp.1509-1515, 1995
- [2] K. A. Trick, T. E. Saliba, S. S. Sandhu, Akinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon*, Vol. 35, pp.393-401
- [3] E. H. Stokes, Anomalous swelling behavior of FM 5055 carbon phenolic composite, *AIAA J.* Vol. 31, Vo. 3, pp.584-589, 1993
- [4] R. M. Sullivan, E. H. Stokes Porous Media and Mixture Models for Hygrothermal Behavior of Phenolic Composite
- [5] J. D. Nam, J. C. Seferis, Initial Polymer Degradation as a Process in the Macufature of Carbon-Carbon Composites, *Carbon*, Vol. 30, No. 5, pp.751-761, 1992
- [6] J. Shulte-Fischedick, S. Seiz, N. Lutzenburger, A. Wanner, H. Voggenreiter, The crack development on the micr- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composite, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, pp. 2171-2181, 2007
- [7] J. Shulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Ruhle, H. Voggenreiter, The crack evolution on the atomistic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, pp. 2237-2244, 2007
- [8] Y. Zhang, Y. X, L. Gao, L. Zhang, L. Cheng, Preparation and microstructural evolution of carbon/carbon composites, *Materials Sceince & Engineering A*, 430, pp.9-14, 2006

## 第 3 章 熱分解反応過程におけるアブレータの亀裂生成機構

### 3.1 緒言

第 2 章において、材料内部に含まれる気孔サイズによって亀裂生成と変形挙動に相違が生じることが明らかとなった。小さな気孔が分散したカイノール炭素繊維強化アブレータは、熱分解反応過程で生成した亀裂の開口によって膨張した。一方、大きな気孔が内在する材料では面外方向に開口する亀裂が少なく、収縮した。本章では、これらの熱分解過程における亀裂の生成機構と亀裂に伴う変形機構の特定を目指した。

第 2 章で観察された亀裂は、特有のカイノール炭素繊維束の構造に起因する複雑な伸展挙動を示しており、観察のみでは生成機構を理解することが困難であった。そのため、本章では PAN 系などの直線的な炭素繊維を強化材とした単純な CFRP の亀裂伸展を考察し、その知見を基にアブレータの複雑な機構の特定を行った。0/90°積層や織物積層 CFRP では、熱分解による樹脂の収縮が繊維によって妨げられるため、バンドルの繊維軸方向に圧縮応力が働き、繊維軸に垂直な方向に引張応力が働く（図 1-9）。一方向強化（Uni-directional reinforcement：以下 UD）材では一般的に繊維軸方向の強度に対し、繊維軸に垂直な方向の引張強度が非常に低い[1,2]。そのため熱分解過程では引張応力によってトランスバースクラックと層間剥離が形成され、繊維と樹脂のひずみのミスマッチが解消される。そこで本研究では、カイノール炭素繊維強化アブレータにおいても、この引張応力によって熱分解反応過程で亀裂が生成したと仮定した。

室温の引張試験において生じるトランスバースクラックに関して、Nairn や Hashin らは数値計算モデルを作製し、CFRP の亀裂生成の議論を行った [3-5]。本章ではこのトランスバースクラック生成モデルを PAN 系炭素繊維強化フェノール樹脂の熱分解過程におけるトランスバースクラック生成に転用し、熱分解過程での亀裂伸展に対するモデルの妥当性を評価した。その後、このモデルを用いてカイノール炭素繊維強化アブレータの亀裂生成機構を議論した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 供試材料

本章では、第2章で扱ったA-1、A-2材料に加え、材料構成の異なる3つの供試材料を使用した。表3-1に3つの供試材料の構成を示す。これらの供試材料は、母材にフェノール樹脂、強化材に東邦 Tenax 社製の PAN 系炭素繊維 (HTS-3K) を用いたもので、フィラメント数は3000本である。強化材の織り方はB-1およびB-2では平織り、B-3では8枚縞子織りである。繊維体積含有率  $V_f$  はB-3>B-2>B-1の順で高い。

図3-1(a)、(b)及び(c)に各供試材料の断面画像を示す。B-1ではバンドル内部に小さな気孔(樹脂未含浸領域)が見られる。一方、B-2では樹脂過多部に気孔の存在が確認できる。このような気孔の分布は、フェノール樹脂に溶剤イソプロパノールを添加することで制御した。

表 3-1 各種供試材料構成

Type	B-1	B-2	B-3
強化材	HTS-3K 平織り	HTS-3K 平織り	HTS-3K 8枚種織
母材	フェノール	フェノール (55wt%) + イソプロパノール	フェノール
繊維体積含有率 (vol%)	53.1	56.8	70.3
開気孔 (vol%)	0.35	5.87	0.0
閉気孔 (vol%)	2.75	1.19	3.56
成型温度 (°C)	170	170	240

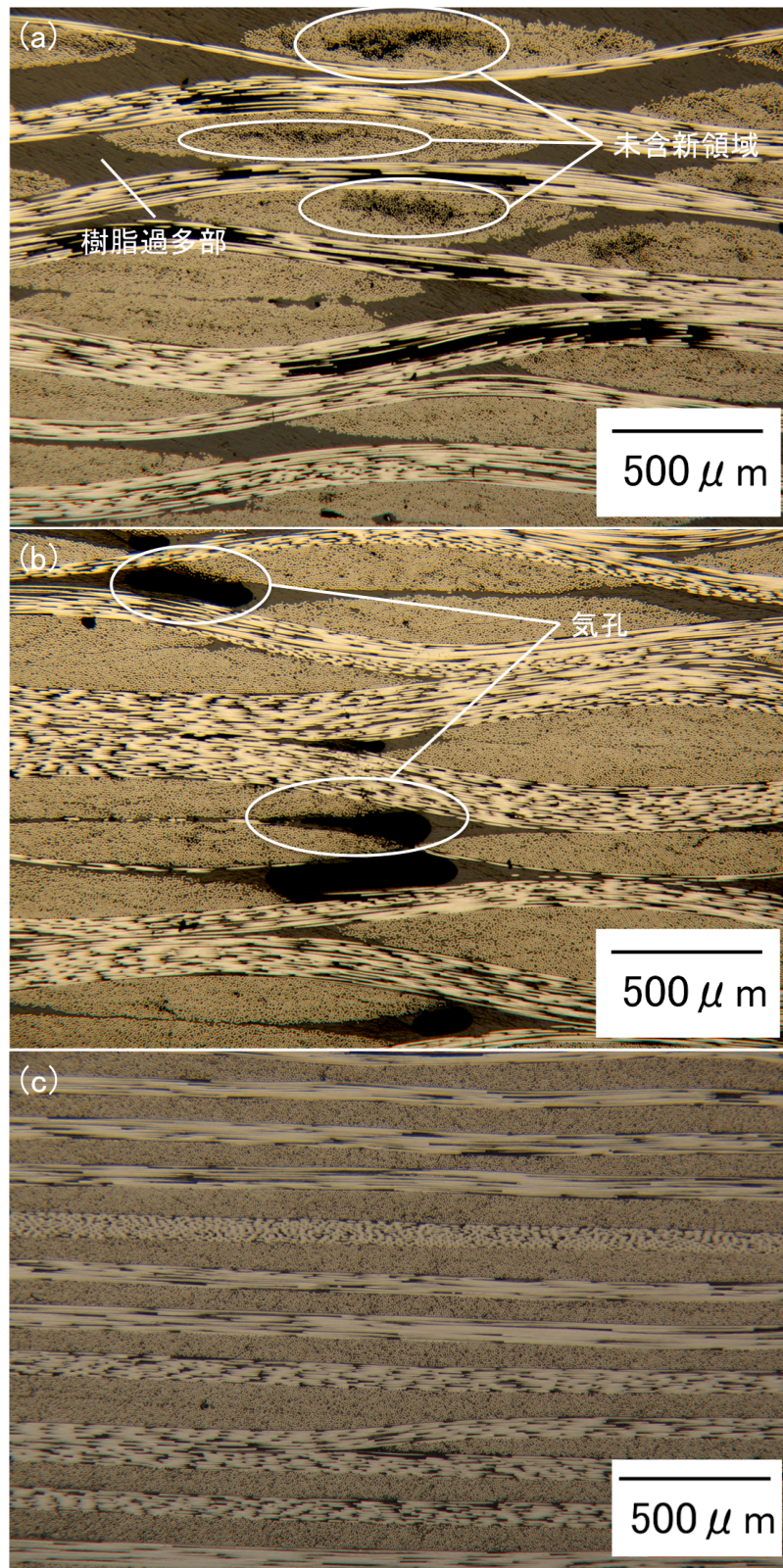


図 3-1 各種供試材料の積層断面に対する光学顕微鏡画像  
(a) B-1、(b) B-2、(c) B-3

### 3.2.2 熱重量分析/質量分析

フェノール樹脂は硬化成型時に  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{OH}$  のガスを放出し、熱分解反応時にはこれらのガスに加え  $\text{H}_2$ 、フェノール、クレゾール等のガスを放出し収縮する。硬化反応温度域、熱分解反応温度域の特定を行うとともにガス放出挙動を観察すべく、本章の材料に対しても第 2 章と同様に熱重量分析 (Thermo Gravimetric Analyzer : 以下 TGA) と質量分析 (Mass Spectrometry : 以下 MS) を行った。測定は高純度 Ar (G3 : 99.999%) 雰囲気下で室温から熱分解反応が完了する  $1000^\circ\text{C}$  まで、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件で実施した。試験には  $11.0 \times 7.0 \times 5.0 \text{ mm}$  の直方体を用いた。

### 3.2.3 高温顕微鏡観察

高温顕微鏡を用いて昇温過程および冷却過程における亀裂生成挙動の観察を行った。図 3-2 に示すように、観察は試験片の Z-X 面に対し行った。昇温冷却速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  とし、最高到達温度を熱分解反応がほぼ完了する  $900^\circ\text{C}$  とした。試験には (X)  $3.0 \times$  (Y)  $3.0 \times$  (Z)  $2.5 \text{ mm}$  の供試材料を使用した。観察結果から、最高到達温度  $900^\circ\text{C}$  におけるトランスバースクラックの数密度を測定した。モデルによる数値計算との比較を行うため、図 3-3 に示すように、①のように層を完全に横断したものを測定対象とし、②のように繊維バンドル内の面内方向の亀裂まで伝播しているもの、③の亀裂の伸展がとまったものは除外した。亀裂の数密度評価は各供試材料のおよそ  $7.0 \text{ mm}^2$  あたりの  $90^\circ$  層断面におけるトランスバースクラックに対し実施した。

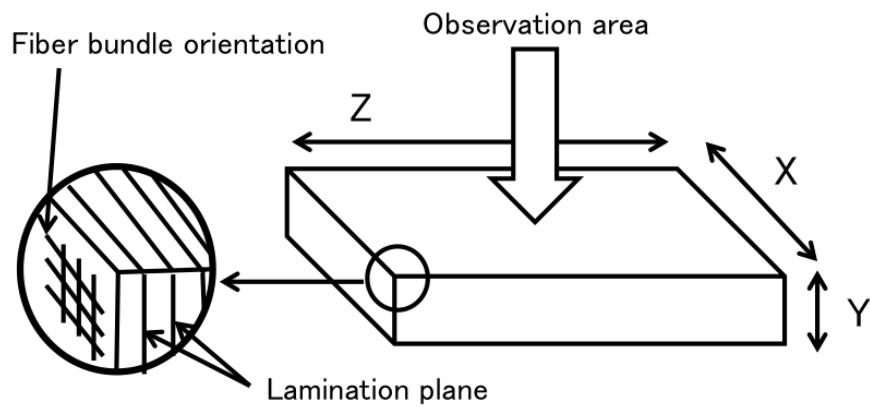


図 3-2 高温顕微鏡観察用試験片形状

トランスバースクラックとして…

- ①評価対象
- ②評価対象から除外
- ③評価対象から除外

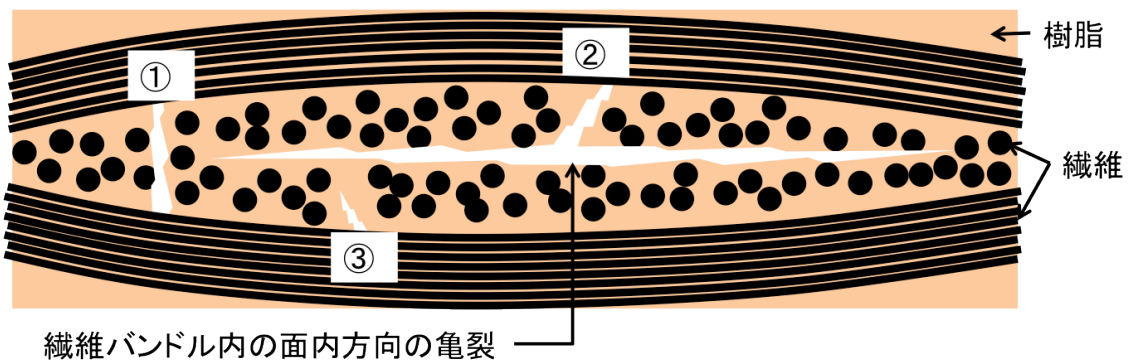


図 3-3 トランスバースクラックの評価対象

### 3.3 数値計算モデル

#### 3.3.1 引張試験における亀裂伸展モデル

トランスバースクラックの数密度は材料力学の観点から多くの研究者が議論しており[3-9]、モデルが確立されている。本研究では Nairn らによって提案された 0/90°積層 CFRP の引張試験時における数密度計算モデル[5]を使用した。当モデルでは、引張試験で得られた亀裂を形成するのに必要な応力を算出することで、引張応力に対する亀裂密度評価を行っている。引張応力 $\sigma_0$ とトランスバースクラック及び層間剥離の数密度 $D$ の関係を以下に示す。

$$\sigma_0 = \frac{1}{k_m} \left( \sqrt{\frac{G_{mc}}{CtY(D)}} \right). \quad (3-1)$$

ここで、 $Y(D)$ は亀裂の数密度 $D$ 、0°層及び90°層における面内方向の弾性率 $E_0$ 、 $E_{90}$ 、せん断弾性率 $G_0$ 、 $G_{90}$ とポアソン比 $\nu_0$ 、 $\nu_{90}$ の関数である。ここで下付添え字の0と90はその特性が繊維軸方向とそれに直角方向であることを示している。また $t$ は各層の厚さの1/2の値を示しており、 $G_{mc}$ は母材の靱性値である。さらに $k_m$ は $E_0$ 、 $E_{90}$ と $t$ の関数であり、 $C$ は $E_{90}$ の関数である。式(1)より Nairn らのモデルでは 0°層及び 90°層における面内方向の弾性率、せん断弾性率及びポアソン比、さらには母材の靱性値、層の厚さを推定すればトランスバースクラックの数密度と応力の関係が算出できる。

#### 3.3.2 PAN 系炭素繊維強化フェノール樹脂

PAN 系炭素繊維強化フェノール樹脂である B-1~3 材料を用いて式 (3-1) で算出された亀裂密度と観察で得られた亀裂密度の比較を行い、引張試験におけるトランスバースクラック伸展モデルが熱分解反応過程で生じる亀裂に対し応用可能であるかを検討した。式 (3-1) を用いた亀裂密度の算出には 900°Cでの物性値を使用した。つまりは、式 (3-1) で算出される亀裂密度は、900°Cで亀裂が生じていない状態の材料に対し、任意の引張応力 $\sigma_0$ を加えた際の値である。使用した物性値を表 3-2 に示す。表中の 0°層の面内方向の弾性率 $E_0$ は繊維の軸方向[10]と等方性グラファイト IG11 の弾性率[11]、さらには繊維体積含有率 $V_f$ 、気孔率 $V_p$ からスラブモデルにおける複合則 [12]を用いて算出した。また、90°



層の面内方向の弾性率 $E_{90}$ は、等方性グラファイト IG11 の弾性率、 $V_f$ 、 $V_p$ に加え、繊維の径方向の弾性率[13]を用いて Halpin-Tsai の式[12]から算出した。ポアソン比は加熱前後で大きな変化がないものと仮定し、Narin らが使用した CFRP の値を用いた[5]。0°層の面内方向のせん断弾性率は $\nu_0$ と $E_0$ を用いて等方性材料における弾性率とポアソン比の関係式[12]から算出し、90°層の値は炭素繊維の剛性率[14]、グラファイトの剛性率を引用し、Halpin-Tsai の式[12]を用いて算出した。このとき、グラファイト IG11 の剛性率は弾性率とポアソン比の関係式[12]から算出した。さらに靱性値には等方性グラファイト IG11 の値を用いた[11]。

亀裂発生時に樹脂の収縮で生じた引張応力を式 (3-2) から算出した。

$$\sigma_1 = (1 - V_f - V_p)\varepsilon E_{90}. \quad (3-2)$$

計算に当たり、第2章で測定した樹脂のみの TMA 結果 (図 2-24) より熱分解開始温度 $T_c$  (333°C) から 900°Cまでのひずみ $\varepsilon$ を求め、弾性率には表 3-2 に示す 90°層における面外方向の弾性率 $E_{90}$ を採用した。 $\sigma_1$ で生じる亀裂の数に、3.2.3 のトランスバースクラック数密度測定で得られた値を採用し、式 (3-1) で算出された値との比較を行うことで、熱分解過程での亀裂に対する数値計算モデルの妥当性を評価した。

表 3-2 数値計算モデルで使用した各種供試材料の材料物性

Type	$E_{90}$ [GPa]	$E_0$ [GPa]	$G_{90}$ [GPa]	$G_0$ [GPa]	$G_{mc}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	$t$ [mm]
B-1	13.1	131	4.37	6.50	0.08	246
B-2	13.0	140	4.33	6.54	0.08	246
B-3	15.2	171	5.05	5.52	0.08	146

### 3.3.3 カイノール炭素繊維強化アブレータ

3.3.2 における評価の後、トランスバースクラック伸展モデルをカイノール炭素繊維強化アブレータである A-1、A-2 材料に採用し、亀裂伸展に対する引張応力の寄与を特定した。ここで、A-1、2 材料の熱分解過程における亀裂伸展は、

B1~3のトランスバースクラックと同様に0°層と90°層間の熱歪みのミスマッチに起因する引張応力によって発生すると仮定した。そこで亀裂開始温度 $T_c$ でトランスバースクラックの生成に必要な引張応力を式(3-1)から、 $T_c$ における樹脂の収縮で生じた引張応力を式(3-2)から算出し、比較することでA-1、A-2材料の亀裂伸展に対する引張応力の寄与を特定した。式(3-1)に使用した $T_c$ における物性値を表3-3に示す。

表3-3に示す弾性率 $E_0^{T_c}$ 、 $E_{90}^{T_c}$ は室温での値、ガラス転移直後の値、900°Cでの加熱後の値から推定した。ガラス転移点より高温域では高分子の弾性率は大きく低下することが知られている[15]。ここではフェノール樹脂の弾性率6.44GPa[16]から二桁低い0.0644GPaをガラス転移温度 $T_g$ の母材の弾性率とし、 $T_g$ から熱分解開始温度 $T_p$ までは弾性率の変化がないものと仮定した。さらに900°Cにおける母材の弾性率は等方性グラファイトIG11の値9.0GPa[11]を使用した。これらの母材の弾性率と気孔率から、Halpin-Tsaiの式[12]を用いて、気孔を含む母材の弾性率を算出した。このとき、気孔の弾性率を0と仮定した。次に、この気孔を含む母材の弾性率とカインール炭素繊維の弾性率を用いて、 $T_p$ と900°CにおけるA-1とA-2の弾性率を算出した。0°層の弾性率ではスラブモデルにおける複合則[12]を使用し、90°層の弾性率はHalpin-Tsaiの式[12]を用いて算出した。0°層に使用したカインール炭素繊維の軸方向の弾性率は公称値である30MPa[17]を使用し、径方向の弾性率は等方性グラファイトIG11の値を使用した。このときカインール炭素繊維の弾性率は温度によって変化しないと仮定した。算出されたA-1とA-2の弾性率を、 $T_p$ から900°Cにおいて温度に比例すると仮定することで、各材料の亀裂伸展開始温度 $T_c$ での弾性率 $E_0^{T_c}$ 、 $E_{90}^{T_c}$ を算出した。

表3-3に示す90°層のせん断弾性率 $G_{90}^{T_c}$ は、等方性材料における弾性率とポアソン比の関係式[12]から、ポアソン比 $\nu_0$ と90°層の面内方向の弾性率 $E_0^{T_c}$ を用いて算出し、0°層のせん断弾性率 $G_0^{T_c}$ は、弾性率と同様の仮定のもと算出した。以下に $G_0^{T_c}$ の算出手法を示す。0°層のせん断弾性率の算出に使用した繊維の径方向のせん断弾性率は、カインール炭素繊維を用いた複合材料のせん断弾性率4.2GPaからHalpin-Tsaiの式[12]を使用することで算出した。この複合材料のせん断弾性率は東京理科大学基礎工学部材料工学科17年度卒業、大北紘士氏の卒業研究「フェノール樹脂CFRPアブレータの高温機械特性」で取得した値である[18]。また各温度での母材のせん断弾性率は、弾性率と同様の仮定のもと、気孔率を

考慮し算出した。上記で求めたカインール炭素繊維と母材のせん断弾性率から  $T_p$  と 900°C における 0°層のせん断弾性率を算出した。この算出したせん断弾性率が  $T_p$  から 900°C において温度に比例すると仮定することで、各材料の亀裂伸展開始温度  $T_c$  での 0°層のせん断弾性率  $G_0^{T_c}$  を算出した。

靱性値は室温から  $T_p$  まで変化がなく、 $T_p$  から 900°C まで傾き一定で増加すると仮定し、 $T_c$  での値を算出した。室温の靱性値にはフェノール樹脂の値[16]を、900°C では表 3-2 に示す等方性グラファイト IG11[11]の値を用いた。また各層のポアソン比  $\nu_0 : 0.5$ 、 $\nu_{90} : 0.3$ 、繊維体積含有率、気孔率は炭素繊維と同様に温度で変化しないと仮定した。

式 (3-2) を用いた引張応力の算出には、TMA で測定した  $T_p$  から  $T_c$  までの樹脂のひずみと、表 3-3 に示す  $T_c$  での 90°層の面内方向の弾性率  $E_{90}^{T_c}$  を使用した。層の厚み  $t$  は A-1 で 230mm、A-2 で 270mm であり、0°層、90°層で同一と仮定した。

表 3-3 亀裂開始温度  $T_c$  における A-1 及び A-2 の物性値

Type	昇温速度 [°C/min]	$T_c$ [°C]	$E_{90}^{T_c}$ [GPa]	$E_0^{T_c}$ [GPa]	$G_{90}^{T_c}$ [GPa]	$G_0^{T_c}$ [GPa]	$G_{mc}^{T_c}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
A-1	10	550	2.89	16.16	1.11	1.55	0.074
	50	600	3.45	16.40	1.33	1.90	0.075
A-2	10	500	1.81	11.4	0.70	0.85	0.073
	50	550	2.27	11.7	0.87	1.07	0.074

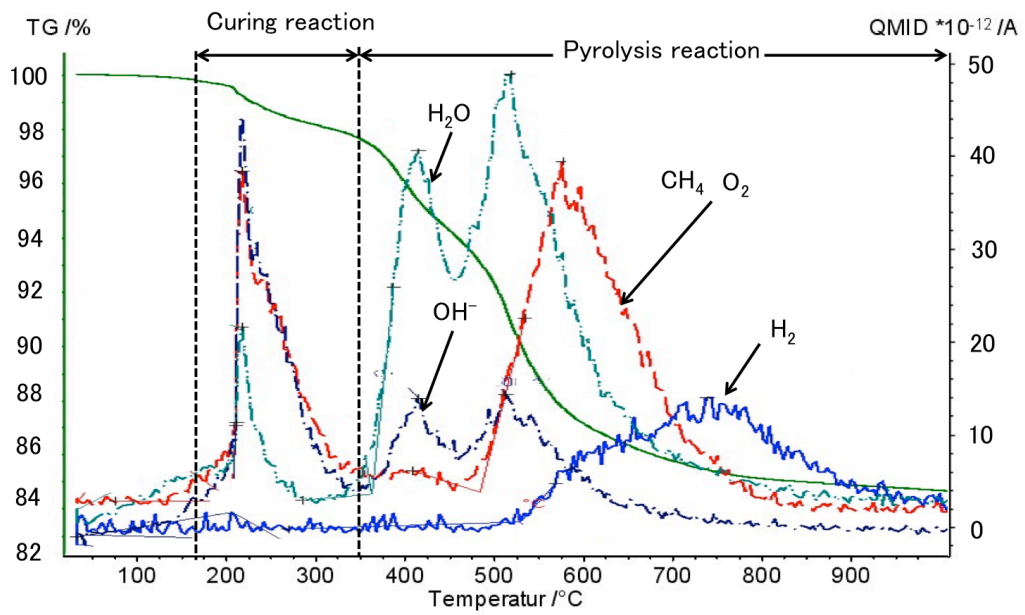
### 3.4 実験結果

#### 3.4.1 昇温過程における化学反応の特定

図 3-4 (a)、(b) に B-1、B-2 の TGA/MS の結果を示す。図 3-4 (a) より、B-1 では 170°C~350°Cにかけて H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、OH<sup>·</sup>の放出が確認された。A-1、A-2 においても同温度域で放出ピークが観察されたが、主に H<sub>2</sub>O の放出であった (図 2-11、2-12 参照)。それに対し B-1 では H<sub>2</sub>O に比べ CH<sub>4</sub>、OH<sup>·</sup>の放出強度が高い。そのため、未硬化の樹脂による硬化反応が生じたことが想定される。また図 3-4 (b) より B-2 材料においても同様のピークが確認できるため、昇温過程で硬化反応が進行したものと考えられる。ここで、B-2 の硬化反応ガスの放出ピーク幅は B-1 に比べ広い。B-2 の方が B-1 に比べ開気孔率が高いことから、B-2 では材料外部へのガスの拡散が容易であることがその原因と考えられる。

熱分解反応の開始温度は主に母材によって決定される。図 3-4 (a)、(b) より B-1、B-2 ではそれぞれ 350°C、320°Cで H<sub>2</sub>O のガスの放出に伴い熱分解が開始しており、A-1、A-2 においても 300°C~370°Cで開始した。そのため、B-3 材料の熱分解反応開始温度も 300°C~370 であると考えられる。

(a)



(b)

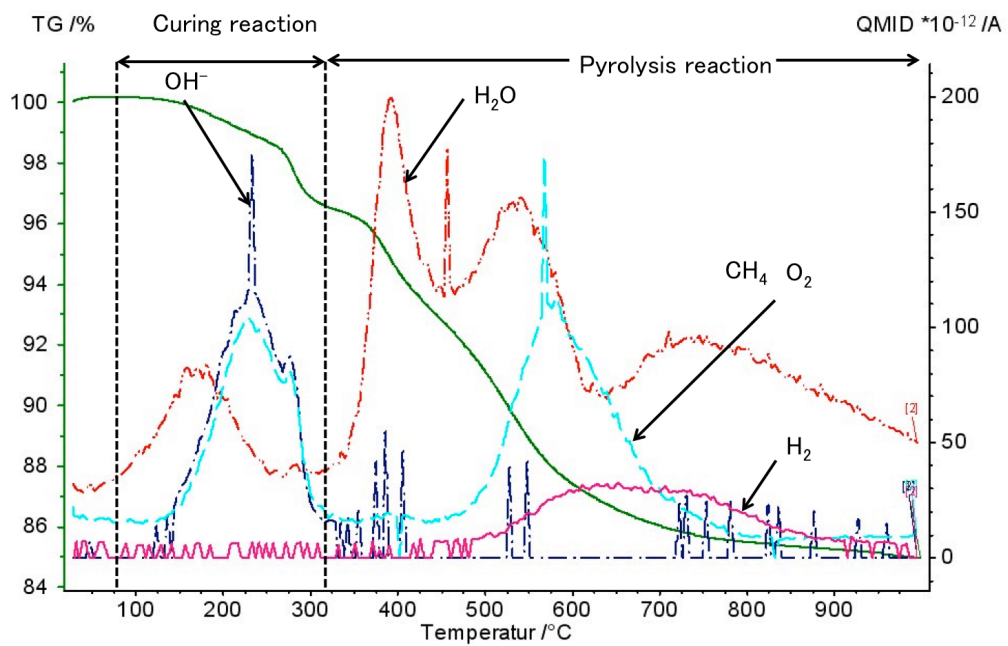


図 3-4 昇温速度 10°C/min における TGA/MS 試験結果 : (a) B-1、(b) B-2

### 3.4.2 亀裂伸挙動

図 3-5、3-6 及び 3-7 にそれぞれ B-1、B-2、B-3 材料の高温顕微鏡観察結果を示す。図 3-5 に示すように、B-1 では 200°C～300°Cにおいてバンドル内部に未含浸領域を起点とする面内方向への亀裂の伸展が観察された。図 3-4 (a) より同温度域において H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、OH<sup>·</sup>のするどい放出ピークが観察されていることから、硬化反応で生成されたガスの圧力によって、亀裂が伸展したと考えられる。その後、熱分解反応開始温度である 350°C以降は反応に伴いトランスバースクラックが生じ、次いで層間剥離が形成された。

これに対し B-2 では、200°C～300°Cで面外方向に横断するトランスバースクラックが確認された (図 3-6)。図 3-4 (b) の TG/MS 結果より、200°C～300°Cでは樹脂の硬化反応が生じたことがわかる。そのため、200°C～300°Cでのトランスバースクラックは硬化反応における樹脂の収縮によって生じたと推定される。また B-1 材料と異なり、B-2 で面内方向に伸展する亀裂が生じなかったのは、B-2 材料の開気孔は B-1 に比べ高く、ガスの拡散が容易であったためであると推定した。これは図 3-4 (a)、(b) における 200°C～300°Cでのピーク幅の差異からも明らかである。また熱分解反応が開始する 320°C以降においては、B-1 材料と同様にトランスバースクラックが増加し、その後層間剥離が生成された。

一方 B-3 材料では、図 3-7 に示すように加熱後に確認された亀裂は明らかに少なく、開口幅も他の材料に比べ狭い結果となった。昇温過程において、室温状態で存在する微小な亀裂の伸展は見られるものの、層を横断するトランスバースクラックはほとんど観察されなかった。この微小亀裂は硬化成型時に生じる残留応力で生成されたものと考えられる。また層間剥離は昇温過程において全く観察されず、冷却過程においてのみ生成された。

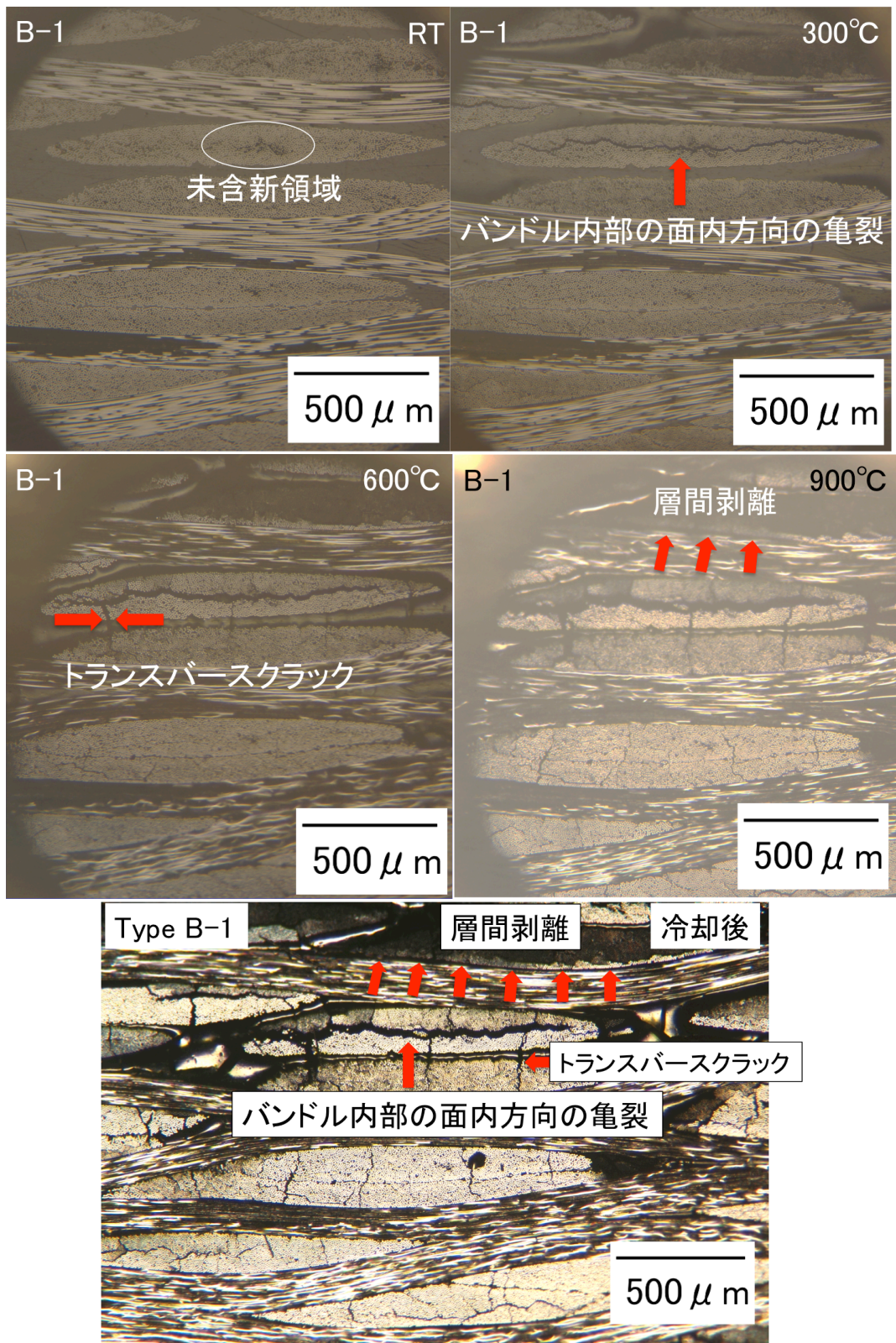


図 3-5 昇温速度 10 °C/min における Type B-1 の高温顕微鏡観察結果

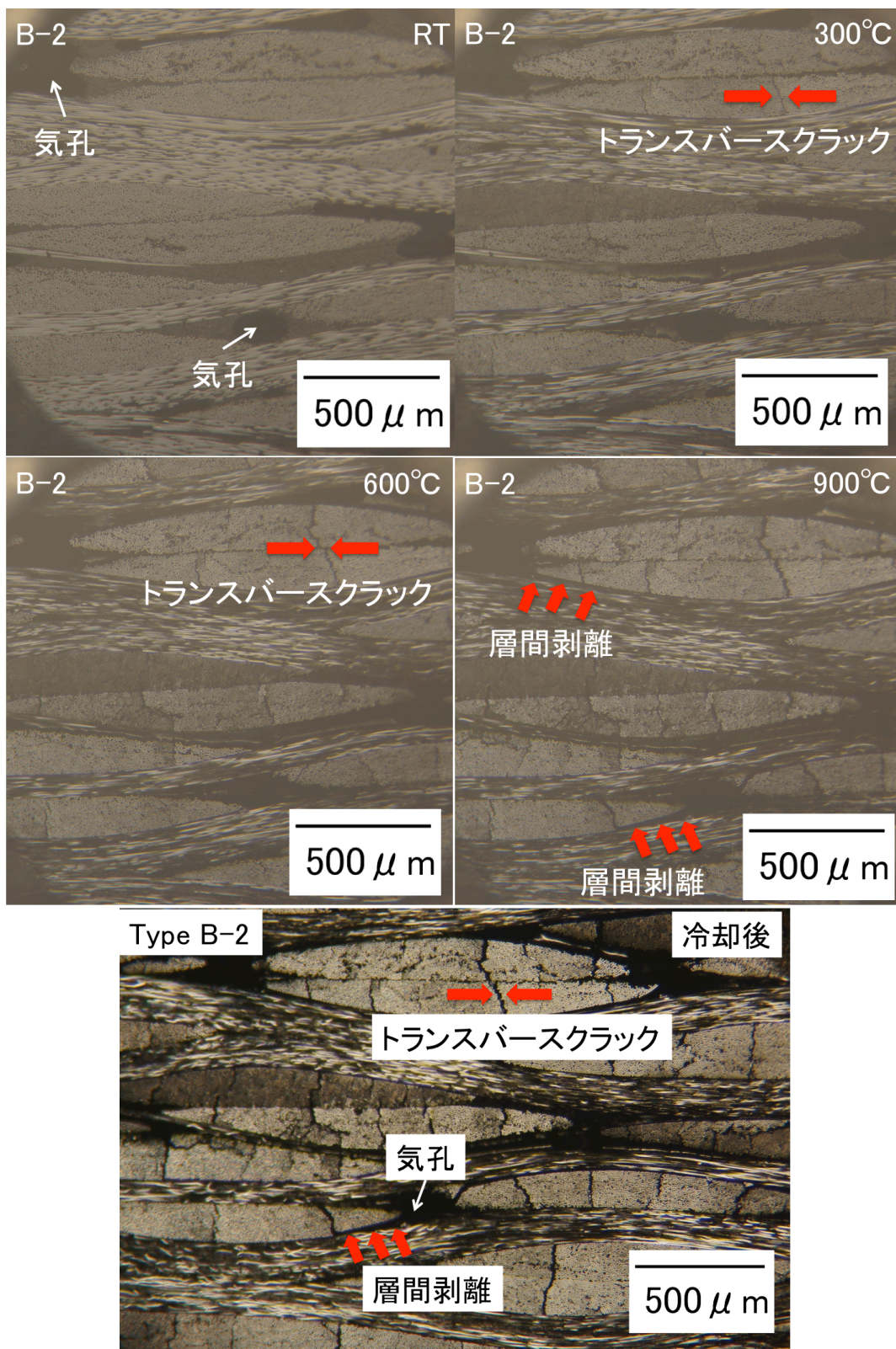


図 3-6 昇温速度 10 °C/min における Type B-2 の高温顕微鏡観察結果



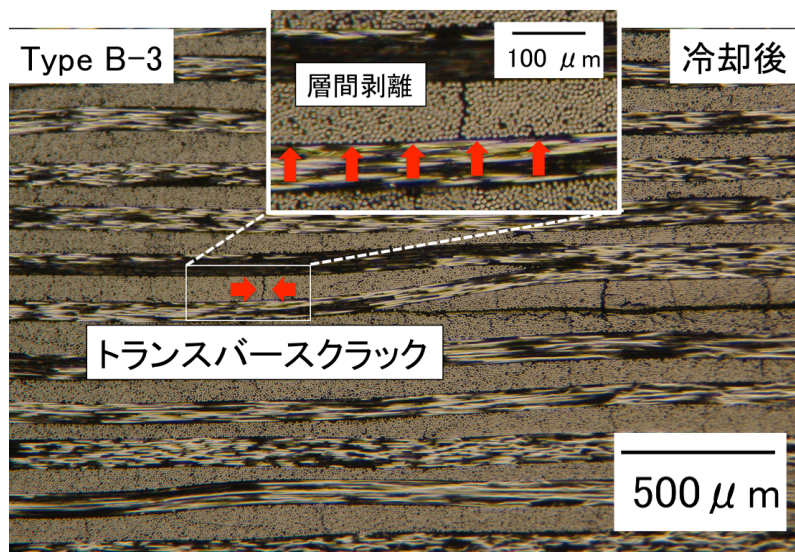
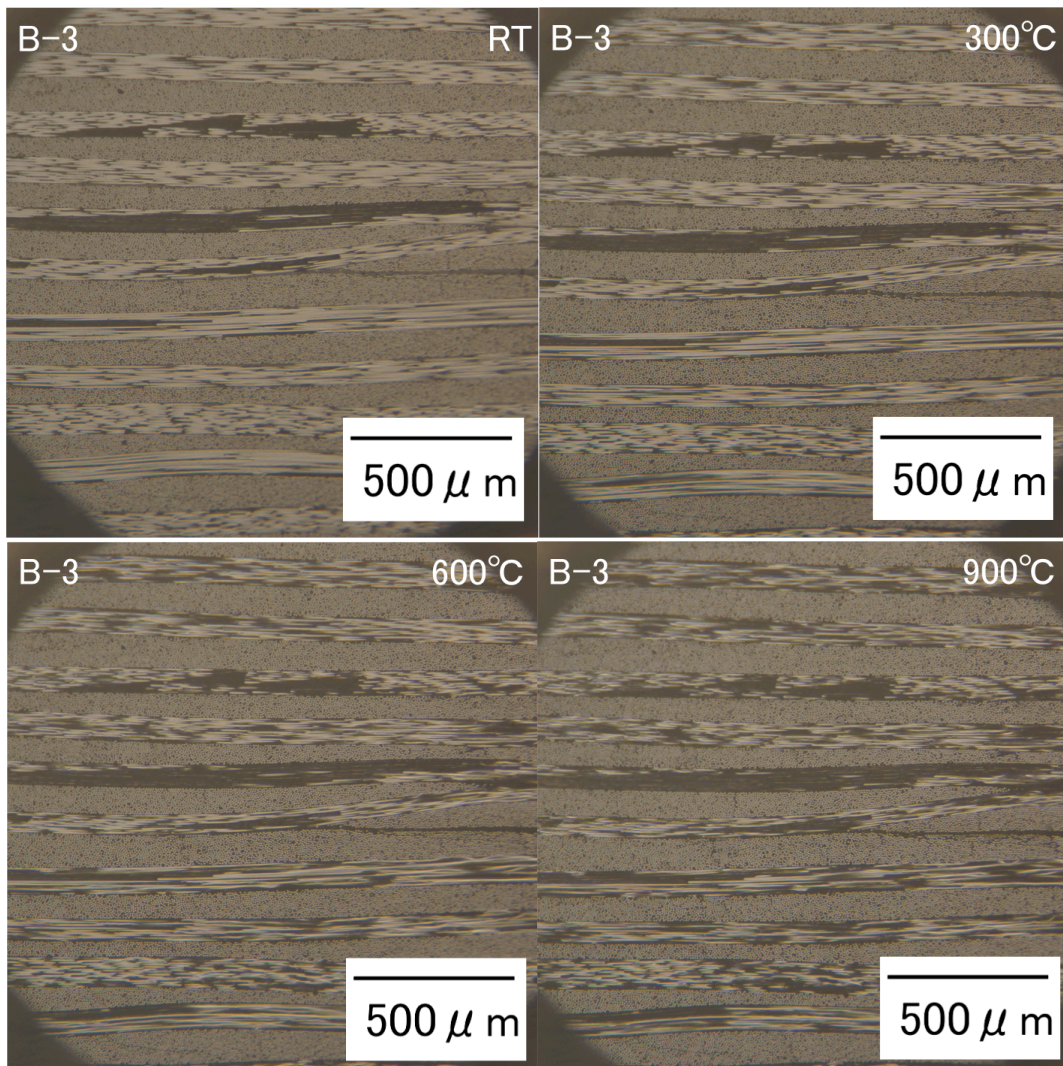


図 3-7 昇温速度 10 °C/min における Type B-3 の高温顕微鏡観察結果

### 3.4.3 亀裂伸展モデルの妥当性評価

図 3-8 に観察されたトランスバースクラックの数密度と数値計算の比較を示す。ここでは熱分解反応時に生成した亀裂を評価対象とし、硬化反応時及び冷却過程に観察された亀裂は評価対象外とした。図 3-8 に示すように、B-1~3 全ての材料において観察値と数値計算がほぼ一致した。この結果から、引張試験における数値計算モデルを用いることで熱分解過程におけるトランスバースクラックの数密度は再現可能であることが示唆された。

また、数値計算モデルを用いることで熱分解反応時に生じるトランスバースクラックの発生応力 $\sigma_0$ の見積りが可能となった。既述のように数値計算モデルによる算出において、応力に対するトランスバースクラックの数密度の値は妥当性が高い。そのため、数密度がゼロの応力、つまりトランスバースクラックの発生応力 $\sigma_0$ の値も数値計算によって算出が可能となった。

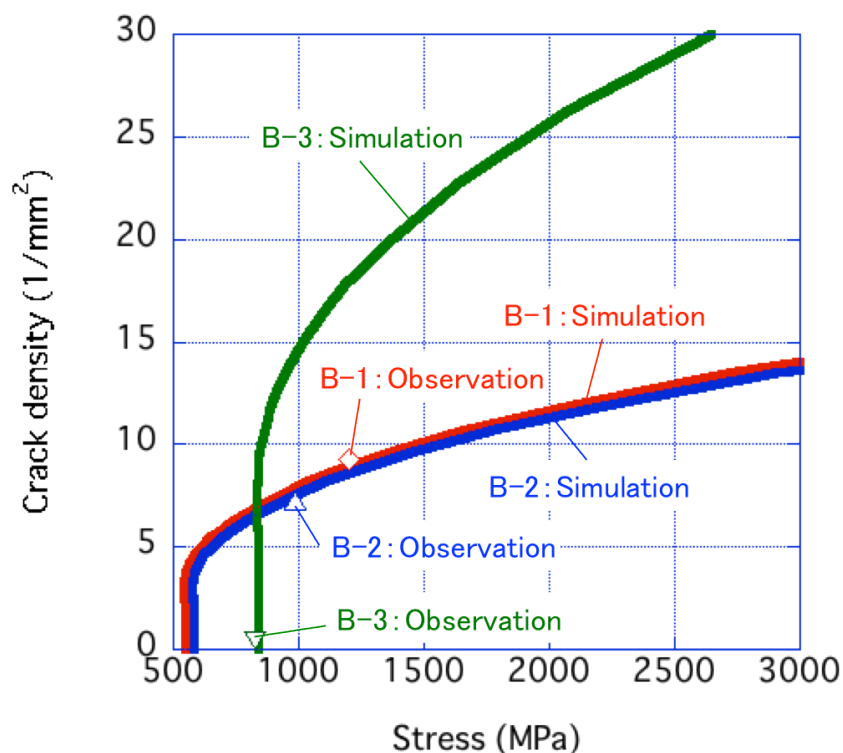


図 3-8 900°Cにおけるトランスバースクラックの数密度

#### 3.4.4 カイノール炭素繊維強化アブレータの亀裂開始時の引張応力

昇温速度 10°C/min 及び 50°C/min における A-1、A-2 材料のトランスバースクラックの開始応力 $\sigma_0$ と亀裂開始温度 $T_c$ までに生じた熱分解反応による引張応力 $\sigma_1$ を算出し、表 3-4 に示す。 $\sigma_0$ の算出には引張試験における数値計算モデル(式 (3-1))を使用し、 $\sigma_1$ は式 (3-2) から算出した。A-1 材料においては、 $\sigma_0$ と $\sigma_1$ がほぼ一致していることから、A-1 の亀裂伸展が引張応力によって生じたことが明らかとなった。しかし、A-2 材料ではトランスバースクラックの開始応力と熱分解反応で生じる引張応力が一致しておらず、より低い応力で亀裂が伸展したことがわかった。

表 3-4 トランスバースクラックの開始応力と熱分解反応による引張応力

Type	昇温速度[°C/min]	$T_c$ [°C]	$\sigma_0$ [MPa]	$\sigma_1$ [MPa]
A-1	10	600	108	102
	50	550	97.1	99.1
A-2	10	550	55.4	83.9
	50	550	44.8	78.5

## 3.5 考察

### 3.5.1 A-1 材料の亀裂伸展メカニズム

A-1 材料の亀裂伸展応力がトランスバースクラックの発生応力と一致したことから、A-1 材料ではトランスバースクラックと同じ機構により亀裂が進展したものと推定した。以下ではトランスバースクラックと同じ機構で発生する亀裂は、全てトランスバースクラックと定義する。しかしトランスバースクラックは面内方向に開口し、面外方向に伸展する亀裂である。そのため第 2 章で観察され、膨張の要因となった面外方向に開口する亀裂とは伸展方向が異なる。この面外方向に開口する亀裂を特定すべく、カイノール炭素繊維の単バンドルの亀裂伸展挙動の観察を行なった。

図 3-9 に樹脂埋めされた一本のカイノール炭素繊維バンドルの高温顕微鏡観察結果を示す。図 3-9 に示すように、熱分解反応の進行に伴い 700°C でバンドル内部に亀裂が生じ、径方向に開口した。このバンドル内部の亀裂は、樹脂の収縮によって繊維バンドルに圧縮応力が働き、繊維バンドルが圧縮破壊することで伸展したものである。以下ではこの破壊形態をバックリングと称する。図 3-10 にカイノール炭素繊維と同様にフェノール樹脂に含浸された PAN 系炭素繊維 HTS-3K の加熱前後の観察断面を示す。本図に示すように、直線形状である HTS-3K ではバックリングが生じなかった。そのため、このバックリングは 3 本のサブバンドルによって成形されるカイノール炭素繊維特有の現象であることがわかった。

A-1 材料では、トランスバースクラックと同様の機構によって亀裂が発生することが示唆されており、図 3-11 に示すように、バンドル軸方向の圧縮強度がトランスバースクラックによって低下したためバックリングが生じたと推定した。さらにバックリングによって生じた亀裂はバンドル径方向に開口することから、このバックリングが熱分解反応過程における膨張を引き起こした要因であると考えられる。

さらに、図 3-11 に示す A-1 材料の亀裂伸展メカニズムは、A-1 材料と単バンドルの亀裂伸展開始温度の相違から論証できる。昇温速度 50°C/min では、A-1 材料の亀裂伸展開始温度はカイノール炭素繊維単バンドルに比べ 100°C ほど低い。そのため、A-1 の亀裂伸展開始までに生じた引張応力は単バンドルより 57.9MPa 低い。単バンドルでは、図 3-11 に示すように樹脂の収縮によって繊維軸方向に圧縮応力が生じ、樹脂部には引張応力が生じる。しかし、繊維配向が

一方向であるため、繊維軸に対して垂直な方向に引張応力は生じない。八枚織子織の積層材である A-1 材料では、図 3-11 に示すように 0°層と 90°層が存在し、樹脂部での引張りに併せて繊維バンドルの軸に対して垂直な方向に引張応力が働く。この引張応力によって生じるトランスバースクラックがバンドルの圧縮強度を低下させ、その結果 A-1 材料の亀裂伸展開始温度が単バンドルに比べ低くなったと考えられる。

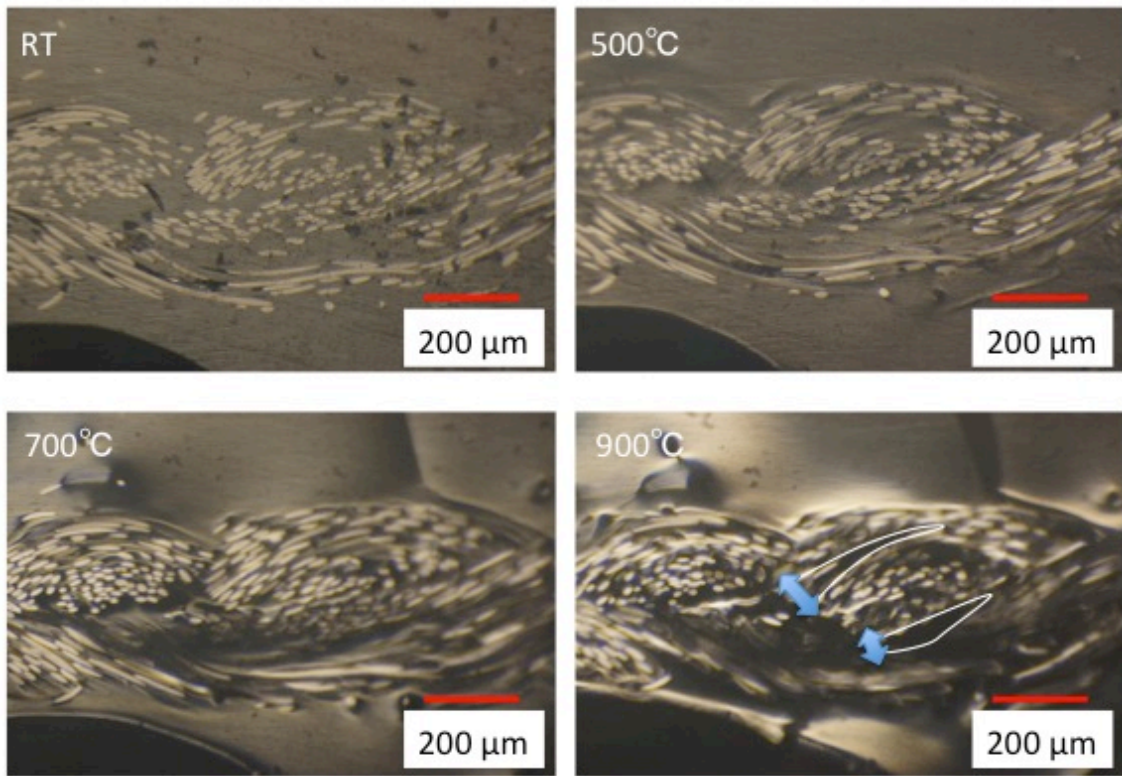


図 3-9 樹脂埋めした単カインール炭素繊維の昇温過程における断面観察：昇温速度 50°C/min

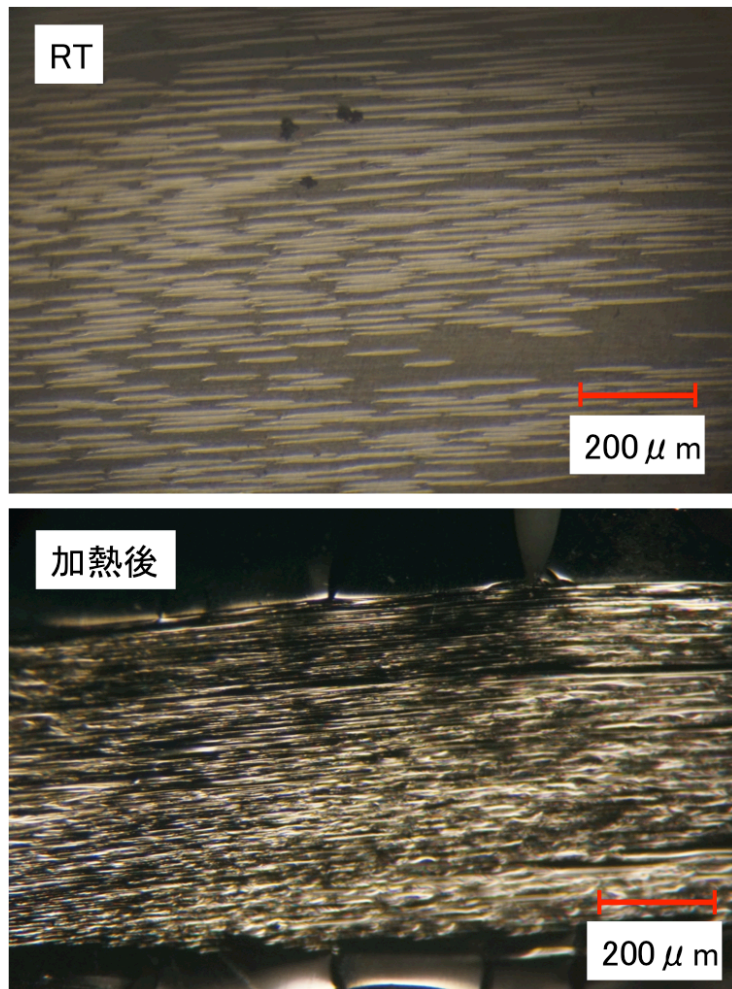


図 3-10 樹脂埋めした PAN 系炭素繊維 HTS-3K の加熱前後の断面観察：加熱温度 900°C、昇温速度 50°C/min

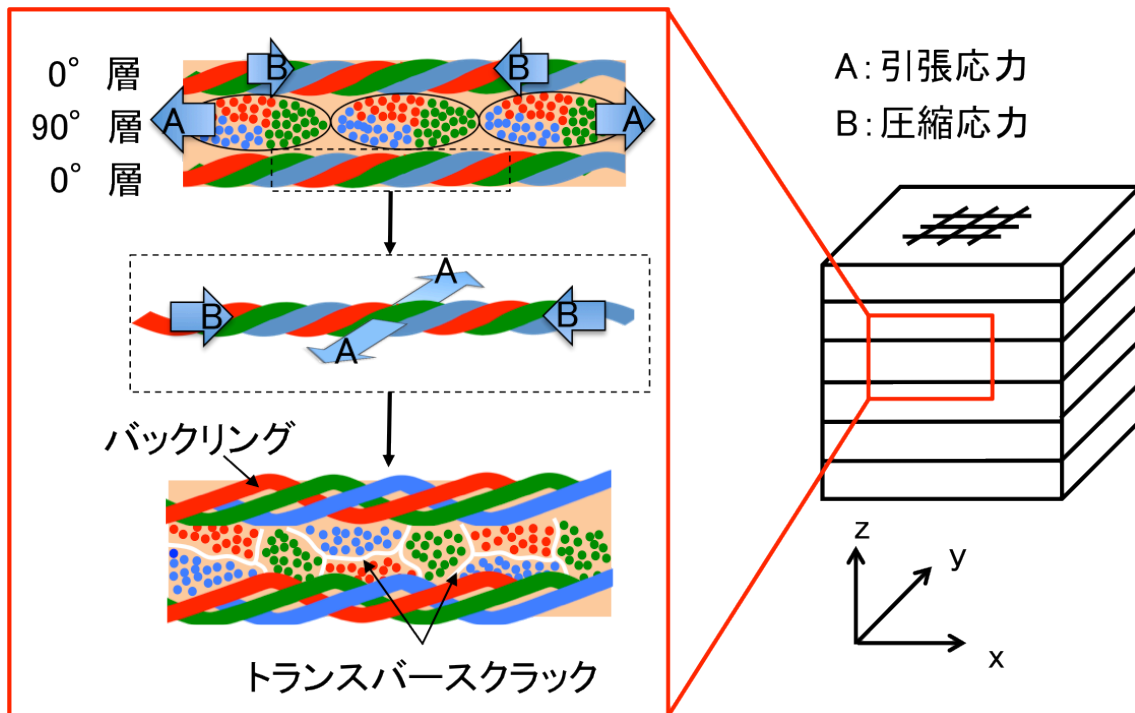


図 3-11 A-1 材料の亀裂伸展機構

### 3.5.2 A-2 材料の亀裂伸展メカニズム

室温における A-1 と A-2 の相違は気孔率及び気孔サイズであるが、600°Cの熱処理後では、A-1 と A-2 の全気孔率は 49.2%と 50.3%と実質的に同じであった。したがって、樹脂の収縮によって亀裂生成が活発に生じている 550°C以降では、A-1 と A-2 の差異は気孔サイズのみであり、A-2 は A-1 に比べ気孔が大きい。

A-1 が膨張を示す熱分解反応温度域において、A-2 は収縮を示しており（図 2-14 参照）、この相違は亀裂伸展メカニズムの相違から理解できる。A-2 では A-1 に比べバンドル内のバックリングによる亀裂の開きが少なく、気孔端より亀裂が多く発生した（図 2-29 参照）。この亀裂は面外方向に伸展し、面内方向に開口していることからトランスバースクラックであると推定される。面内方向に引張応力が働いている状態では樹脂が受け持つ応力は気孔の大きさに依存する。図 3-12 に示すように、厚さ  $b$  の層内に樹脂部に直径  $a$  の気孔が内在し  $\sigma_m$  の引張応力が生じた場合、気孔に近接する樹脂部の公称応力  $\sigma_n$  は、

$$\sigma_n = \frac{b\sigma_m}{b-a} \quad (3-3)$$

となる。式 (3-3) より  $\sigma_n$  は直径  $a$  が大きくなるほど増加する。つまりは気孔サイズが大きいほど気孔端部で受け持つ応力が大きくなり、気孔サイズの大きい材料ではより低い引張応力で亀裂が伸展する。そのため A-2 材料では表 3-4 に示すように、本来トランスバースクラックが生成される引張応力に比べ、低い応力で亀裂伸展が生じたと考えられる。さらに、低い応力で亀裂伸展が生じているため、バンドル軸方向に働く圧縮応力も低い。従って A-2 材料では亀裂伸展時にバンドルのバックリングが少なくなり、熱分解による樹脂の収縮に従い収縮したと推定した。

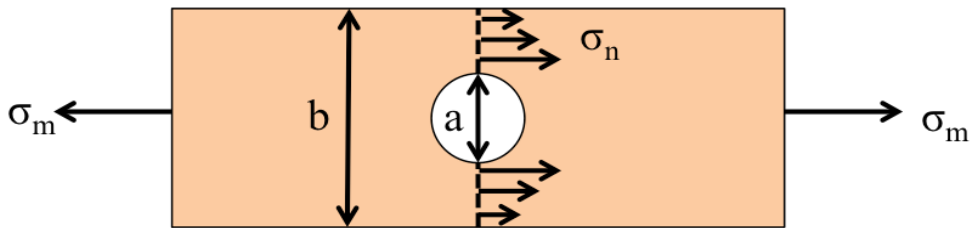


図 3-12 円気孔を有する樹脂部の概略図



### 3.6 まとめ

B-1、B-2、B-3 材料では、引張試験におけるトランスバースクラック生成モデルを用いた数値計算結果と、熱分解反応過程で観察されたトランスバースクラックの数密度が一致した。これらの結果から、熱分解反応におけるトランスバースクラックの伸展は、本章で用いた数値計算モデルによって再現できることが明らかとなった。

数値計算モデルを用いて亀裂生成の評価を行うことで、カイノール炭素繊維強化アブレータの亀裂伸展及び変形機構を明らかにした。気孔径の小さい A-1 材料では熱分解反応が活発に生じる温度域においてトランスバースクラックが生成し、それにより繊維バンドルの圧縮強度が低下することで、バンドルのバックリングが生じることが明らかとなった。このバックリングによって繊維バンドルが径方向に拡大したため、A-1 材料は膨張を示した。A-2 材料では径の大きな気孔が内在するため、より低い引張応力でトランスバースクラックが生じた。亀裂伸展時の応力が低いためバックリングが生じず、A-2 は熱分解過程において樹脂の収縮に従い収縮することがわかった。

## 参考文献

- [1] 福田博、邊 吾一、複合材料の力学序説、古今書院、p.2, 1989.
- [2] 上田政人、石井雅人、西村哲、見掛けの横弾性係数を考慮した一方向 CFRP の圧縮強度予測、日本複合材料学会誌、Vol.38, No.1, pp.15-21, 2012.
- [3] Z. Hashin, Analysis of Cracked Laminates: A variational Approach, Mechanics of Materials, Vol.4, pp.121-136, 1985.
- [4] J. A. Nairn, The Strain Energy Release Rate of Composite Microcracking: Variational Approach, Journal of Composite Materials, Vol.23, pp.29-50, 1989.
- [5] J. A. Nairn, The Strain Energy Release Rate of Composite Microcracking: Journal of Composite Materials, Vol.23, pp.1106-1129, 1989.
- [6] D. L. Flagg, Prediction of Tensile Matrix Failure in Composite Laminates, Vol.19, No.1, pp.29-50, 1985
- [7] H. L. McManus, J. R. Maddocks, On Microcracking in Composite Laminates under Thermal and. Mechanical Loading, Polymer and Polymer Composites, Vol.4, No.5, 1996.
- [8] L. N. McCartney, Theory of Stress transfer in a 0-90-0 Cross-ply Laminates containing a Parallel Array of Transverse Cracks, Journal of Mechanics and Physics of Solids, Vol.40, pp.27-68, 1992.
- [9] A. S. D. Wang, N. N. Kishore, C. A. Li, On Crack Development in Graphite-Epoxy [02/90n]s Laminates Under Uniaxial Tension, Composites Science and Technology, Vol.24, pp.1-31, 1985.
- [10] 東邦テナックス株式会社、製品プロパティ一覧  
[http://www.tohotenax.com/tenax/jp/products/products\\_pro.php#](http://www.tohotenax.com/tenax/jp/products/products_pro.php#)、2014/1/9 (アクセス)
- [11] 炭素材料学会、新・炭素材料入門、(株)リアライズ社、pp.59, 2000.
- [12] D. ハル, T. W. クライン, 複合材料入門 [改訂版]、培風館、pp.51-62, 2003.
- [13] 八田 博志、三次元強化複合材料の弾性率と熱膨張係数、日本複合材料学会誌、Vol. 14, No.2, pp.73-80, 1988.
- [14] 村上陽太郎、炭素繊維の製法、構造及び性質、(財)大阪科学技術センター 附属ニューマテリアルセンターMNC ニュース、第8号 (7)、2005.

- [15] 和田八三久、高分子の物性工学、オーム社、pp.47-51, 1967.
- [16] A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop, Phenolic Resins, Springer, pp.27, 2000.
- [17] 群栄化学工業株式会社、製品・ソリューション一覧、炭素繊維 カイノール  
<http://www.gunei-chemical.co.jp/product/kynolcarbon.html>、2014/4/22 (アクセス)
- [18] 大北紘士、フェノール樹脂 CFRP アブレータの高温機械特性、東京理科大学基礎工学部材料工学科 17 年度卒業論文、2005.

## 第 4 章 急速加熱場におけるアブレータの変形及び劣化

### 4.1 緒言

第 2 章と第 3 章では準静的加熱場におけるアブレータの熱変形及び劣化挙動を観察し、熱変形と劣化挙動の発生機構を特定した。しかし実際にアブレータが使用される環境は準静的加熱場と大きく異なる。準静的加熱環境では炉内を均熱に近い状態に保ちつつ、低速で材料を加熱した。本章では 2 章及び 3 章の結果を踏まえアークプラズマ風洞加熱試験を行い、より宇宙からの再突入環境に近い高速かつ高エンタルピー気流における熱変形及び劣化挙動を考察する。

高速かつ高エンタルピー気流環境では、アブレータは準静的環境と大きく異なる加熱を受ける。図 4-1 に超弾道飛行環境下におけるアブレータ表面と底面の温度履歴の解析結果の一例を示す[1]。図中の表面温度は圧縮性ナビエ・ストークス方程式 (VSL) と熱応答解析 (CMA) コードの連成解析と経験式により推定された値である[1]。この研究では、アブレータ初期厚さが 10、20、30mm のときの解析が行われた。図示のように、表面温度は最大 3000K に達するが、初期厚さ 10mm の底面部では 800K 前後、20mm では 400K、30mm ではほぼ室温となっている。このような先行研究から、図 4-2 に示すように、再突入環境ではアブレータは非常に高い昇温速度で一方向から加熱され、材料内部に鋭い温度分布が生じることが知られている[2]。そのため、第 2 章で特定した基礎的な変形や劣化機構に加え、急速加熱場での熱分解反応速度や温度勾配による熱応力など新たに検討を要する問題点が加わると推定される。

本章では、アークプラズマ風洞試験後の変形量測定および材料観察を行うことで高速かつ高エンタルピー気流環境下での劣化及び変形機構を明らかにする。ただし、このような環境で生じるとされる空力荷重による材料の機械的剥奪 (エロージョン) に関しては検討の範囲外とする。

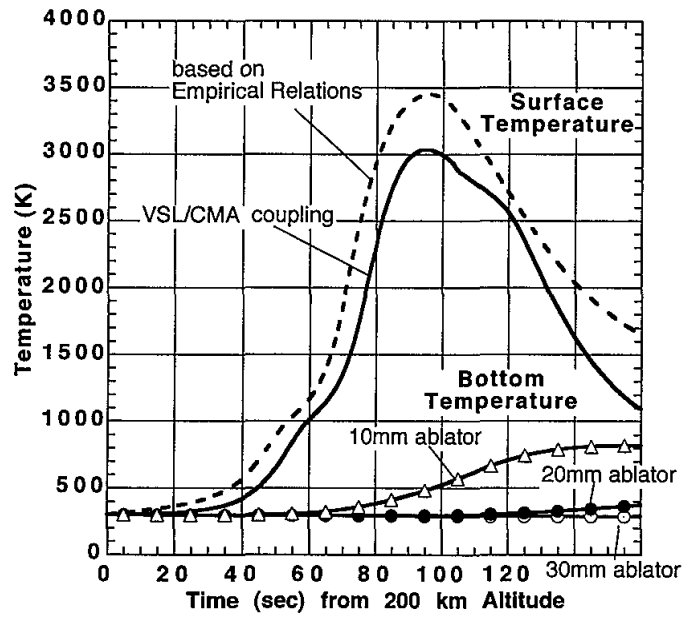


図 4-1 MUSES-C カプセルのアブレータ温度履歴の解析例[1]

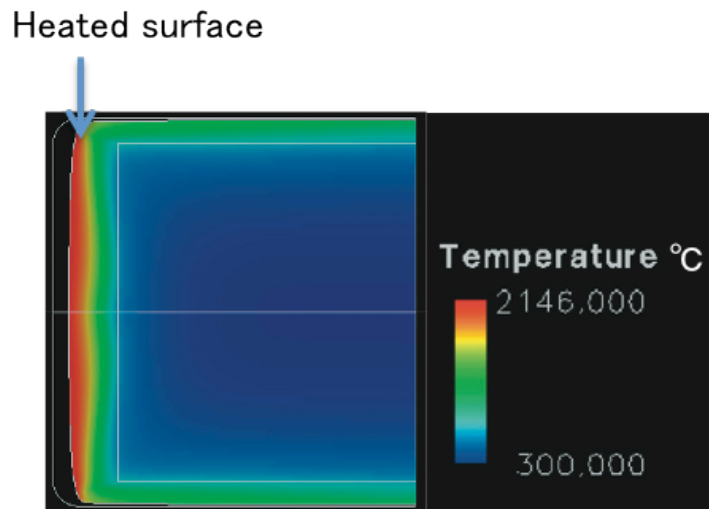


図 4-2 再突入環境におけるアブレータ温度分布の解析例[2]

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 アークプラズマ風洞試験

アークプラズマ風洞試験はシュツツツガルト大学宇宙システムセンター (Institut Für Raumfahrtsysteme : IRS) の Plasmawindkanal 1 (PWK 1) を用いて行った[3, 4]。装置の概要を図 4-3 に示す。また PWK 1 の仕様を表 4-1 に示す。PWK 1 は図 4-3 に示す直径 2m、長さ 6m のスチール製真空タンクを加熱室としている。真空タンクには電磁プラズマジェネレータが接続されており、このジェネレータによってプラズマ気流がタンクへと噴出される。図 4-4 はプラズマジェネレータの概観及び概要を示す。ジェネレータには陰極と陽極の磁場でガスを加速させる自己誘起型を採用している。加熱室のジェネレータの逆端には真空装置がとりつけられており、ジェネレータから送られる高温気流によって真空装置が損傷しないよう銅製の水冷システムが設置されている (図 4-5)。PWK 1 は最大入力電力が 6MW となる大型な電源システムを使用しており、他の風洞に比べ高いエンタルピー気流を発生させることが可能である。しかし、プラズマ気流の流速は Mach1 以下と比較的低く、亜音速となる。

試験片は 4 軸可動銅製プローブに設置される。このプローブはジェネレータからの距離及び角度が調整可能である。材料への一次元加熱環境を実現するため、図 4-5 に示すように銅製プローブが水冷されており、さらには銅製プローブと試験片の間には多孔質なセラミックス断熱材料が装着されている。本試験ではアーク気流放出後、熱及び流動がほぼ定常になったことを確認した後に、供試材料を気流中に投入した。その後、所定の試験時間材料を加熱し、気流を停止した。本章以降ではアーク気流が放出され、材料が気流中に投入されるまでの期間を Before heating、投入中を Heating、投入後を After heating と呼ぶ。Before heating の時間はおおよそ 200 秒である。Before heating 及び Heating 時は真空環境で試験されており、Heating 終了 5 分後に大気圧に戻した。Before heating から After heating までの手順を図 4-6 (a) ~ (c) に示す。

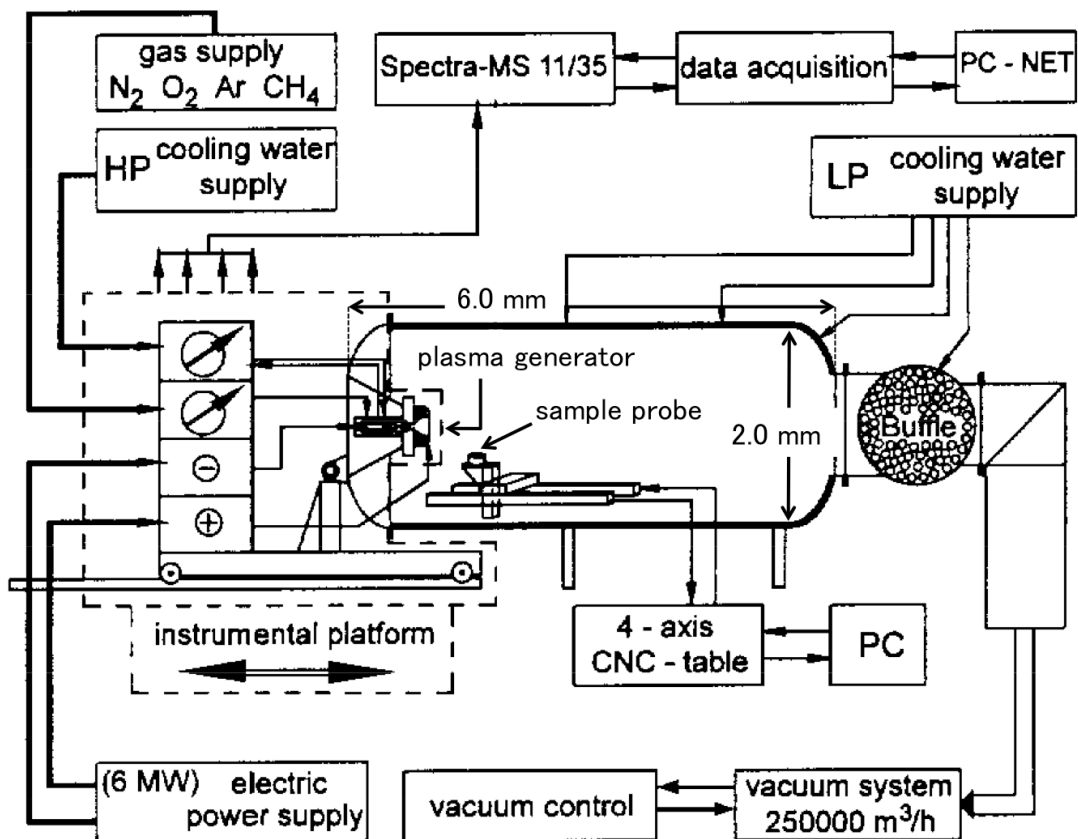


図 4-3 アークプラズマ風洞 PWK 1 の概要[3]

表 4-1 アークプラズマ風洞 PWK 1 の概要[4]

真空タンクの全長 [m]	6.0
真空タンクの直径 [m]	2.0
エンタルピー [MJ/kg]	2 ~ 150
全圧 [hPa]	1 ~ 100
作動ガス	N <sub>2</sub> 、Ar、O <sub>2</sub> 、He N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 、Ar + O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> 、Ar + CO <sub>2</sub> ,
ジェネレータの直径 [mm]	120

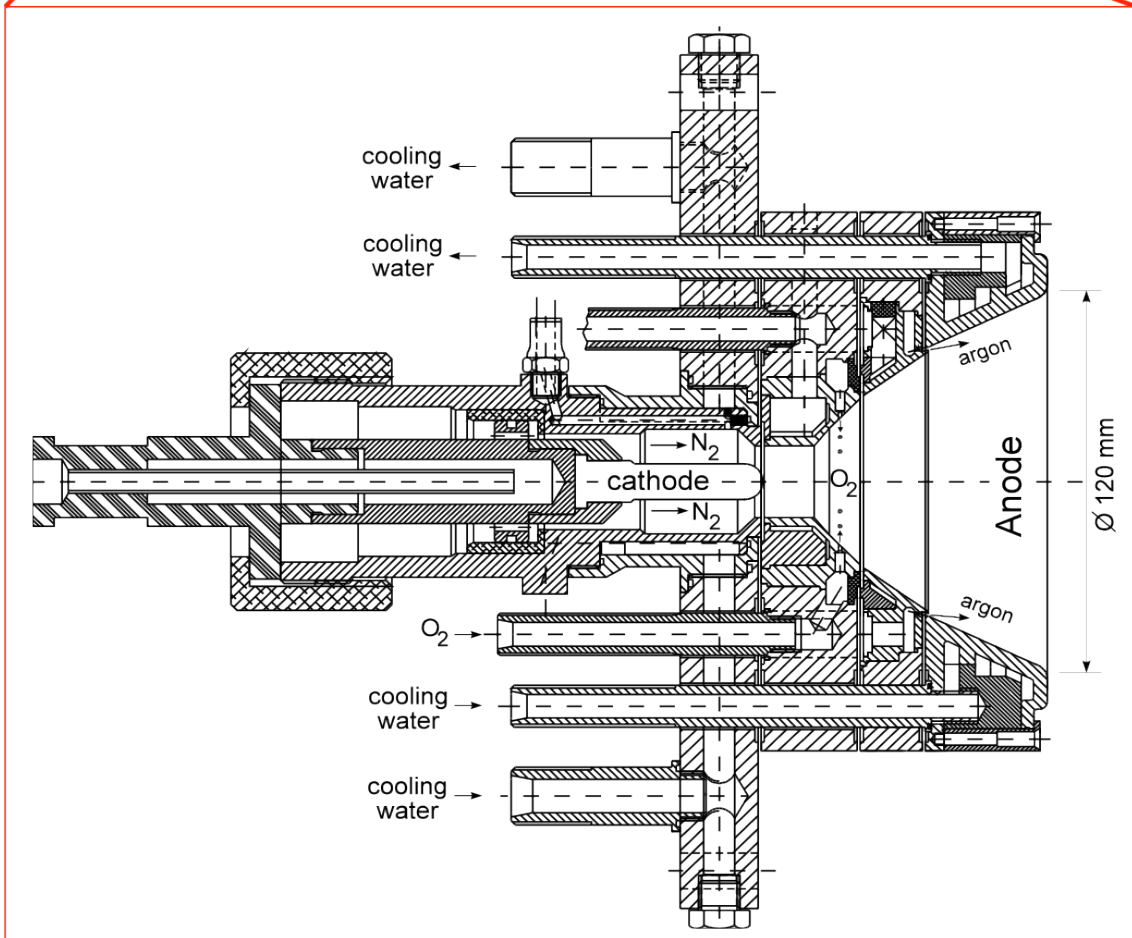
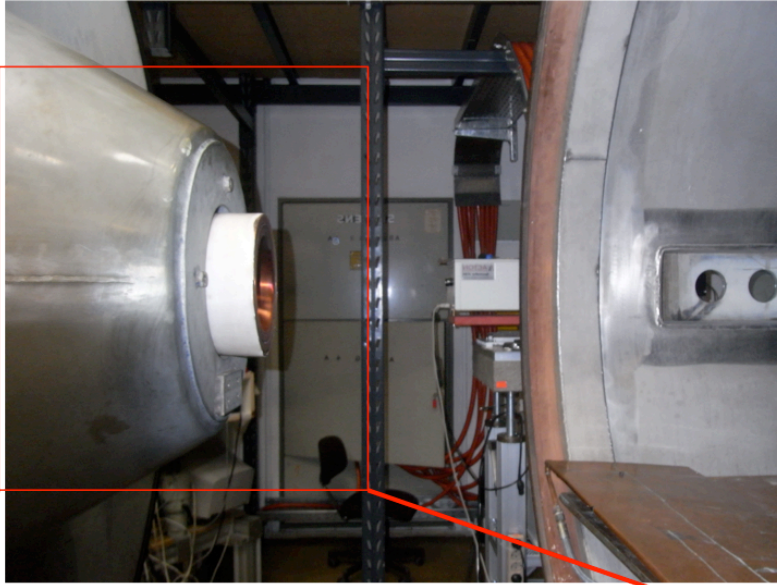


図 4-4 プラズマ発生ジェネレータ RD5 の概観及び概要[4]



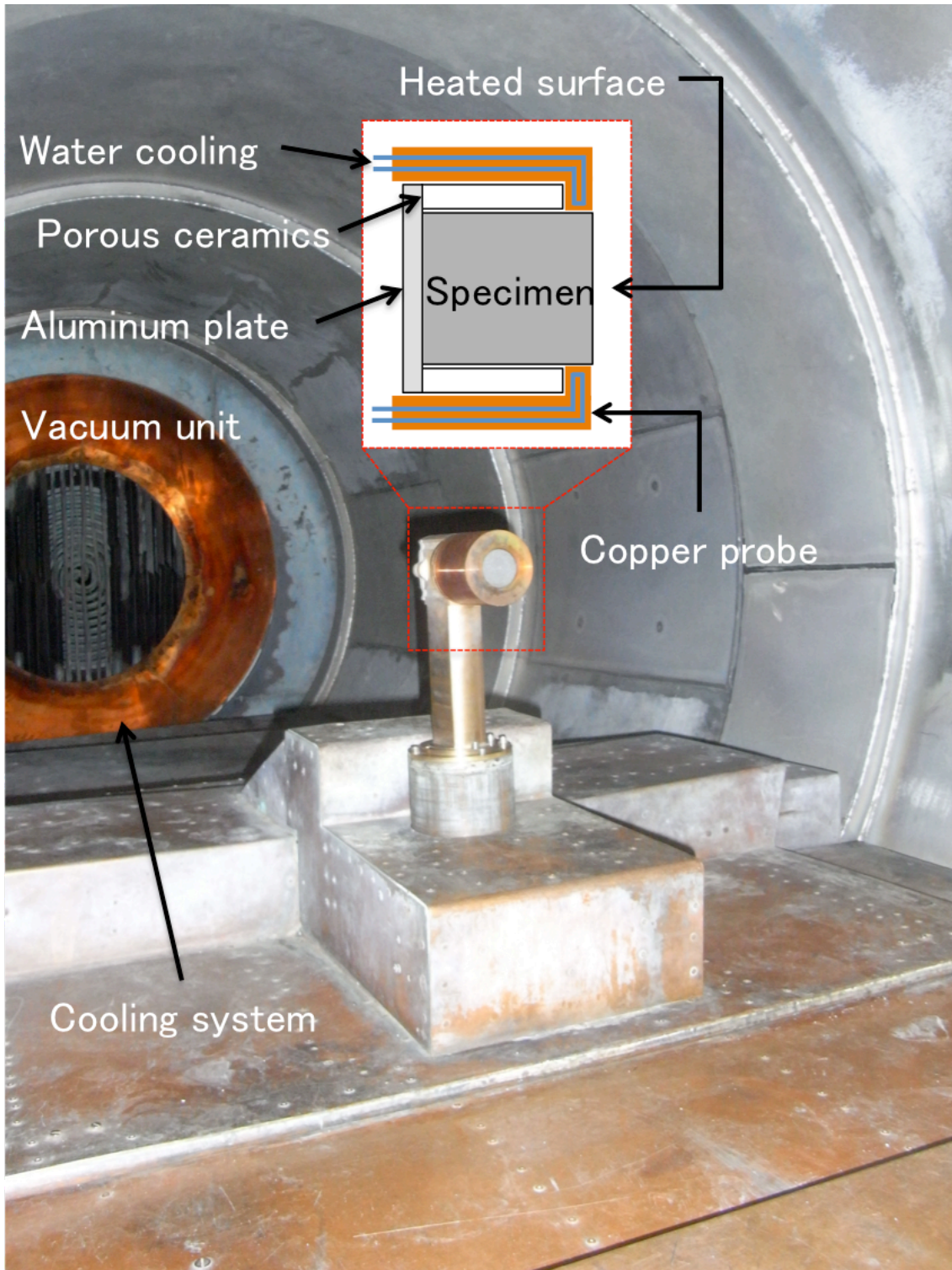
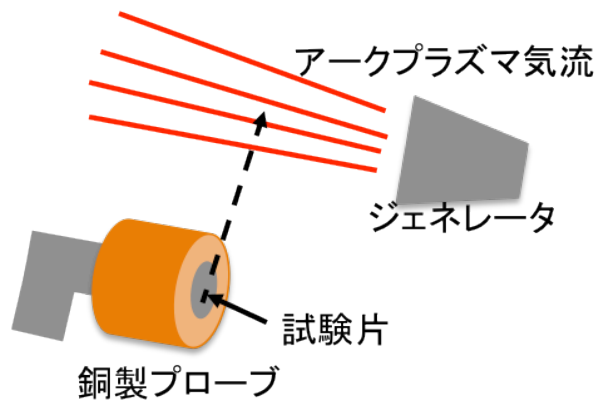
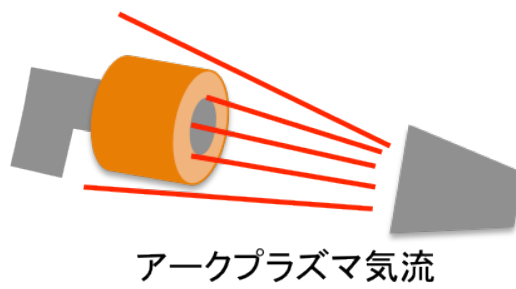


図 4-5 燃焼室となるスチール製真空タンクの内部写真

(a) Before heating



(b) Heating



(c) After heating

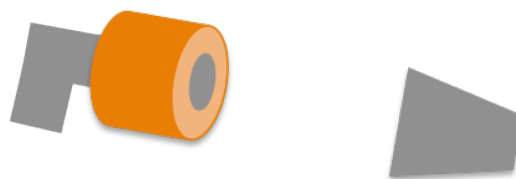


図 4-6 アークプラズマ気流放出から気流停止までの手順: (a) Before heating、  
(b) Heating、(c) After heating

#### 4.2.2 供試材料

再突入カプセルで現在問題視されていることの一つとして、加熱後に観察されるアブレータの膨張変形が挙げられる[5-9]。そこで、アークプラズマ風洞試験では、準静的加熱試験で熱分解反応域において不可逆な膨張（ピーク 3）を示した Type A-1 を試験材料として用いた。

アークプラズマ風洞用試験片は、図 4-7 に示すように直径 39.8mm、高さが 40.0mm の円筒形状で、試験片は図 4-5 に示すようにアルミ板で固定され、プローブにセットした状態で、プラズマ化した高速かつ高エンタルピー気流が加熱面に吹き付けられる。熱分解ガス圧による層間剥離によって材料が崩壊することを防止するため、加熱面と積層面の間には 22.5° の角度を設けた。試験片には図 4-7 に示すように、試験後に熱変形量の測定を行うためのスリット列を入れ、加熱前と加熱後のスリット間隔の変化から変形量を測定した。変形量の測定方法については後述する。以下では、加熱面と加熱面に最も近いスリットまでを第 1 層（厚さ 3.69mm）とし、それ以降のスリットを第 2、第 3 層（厚さ 3.20mm）と呼ぶことにする。スリット列は供試体側面 3 箇所設けた。さらに図 4-8 に示すように、温度計測用に Type K 熱電対（TC）を試験片側面から厚さ方向に等間隔で 5 本挿入し、加熱面に近いものを TC 1、もっとも底面に近いものを TC 5 とした。また TC 1、TC 3、TC 5 は側面から円柱の中心軸に向けて 19.9mm 挿入しており、TC 2 は 9.95mm、TC 4 は 4.98mm 挿入した。

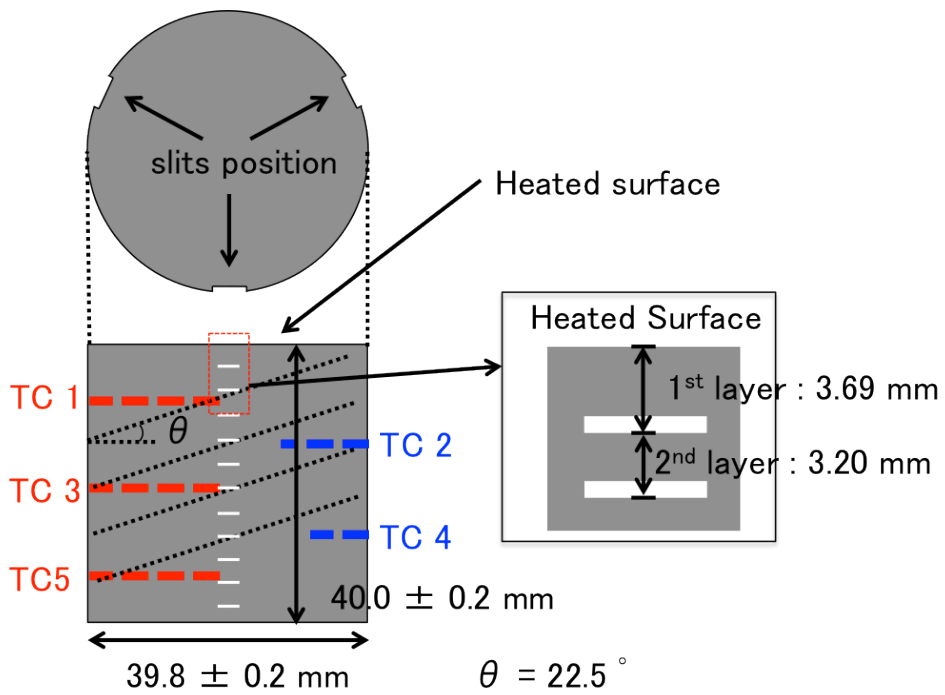


図 4-7 アークプラズマ風洞試験における試験片形状

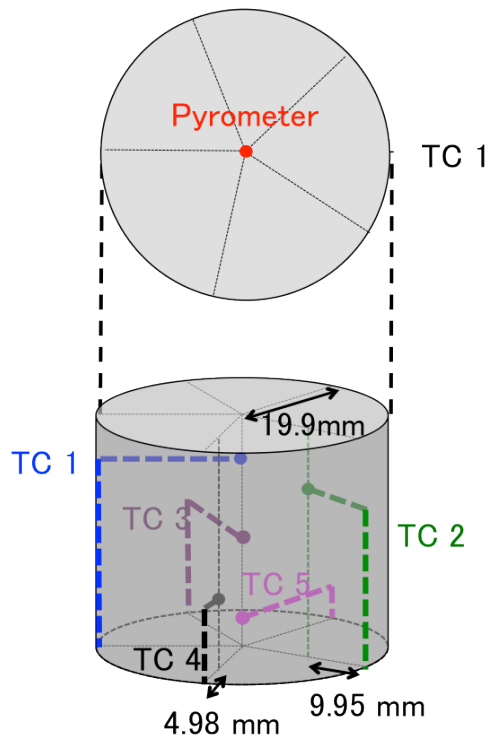


図 4-8 アークプラズマ風洞試験における材料温度の測定箇所

### 4.2.3 実験条件

アブレーション材料への加熱率は、再突入宇宙飛行体の場合、飛行体の形状、飛行軌道及び飛行速度から算出される。算出された加熱率は非定常であり、飛行時間によって変化する。アークプラズマ風洞試験では、このような時々刻々と変化する加熱条件を実現することは難しい。そこでアークプラズマ風洞試験では、対流加熱率及び輻射加熱率を飛行時間にわたり積算し、総加熱量に合うように加熱率と加熱時間を調整して試験を行っている。

本研究では STARDUST カプセルの再突入軌道に基づく加熱条件[4]を基に実験条件を設定した。STARDUST は NASA が 1999 年に開発しサンプルリターンミッション用宇宙探査機である。STARDUST カプセルに依拠する加熱条件は、PWK 1 を用いた場合、加熱率  $12\text{MW/m}^2$ 、加熱時間 24 秒であるが、装置の安全性を考慮し今回は  $12\text{MW/m}^2$  で 12 秒間の加熱試験を行った。この条件に加え、材料の劣化及び変形に対する加熱率の効果を検討するために、 $2.0\text{MW/m}^2$ 、 $6.0\text{MW/m}^2$  の加熱率でも試験を行った。実験に当たっては、 $2.0\text{MW/m}^2$ 、 $6.0\text{MW/m}^2$ 、 $12.0\text{MW/m}^2$  の順で試験を行い、それぞれを試験 A、B、C と呼称することにした。実験条件を表 4-2 に示す。各試験の加熱時間は異なり、 $2.0\text{MW/m}^2$  の試験では 60 秒、 $6.0\text{MW/m}^2$  では 30 秒とした。実験時には、材料の加熱面の温度を放射温度計で測定し、材料内部の温度は図 4-8 に示すように 5 本の Type K 熱電対を使用して測定した。加熱中の材料表面の放射率には、フェノールマトリックス CFRP の放射率として汎用的な 0.85 を採用した [10]。材料表面温度は Heating 及び After heating 時のみ測定した。

表 4-2 アークプラズマ風洞における実験条件

試験	A	B	C
加熱率 [MW/m <sup>2</sup> ] (±10%)	2.0	6.0	12.0
加熱時間 [sec]	60	30	12
ピトー圧 [hPa]	33.2	38.3	43.4
静圧 [hPa]	27		
全質量流量 [g/s]	18.0		
酸素流量 [g/s]	4.2		
窒素流量 [g/s]	13.8		
アルゴン流量 [g/s]	0.5		

#### 4.2.4 表面形状の測定

シュツツツガルト大学宇宙システムセンター (Institute für Raumfahrtssysteme : 以下 IRS) が開発したレーザーによる表面損耗量測定手法 (Laser-based Recession Measurement System : 以下 LRMS) [11] を用いて、加熱中の表面形状を測定した。図 4-9 (a)、(b) に LRMS の概要と原理を示す。図 4-9 (a) に示すように、レーザーを y 軸方向に上下させビデオカメラで撮影した。高温気流に晒されると表面損耗が生じ、図 4-9 (b) のように加熱面に対するレーザーの照射点が変わる。この変位 $\Delta x$ をビデオカメラの画像から算出し、加熱中の表面形状の変化を測定した。表面形状の変化は表面損耗量に加え、変形を含んだ値となる。また本試験における測定精度はおよそ 0.1 mm であり、波長 532nm のレーザーを 400mW の出力でサンプル表面に照射した。

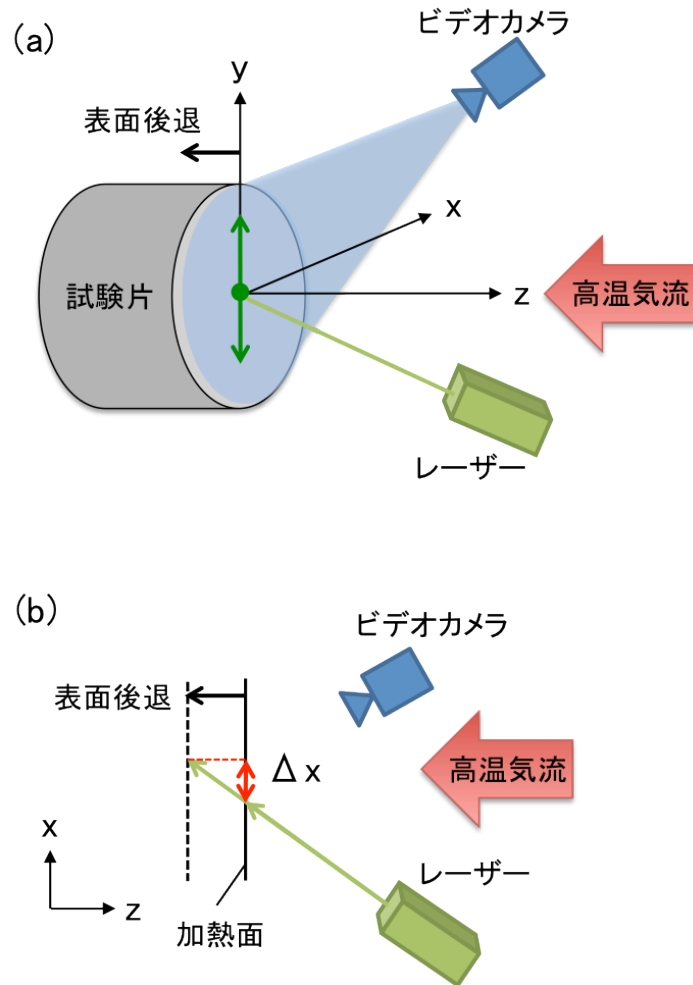


図 4-9 LRMS の概要

#### 4.2.5 変形量測定

アークプラズマ加熱前と後でのスリット間隔の変化から変形量を決定した。測定の際、デジタルカメラ R-10 (Ricoh 社製) を用いて同倍率で加熱前後の写真を撮影し、PowerPoint for Mac 2011 (Microsoft 社製) を用いてスリット間の変化量の測定を行い、各層での変形量を百分率で算出した。以下で示す変形量は全て、3列あるスリットの各層の平均値である。またマイクロメータを用いて材料全体の厚さの変化を、各試験に対して3カ所ずつ測定し平均値を算出した。

#### 4.2.6 劣化断面観察

加熱した材料内部の劣化を光学顕微鏡によって観察した。顕微鏡観察は以下の手順でおこなった。アークプラズマ風洞試験に用いた試験片を、加熱面に平行な断面をもつ  $20 \times 20 \times 5.0\text{mm}$  サイズの直方体に切断後、表面研磨による剥奪をなくすために、亀裂部に 2 液性エポキシ樹脂を含浸して硬化させた。エポキシ樹脂には、主材として Struers 社製スペシフィックス樹脂を、硬化剤としてスペシフィックス 20 を用いた。この後、回転研磨機（ムサシノ電子株式会社製：MA-150）を用い、 $9.0\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$  の順にダイヤモンドパウダー粉径を細かくしながら鏡面研磨を行った。光学顕微鏡には OLYMPUS 社製の BH2-UMA を用いた。観察は加熱面に対して直角な面に対して行った。

#### 4.2.7 反応率測定

準静的加熱環境とアークプラズマ加熱環境では同じ材料温度であっても、昇温速度が大きく異なるため、熱分解反応率は材料の温度履歴だけでは整理できないと推定した。第 2 章と第 3 章で議論したように、ピーク③における大変形（図 2-14, 15 参照）及び激しい劣化は熱分解反応に起因した。そのため、変形量を熱分解反応率で整理することが求められる。そこで、示差走査熱量測定（DSC）装置を使って熱量から熱分解反応率を算出することも試みたが、DSC 装置のセルで測定可能なサンプルサイズでは熱量変化が小さく、正確な測定には至らなかった。そこで、本研究では以下の式に示す質量減少率  $R_{\text{pyrolysis}}$  を熱分解反応率と定義した。

$$R_{\text{pyrolysis}} = \frac{(m_{\text{virgin}} - m_{\text{heated}}) - \Delta m_{\text{water}}}{(m_{\text{virgin}} - m_{\text{char}}) - \Delta m_{\text{water}}} \quad (4-1)$$

ここで、 $m_{\text{heated}}$  は加熱後の質量であり、 $m_{\text{virgin}}$  は加熱前の質量である。 $m_{\text{char}}$  は  $1500^\circ\text{C}$  で Ar 雰囲気化において 2 時間熱処理を行った後の質量、つまり炭化反応が完了した後の質量である。 $\Delta m_{\text{water}}$  は水分放出による質量減少である。 $\Delta m_{\text{water}}$  は  $170^\circ\text{C}$  で約 1 週間加熱した材料から算出した。

図 4-10 に示すように扇型の試験片をアークプラズマ風洞試験後の材料から切り出し第 1~6 スリット層の  $R_{\text{pyrolysis}}$  を求め、最高到達温度を指標として準静的加熱試験における値と比較した。準静的加熱試験での  $R_{\text{pyrolysis}}$  は、最高温度が



400°C、430°C、500°C、510°C、530°C、550°C、600°C、700°C、800°C、920°C、および 940°Cでの TMA 試験前後の質量より算出した。この TMA 試験では最高温度での保持は行わず、昇温冷却速度を 10°C/min とした。

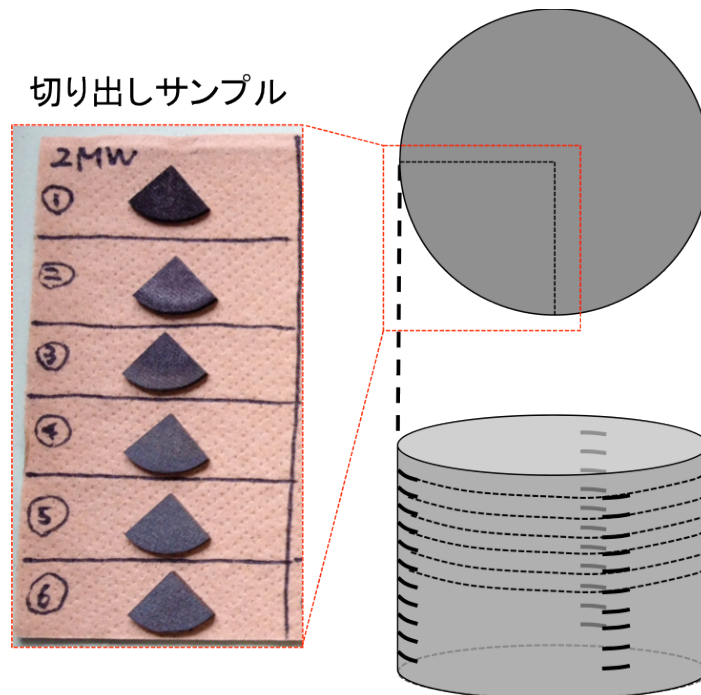


図 4-10 反応率測定用試験片形状

#### 4.2.8 温度及び熱応力の数値計算

アークプラズマ風洞試験時の材料内部の温度分布及び熱応力を熱構造解析ソフトウェア ABQUAS version 6.11 を用いて算出した。数値計算は熱電対 TC1 での温度測定が行えた試験 A に対し、二次元で実施した。図 4-11 に解析モデルを、表 4-3 に境界条件を示す。図 4-11 は材料の中心軸を通る断面を表しており、積層角度は実験と同様に 22.5° とした。ここで、1 軸は面内方向で、2 軸は面外方向、3 軸は図に対し奥行き方向を表す。また実験で材料底面がアルミ板に固定されているため、数値解析では底面を固定端とした。さらに加熱面での輻射による熱交換、触媒反応は考慮せず、放射温度計で測定された表面温度に併

せ込む形で加熱率を 8 段階で変化させた (表 4-3)。加熱率は加熱面内で一定とした。Before heating 時には気流からの放射熱を加熱表面のみに受けていると仮定し、この加熱も表面で一定とした。試験 A では Before heating から Heating に移る際、プローブの移動に 4.8 秒かかっている。当解析ではプローブの移動時間も Heating 時間として計算を行った。そのため表 4-3 における Heating の合計時間を 64.8 秒とした。本モデルにおいて、メッシュ数は 8160 であり、加熱面に近づくほど小さくなっている。最小メッシュ面積は  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$  であり、最大は  $8.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$  である。メッシュ要素には 4 節点要素を使用した。

本解析では、材料内部の温度分布が測定値にあうよう物性値を調整した。表 4-4 及び表 4-5 にそれぞれ数値計算で用いた材料の熱物性、高温機械特性を示す。第 1 章で述べたように、アークプラズマ風洞試験で生じる亀裂伸展及び変形を考慮した熱伝導解析は非常に困難である。さらには熱分解が不可逆反応であることから昇温過程 (Before heating、Heating) と冷却過程 (After heating) で物性が異なる。本章における数値解析はアークプラズマ加熱時の温度分布と材料内部の熱応力の算出を目的としている。そのため、熱電対で取得した材料内部温度に併せ込む形で、温度分布を算出した。このフィッティングは熱伝導率を用いて行い、Potts らが算出した値[12]を基準に昇温過程、冷却過程で実測温度に合うよう補完した。比熱は Potts らが算出した値[12]を使用し、密度には第 2 章で行った TMA 及び TGA 試験の値から算出される温度毎のかさ密度を採用した。熱膨張係数は株式会社超高温材料センターが取得した炭素繊維強化炭素 (C/C) の値を使用した[13]。熱応力解析で用いた材料の縦弾性率、横弾性率は、東京理科大学基礎工学部材料工学科 17 年度卒業、大北紘士氏の卒業研究「フェノール樹脂 CFRP アブレータの高温機械特性」で取得された値を用いた[14]。放射率は Before heating 及び Heating 時では 0.85 とし、After heating では加熱表面を 0.95、側面を 0.85 とした[10]。熱伝導率及び放射率以外の物性は昇温過程と冷却過程で同等と仮定した。

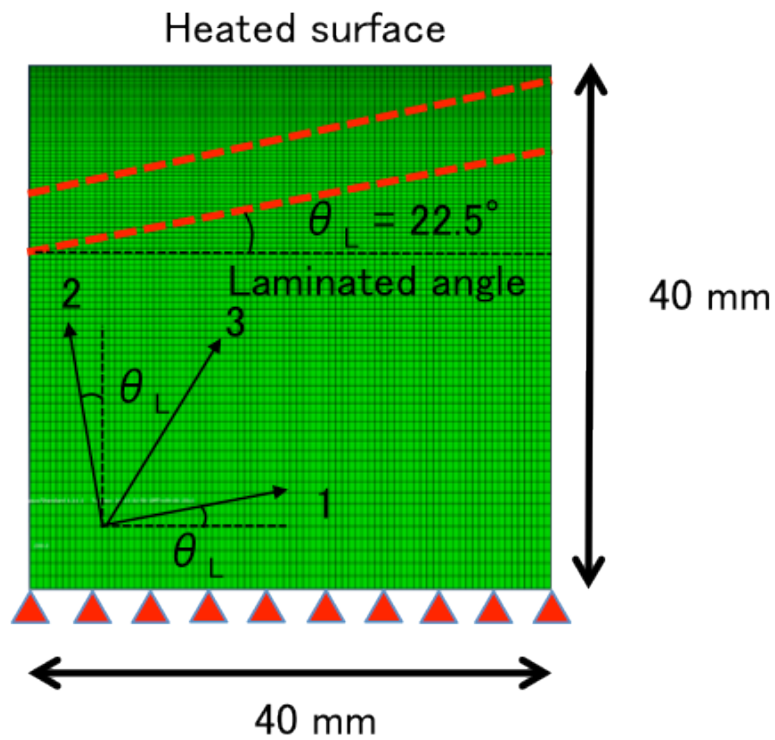


図 4-11 温度及び応力解析のモデル図

表 4-3 アークプラズマ風洞試験 A における温度及び熱応力解析の境界条件

	時間 [sec]	加熱率 [MW/m <sup>2</sup> ]	放射率		雰囲気温度 [K]	
			側面/底面	加熱面	側面/底面	加熱面
Before heating	210.6	0.15	0.85	なし	300	なし
Heating	1	1.0	0.85	なし	300	なし
	4	0.65	0.85	なし	300	なし
	10	0.52	0.85	なし	300	なし
	10	0.35	0.85	なし	300	なし
	10	0.29	0.85	なし	300	なし
	10	0.25	0.85	なし	300	なし
	10	0.23	0.85	なし	300	なし
	9.8	0.21	0.85	なし	300	なし
After heating	200	0.0	0.85	0.95	300	300

表 4-4 温度及び熱応力解析で用いた材料の熱物性値

温度 [K]	熱伝導率 [W/m/K]				比熱 [J/Kg/K]	密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	熱膨張係数 [×10 <sup>-6</sup> m <sup>-1</sup> ]	
	昇温過程		冷却過程				α 1	α 2
	λ 1	λ 2	λ 1	λ 2				
297	0.651	0.419	1.1	0.708	793.4	1302	0.535	5.032
373	0.761	0.438	1.515	0.825	972	1299	0.884	5.338
473	0.902	0.467	1.941	0.946	1171	1276	1.292	5.700
573	1.043	0.498	2.285	1.044	1339	1201	1.645	6.017
673	1.126	0.500	2.574	1.125	1481	1182	1.947	6.292
773	1.143	0.474	2.823	1.196	1598	1127	2.202	6.529
873	1.197	0.414	3.041	1.257	1696	1043	2.415	6.730
973	1.253	0.320	3.236	1.313	1777	986.2	2.588	6.900
1073	1.343	0.241	3.411	1.362	1844	963.7	2.725	7.040
1173	1.500	0.128	3.571	1.408	1900	954.2	2.831	7.155
1273	1.698	0.092	3.718	1.449	1947	948	2.909	7.247
1373	1.909	0.131	3.854	1.488	1987	947.9	2.963	7.320
1473	2.129	0.182	3.98	1.523	2021	948.1	2.997	7.376
1573	2.324	0.246	4.098	1.557	2050	948.2	3.015	7.420
1673	2.545	0.326	4.208	1.588	2075	947.9	3.020	7.453
1773	2.708	0.405	4.312	1.617	2096	947.8	3.017	7.480
1873	2.938	0.485	4.411	1.645	2115	947.8	3.008	7.502
1973	3.155	0.575	4.504	1.672	2131	947.8	2.999	7.525
2073	3.380	0.656	4.593	1.697	2146	947.8	2.993	7.550
2173	3.605	0.801	4.677	1.721	2158	947.8	2.993	7.580
2273	3.855	0.901	4.758	1.744	2170	947.8	2.993	7.580
2373	4.114	1.016	4.835	1.765	2179	947.8	2.993	7.580
2473	4.300	1.181	4.91	1.786	2188	947.8	2.993	7.580
2573	4.500	1.280	4.981	1.807	2196	947.8	2.993	7.580
2673	4.687	1.395	5.049	1.826	2203	947.8	2.993	7.580
2773	4.881	1.580	5.115	1.845	2210	947.8	2.993	7.580
2873	5.051	1.700	5.179	1.863	2216	947.8	2.993	7.580
2973	5.240	1.880	5.24	1.88	2221	947.8	2.993	7.580

表 4-5 温度及び熱応力解析で用いた材料の機械特性

温度 [K]	縦弾性率 [GPa]		横弾性率 [GPa]		ポアソン比		
	E1	E2	G12	G13	$\gamma_{12}$	$\gamma_{13}$	$\gamma_{23}$
297	13.981	12.466	4.166	5.648	0.300	0.238	0.170
373	12.872	8.518	3.367	5.200	0.300	0.238	0.170
473	11.495	5.160	2.544	4.643	0.300	0.238	0.170
573	10.265	3.227	1.922	4.147	0.300	0.238	0.170
673	9.167	2.141	1.452	3.703	0.300	0.238	0.170
773	8.186	1.420	1.097	3.307	0.300	0.238	0.170
873	7.310	0.942	0.829	2.953	0.300	0.238	0.170
973	6.528	0.625	0.626	2.637	0.300	0.238	0.170
1073	5.830	0.415	0.473	2.355	0.300	0.238	0.170
1173	5.206	0.275	0.358	2.103	0.300	0.238	0.170
1273	4.649	0.183	0.270	1.878	0.300	0.238	0.170
1373	4.151	0.162	0.204	1.677	0.300	0.238	0.170
1473	3.707	0.144	0.154	1.498	0.300	0.238	0.170
1573	3.311	0.128	0.117	1.337	0.300	0.238	0.170
1673	2.956	0.114	0.088	1.194	0.300	0.238	0.170
1773	2.640	0.102	0.067	1.066	0.300	0.238	0.170
1873	2.358	0.090	0.050	0.952	0.300	0.238	0.170
1973	2.105	0.080	0.038	0.850	0.300	0.238	0.170
2073	1.880	0.071	0.029	0.759	0.300	0.238	0.170
2173	1.679	0.063	0.022	0.678	0.300	0.238	0.170
2273	1.499	0.056	0.016	0.606	0.300	0.238	0.170
2373	1.339	0.050	0.012	0.541	0.300	0.238	0.170
2473	1.196	0.045	0.009	0.483	0.300	0.238	0.170
2573	1.068	0.040	0.007	0.431	0.300	0.238	0.170
2673	0.953	0.035	0.005	0.385	0.300	0.238	0.170
2773	0.851	0.031	0.004	0.344	0.300	0.238	0.170
2873	0.760	0.028	0.003	0.307	0.300	0.238	0.170
2973	0.679	0.025	0.002	0.274	0.300	0.238	0.170

## 4.3 実験結果

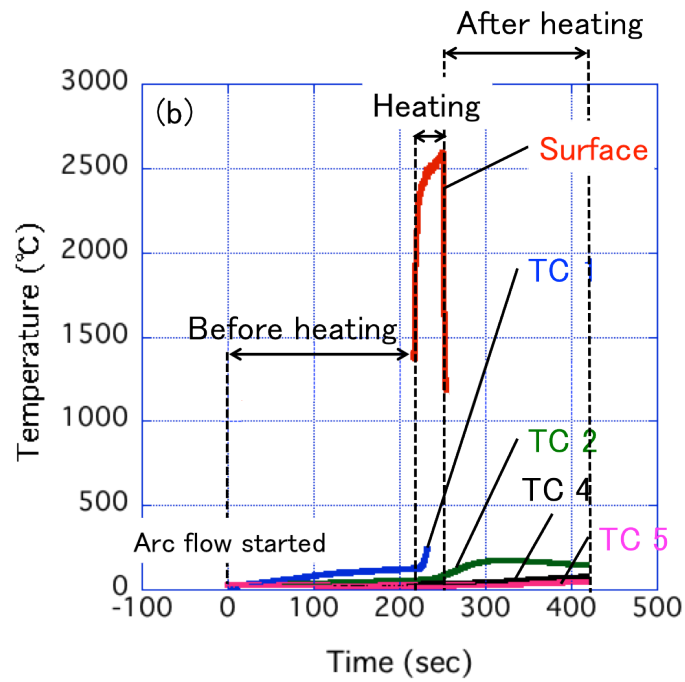
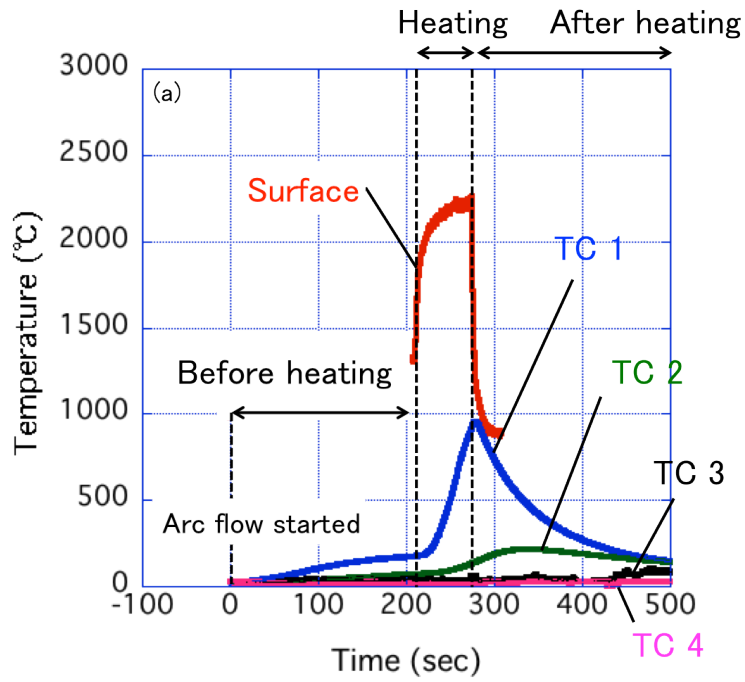
### 4.3.1 材料表面及び内部の温度分布

図 4-12 (a) ~ (c) に各試験における加熱面及び熱電対で測定された材料内部の温度履歴を示す。図 4-12 (b) に示すように、試験 B ( $6 \text{ MW/m}^2$ , 30 sec) では TC1 が測定中に破損した。これは急激な温度上昇に伴い Type K 熱電対の耐熱温度 ( $1000^\circ\text{C}$ ) を越えてしまい、断線したためと考えられる。また図 4-12 (a)、(c) より、試験 A ( $2 \text{ MW/m}^2$ , 60 sec) では TC5 が短絡し、試験 C ( $12 \text{ MW/m}^2$ , 12 sec) においても TC 1 及び TC 5 が短絡した。Before heating 時から温度が測定できていないことから TC の装着時に短絡したものと考えられる。図 4-12 (a) に示すように、アーク加熱前の 200 秒間に、材料内部 (TC 1) の温度上昇が観察された。そのため、アークプラズマ気流からの放射によって気流投入前に試験体が加熱されていることがわかった。試験 B 及び C において、After heating での加熱面の温度が一定となったのは、材料表面温度が放射温度計の測定可能な下限値を下回ったためである。試験 A では After heating において放射温度計の長時間の測定は行っていない。

図 4-13 に試験 A の表面および TC 1 の温度履歴と数値計算の比較を示す。この図から、Before heating と Heating 時では材料表面及び TC 1 において解析結果と測定結果が一致しており、アークプラズマ加熱試験 A における温度履歴を再現できたことがわかった。しかし After Heating では冷却開始から 100 秒ほどで解析値と測定値にずれが生じた。加熱後、材料は炭化層及び熱分解反応層が形成され、材料の厚さ方向で熱物性が異なる。そのため厚さ方向に応じて熱物性を指定する必要があるが、冷却過程においても高温域では熱分解反応が継続され熱物性は非定常で変化する。このような非定常かつ厚さ方向に対する熱物性の変化は取得されておらず、熱伝導率のフィッティングのみで再現することは難しい。そのため試験 A の Before heating と Heating においてのみ、解析による再現が可能となり、After heating では解析と測定がおおむね一致する結果となった。

図 4-14 (a) ~ (c) に試験 A の Heating 時の材料中心断面の温度分布の数値計算による推定値を示す。図 4-14 (a) は加熱開始から 1.0 秒後、(b) は加熱開始から 10 秒後、(c) は加熱終了時 (64.8 秒後) の温度分布を示す。図 4-14 (a) ~ (c) より Heating 時には時間経過とともに深部に高温域が広がり、第 1 層以降では面内 (繊維軸方向 : 1 軸方向) に沿って温度勾配が生じる結果となった。

これは繊維の方が樹脂に比べ熱伝導率が高いためである。また図 4-14 (c) より側面の放射冷却によって加熱表面の両端の温度が下がることがわかった。



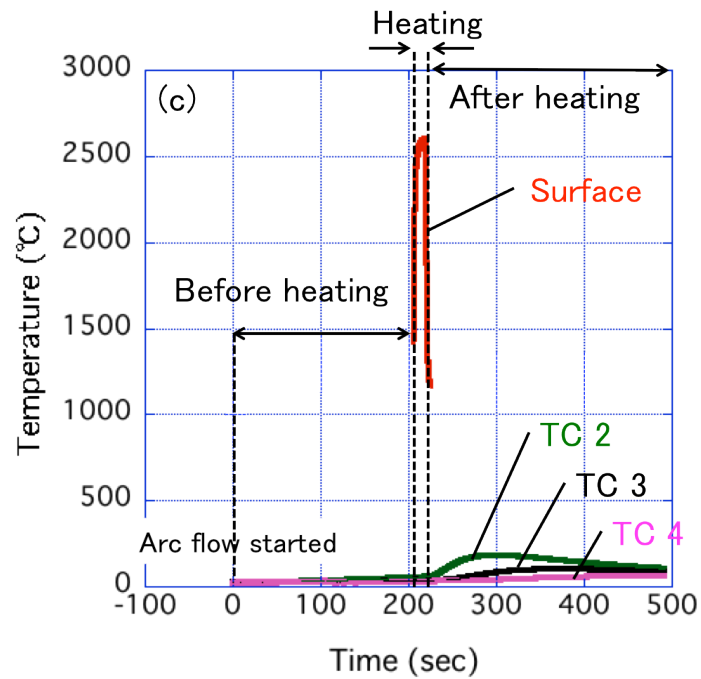


図 4-12 加熱面及び材料内部の温度履歴：(a) 試験 A, (b) 試験 B, (c) 試験 C.

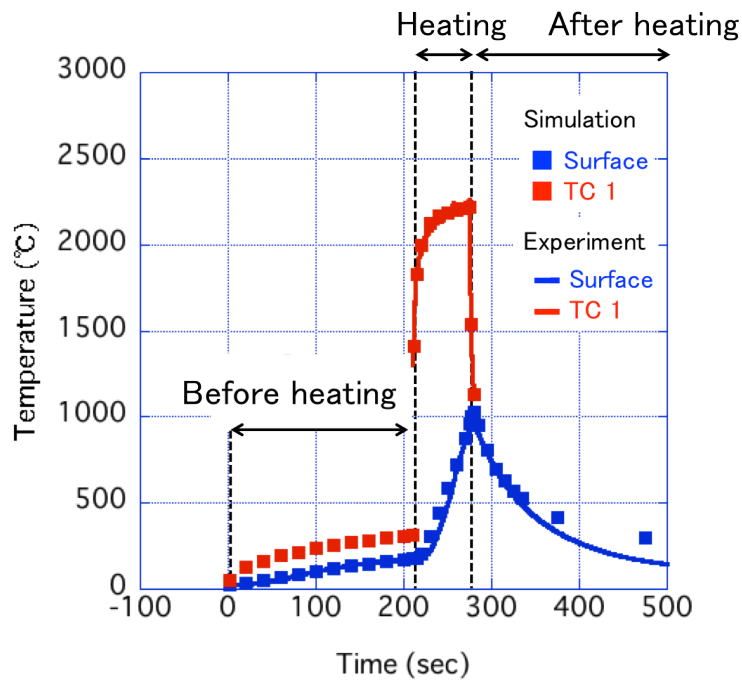


図 4-13 試験 A の表面温度測定度及び TC1 測定温度と数値計算結果の比較



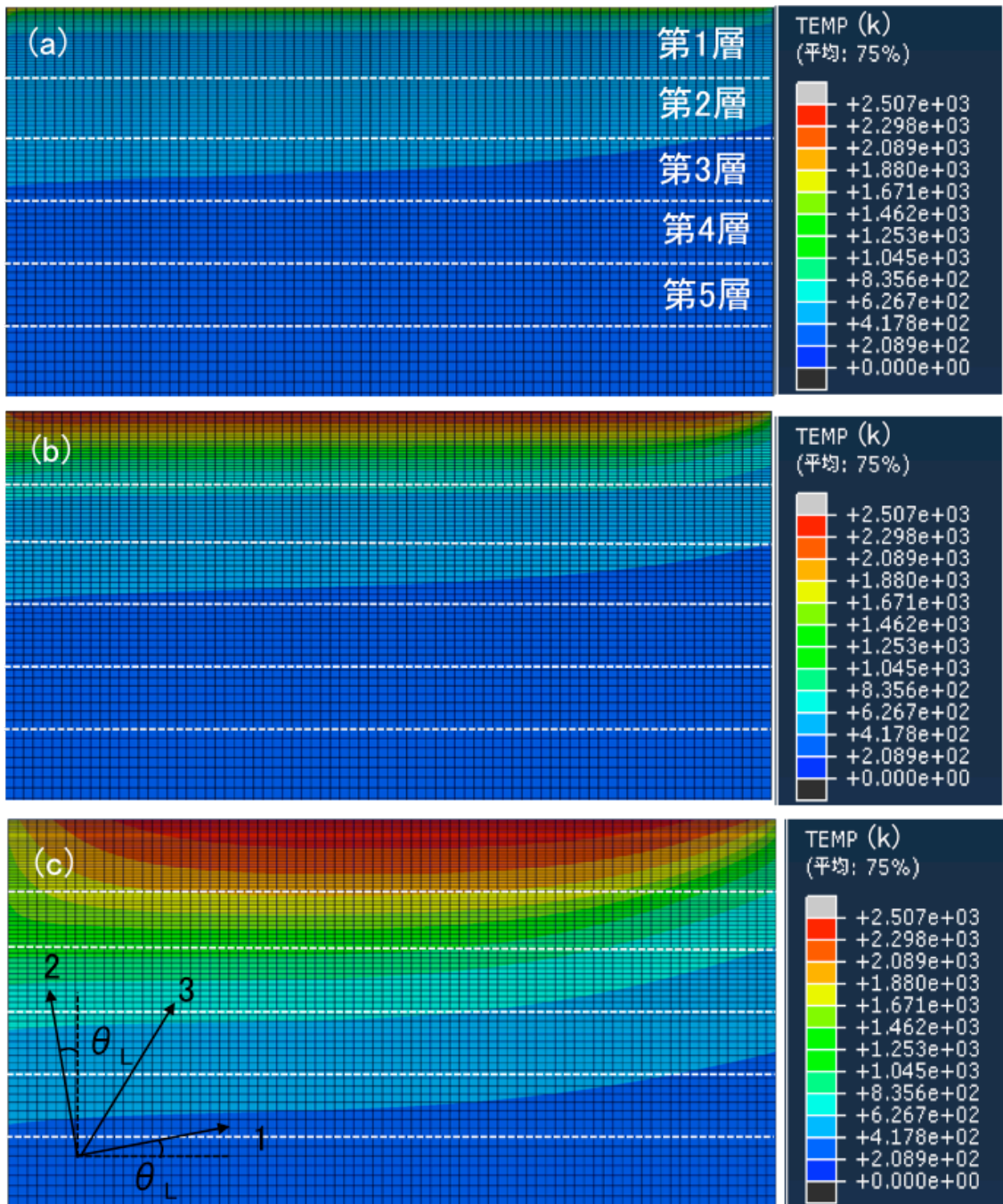


図 4-14 アークプラズマ風洞試験 A の温度分布の解析結果：(a) 加熱開始 1.0 秒後、(b) 加熱開始 10 秒後、(c) 加熱終了時 (64.8 秒後)

### 4.3.2 表面形状変化

図 4-15 に LRMS で測定された試験 C における Heating と After Heating 時の表面形状を示す。加熱時間は 12 秒間で、その後 18 秒間測定した。ここで、加熱開始時を 0 秒とし図 4-15 に示した。また横軸 Y は加熱面における中心からの距離を表している。図 4-15 より加熱中は大きく表面形状が変化しており、中心部でより大きな表面後退が観測された。After Heating 時 (図 4-15 の 12sec 以降) にはほとんど表面形状は変化していない。そのため、材料の変形は After heating では生じておらず、Heating 時に表面損耗とあわせて生じていることが示唆された。また Before Heating においてのみ LRMS 測定を行った結果、Heating 前の気流からの輻射による加熱では変形が生じなかった。そのため以下では、観察された劣化と変形が Heating 時でのみ生じたと想定し議論を行った。

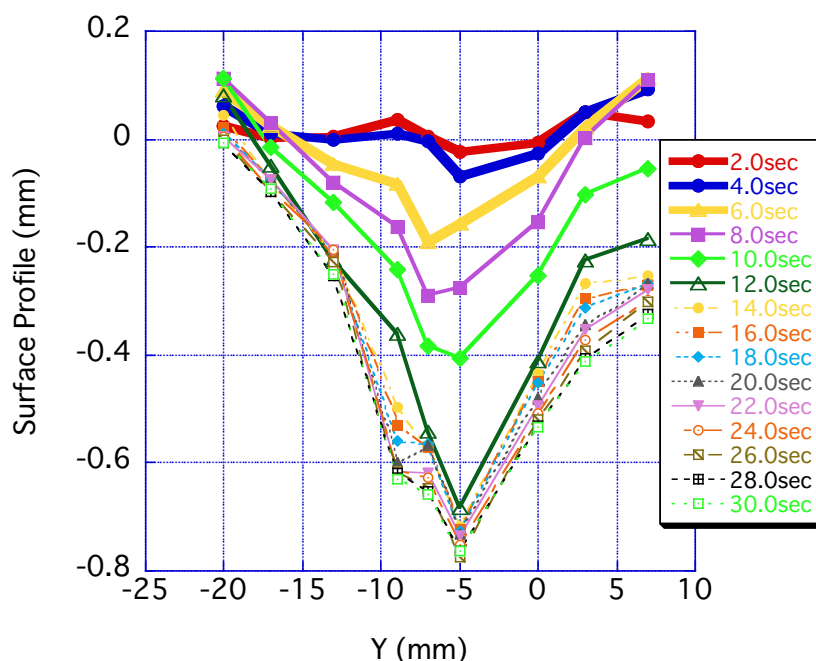


図 4-15 試験 C における Heating 及び After Heating 時の表面形状変化

### 4.3.3 材料内部の熱応力

図 4-16 (a) ~ (c) はアークプラズマ風洞試験 A の Heating における 1 軸方向（面内方向）の法線応力 $\sigma_{11}$ の解析結果である。図 4-16 (a) は加熱開始から 1 秒後、(b) は加熱開始から 10 秒後、(c) は加熱終了時の応力分布を表している。各図において正の値が引張り応力、負の値が圧縮応力を示す。図 4-16 (a) ~ (c) より Heating 時において材料内部で面内方向に圧縮応力が生じており、最大で 10~11MPa となった。また図 4-13 で示した温度分布と同様に時間の経過とともに圧縮応力の生じる位置が深部へ移動している。

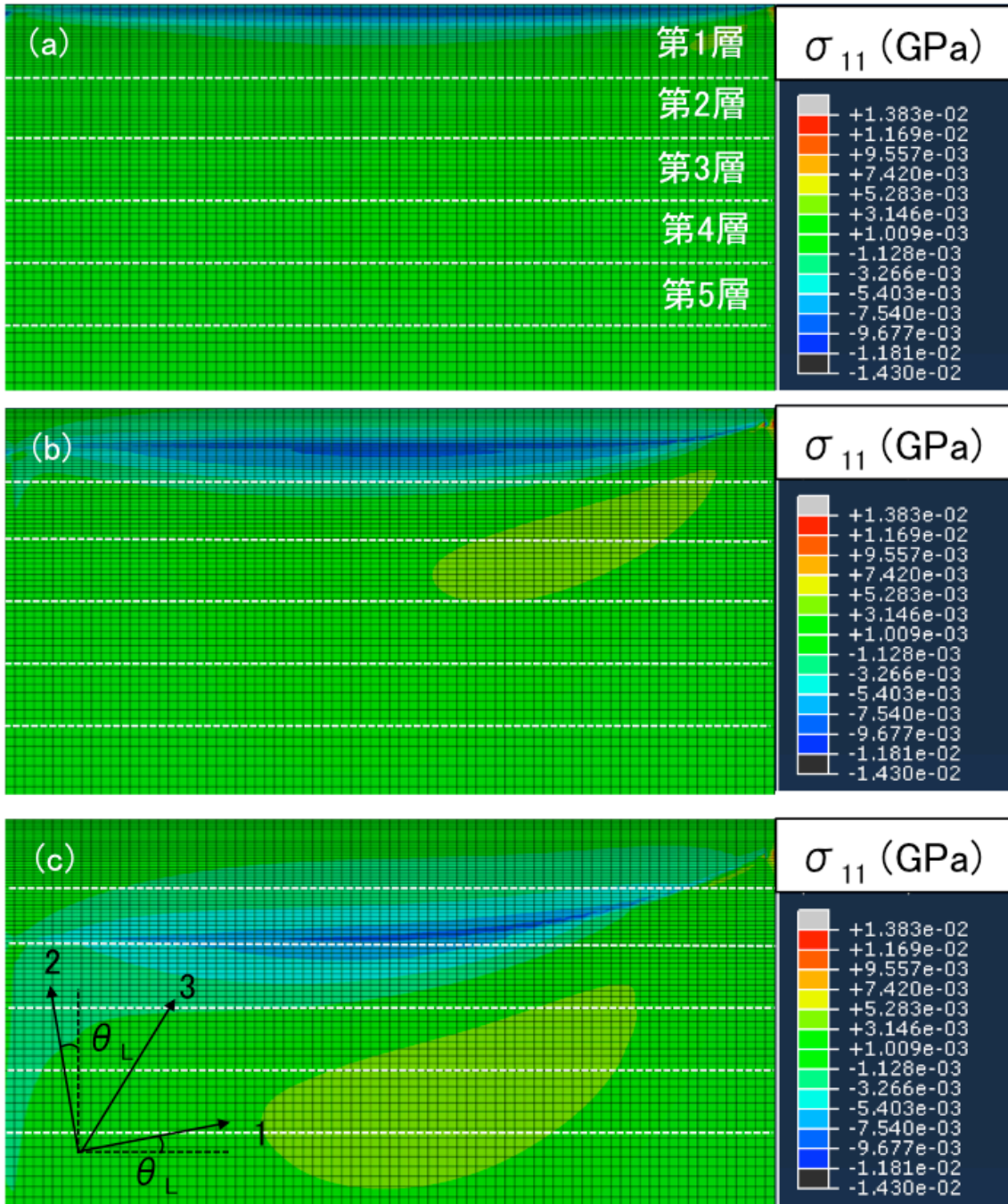


図 4-16 アークプラズマ風洞試験 A における面内方向に生じる法線応力 $\sigma_{11}$ : (a) 加熱開始 1.0 秒後、(b) 加熱開始 10 秒後、(c) 加熱終了時 (64.8 秒後)

#### 4.3.4 変形量測定

表 4-6 に各加熱試験後の試料全体の変形量と、スリットの第 1 層から第 4 層までの変形量を示す。ここでは、正の値が膨張、負の値が収縮を表している。全ての加熱試験において、スリットの第 5 層目より下層部では変形が生じなかった。試験 A では材料全体の厚さはわずかに減少したが、試験 B、C では増加した。また、試験 C では加熱表面に近いほど変形が大きく、高温になるほど大きな膨張が生じた。試験 A 及び B においても第 4 層から第 2 層までは加熱面に近い層ほど膨張は大きくなったが、第 1 層の変形は、試験 B では 1.77% と小さく、さらに試験 A では -6.40% と厚さの減少を示した。

次に、試験前後の積層枚数からおおよその表面後退量を推定した。ここでは 0° 層と 90° 層をあわせて一層と数えることにした。アークプラズマ加熱前のスリット第 1 層における積層枚数はおおよそ 8 枚であり、積層厚は約 460 μm であった。図 4-14 (a) ~ (c) と図 4-16 (a) ~ (c) に示したように、材料の温度分布及び熱応力分布は側面と中心部で異なる。そこで、断面観察を行い、スリットの第 1 層における積層枚数の変化から側面と材料中心部のおおよその表面後退量を算出した。算出結果を表 4-7 に示す。試験 A においては側面と材料中心部で同等の損耗を示したが、試験 B、C では側面に比べ材料中心部での損耗が激しい結果となった。上記で算出した表面後退が生じなかったと仮定した場合のスリット第 1 層の変形量を式 (4-2) により算出し、表 4-7 に示した。

$$\Delta d = \frac{d_1 - (d_0 - r)}{(d_0 - r)} \times 100 \quad (4-2)$$

ここで、 $r$  は表 4-7 における表面後退量を示す。 $d_0$  と  $d_1$  はそれぞれアークプラズマ風洞試験前と後のスリット第 1 層の厚さである。表 4-7 より表面後退が生じなかったと仮定した場合、表 4-6 の第 2 層以下の値と比較して、試験 A、B においても第 1 層の変形量が最も高い値を示し、加熱表面に近い層ほど膨張量が大きくなることがわかった。また損耗と同様に、変形も試験 B、C では側面に比べ中心部で大きな値を示した。

表 4-6 アークプラズマ風洞試験後の材料厚さと各スリット層の変形量

Test		A	B	C
スリット層	加熱面からの深さ(mm)	変形 (%)		
1 <sup>st</sup>	0.0 ~ 3.69	-6.40	1.77	11.8
2 <sup>nd</sup>	3.69 ~ 6.93	3.17	5.23	4.57
3 <sup>rd</sup>	6.93 ~ 10.2	1.49	1.83	-0.87
4 <sup>th</sup>	10.2 ~ 13.4	0.43	0	-0.43
材料全長		-0.12	0.78	1.67

表 4-7 アークプラズマ風洞試験後の表面後退を未考慮とした第 1 層の変形

Test	A		B		C	
	側面	中心	側面	中心	側面	中心
表面後退量 (um)	460	460	230	460	0	345
変形 (%)	6.81	8.19	8.38	10.6	11.8	18.1

#### 4.3.5 材料の断面観察

図 4-17 (a) ~ (c) に各試験後の材料断面の X 線 CT による観察結果を示す。図 4-17 (a) ~ (c) より、スリットの第 1 層及び第 2 層にかけて黒色に変色し炭化層が形成されたことがわかる。また第 4 層以降ではほとんど変色しておらず、熱分解反応が生じなかったことを示唆している。また側面において繊維軸に沿った亀裂が生じており、試験 A に比べ試験 B と C ではより大きな亀裂が観察された。

試験 C 後の第 2 層の光学顕微鏡観察結果を図 4-18 に示す。図 4-18 より準静的加熱場で観察された繊維バンドル内部の亀裂と亀裂の開口がアーク風洞試験後でも多数生じていることがわかった。そのためこれらのバンドル内の亀裂、つまりは、静的加熱場で生じた繊維バンドルのバックリングが、アークプラズマ風洞を用いた急速加熱場においても同様に生じることが明らかとなった。

試験 C 後の第 1 層の光学顕微鏡観察結果を (a) 低倍率、(b) 高倍率で図 4-19 に示す。バックリングで生じる繊維バンドル内の亀裂に加え、図 4-19 に示すように層間剥離が多く観察された。この層間剥離はスリットの第 1 層及び第 2 層でのみ観察されており、さらには準静的加熱場では観察されていない。

表 4-8 に試験 C 後の第 1 層から第 3 層にかけての亀裂量を示す。ここでの亀裂量は  $140\text{mm}^2$  あたりの空隙率を表している。亀裂量の算出は、第 2 章で行った亀裂量評価と同様に Photoshop Elements version 7.0 を用いて行った。その結果、加熱面に近いスリット層ほど亀裂量が多くなった。また表 4-9 に各試験の第 1 層における亀裂量を示す。表 4-9 より加熱率が高い材料ほど亀裂が増加した。これらの結果は表 4-6、4-7 で示した変形の傾向と一致している。そのため、高速かつ高温気流環境下においても亀裂生成によって膨張変形が生じている事が示唆された。

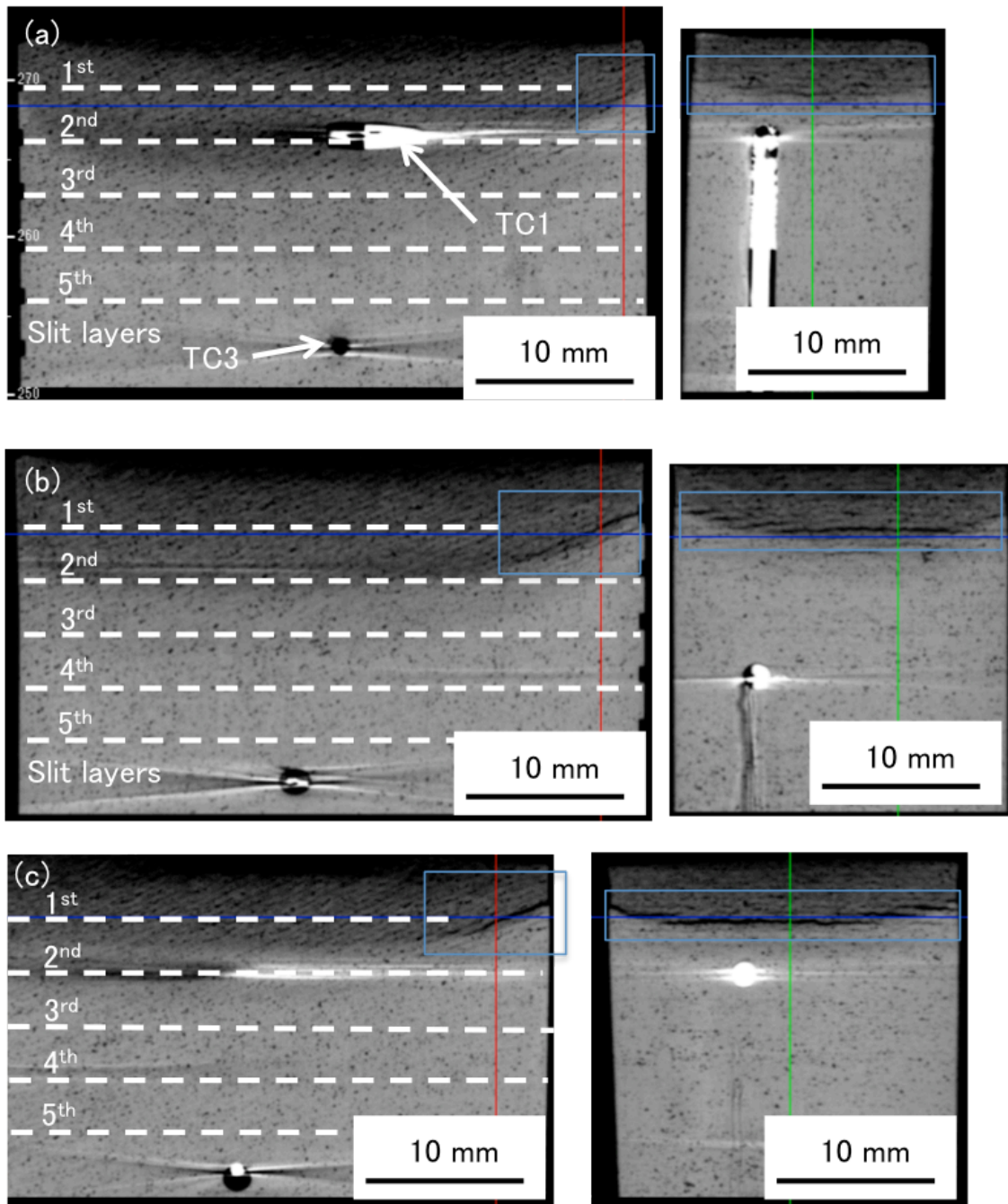


図 4-17 アークプラズマ風洞試験後の X 線 CT 断面観察結果：(a) 試験 A、(b) 試験 B、(c) 試験 C



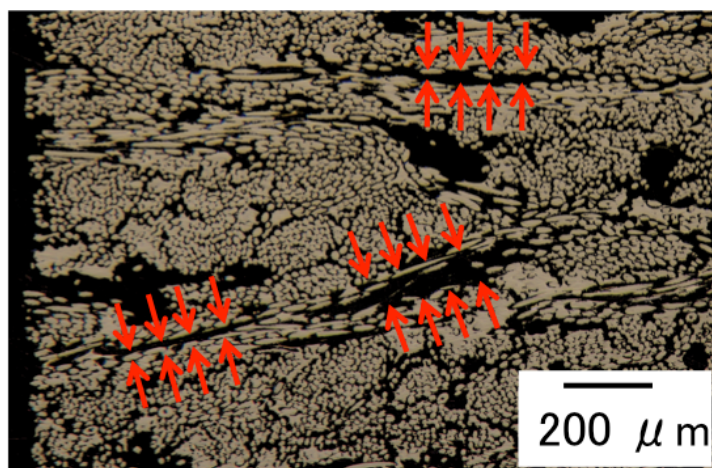


図 4-18 試験 C 後の光学顕微鏡観察結果：(a) 第1層、(b) 第2層

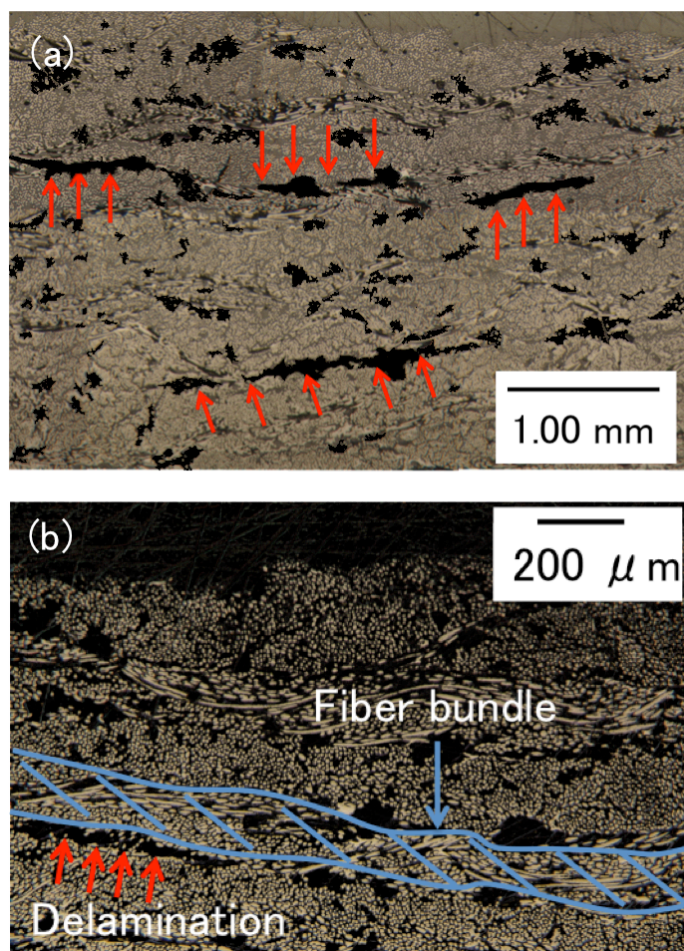


図 4-19 試験 C 後のスリット第1層における光学顕微鏡観察結果：(a) 低倍率、  
(b) 高倍率

表 4-8 試験 C 後のスリット第 1～3 層の亀裂量

スリット層	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>
亀裂量 (%)	49.6	24.8	13.9

表 4-9 各試験におけるスリット第 1 層の亀裂量

試験	A	B	C
亀裂量 (%)	37.8	44.0	49.6

## 4.4 考察

### 4.4.1 変形量

アークプラズマ風洞試験後の膨張変形は亀裂が生じたスリット層でのみ確認された。そのため、第2章の準静的加熱場で観察した3つの膨張ピークのうち、亀裂生成によって膨張したピーク3を比較検討対象とした。

各試験で放射温度計及びTC1、2によって測定された最高到達温度を表4-10に示す。TC1はスリットの第2層と第3層の境界付近に位置しており、TC2は第4層と第5層境界近傍に位置している。表4-10より試験Aにおいて、膨張が顕著に観察された第1層から第2層にかけての最高到達温度が955°C～2220°Cとなった。また試験B、CではTC1が破損したが、試験Aと同様に第2層より上部では高温域となっていることが推定される。従ってアークプラズマ風洞を用いた急速加熱ではおよそ900°C以上の高温域で膨張変形が顕著となっている可能性が高い。一方、変形の小さい第3層から第4層にかけて試験Aの最高到達温度は213°C～955°Cであった。第2章より、準静的加熱によるTMA試験では500°C～900°Cにかけて膨張変形が活発となり、900°C以上での高温域では膨張量の増加は見られていない(図2-14参照)。これらの結果から、アークプラズマ風洞試験では、膨張変形が最も活発となる温度域が準静的加熱場による試験に比べ高いことがわかった。

アーク風洞では高い加熱率で急速に加熱しているため、材料内部の昇温速度が準静的に比べ極端に高い。そこで、昇温速度の効果を準静的加熱環境による試験結果から考察を行った。第2章の図2-26より、膨張変形が開始する温度は昇温速度1.0°C/minでは500°Cなのに対し、10°C/minでは560°C、50°C/minでは610°Cとなり、昇温速度が増加するにつれ膨張が開始する温度が高温域に移行した。そのためアークプラズマ風洞を用いた急速加熱場では、昇温速度の効果によって、膨張変形が生じる温度域が準静的加熱試験と比べ高くなることが示唆された。第2章で明らかにした膨張ピーク③の要因は、熱分解時に生じる繊維バンドルのバックリングである。これは熱分解反応で生じる樹脂部の収縮によって引き起こされる。したがって変形量は熱分解反応率によって決定されるものと推定した。昇温速度が増加すると熱分解反応の進行が遅れ、昇温速度が低い場合に比べて、同じ材料温度でも反応率が低くなる。よって、アークプラズマ風洞では、膨張変形が生じるのに十分な熱分解反応は準静的に比べより高い温度域で生じると推定した。

そこで、温度ではなく熱分解反応率で準静的加熱と急速加熱における変形を整理した。図 4-20 に熱分解反応率に対するアークプラズマ風洞試験後及び TMA 試験後の変形を示す。図中のスリットの第 1 層の値は表 4-7 で示した表面後退量から補正したものである。反応率の算出は扇形の試験片（図 4-7）を用いて行っており、側面と中心部を区別していない。そのため図 4-20 で示す第 1 層の変形には側面と中心部の平均値を採用した。全アークプラズマ風洞試験において、第 3 層以降は熱分解反応率が 0%であった。図 4-20 より、アークプラズマ試験後の変形は TMA 試験後（準静的加熱後）に比べ大きく、第 1 層での膨張量は、TMA 試験後（準静的加熱場）の値と比べて 5.0～8.0%高い結果となった。

表 4-10 アークプラズマ風洞試験における放射温度計及び TC 1、2 の最高測定温度

試験		A	B	C
測定	スリット層	最高温度 (°C)		
放射温度計	1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup>	2220	2593	2601
TC 1	3 <sup>rd</sup> and 4 <sup>th</sup>	955	破損	破損
TC 2	5 <sup>th</sup> and 6 <sup>th</sup>	213	170	181

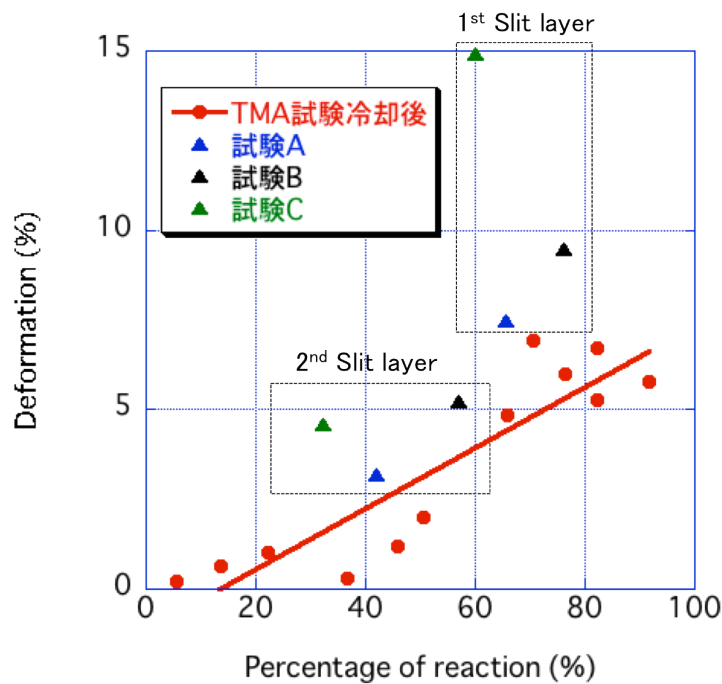


図 4-20 アークプラズマ風洞試験後及び TMA 試験後の反応率に対する変形

#### 4.4.2 亀裂生成挙動

図 4-19 に示す層間剥離が、変形の大きい第 1 層および第 2 層で確認されていることから、アークプラズマ風洞試験後の変形は層間剥離の生成によって、準静的加熱試験より大きくなったと推定した。

ここで東京理科大学 17 年度卒業の大北紘士氏の卒業研究「フェノール樹脂 CFRP アプレータの高温機械特性」で取得されたフェノール樹脂 CFRP アプレータの面内圧縮強度を表 4-11 に示す。上記研究においてもカイノール炭素繊維織物を強化材とした材料を使用している。表 4-11 より面内の圧縮強度はおよそ 11~15MPa であり、熱応力計算で算出された圧縮応力は圧縮強度と同等であることが明らかとなった (図 4-16)。そのためアークプラズマ風洞試験では Heating 時に面内での圧縮応力 $\sigma_{11}$ によって材料が圧壊し、層間剥離が生じた可能性が高い。

図 4-21 にアークプラズマ風洞試験 A の加熱終了時における 2 軸方向 (面外方向) の法線応力 ( $\sigma_{22}$ ) 分布を示す。正の値が引張り応力、負の値が圧縮応力を示す。繊維より母材の方が熱膨張係数は大きい。そのため、2 軸方向 (面外方向)

が1軸方向に比べ大きく膨張し、図4-21の黒の点線に示す方向に変形する。この熱変形では表面近傍が大きく膨張し、側面が反り返る形となる。そのため側面には圧縮応力が働き、赤の点線で示す場所では引張り応力が生じた。この引張り応力 $\sigma_{22}$ が働いた箇所は図4-17(b)で示した側面から伸展する亀裂位置と一致する。したがって、この側面から伸展する亀裂は、面外方向に働く引張り応力 $\sigma_{22}$ で生じた可能性が高い。しかし、この亀裂は側面で生じる局所的なものであり、さらに試験B、Cにおいて側面より中心部での変形率が高いことから(表4-7)、スリット第1層の膨張を支配しているものではない。そのため、急速加熱で生じた膨張変形の要因は、繊維バンドルのバックリング及び、1軸方向(面内方向)の圧縮応力 $\sigma_{11}$ で生じる層間剥離であるといえる。

また図4-21より、スリット第2層より下部においても引張り応力が生じ、さらに側面では圧縮応力が生じた。これらの熱応力も第1層、第2層が熱膨張し、側面が反り返ることで生じたものである。これらの熱応力で亀裂生成および破壊挙動が観察されなかったのは、第2層より下部では熱分解反応が進んでおらず材料自身の強度が上部に比べて高いためであると考えられる。

表 4-11 フェノール樹脂 CFRP アブレータの高温面内圧縮強度

熱処理温度 (K)	試験温度 (K)	熱処理保持時間 (h)	強度 (MPa)
-	RT	-	100 ~ 114
2273	RT	0.5	11.1 ~ 12.5
	2273		12.3 ~ 15.1

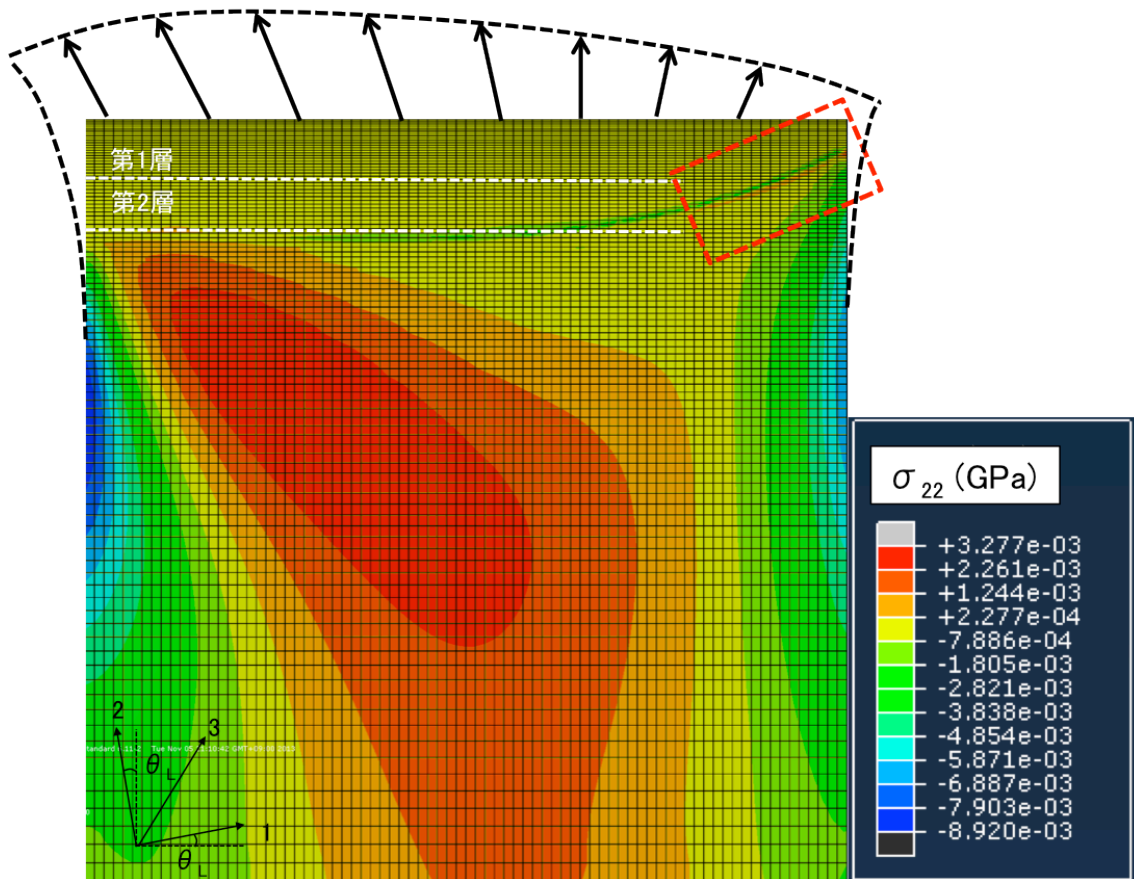


図 4-21 アークプラズマ風洞試験 A の加熱終了時の 2 軸方向の法線応力 $\sigma_{22}$

#### 4.4.3 加熱率の効果

表 4-7、4-9 に示したように、加熱率が高い材料ほど第 1 層での亀裂量が多く、変形が大きい。Heating 時に材料内部で生じる熱応力  $\sigma_{11}$  は温度勾配の大きさによって決定され、勾配が激しいほど大きな圧縮応力が生じる。表 4-10 に示すように、加熱表面の温度は加熱率が高い試験ほど高く、より大きな温度勾配が生じたことは明確である。そのため図 4-20 において、反応率が試験 B の方が高いにも関わらず、変形は試験 C の方が大きくなったものと考えられる。これらの結果から、加熱率が高い環境ほど圧壊による層間剥離が増加し、変形が大きくなることが明らかとなった。また図 4-17 で示した側面からの亀裂は試験 A より試験 B、C の方が大きい。この相違も温度勾配の差で生じたものと想定される。

#### 4.5 まとめ

アークプラズマ風洞を用いた急速加熱試験では、準静的加熱場で観察された繊維束内の亀裂の開口に加え、層間剥離によって膨張が生じ、準静的加熱場に比べて5%以上大きな膨張変形を引き起こした。アークプラズマ風洞試験では材料内部に激しい温度勾配が生じており、それによって面内方向に10MPa程度の圧縮応力が生じた。この熱応力が層間剥離を形成し、膨張を引き起こしたことが明らかとなった。さらに膨張変形は加熱面近傍で最大値を示し、準静的に比べ高い温度域で生じることがわかった。また、加熱率の高い試験ほど、熱応力による膨張変形が大きくなることも明らかとなった。



参考文献

- [1] K. Suzuki, Trajectory-based Coupled Analysis of Viscous Shock Layer and Charring Material Ablation at Stagnation Point, The Institute of Space and Astronautical Science Report, No. 17, pp.218-232, 2003.
- [2] 鈴木俊之、藤田和央、CFRP アブレータの耐熱性能評価に向けた熱応答モデルの改善、宇宙航空研究開発機構研究開発報告、JAXA-RR-06-024、pp1-12、2007.
- [3] M. A. Kurtz, T. Wegmann, Overview of IRS Plasma Wind Tunnel Facilities, Measurement Techniques for High Enthalpy and Plasma Flows, pp.25-29, 1999.
- [4] G. Herdrich, M. Fertig, S. Löhle, Experimental Simulation of High Enthalpy Planetary Entries, The Open Plasma Physics Journal, 2, pp.150-164, 2009.
- [5] T. Suzuki, K. Sawada, T. Yamada, Y. Inatani, Thermal Response of Ablative Test Piece in Arc-Heated Wind Tunnel, AIAA 2004-341, 2004.
- [6] R. S. Wenger, A. L. Laganelli, Nuclear Radiation Effects on the Ablation Performance of Advanced Composite Heatshield Materials, AIAA-81-1059, 1981.
- [7] C. Park, Stagnation-Point Ablation of Carbonaceous Flat Disks – Part II: Experiment, AIAA, Vol. 21, 1748-1754.
- [8] R. L. Potts, Application of Integral Methods to Ablation Charring Erosion, A Review, J. Space. and Rock. Vol. 32, No. 2, pp.200-209.
- [9] G. W. Russell, Modeling Approach for Intumescent Charring Heatshield Materials, J. Space. and Rock. Vol. 42, No. 4, pp.739-749.
- [10] T. Ogasawara, Thermal Response and Ablation Characteristics of Carbon Fiber Reinforced Composite with Novel Silicon Containing Polymer, Journal of Composite Materials, Vol. 36, No. 2, pp.143-157.
- [11] R. L. Potts, Hybrid Integral/Quasi-Steady Solution of Charring Ablation, AIAA-90-1677, 1990.
- [12] JUTEM, Durability of high temperature composites at ultra-high temperatures, Research report, NEDO-ITK-9209, 1993.
- [13] 大北紘士、フェノール樹脂 CFRP アブレータの高温機械特性、東京理科大学

基礎工学部材料工学科 17 年度卒業論文、2005.

## 第 5 章 総括

### 5.1 結論

アブレーション冷却法では、材料の損耗によって宇宙往還機の機体内部を保護しているにも関わらず、損耗に伴う材料の劣化と変形のメカニズムが明確に理解されていなかった。そのため、アブレータの昇温過程における材料物性が正確に求められず、実験定数を用いて表面損耗量解析や熱伝導解析を補完している。さらに材料の変形は、正確な表面損耗量の算出を妨げ、アブレータの最適設計を阻害している。先行研究で行われている高速気流かつ高エンタルピー環境下での材料の劣化と変形の評価では、試験前後の観察に留まり、進行過程を検討することができていない。そこで本研究では、実験が容易な一様かつ準静的な加熱場で亀裂伸展による劣化と変形の進行を観察した。この観察によって、劣化と変形のメカニズムを明らかにし、その結果を基にアークプラズマ風洞試験後の材料の損傷や変形挙動を特定した。

第 1 章「緒言」では、再突入カプセル等の宇宙往還機に用いられるアブレーション技術及びアブレーション材料について概要を述べ、材料の劣化と変形に対する既往の研究を紹介し、本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章「準静的加熱場におけるアブレータの変形及び劣化」では、昇温速度が低い準静的加熱場におけるアブレータの劣化と変形機構の特定を目指した。。3つの膨張ピークが確認され、それぞれガス圧と亀裂生成挙動に依存した。

一つ目の膨張は 200～300℃で観察され、フェノール樹脂に内包している H<sub>2</sub>O ガスの圧力によって生じることがわかった。また繊維樹脂間に生じる界面剥離から H<sub>2</sub>O ガスが外部へ放出することで、膨張が収縮に転じた。

二つ目の膨張では、ガラス転移による熱膨張の増加に加え、熱分解反応ガス

の圧力が要因となり、500°C付近でピークに達した。その後、樹脂の熱分解反応に従い収縮した。この膨張までの温度域において、繊維樹脂界面の剥離以外の亀裂は観察されなかった。

550°C以上では、材料内部の気孔体積が小さい場合、面外方向に開口する亀裂により膨張した。気孔が大きい場合、亀裂は主に気孔端から発生し、材料は収縮を示した。亀裂開口による膨張は熱分解がほぼ完了する900°Cで最大となり、900°C以上の温度域及び冷却過程において変形は生じなかった。そのため、これらの亀裂は熱分解過程での樹脂と繊維のひずみのミスマッチによって生じたものと推定した。またこの変形開始温度は昇温速度の増加に伴い高温域に推移した。これは昇温速度が速い場合、同じ材料温度でも熱分解反応の進行が遅くなるためだと推定した。

第3章「熱分解反応過程におけるアブレータの亀裂生成機構」では、第2章で観察した熱分解過程における亀裂の生成と、それに伴う変形の機構を特定した。第2章で観察した亀裂は、カインール炭素繊維束特有の構造に起因して複雑に伸展しており、観察のみでは機構を明らかにすることが困難であった。そのため、第3章ではPAN系などの直線的な炭素繊維を強化材とした単純なCFRPの亀裂伸展を考察し、それを基にアブレータの複雑な機構の特定を行った。

小さな気孔が分散したカインール炭素繊維強化アブレータでは、繊維軸に垂直な方向に働く引張応力でトランスバースクラックが生じ、繊維バンドルの圧縮強度が低下することでバンドルがバックリングした。このバックリングによって亀裂が面外方向に開口し、材料が膨張することが明らかとなった。材料内部の気孔体積が大きい場合、気孔端部での亀裂生成が活発になり応力が緩和する。この亀裂は低い応力で生成するため、繊維バンドルのバックリングは生じず、樹脂の収縮に従い材料が収縮した。これらの結果から、熱分解過程における亀裂と変形はカインール炭素繊維特有の形態に依存し、気孔体積によって挙動が異なることが明らかとなった。

第4章「急速加熱場におけるアブレータの変形及び劣化」では、準静的環境において550°C以上の温度域で膨張を示した材料を対象に、アークプラズマ風洞を使用し、高速かつ高エンタルピー気流環境下における変形挙動の観察を行った。この観察では、激しい劣化に伴う膨張変形が確認された。そのため、第3章で明らかにした繊維バンドルのバックリングによる膨張変形機構を基に、急速加熱場における変形メカニズムの検討を行った。

アークプラズマ風洞試験後の試験片では、加熱面近傍で繊維バンドルのバックリングに伴う膨張変形が観察された。しかし、準静的環境下に比べ変形が大きく、より高い温度域で生じた。そこで、温度ではなく樹脂の熱分解反応率を指標とし、変形挙動を整理した。その結果、加熱表面近傍では準静的加熱試験に比べ5~8%ほど大きく、最大で15%ほどの変形を示した。この変形量の増加は層間剥離の生成によって引き起こされており、層間剥離は激しい温度傾斜で生じる面内方向の圧縮熱応力で発生することがわかった。

したがって高速かつ高エンタルピー気流環境下で生じる膨張変形は、準静的環境化で観察される繊維バンドルのバックリングと熱応力による層間剥離の生成によって生じることが明らかとなった。これらの変形機構の解明により、昇温過程における材料物性の推定が容易となり、より正確な熱伝導解析と表面損耗解析が行えるものと期待される。また、変形の定量的な算出によって、今後正確な表面損耗量の算出が可能となる。これらは、アブレーション材料の最適設計に大きく貢献するものと考えられる。

## 5.2 今後の研究指針

昇温速度の低い準静的加熱環境下では、気孔サイズの小さい材料は熱分解反応によって繊維バンドルがバックリングし膨張した。しかし、気孔サイズの大きな材料では収縮を示した。アブレータを設計する上で、変形挙動が材料構成によって変化するのであれば、その構成を具体的に示す必要がある。そのため定性的な気孔サイズで論ずるのではなく、変形挙動が変化する気孔サイズを特定することが必要となる。そこで今後、大きな気孔に樹脂を充填することで気孔サイズの異なる供試材料を作製し、熱変形量の測定を行う。それによって、収縮から膨張に転じる気孔サイズの特定を目指す。

さらに再突入環境を模擬した急速加熱場では、材料内部の激しい温度傾斜によって熱応力が発生し、層間剥離が観察された。これによって加熱面近傍の膨張量が準静的に比べ5~8%高くなった。しかし、先行研究では熱分解のガス圧による膨張変形が多数報告されている。これらの研究では、材料を横断する長い層間剥離が生成されており、この大きな層間剥離が膨張要因である事を示している。本研究では、アークプラズマ風洞試験の加熱面に対して積層角度を設けており、さらには材料を横断するほど大きな層間剥離は生じていない。そのため、ガス圧による膨張変形が生じた可能性は低い。しかし本研究における考察のみでは、熱応力で発生したと考えられる比較的短い層間剥離が、ガス圧によって生じていないと断定することはできない。そのため今後は、準静的環境下でアブレータを炭化させ、ガス漏洩試験を用いて意図的に材料内部にガスを透過させることで、ガス圧による変形挙動を観察する。また高温で面内方向の圧縮試験を行い、本研究で観察された層間剥離が圧縮応力によって生じたものであるかの確認を行う。

高温かつ高速気流環境下では、繊維バンドルの面外方向の開口と熱応力で生じる層間剥離によって材料が膨張し、どちらも繊維軸方向に圧縮応力が加わることで亀裂が開口した。そこで数値解析で算出した急速加熱場における熱応力と、樹脂の収縮で生じる圧縮応力から、昇温過程で繊維軸方向に生じる圧縮応力を算出する。さらに面内方向への圧縮試験を行い、応力と変形の相関を定量的に評価する。この機械試験で得られた圧縮応力を昇温過程における応力に換算し、変形量予測モデルの確立を目指す。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、惜しみないご助言、ご教授を頂きました総合研究大学院大学物理科学研究科 八田博志教授に深く感謝申し上げます。八田教授には東京理科大学基礎工学部在学中より、耐熱材料に関する研究のご指導をいただいて参りました。当時、右も左もわからない私に、終始暖かい激励と適切なご指導の基、研究者としての多くの基礎をご教授していただきました。私の未熟さ故に、大変ご迷惑とご苦勞をおかけした事をお詫びするとともに深い感謝の意を表したく存じます。

本研究に対する議論に加え、装置の取扱いや適切な実験手法をご教授くださいました宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 後藤健准教授に感謝申し上げます。また、後藤准教授には大変お忙しいなか、本学位審査の主査を務めていただきました。重ねて深く感謝致します。さらに、副査を務めていただくとともに、常々適切なご指摘、ご助言を頂きました 同 山田哲哉准教授、東京理科大学 向後保雄教授、ならびに、審査委員として他の専門的視点でご指導くださいました松原三郎教授に深く感謝申し上げます。

本研究実施にあたり、企業の専門家として研究内容や方針に対する多くのご助言を頂きました株式会社株式会社IHIエアロスペース 平井研一様にこの場を借りて深く感謝申し上げます。

またドイツでの研究生活の機会を与えていただき、現地での生活を支えていただきました GABO QUALIMETER Testanlagen GmbH の Herbert Mucha 氏に深く感謝申し上げます。さらには共同研究先として、世界的に優れた実験装置を提供していただいたバイロイト大学の Walter Krenkel 教授、ならびにシュツツガルト大学の Georg Herdrich 准教授に感謝致します。

研究生活において、常日頃様々な面でご支援いただきました宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 八田研究室秘書の長坂裕子様をはじめとする研究室の先輩方、同期、後輩の皆様へ深く感謝致します。特に当時学部生であった私の面倒を懇切丁寧にしていただいた栗田大樹様、小林寛様、さらには学部及び修士課程における苦楽をともにしました同期の風間圭佑氏、吉村純一氏に感謝申し上げます。また寸暇を惜しまず共に研究を行い、本研究をサポートしてくれ

た後輩の福田幸平氏、小川諒氏には深甚なる感謝の意を表します。

研究生活の合間の小休止としてお昼休みのサッカーを共に行い、精神面で大きなサポートをしていただいた宇宙航空研究開発機構 鈴木保志を代表とするサッカー部の皆様に御礼申し上げます。

また、本研究に関する全ての土台となる生活を、あらゆる面で支えていただいた両親を始めとする家族に深く感謝し致します。

本研究は、多くの研究助成、補助金等により実施されたものです。ここに記して感謝の意を表します。

- ① 総合研究大学院大学コース別教育研究補助予算
- ② 総合研究大学院大学海外学生派遣事業
- ③ 科学研究費補助金 基盤研究 (B) 課題番号 22360283
- ④ 科学研究費補助金 基盤研究 (B) 課題番号 25289311
- ⑤ DAAD ドイツ学術交流会

平成 26 年 5 月  
久保田 勇希