

# 高放射ガラスセラミックスの開発と その分光学的および数値的性能評価\*

橋本 みゆき<sup>†</sup> 篠田 昌久<sup>‡</sup> 鎌田 祐一<sup>¶</sup>  
北川 邦行<sup>§</sup> 新井 紀男<sup>§</sup> 岩田 美佐男<sup>†</sup>

## Development of a High-Emissivity Glass Ceramics and Spectroscopic and Numerical Evaluations of Its Performance

Miyuki HASHIMOTO, Masahisa SHINODA, Yuichi KAMATA,  
Kuniyuki KITAGAWA, Norio ARAI and Misao IWATA

### Abstract

A newly developed high-emissivity glass ceramics, which contains B<sub>4</sub>Si fine particles uniformly dispersed in SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix glass, stably keeps the high emissivity over 0.8 even under the high temperature over 1500 K. Thermal resistivity of a refractory tile is improved by coating the material on its surface, because the heat release from the surface due to radiative heat transfer can be enhanced and the heat invasion into the tile due to conductive heat transfer can be lowered. Spectroscopic measurements by two-color pyrometry and numerical simulations were performed to evaluate the thermal performances of the material. The coating surface was heated with a small flame, steady 2-D radiant intensity was measured and temperature distributions on the surface were estimated by two-color thermometry. By the numerical simulations, furthermore, unsteady 3-D temperature distribution and convective, conductive and radiative heat fluxes were calculated to examine the thermal barrier effect of the coating surface. As a result, it was clarified that the high-emissivity glass ceramics had the thermal performances enough to apply for thermal barrier system of the Japanese Space Shuttle: HOPE-X.

**Key Words:** High-Emissivity Glass Ceramics, Refractory Tile, Radiative Heat Transfer, Two-Color Pyrometry, Numerical Simulation

記号		$h$	: 対流熱伝達係数 [W/m <sup>2</sup> ·K]
$C_1$	: プランクの式中の係数 [W·m <sup>2</sup> ]	$k$	: 熱伝導率 [W/m·K]
$C_2$	: プランクの式中の係数 [m·K]	Nu	: ヌッセルト数 [-]
$c$	: 比熱 [J/kg·K]	Pr	: プラントル数 [-]
$D$	: 断熱タイルの直径 [m]	$q_{conv}$	: 対流熱流束 [W/m <sup>2</sup> ]
$E$	: 放射強度 [W/m <sup>2</sup> ]	$q_{cond}$	: 伝導熱流束 [W/m <sup>2</sup> ]
$H$	: 断熱タイルの高さ [m]	$q_{rad}$	: 放射熱流束 [W/m <sup>2</sup> ]

\* Received : July 8, 2002, Editor : Kazuhiko KUDO

<sup>†</sup> Noritake Company Limited (3-1-36 Noritake-shin-machi, Nishi-ku, Nagoya 451-8501, Japan)

<sup>‡</sup> Department of Aerospace Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

<sup>¶</sup> Department of Physics, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan)

<sup>§</sup> Research Center for Advanced Energy Conversion, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

$R$	: 輻射強度比 [-]
$Re$	: レイノルズ数 [-]
$r$	: $r$ 方向空間座標 (円筒座標系) [m]
$S_{12}$	: 光学系補正係数 [-]
$T$	: 断熱タイル温度 [K]
$T_0$	: 火炎 (燃焼ガス) 温度 [K]
$T_\infty$	: 周囲空気温度 [K]
$t$	: 時間 [s]
$z$	: $z$ 方向空間座標 (円筒座標系) [m]
$\Delta r$	: $r$ 方向空間ステップ幅 [m]
$\Delta z$	: $z$ 方向空間ステップ幅 [m]
$\Delta t$	: 時間ステップ幅 [s]
$\varepsilon$	: 輻射率 [-]
$\theta$	: $\theta$ 方向空間座標 (円筒座標系) [rad]
$\lambda$	: 波長 [m]
$\lambda_1$	: 2色法に用いる波長 [m]
$\lambda_2$	: 2色法に用いる波長 [m]
$\rho$	: 質量密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	: ステファン・ボルツマン定数 [W/m <sup>2</sup> ·K <sup>4</sup> ]

## 1. 緒言

耐熱材料の開発において、耐熱性、軽量性、力学的強度などの要求条件が最も厳しい分野の一つは航空宇宙分野であろう。例えば、アメリカ航空宇宙局 (NASA) のスペースシャトルに代表されるような地球上と宇宙空間を行き来する宇宙往還機が地球大気圏に再突入する際、大気との摩擦によって機体の表面温度が上昇し、機体先端部 (ノーズコーン) では 1800 K に、また機体下面では 1300~1500 K に、さらに機体上面でも 600~1000 K に達する[1]。このような厳しい摩擦熱から機体を保護するため、現在、主に2種類の耐熱設計法が用いられている。一つは摩擦熱を吸収してゆっくりと熱分解するアブレーション材料を使う方法である。しかしこの方法では毎回材料を交換する必要があるため、再使用できないという欠点を持つ[2]。もう一つは、再突入の際に到達する高温にも耐えられる材料を用いる方法である。耐熱性と同時に軽量かつ高強度である必要性から、セラミックタイル素材の使用が有効であると考えられている。実際、NASA のスペースシャトルにおいても後者の方法が用いられている[3]。

近年、日本でも国際宇宙ステーション建設への参入を控え、日本版スペースシャトル: HOPE-X など

の宇宙往還機も計画されている。その機体を摩擦熱から保護する方法としては、やはり断熱性に優れたセラミックタイル素材で、機体表面の大部分を覆う方法が用いられる[3]。現段階で採用が予定されている断熱タイルは、セラミックス繊維の三次元網目構造によって軽量性 (0.103 g/cm<sup>3</sup>) や低熱伝導性 (0.057~0.186 W/(m·K)) を高いレベルで達成している[4]。また断熱タイルの熱防護性能や力学的強度の向上をはかるため、その表面は特殊なコーティングがされている。機体上面の断熱タイルに白色のガラスコーティングを施すことによって、太陽光による熱流入を反射機構によって防止する。また、機体先端部や下面の断熱タイルには黒色の高輻射ガラスセラミックスのコーティングを施し、摩擦熱を輻射機構により外部へ逃がし、機体内部への熱の侵入を防ぐ。すなわち、摩擦熱の発生する機体先端部や下面のコーティングには、高い輻射率をもつ材料を使用する必要がある。

本論文では特に、1500 K の高温条件下においても輻射率が 0.8 以上に維持されるという極めて優れた輻射特性を示す高輻射ガラスセラミックスの開発と、それによって表面をコーティングした断熱タイルの熱遮断性能評価 (分光学的評価および数値的評価) を行った結果について報告する。

## 2. 高輻射ガラスセラミック材料の開発

### 2.1 開発コンセプト

空気やガスが非常に希薄な宇宙空間やそれに近い環境下での伝熱においては、伝導や対流の効果は小さく、輻射が支配的である。材料表面で発生した熱を効率よく外部へ逃がすためには、放射冷却を利用することが有効である。例えば Fig. 1 に示すように、地球大気圏再突入時における宇宙往還機の断熱タイル表面には、大気との摩擦熱によって大きな熱流束が加わる。その熱を輻射熱流束の形で宇宙空間へ逃がすことができれば、その分だけ断熱タイル内部へ流入する伝導熱流束を小さく抑えることが可能になり、よって機体を熱から防護することができる。すなわち熱が断熱タイル内部へ伝わる前に、輻射機構によりその表面で瞬時に外部へ熱を逃がし、熱を遮断するのである。そのためには、できるだけ高い輻射率を安定に保持する被覆材料 (断熱タイル表面をコーティングする材料) の開発が望まれた。

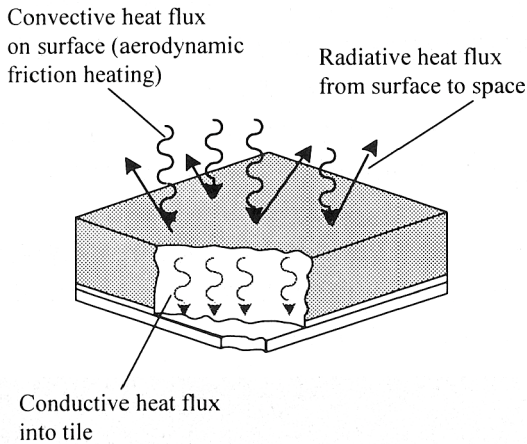


Fig. 1 Convective, conductive and radiative heat fluxes on surface of refractory tile

一般に炭素複合材料などの耐熱材料は、不活性または還元雰囲気ならば 3000 K 以上の高温に耐え、しかも 0.9 程度の高い輻射率を示すことが知られている。しかし炭素材料は耐酸化性に難があり、また材料の一部にクラックが入るとそれが進行し、材料そのものが破壊されて再利用することができないという本質的な欠点がある。

マトリックス（母材）にガラスを使用した材料であれば、耐熱性は炭素複合材料などの耐熱材料に劣るものの、酸化雰囲気に強く、再加熱によってクラックの補修も可能になるという長所をもつ。そこで今回新たに開発した高輻射ガラスセラミックスは、Fig. 2 に示すように  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスをマトリックスとし、その中に高輻射顔料である  $\text{B}_4\text{Si}$  の粒子を均一に分散させた微視的構造をもつ。添加された高輻射顔料の効果により、高温条件下においても高い輻射率を保持できる可能性が高い。

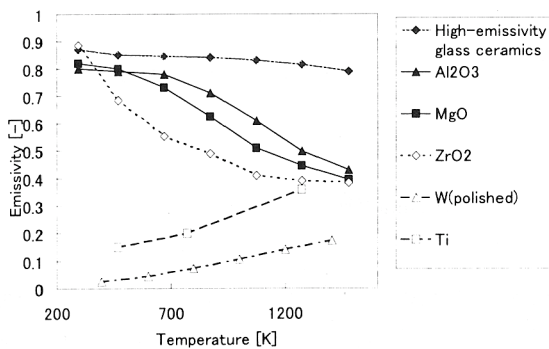


Fig. 3 Temperature dependence of emissivities of various materials (normal total emittance)

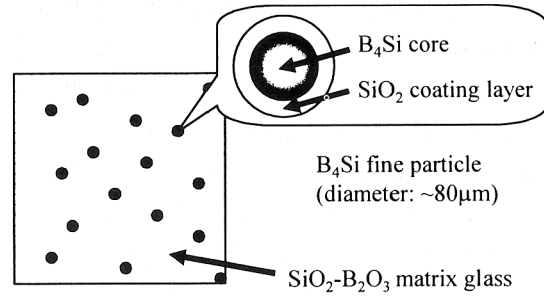


Fig. 2 Microscopic structure of high-emissivity glass ceramics

Fig. 3 には各種耐熱材料の輻射率の温度依存性を示す[5, 6]。耐熱性という観点からは、チタン (Ti) やタングステン (W) などの金属材料も優れているが、一般にそれらの輻射率は 1500 K の高温領域において 0.2~0.4 と低い。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  といった酸化物系セラミックス材料は、室温では 0.8~0.9 という高い輻射率を示すが、温度が上昇するにつれてその値は徐々に減少し、1500 K では 0.4 付近まで低下してしまう。それに対して、今回新たに開発した高輻射ガラスセラミックスは、1500 K の高温条件下においても室温と同レベルの 0.8 以上という高い輻射率を保持できる。

## 2.2 調製方法

以下に高輻射ガラスセラミックスによるコーティング層の調製方法を示す (Fig. 2 を参照)。

### (1) マトリックスの選択

マトリックスとなるガラスは、使用温度、雰囲気、被コーティング材料の熱膨張率などを考慮し、使用条件に適した組成のものを選択する必要がある。今回は 1300 K 以上の高温領域で使用することを想定して  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスを使用した。

### (2) 高輻射顔料の耐熱処理

高輻射顔料 (平均粒径 80  $\mu\text{m}$  の粒子) を無処理のままマトリックスに添加すると、焼成過程で酸化され、輻射特性が著しく低下するので、高輻射顔料とマトリックスとの反応を抑制する前処理が必要である。そのため、セラミックスの前駆体であるペルヒドロポリシラザンを使用し、高輻射顔料の表面を高温安定性のよい高純度  $\text{SiO}_2$  膜でコーティングする処理を行った。

### (3) コーティング層の形成

高輻射ガラスセラミックスを断熱タイル (基材)



の表面にコーティングして使用するため、耐熱処理した高放射顔料とガラス原料(マトリックス),そして断熱タイルにコーティングする際のバインダーとなる2%メチルセルロース水溶液をエタノールに添加し、混合した。高放射顔料の添加量は調製時の固形ガラス全質量(バインダーは除く)の2.5%とした。こうして調製されたコーティング溶液を断熱タイル上にスプレーによって吹き付け、乾燥および焼成を経て、コーティング層の形成を行った。

### 3. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察と曝露試験

断熱タイルと高放射ガラスセラミックスの SEM 写真をそれぞれ Fig. 4 (a) と (b) に示す。断熱タイルはセラミックス繊維が複雑に絡み合った3次元網目状構造をもつことにより、発泡スチロールと同程度の軽量性 ( $0.103 \text{ g/cm}^3$ ) を達成している。また高放射ガラスセラミックスは  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラス(白色部分)をマトリックスとし、高放射顔料  $\text{B}_4\text{Si}$  (黒色部分)の粒子が均一に分散した微視的構造をもつ。

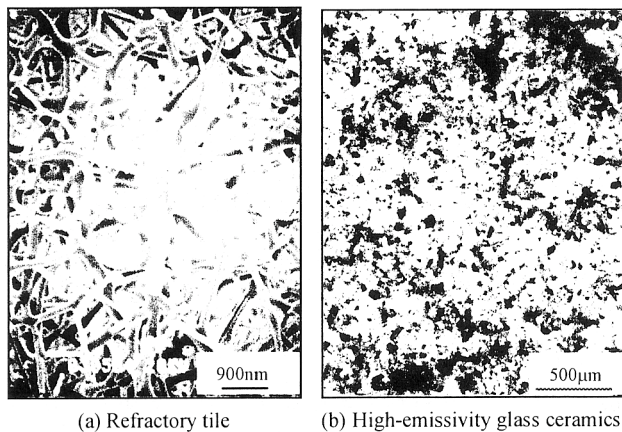


Fig. 4 SEM photographs of refractory tile and high-emissivity glass ceramics

高放射ガラスセラミックスで表面をコーティングした断熱タイルの熱遮断性を調べるため、最高火炎温度が 2100 K のブタン-酸素予混合火炎によって1時間の曝露試験を行った。(a)高放射ガラスセラミックス(高放射顔料を含むマトリックス)と(b)マトリックス(高放射顔料を含まないマトリックス)のそれぞれをコーティングした2種類の断熱タイルを用意して、(a),(b)の熱遮断性を比較した (Fig. 5)。

その結果、高放射ガラスセラミックスをコーティングした断熱タイル(a)は曝露試験前後で外観に何

ら変化がなく、また SEM による微視的観察でも曝露試験前後で高放射顔料の変化は見られず、安定して存在し続けていることがわかった。一方、マトリックスをコーティングした断熱タイル(b)は火炎照射位置で材料の融点を超えて高温になったため、断熱タイルの溶融が確認された。

以上から、マトリックス中に添加された高放射顔料が、コーティング面の放射性能の向上に大きく寄与していることが証明された。

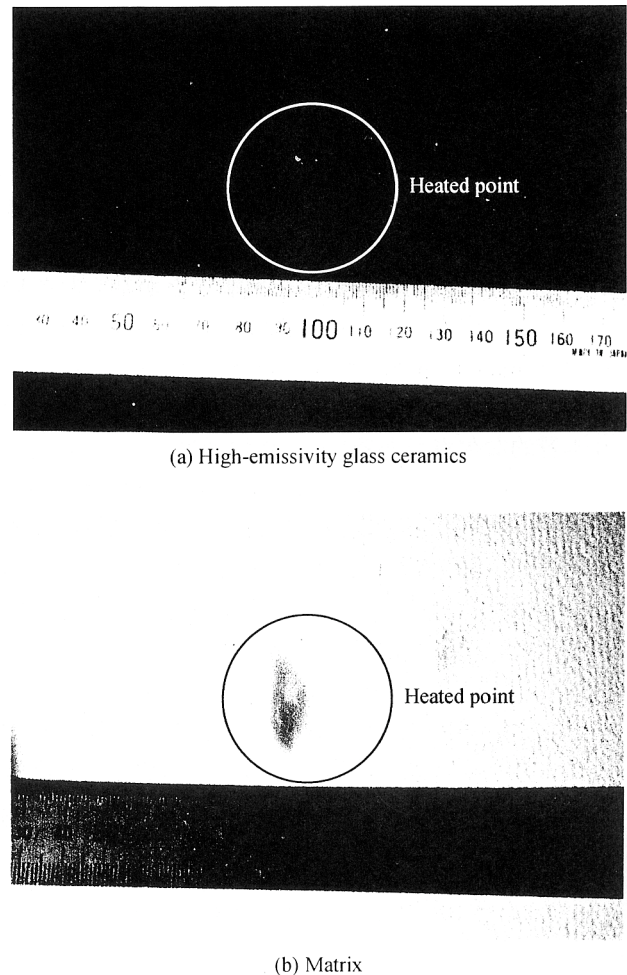


Fig. 5 Refractory examination

### 4. 分光学的性能評価

高放射ガラスセラミックス・コーティングの効果を実量的に評価するため、2色法[7]を用いて放射スペクトル中の2波長の放射強度比からコーティング面の2次元温度分布を求め、その放射性能を調べた。



#### 4.1 2色法の原理

理想的な黒体から放射される輻射強度(単位時間、単位面積あたりに放射される、単位波長あたりの輻射エネルギー)  $E$  はプランクの式:

$$E(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]} \quad (1)$$

で表され、 $\lambda$  は放射される電磁波の波長、 $T$  は物体表面の温度、そして2つの係数はそれぞれ  $C_1 = 3.742 \times 10^{-16} \text{ W}\cdot\text{m}^2$ 、 $C_2 = 1.439 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{K}$  である。特に波長が十分短く  $\exp(C_2/\lambda T) \gg 1$  のとき、式(1)はウィーンの様式で近似することができ、さらに物体を灰色体と仮定して輻射率  $\varepsilon$  (波長依存性のない一定値で  $0 < \varepsilon < 1$ ) を考慮すると、

$$E(\lambda, T) = \frac{\varepsilon C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (2)$$

と表される。異なる2波長  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  における輻射強度の比をとると、

$$R(T) = \frac{E(\lambda_2, T)}{E(\lambda_1, T)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \exp\left[\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right] \quad (3)$$

が導かれる。ここで比をとったことにより、式(2)の定数  $\varepsilon C_1$  は消去されている。こうして得られた式(3)にしたがって、2波長  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  の輻射強度比から物体表面の温度  $T$  を求める方法を2色法(連続光2色法)という。

#### 4.2 測定方法

測定用サンプルとしては、高輻射ガラスセラミックス(高輻射顔料を含むマトリックス)とマトリックス(高輻射顔料を含まないマトリックス)のそれぞれを表面にコーティングした2種類の断熱タイル(縦300 mm×横300 mm×厚さ100 mm)を用意した。コーティング層厚さはいずれも0.3 mmである。曝露試験と同様に、バーナー火炎で両者の表面を加熱し、それらから放射される輻射強度の比較から高輻射ガラスセラミックス・コーティングの性能評価を行った。

Fig. 6 に計測装置を、Table 1 に CCD カメラの撮影

条件をそれぞれ示す。垂直に立てた断熱タイルに対し、角度  $15^\circ$  でバーナー火炎を当てた。火炎先端部が断熱タイルのコーティング面に当たるように、バーナーノズルからコーティング面までを水平距離で20 mmとした。バーナーには体積流量0.03 l/minのLPGと0.3 l/minの $O_2$ を供給し、当量比0.5の予混合火炎を形成させた。火炎温度を2線法[8]により測定したところ、コーティング面上での火炎温度は2300 Kであった。なお今回用いた2線法は、火炎中にCr溶液を導入し、Crの2組の発光バンド(Cr1: 357~360nm, Cr2: 425~429nm)の比から温度を求める方法である。

コーティング面からの輻射スペクトルを、CCDカメラに設置した中心波長700 nm(半値幅220 nm)および900 nm(半値幅240 nm)の光学フィルターを通して測定し、これら2波長の輻射強度を得た。測定物からの光量が多いとCCD素子が飽和してしまうため、透過光を減衰させるNDフィルター(波長700 nmでは0.04%、波長900 nmでは0.12%に透過光を減衰)を光学フィルターの前に設置した。

#### 4.3 黒体炉による検量線の作成

実際に2波長の輻射強度比  $R(T)$  を測定した場合、式(3)にはそれぞれの波長でのCCD素子の感度効率や光学フィルターの透過率などの装置固有の値が組み合わさった装置定数  $S_{12}$  が加わり、

$$R(T) = S_{12} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \exp\left[\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)\right] \quad (4)$$

と表される。装置定数  $S_{12}$  は測定系ごとに異なるため、黒体炉を用いて装置定数の影響を含めた温度  $T$  と輻射強度比  $R(T)$  の関係を求めた。

Fig. 6 の断熱タイルの位置に黒体炉を設置し、1073 Kから1473 Kまで20 K毎に、黒体炉の輻射スペクトルを測定した。700nmと900nmでの輻射強度比を求め、輻射強度比から温度を求める検量線を作成した。なお検量線には式(4)に示した装置定数  $S_{12}$  の影響が加味されている。

高輻射ガラスセラミックス・コーティングの性能評価では、測定された2波長の輻射強度から、火炎および暗電流等を含めたバックグラウンドを差し引いて正味の輻射強度を算出し、上記の検量線を用いて輻射強度比から温度を求めるという手順をとった。

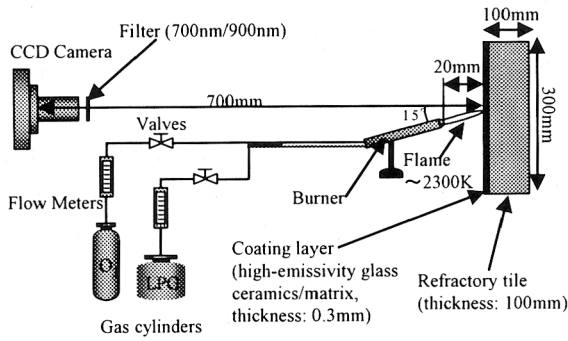


Fig. 6 Experimental apparatus for two-color pyrometry

Table 1 Conditions of CCD camera

Focal distance [m]	$700 \times 10^{-3}$
Exposure time [s]	1.0
Optical filter	
Center wavelength [nm]	700 / 900
Bandpass [nm]	220 / 240
Transmittance [%]	80 / 80
ND filter	
Transmittance [%]	0.04 / 0.12
Efficiency [%]	36.8 / 25.6

5. 数値的性能評価

高輻射ガラスセラミックス・コーティングの効果  
をより定量的に評価するため、分光学的計測による  
定常2次元温度分布のみでなく、数値計算によって  
非定常3次元（軸対称2次元）温度分布も求めた。  
さらに実験的には同時に測定することが困難な3つ  
の熱流束（対流熱流束・伝導熱流束・輻射熱流束）  
の時間変化や、それらのコーティング面輻射率への  
依存性を定量的に調べた。

5.1 解析モデル

Fig. 7に示すような解析モデルを考えた。これは、  
上面に厚さ 0.3 mm の高輻射ガラスセラミックス・  
コーティングを施した直径  $D=100$  mm, 高さ  $H=100$   
mm の円柱形状の断熱タイルに対して、垂直上方か  
らバーナー火炎で加熱するという問題をモデル化し  
たものである。円筒座標系  $(r, \theta, z)$  の原点  $O$  を断熱  
タイル上面（コーティング面）の中心にとり、 $z$  軸  
に対する軸対称性を仮定することによって、 $0 \leq r \leq$   
 $D/2, 0 \leq z \leq H$  の2次元縦断面内の温度分布を計算す  
る。

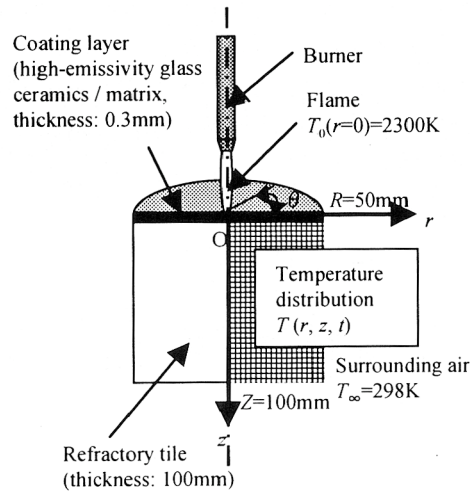


Fig. 7 Analytical model for numerical simulation

数値計算に必要な高輻射ガラスセラミックスと  
断熱タイルの各種物性値（密度  $\rho$ , 比熱  $c$ , 熱伝導  
率  $\lambda$ ）は、Table 2 に示す実測値（温度依存性を考慮  
したもの）を用いた。簡単化のため、 $z=0$  のコーテ  
ィング面への熱の流入はバーナー火炎の燃焼ガスか  
らの対流熱流束のみであり、燃焼ガスは原点を中心

Table 2 Properties of refractory tile and high-emissivity glass ceramics ( T=297-1473K )

	High-emissivity glass ceramics	Refractory tile
Thermal conductivity [W/(m·K)]	1.17-4.31	0.057-0.186
Specific heat capacity [J/(kg·K)]	$0.783-3.765 \times 10^3$	$0.741-1.218 \times 10^3$
Mass density [kg/m <sup>3</sup> ]	$2.118 \times 10^3$	$0.103 \times 10^3$
Contraction rate (1523K, 5 times) [%]	—	0.04
Thermal expansion rate (surface inside) [1/K]	—	$2.14 \times 10^{-6}$
(surface outside) [1/K]	—	$1.75 \times 10^{-6}$
Mechanical strength (inside tension) [N/m <sup>2</sup> ]	—	$8.4 \times 10^5$
(outside tension) [N/m <sup>2</sup> ]	—	$4.2 \times 10^5$
(outside compression) [N/m <sup>2</sup> ]	—	$3.1 \times 10^5$

とするガウス関数的な温度分布をもつものとした。ここで燃焼ガスの中心温度は  $T_0(r=0)=2300$  K, 周囲空気の温度は  $T_\infty=298$  K とし, 対流熱伝達係数  $h$  はレイノルズ数  $Re$  とプラントル数  $Pr$  の関数であるヌッセルト数  $Nu(Re, Pr)$  から見積もった。コーティング面に加えられた対流熱流束の一部は, そのままコーティング面上で放射熱流束により外部へ逃がされ, 残りが断熱タイル内部を伝導熱流束として伝わる。コーティング材料は一定の放射率  $\varepsilon$  をもつ灰色体であると仮定し, その放射スペクトル (プランクの式 (1) に  $\varepsilon$  をかけたものである。一般的に  $\varepsilon$  は波長と温度の関数であるが, ここでは後に示されるように一定値とした) を全波長に渡って積分した式:

$$\int \varepsilon(\lambda) E(\lambda, T) d\lambda = \varepsilon \lambda T^4 \text{ を放射熱流束として計算}$$

に組み込んだ。なおコーティング材料に高放射ガラスセラミックスを用いた場合は  $\varepsilon=0.8$ , マトリックスを用いた場合は  $\varepsilon=0.1$  に相当する。また断熱タイルの側面  $r=D/2$  と下面  $z=H$  はそれぞれ断熱壁とした。

## 5.2 基礎方程式

数値計算に用いた基礎方程式, 初期条件, 境界条件を以下に示す。

基礎方程式:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( rk \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (5)$$

初期条件:

$$T = T_\infty \quad (t=0) \quad (6)$$

境界条件:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{1}{\lambda} \left[ h(T_0 - T) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4) \right] \quad (z=0) \quad (7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (z=H) \quad (8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (r=0) \quad (9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (r=D/2) \quad (10)$$

ここで  $T, T_0, T_\infty, t, \rho, c, k, \sigma, h, \varepsilon$  は, それぞれ断熱タイル温度[K], 火炎 (燃焼ガス) 温度[K], 周囲空気温度[K], 時間[s], 密度[kg/m<sup>3</sup>], 比熱[J/kg·K], 熱伝導率[W/m·K], ステファン・ボルツマン定数[W/m<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>], 対流熱伝達係数[W/m<sup>2</sup>·K], 放射率[-]である。基礎方程式を離散化するときの計算格子点は,  $r$  方向には等間隔に100点 (空間ステップ幅:  $\Delta r=0.50$  mm),  $z$  方向には不等間隔に250点 (空間ステップ幅:  $\Delta z=0.06 \sim 1.34$  mm) とし, 特にコーティング層内部には5点の格子点をとった。また時間積分の時間ステップ幅は  $\Delta t=5.0 \times 10^{-5}$  s とした。

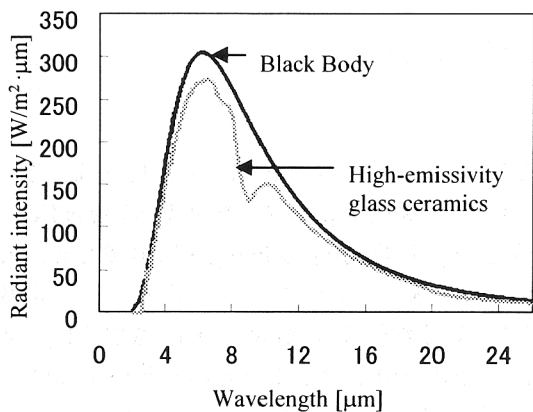
## 6. 結果と考察

### 6.1 分光学的計測

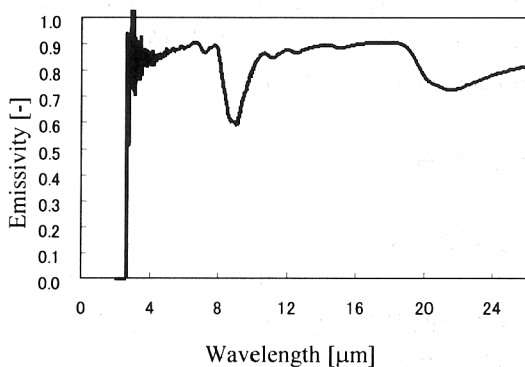
高放射ガラスセラミックスをコーティングした断熱タイルの表面温度が473 Kのときの放射スペクトル (連続スペクトル) および放射率の波長依存性を Fig. 8に示す (FT-IRにて実測)。

Fig. 8 (1) の横軸は波長 $\lambda$ , 縦軸は放射強度 $E(\lambda)$ であり, Fig. 8 (2) の横軸は波長 $\lambda$ , 縦軸は分光放射率 $\varepsilon(\lambda)$ である。ただし後に2色法で用いる2波長 (700 nm, 900 nm) は, ここに示した放射スペクトルの波長領域よりも短波長側にあり, 式(2)を導く際に仮定したウィーンの式が成立する領域に存在する。Fig. 8 (1) および (2) の $\lambda=9 \mu\text{m}$ あたり見られる赤外吸収は, コーティング材料のマトリックス中に含まれるSi-Oの振動レベルによるものであると考えられる。このSi-Oに起因する $\lambda=9 \mu\text{m}$ 付近の吸収帯と $\lambda=22 \mu\text{m}$ 付近の吸収帯を除いた全波長域において, その放射率は波長によらずほぼ一定値をとり,  $\varepsilon=0.85 \sim 0.90$ であることがわかった。したがってFig. 8より, コーティング面をなす高放射ガラスセラミックスは近似的に灰色体 (放射率は波長依存性のない一定値) の放射強度分布をもつとみなすことができ, 式(2)を導く際の仮定が妥当なものであることがわかる。また高放射ガラスセラミックスの放射率の温度依存性については, 既にFig. 3に示した通りである。その変化率は10%以内であり, ほぼ一定値と判断できる。





(1) Dependence of radiant intensity on wavelength



(2) Dependence of emissivity on wavelength

Fig. 8 Radiation spectrum of high-emissivity glass ceramics ( T=473K )

断熱タイルのコーティング面を火炎による加熱を開始してから 600 s の時点の輝度分布を Fig. 9 に、表面温度分布を Fig. 10 にそれぞれ示す。

輝度分布は中心波長 900 nm の光学フィルターを用いて CCD カメラで撮影したものであり、表面温度分布は 700 nm と 900 nm の 2 波長を用いた 2 色法 (式(4)に基づく) から求めたものである。以下では、高放射ガラスセラミックス (高放射顔料を含むマトリックス) をコーティングした断熱タイルを(a)、マトリックス (高放射顔料を含まないマトリックス) をコーティングした断熱タイルを(b)と表記する。

Fig. 9 の輝度分布を比較すると、(a)の方が(b)と比べて輝度が高く、それぞれの中心部の最大輝度値では 25 倍以上の差があった。一方、Fig. 10 の表面温度分布では、(a)と(b)で同じ加熱方法をとっているにもかかわらず、(a)の中心温度は 1500~1600 K であるのに対して、(b)は 2100 K 以上の高い値を示した。つまり(a)は(b)に比べて輝度は高く、表面温度は低い。

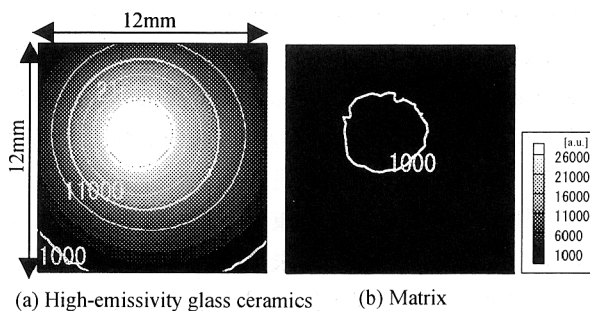


Fig. 9 Radiation intensity distributions on coating surface of refractory tile (experimental t=600 s)

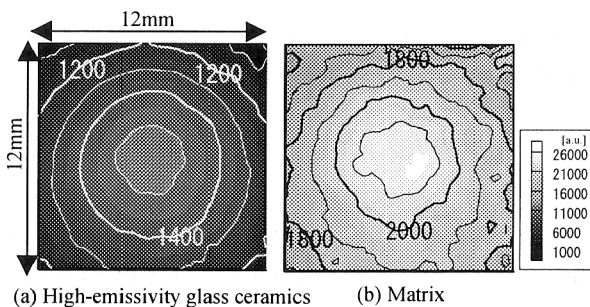


Fig. 10 Temperature distributions on coating surface of refractory tile (experimental t=600 s)

このことから、(a)は放射によって多くの熱を外部に逃がしているため、表面温度の上昇が抑えられていると考えられる。さらに Fig. 10 からは、(b)より(a)の方が温度等高線の間隔が広く、温度勾配が緩やかであることが分かった。(a)と(b)の間でコーティング材料の熱伝導率はそれほど変わらないため、コーティング面へ流入する熱量の差がそのまま温度勾配の差として現れているものと解釈した。このことから、放射で多くの熱を逃がすことのできる(a)の方が、コーティング面への熱流入量が小さいといえる。

また曝露試験のときと同様に、(a)は加熱後も表面状態に変化がないのに対し、(b)は加熱を続けるにつれて表面が融解し始めることがわかった。これは(b)のコーティング面が材料の融点を超えて高温になっている証拠である。

しかし、(b)の表面温度は実際よりも高く見積もられた可能性がある。その理由としては、融解 (相変化) に伴うコーティング面の放射率の変化、および見かけの光量の減少に起因した S/N 比の変化が考えられる。ガラス質は透過率が高く、表面での反射や散乱の影響を受けやすいため、表面状態により見かけの放射率が変化しやすい。また光量が減少すると放射強度の絶対値がバックグラウンド値に対して小さくなり、放射強度比を計算する際に生じる誤差が温

度算出に影響する。

以上の事から、(b)が示す温度分布は必ずしも真値と一致するとは言えないが、(a)よりも(b)の表面温度が高いという点に関しては明らかである。よって、高放射ガラスセラミックスを断熱タイルの表面にコーティングすることは、与えられた熱量を放射によって外部へ逃がす放射冷却効果を促進し、コーティング面の温度上昇を抑えるという結果を、分光学的計測によって定量的に確認することができた。

6.2 数値計算

計測結果同様、高放射ガラスセラミックス（高放射顔料を含むマトリックス）をコーティングした断熱タイルを(a)、マトリックス（高放射顔料を含まないマトリックス）をコーティングした断熱タイルを(b)と表記する。

定常状態（t=300 s 後）でのコーティング面（r-θ面）の温度分布、および断熱タイル縦断面（r-z面）の温度分布を Fig.11 に示す。

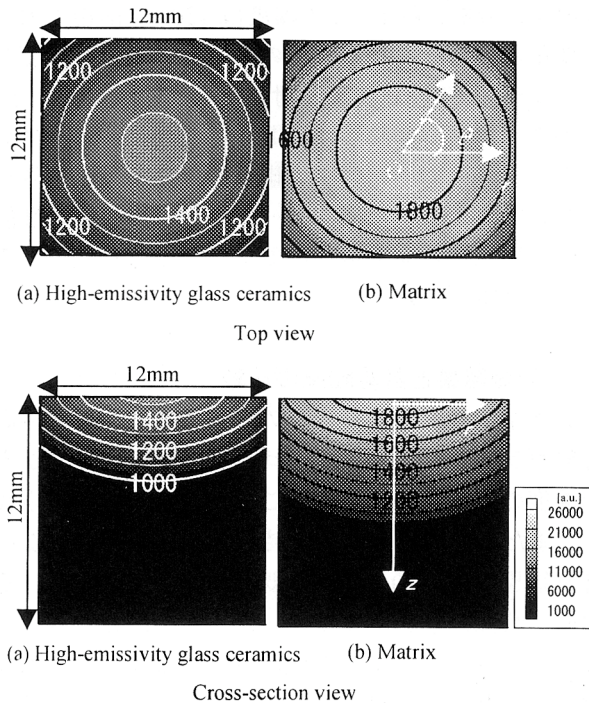


Fig. 11 Temperature distributions on coating surface and in longitudinal cross-section of refractory tile ( numerical simulation, t=300 s )

コーティング面の温度分布において、(a)、(b)ともに温度勾配に大差はないが、(a)は(b)より 350~370 K 温度が低く抑えられていることがわかった。また縦断面の温度分布では、(a)は(b)に比べてコーティング

面の表面温度が上昇しにくく、熱が断熱タイル内部へ伝わる速度が遅くなっていることがわかった。これらは(a)の放射冷却効果によって、断熱タイル内部へ流入する熱量そのものが小さくなっているためである。

Fig.12, Table 3 は(a)高放射ガラスセラミックス、(b)マトリックスをそれぞれコーティングした断熱タイルの上面中心点における温度と熱流束の時間変化を示している。

ここで3つの熱流束の定義式を以下に示す。

$$q_{conv} = h(T_0 - T) \tag{11}$$

$$q_{cond} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \tag{12}$$

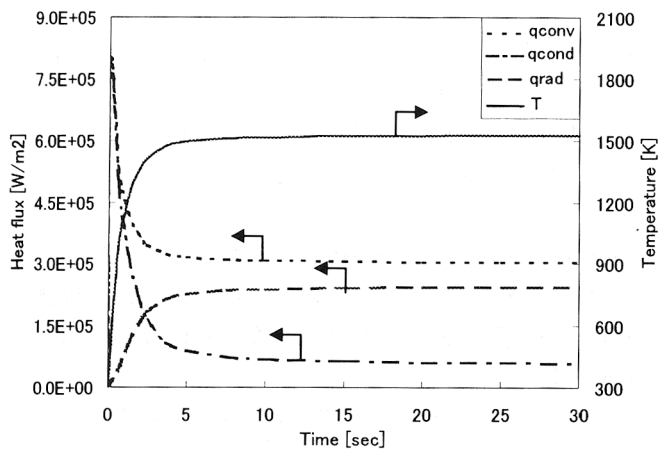
$$q_{rad} = \epsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4) \tag{13}$$

これら3つの熱流束の間には、コーティング面上におけるエネルギー保存則より  $q_{conv} = q_{cond} + q_{rad}$  という関係があり、対流伝熱によってバーナー火炎からコーティング面へ加えられた熱量は、一部が放射伝熱によりタイル外部へ逃がされ、残りが伝導伝熱によってタイル内部へ伝わる。

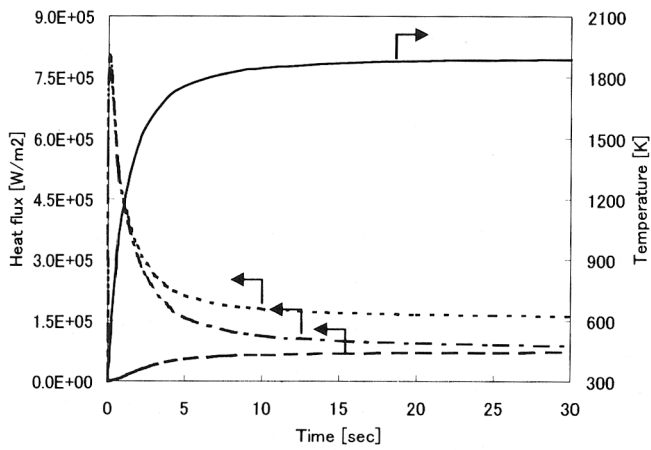
Fig.12 によって、初期時刻（t=0 s）ではバーナー火炎から 1 MW/m<sup>2</sup> 弱の対流熱流束が加えられていることがわかる。その後コーティング表面温度 T が、(a)では 1500 K まで、(b)では 1900 K まで急速に上昇する。それに伴って、火炎温度 T<sub>0</sub>（一定）と表面温度 T の差は小さくなるので対流熱流束は減少し、表面温度 T と周囲温度 T<sub>∞</sub>（一定）の差は大きくなるため放射熱流束は増加する。またそれらの差である伝導熱流束も減少する。

ここで温度と熱流束が十分に定常状態に達していると思われる時刻（t=300 s）において、3つの熱流束（対流熱流束・伝導熱流束・放射熱流束）の大きさを比較すると、(b)では放射熱流束：伝導熱流束 = 72 kW/m<sup>2</sup> : 89 kW/m<sup>2</sup> ≒ 4 : 5 と伝導伝熱の方が大きい。対して、(a)では放射熱流束：伝導熱流束 = 245 kW/m<sup>2</sup> : 59 kW/m<sup>2</sup> ≒ 4 : 1 のように放射伝熱が逆転して非常に大きくなった。すなわち、断熱タイルの表面を高放射ガラスセラミックスでコーティングすると、バーナー火炎から得た熱量の伝熱機構は、タイル内部への伝導よりも、タイル外部への放射の占める割合が格段に大きくなる事を示している。





(a) High-emissivity glass ceramics



(b) Matrix

Fig. 12 Temporal changes in temperature and heat fluxes at origin on coating surface of refractory tile (numerical simulation)

Table 3 Temporal changes in temperature and heat fluxes at origin on coating surface of refractory tile (numerical simulation)

	time[s]	T [K]	qconv[W/m <sup>2</sup> ] × 10 <sup>3</sup>	qrad[W/m <sup>2</sup> ] × 10 <sup>5</sup>	qcond[W/m <sup>2</sup> ] × 10 <sup>5</sup>
High-emissivity glass ceramics	30	1.5	3.0	2.4	0.59
Matrix	30	1.9	1.6	0.72	0.89
Initial Condition	0	0.30	0.0	0.0	0.0

また同じ解析モデル (Fig. 7) を用いて、コーティング面の放射率  $\epsilon$  をパラメータとして 0.0 から 1.0 まで連続的に変化させたとき、コーティング面中心点における温度と熱流束の変化を調べた結果を Fig. 13 に示す。

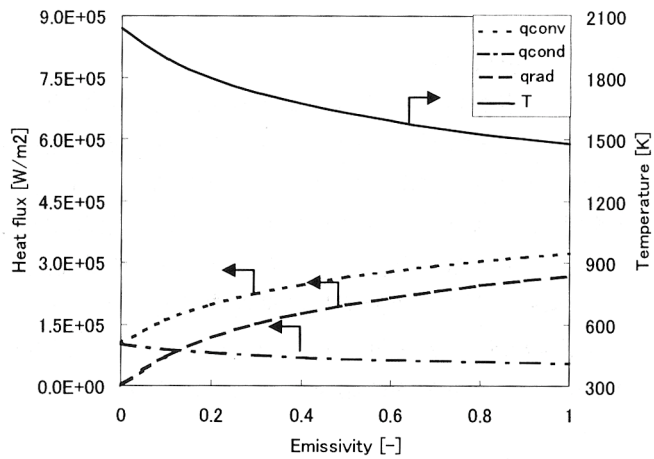


Fig. 13 Emissivity dependence of temperature and heat fluxes at origin on coating surface of refractory tile (numerical simulation,  $t=300$  s)

放射率が 0.0 から 0.4 程度まで変化すると、コーティング面から外部への放射伝熱が大きくなり、温度は 2000 K から 1700 K 程度まで大きく低下する。しかし放射率が 0.4 程度以上の領域においては、温度はより小さい勾配で一次関数的に変化するため、放射率が 0.8 から 1.0 での温度は 1500 K 前後で大きな変化は生じなくなる。このような挙動は、温度だけでなく、3つの熱流束に対しても同様に見られる。このことから、今回新たに開発した高放射ガラスセラミックスのもつ放射率の値 (1500 K の高温条件下において 0.8 以上) は、コーティング面の放射性能という観点から見ても、必要にして十分な値であることが証明できた。

### 6.3 計測結果と計算結果の比較

分光学的計測と数値計算のどちらにおいても、高放射ガラスセラミックスをコーティングした方が表面温度の上昇は抑えられることが定量的に確認された。また表面温度分布の経時変化に関して Fig.12 の計算結果では、30 s 後には既に定常状態となり、その後、時間が経過してもほとんど変化が見られなかった。それに対して、計測結果は 300 s 以降でも変化があったが、計測によって得られた温度分布には装置の性能に由来する多少の変動が含まれるため、計測結果と計算結果を厳密に比較することはできない。

定常状態になるまでの時間的ずれが生じる理由について考察すると、分光学的計測では 1 回の測定に 10~20 s を要するため、30 s 後、60 s 後という時間の決定に不確実性が生じる。しかしながら、時間が十分に経過した 600 s 後ではどちらも定常状態となる



ため、600 s 後において両者の比較を行った。

まず(a)について、計測結果の Fig.10 と計算結果の Fig.11 で比較すると、表面温度分布の最高温度およびその広がり（半値幅）はほぼ一致しており、お互いに矛盾のない結果が得られた。しかし(b)では、最高温度が異なり、計測結果の方が 200 K 高い値を示した。計測結果の考察でも記述したが、幾つかの理由から、計測結果は実際の温度より高く示されている可能性がある。(a)についての計測結果と計算結果が非常によく一致していることから、(b)の真値も計算値に近いと仮定した。この場合最高温度は 1900 K 付近であろうと推測した。しかし、そのような修正を行ったとしても、(a)は(b)に比べて 350 K 以上温度が低く抑えられていることから、高放射ガラスセラミックス・コーティングによる放熱効果は非常に大きいことがわかった。

以上の分光学的評価と数値的評価の結果を、日本版スペースシャトル HOPE-X が地球大気圏に再突入する過酷な熱的条件下での状況と置き換えて考えてみると、断熱タイルの表面を高放射ガラスセラミックスでコーティングした場合、大気との摩擦熱によって断熱タイル上面（コーティング面）の温度は 1500 K 以上に達するが、断熱タイル内部に伝導によって流入する熱は摩擦熱の 20 %に過ぎず、残りの 80 %は放射の形で宇宙空間へ逃がされることになる (Fig. 1 を参照)。この放射冷却効果により、断熱タイル下面（断熱タイルと機体壁との接合面）の温度は 500 K 以下まで下がることが推算され、高放射ガラスセラミックスでコーティングした断熱タイルの優れた熱防護性能が明らかになった。

## 7. 結言

本研究において、高放射ガラスセラミックスの開発、およびそれによって表面をコーティングした断熱タイルの熱遮断性能評価（分光学的評価と数値的評価）を行い、以下のような結論を得た。

1) 放射機構によって熱を効率よく外部へ逃がし、内部への熱の侵入を防ぐ新しい被覆材料、高放射ガラスセラミックスを開発した。これは  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスからなるマトリックス中に、高放射顔料  $\text{B}_4\text{Si}$  の粒子を均一に分散させた微視的構造をもつ。高放射ガラスセラミックスは 1500 K の高温条件下においても 0.8 以上の高い放射率を安定に保持するため、

この材料を基材の表面にコーティングするだけで放射冷却効果が促進され、基材内部への熱の侵入を大幅に減少させることができる。

2) 高放射ガラスセラミックスを表面にコーティングした断熱タイルをバーナー火炎で加熱し、2 色法を用いて、表面から放射される放射スペクトル中の 2 波長 (700 nm, 900 nm) の放射強度比から、定常 2 次元表面温度分布を求めた。これにより、材料の表面温度分布を 2 次元的に可視化することができ、その放射特性を温度分布の広がりから評価することが可能になった。高放射ガラスセラミックス・コーティングを施すと、流入する熱の大部分を外部へ逃がすことができ、断熱タイル内部への熱の流入が小さくなるため、その表面温度の上昇を抑える効果を持つことを実験的に確認した。

3) また簡単な解析モデルをもとにして数値計算を行うことにより、断熱タイル内部の非定常 3 次元温度分布を解析し、高放射ガラスセラミックスを表面にコーティングした断熱タイルの放射冷却性能を数値的に評価した。表面温度分布では計測と比較的良好一致が得られた他、計測では得られなかった縦断面内の温度分布を調べることにより、高放射ガラスセラミックス・コーティングが断熱タイル内部への熱の侵入を大きく遅らせることがわかった。また 3 つの熱流束（対流熱流束・伝導熱流束・放射熱流束）の時間変化と、それらのコーティング面放射率への依存性を調べた結果、今回開発した高放射ガラスセラミックスが、コーティング材料として表面温度上昇及び材料内への熱の侵入の抑制に対し、必要な性能を有していることが確認出来た。

4) 本研究で対象とした高放射ガラスセラミックス・コーティングを施した断熱タイルは、日本版スペースシャトル HOPE-X の熱防護システムとして採用されることを予定しているが、そのような場で要求される熱遮断性を安定かつ高レベルで達成していることが確認された。特に高温環境下において優れた放射性能を発揮する高放射ガラスセラミックスは、金属、セラミックス、プラスチックなどのあらゆる材料の表面にコーティングすることが可能であり、航空宇宙分野だけでなく、自動車、エネルギー、鉄鋼など、様々な分野への応用が期待出来る。

今後は、コーティング厚さの最適化、被覆物の形状を変えた場合の性能評価等を行い、上記分野での応用展開を目指す。

参考文献

- [1] 佐藤洋一, 田口元康, 山下政之, 山尾裕行, 原智彦, 安治敏行, 宇宙往還機用セラミックタイルの研究開発, 第30回記念飛行機シンポジウム講演論文集 (1992) 490-493.
- [2] Korb, L. J., Morat, C. A., Theatcher, C. S., The Shuttle Orbiter Thermal Protection System, Ceramic Bulletin (1981) 1188-1193.
- [3] 木元順一, 長尾広志, 前川昭二, 三田富雄, 伊牟田守, 平博仁, 深川仁, 脇田公仁彦, HOPE用熱防護システムの研究, 川崎重工技報, 113 (1992) 30-38.
- [4] 伝統と最先端-ファインセラミックスフェア'98-, 中日新聞朝刊(1998.3.10) 34
- [5] Touloukian, Y. S., Dewitt, D. P., Thermal Radiative Properties (1972) Plenum Press, New York.
- [6] Bramson, M. A., Infrared Radiation (1968) Plenum Press, New York.
- [7] Rybicki, G. B., Lightman, A. P., Radiative Processes in Astrophysics (1979) John Wiley & Sons, New York.
- [9] 大道寺英広, 中原武利 (編), 原子スペクトル測定とその応用 (1989) 学会出版センター.
- [10] 鎌田祐一, 岩田美佐男, 高橋英則, 都竹泰, 新井紀男, 高温耐熱材料-ガラスセラミックスの輻射伝熱特性, 第35回伝熱シンポジウム講演論文集 (1998) 473-474.
- [11] 橋本みゆき, 加藤真示, 岩田美佐男, 鎌田祐一, 新井紀男, 工藤一彦, 熱処理炉への応用のための高輻射ガラスセラミックスの伝熱特性評価, 第36回伝熱シンポジウム講演論文集 (1999) 463-464.
- [12] 橋本みゆき, 鎌田祐一, 篠田昌久, 北川邦行, 新井紀男, 岩田美佐男, 高輻射材料の高温非定常伝熱解析, 第37回伝熱シンポジウム講演論文集 (2000) 601-602.

---

Editor's Comments (工藤 一彦)

本報は、宇宙往還機の大气圏再突入時に機体保護の目的で使用される、高温で高い放射率を保持する新開発の熱遮蔽材料の特性評価に関するものである。著者等が新たに開発した高ふく射性材料について、大气との摩擦熱をふく射で宇宙空間に逃がすことで、表面温度の上昇を押さえる効果を実験と解析とから明らかにしており、このよう

な材料の実用性を示した点が評価される。工学的には今後、高ふく射顔料の粒子径とその含有率やこの材料のコーティング厚さと放射率の関係を定量的に明らかにすることが望まれる。また、実用的には、材料の健全性に影響を与える可能性のある、高ふく射顔料粒子とこれを包むガラスマトリックスとの間の温度差の評価も必要となってくることが考えられる。