

ハイブリッドロケット燃料に用いる低融点熱可塑性樹脂の 燃焼機構解明に関する実験的研究

坂野文菜^{*1}, 和田豊^{*1}, 三島有二^{*2}, 加藤信治^{*3}, 堀恵一^{*4}, 長瀬亮^{*1}

Experimental Studies on Combustion Mechanism of Low Melting Temperature Thermoplastic for Hybrid Rocket Fuels

Ayana BANNO^{*1}, Yutaka WADA^{*1}, Yuji MISHIMA^{*2}, Nobuji KATO^{*3}, Keiichi HORI^{*4}, Ryo NAGASE^{*1}

ABSTRACT

This paper summarizes the experimental studies for proposing combustion mechanism on a low-melting-temperature-thermoplastic (LT) as a hybrid rocket fuel. The LT is paraffin-based elastomer thermoplastic, which is consisted of paraffin oil, styrene block copolymer, xylene resin, and stearic acid. The LT fuel is expected to novel fuel which has better adhesivity, viscoelasticity, and reversible manufacturability compared to conventional fuels. However, the combustion mechanism has not been investigated. The thermal behavior is necessary to estimate their regression rate accurately. Therefore, this study focus on the phase transition and pyrolysis behavior of the LT fuel. At first, the fuel temperatures are measured with thermocouple under 2.0 MPa chamber pressure to observe the phase structure on burning fuel surface. At the same chamber condition, the combustion flame on the fuel surface is also visualized using high-speed camera. Finally, the flash pyrolysis is investigated up to 6,465 K s⁻¹ to develop the pyrolysis process of the LT fuel. The pyrolysis products are quantified by Gas Chromatograph and Mass Spectrometer. In higher pyrolysis temperature, the mass spectra indicates lower molecular weight range products. Pyrolysis behavior is discussed by combining the results of the temperature profile in the LT fuel and the pyrolysis process in paraffin-oil.

Keywords: hybrid rocket, temperature profile, visualization, flash pyrolysis, LT

概要

本稿は、ハイブリッドロケットの固体燃料として使用される LT 燃料の燃焼機構の解明に関して、これまでに実施した実験及びその成果をまとめたものである。LT 燃料は、パラフィンオイルにスチレン系エラストマやキシレン樹脂などを混和させた熱可塑性樹脂で、従来のパラフィン燃料と同等の燃料後退速度、そして優れた接着性や機械的物性を有する。この LT 燃料の燃料後退速度を詳細に予測するため、我々の研究では燃焼メカニズムの解明を目指している。そこでまず、ハイブリッドロケット燃焼条件における高分子燃料の燃焼現象に注目し、温度場の計測と燃焼火炎の可視化から燃料の相構造と火炎構造を取得した。また、燃焼中の火炎近傍で瞬間加熱される燃料の熱分解プロセスを調査するため、急速加熱環境を模擬した熱分解実験を実施した。発生物質の同定には、ガスクロマトグラフィ質量分析計を用いた。LT 燃料の温度場測定とパラフィンオイルの熱分解実験の結果を合わせることで、LT 燃料の熱分解プロセスを提案した。

1. はじめに

ハイブリッドロケットは、液体酸化剤と固体燃料を推進剤とした化学推進系ロケットで、固体燃料の表面において境界層火炎を形成する。この火炎形態では、従来の燃料は十分な熱流束が獲得で

きず、結果として燃料後退速度が低いという問題を抱えていた。この欠点を改善するために、低い熱流束条件に対応した低融点系燃料の開発や、酸化剤と燃料の混合を促進するための機械的な改良が多く行なわれてきたが、燃料自身の熱物性や燃焼機構を考慮した化学的な物性改良の取り組み例は少ない。

そこで本研究では、従来の燃料に比べて高い燃料後退速度と優れた機械的物性を有するLT燃料¹⁾に着目し、LT燃料の燃焼機構の確立と、化学的なアプローチによる高性能な燃料の提案を目指す。燃焼機構の確立には、燃料自身の相変化や熱分解プロセスの情報が必要である。そこで、燃焼機構の確立にむけた熱分解プロセスの解明を研究目的とし、(1)燃料内部から火炎近傍までの温度場の取得と高速度カメラによる火炎観察(2)熱分解物質の発生傾向の調査及びその同定(3)LT燃料の熱分解傾向の調査を実施した。

2. LT 燃料の温度場測定及び燃焼火炎の可視化

2.1. 実験装置

ハイブリッドロケットの燃焼条件で見られる燃料表面の相構造及び火炎構造を調査するため、観察窓付き二次元燃焼器を用いて燃料温度場の取得と燃焼火炎の観察を実施した。二次元燃焼器は、酸化剤供給部、燃料固定部、熱電対挿入部、圧力計取付け部、ノズル固定部、そして観察窓部から構成される。酸化剤にはガス酸素、燃料にはLT燃料を用いる。燃料には、縦100 mm×幅40 mm×厚さ20 mmのスラブ状に成形したものを2つ用意し、燃焼器の内部に燃料を固定する。このとき、それぞれの燃焼表面が互いに対するように固定する。燃焼器の正面には、縦110 mm×幅60 mmの観察窓を設置する。オリフィス径やノズル径を変化させることで、燃焼室圧力 (P_c) = 2.0 MPa, 酸化剤質量流束 (G_{ox}) = 50, 70, 100 kg m⁻² s⁻¹にそれぞれ調整する。点火には、平行ビニルワイヤを用いる。

燃料温度場の取得には、OMEGA製Kタイプのシース型熱電対(シース外径1.0 mm, 素線径180 μm)と素線型熱電対(素線径170 μm)をそれぞれ使用する。熱電対の先端を燃料の成形時に予め埋め込むことで、燃焼中における燃料内部から火炎近傍までの温度プロファイルを取得する。このとき、燃料表面から熱電対先端までの埋め込み深さは2.0 mmとした。

燃焼火炎の観察には、株式会社フォトロン製の高速度カメラ(FASTCAM Mini AX200)を用いる。撮影条件は、フレームレート20,000 fps, シャッタースピード1/400,000, 1/50,000, 1/50,000 sにそれぞれ設定する。フレームレートは、撮影時間と解像度を参考にして決定する。シャッター速度は、燃料表面で発生する火炎の輝度値を参考にして決定する。

2.2. LT 燃料の温度場

LT燃料の温度場履歴から燃料表面の相構造を推定した。図1に、 $G_{ox} = 50, 100$ それぞれの実験条件で得られた燃料温度場を示す。横軸は燃料内部から火炎帯近傍までの距離、縦軸は熱電対先端の温度を表す。このとき、横軸の距離0 mmは、燃料の流動性が現れる温度341 K²⁾に熱電対先端の温度が到達した地点とした。温度履歴から温度分布への変換には、酸化剤質量流束ごとの平均燃料後退速度¹⁾を用いた。

両者の酸化剤質量流束を比較し、固相内部に見られる温度勾配の一致が確認された。また、火炎帯に見られる温度勾配には差異が確認された。これは、それぞれの実験で使用した熱電対の素線径が影響を及ぼしていると考えられる。このとき $G_{ox} = 50$ では素線径180 μm, $G_{ox} = 100$ では素線径170 μmをそれぞれ使用している。また、図1に示される熔融層-気相の厚みは、 $G_{ox} = 50$ で2.8 mm, $G_{ox} = 100$ で0.3 mmとなり、酸化剤質量流束の増加に伴い熔融層-気相の厚みの減少が確認された。酸化剤質量流束の増加は火炎帯と燃料表面を接近させ、燃料の相変化を促進させるため、燃料後退速度の増加に寄与することがわかる。

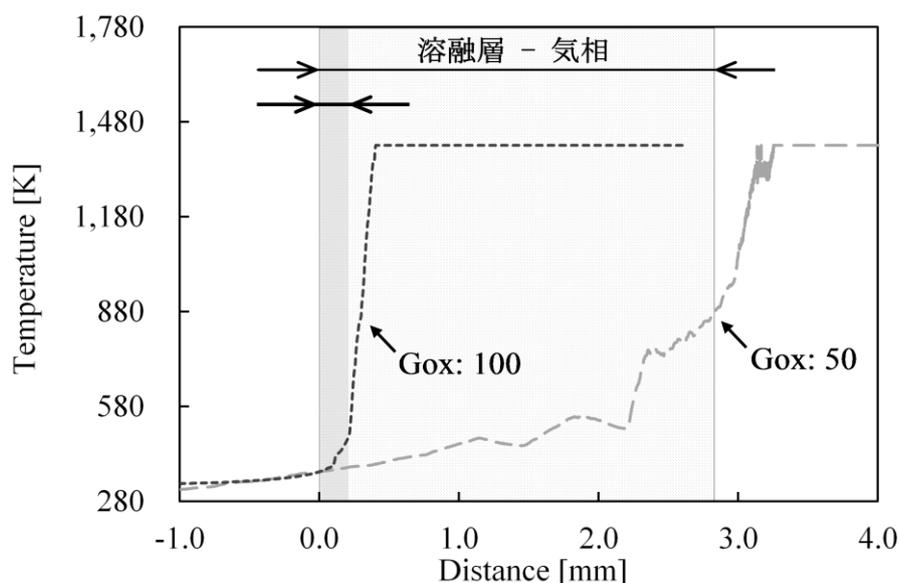


図1 温度場の比較 (LT燃料, $P_c = 2.0$ MPa, $G_{ox} = 50, 100$ kg m⁻² s⁻¹)

2.3. 燃料表面の燃焼火炎

酸化剤質量流束と燃焼火炎の関係を調査するため, $P_c = 2.0$, $G_{ox} = 50, 70, 100$ それぞれの条件においてLT燃料の燃焼火炎を高速カメラにより撮影した. 高速カメラの映像により, 燃焼中の燃料表面から突発的に飛散する複数の微小な発光体を観測した. この発光体の飛散速度を求めることで, 燃焼ガスの流速を求めた. 燃焼器中心部の上流から下流に向かう一次元の速度から酸化剤質量流束条件ごとの飛散速度を計算した結果, $G_{ox} = 50, 70, 100$ の条件で6.86, 9.51, 11.18 m s⁻¹となり, 酸化剤質量流束の増加に伴い燃焼ガスの流速も増加を示す傾向が得られた. 乱流境界層の理論より, 流速の増加 (レイノルズ数の増加) は境界層厚さの減少を示すため, ガス流速の増加に伴い火炎帯と燃料表面の距離が接近すると考えられる. この傾向は, 2.2.に示された酸化剤質量流束と燃料後退速度の関係とも一致する.

3. パラフィンオイルの熱分解プロセス

3.1. 実験装置

LT燃料の熱分解物質を調査するため, パイロライザを用いた急速加熱環境下における熱分解実験を実施した. 本研究で用いた実験装置は, パイロライザ, 質量分析装置, そしてキャリアガス供給部から構成される. パイロライザには, キュリーポイントインジェクタ (日本分析工業株式会社製 JCI-22S) を用いた. 質量分析には, リチウムイオンLi⁺ によるイオン付着イオン化質量分析 (IAMS) を用いた. パイロライザで分解された分子はキャリアガス (He) 及びキャピラリチューブを介して質量分析装置に送られる. 分析サンプルは, パイロホイルを用いた高周波誘導加熱法により0.2秒で目標温度まで昇温され, その後5秒間加熱保持される. パイロホイルには, 目標温度が758, 863, 1037, 1193, 1313 Kとなる物を使用する. 分析試料には, LT 燃料とその構成試料5種類 (パラフィンオイル, スチレン系エラストマ, キシレン樹脂, ステアリン酸) の計6種類を用いた.

さらに, 熱分解生成物をガスクロマトグラフィ質量分析計に通すことで, その発生傾向と生成物の同定を行なうため, 熱分解 - ガスクロマトグラフィ質量分析 (Pyro-GC/MS) を実施した. GC-MS は, 日本電子株式会社製のJMS-Q1500GC, カラムはAgilent HP-5, $\phi 0.32$ mm \times L 30 m \times t 0.25 μ mを採用する. 分析試料は, LT燃料及びLT燃料の主成分であるパラフィンオイルの2種類を用いる.

3.2. 実験結果及び考察

パラフィンオイルの熱分解実験により, 昇温の目標温度863 Kでパラフィン類が主に検出, 目標温度1313 Kでプロペン, ブテン等 (炭素数5以下) の生成物が最も多く検出されたことで, 昇温に伴う熱分解生成物の低分子量化を確認した. また, パラフィンオイルが中温域において芳香族炭化水素

を多量に生じさせたことから、「高分子鎖の切断→不飽和炭化水素の発生→芳香族の発生→開裂→飽和炭化水素の発生」という芳香族炭化水素の生成を経由する熱分解プロセスが得られた (図2)。これは、高分子の分解プロセスとして一般的に考えられる「分子鎖のランダム開裂と解重合反応の両方またはどちらか→低分子量炭化水素の発生」⁽⁴⁾とは異なる。高分子の熱分解において芳香族が発生する現象はChiaverini⁽⁵⁾らの研究結果と一致する。

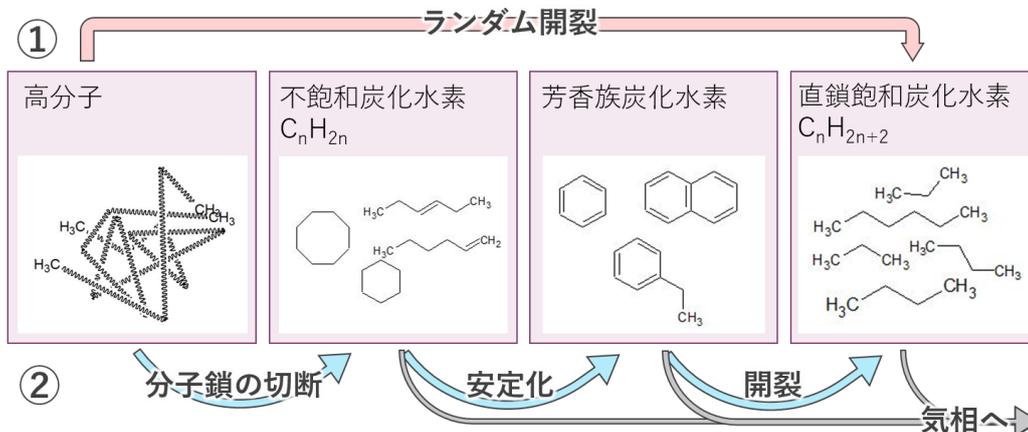


図2 パラフィンオイルの熱分解プロセス

4. 低融点熱可塑性樹脂燃料の熱分解プロセス

図3に、LT燃料の熱分解プロセスを示す。主成分がパラフィンオイルであるLT燃料の温度測定の結果に、パラフィンオイルの熱分解温度と熱分解生成物をそれぞれ合わせた。横軸に距離、縦軸に温度及び分子量を示す。図3より、LT燃料では溶融層付近で不飽和炭化水素の生成、溶融層-気相付近で芳香族炭化水素の生成、気相-火炎帯付近で直鎖飽和炭化水素の生成が見られることがわかる。溶融層-気相付近で発生する芳香族炭化水素については、それらの生成を抑制することで効率の良い低分子量化を行ない、燃料後退速度と燃焼効率の改善に寄与する可能性が考えられる。

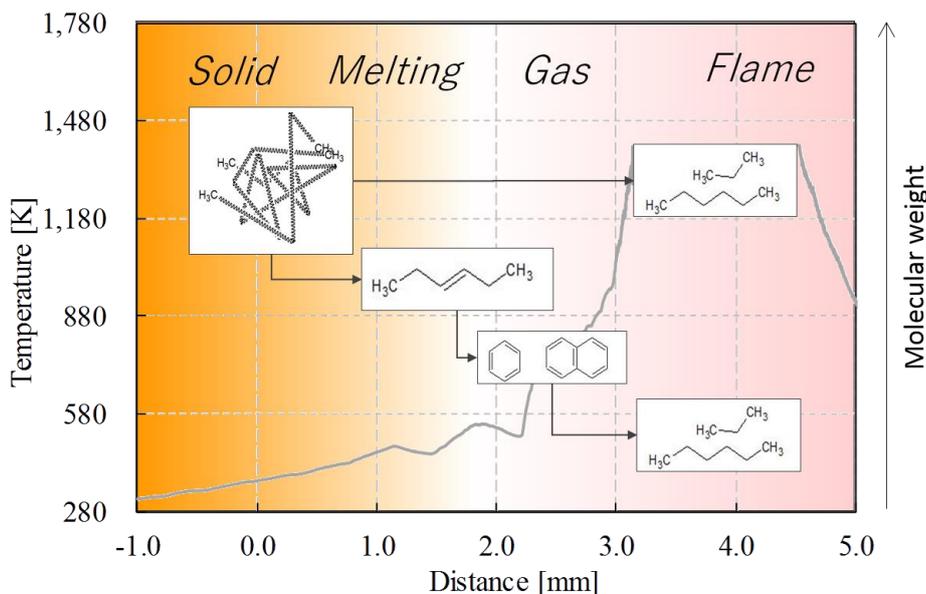


図3 LT燃料の熱分解プロセス

5. まとめ

ハイブリッドロケットの燃焼条件におけるLT燃料の燃焼機構の解明のため、LT燃料の温度場測定や燃焼火炎の可視化、そして急速加熱環境を模擬した熱分解実験を実施した。温度場測定の結果から、LT燃料の相構造を推定した。また、LT燃料の主成分であるパラフィンオイルの熱分解実験から、熱分解温度の上昇に伴う熱分解生成物の低分子量化を確認した。これらの結果を合わせることで、燃料温度場、相構造、熱分解生成物を考慮したLT燃料の熱分解プロセスを提案した。

謝辞

本研究の遂行にあたり、株式会社フォトンからハイスピードカメラの無償貸与を受けた。また、ハイブリッドロケットWGからの支援を受けた。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- (1) Wada, Y., et. al., Small Rocket Launch Experiment using Low Melting Point Thermoplastic Fuel/N₂O Hybrid Rocket, 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conferences, 4050, 2013, 1–10
- (2) 川端他, ハイブリッドロケット用LT系燃料の機械的物性と燃焼特性に関する研究, 日本機械学会2016年度年次大会, S1920203, 2016, 1–5
- (3) Marxman, G. A., et. al., Fundamentals of hybrid boundary layer combustion, Heterogeneous Combustion Conference, 63, 1963, 1–18
- (4) 安保他, 低分子炭化水素とポリエチレンの熱分解ガスクロマトグラフィー, 工業化学雑誌, 74 (5), 1971, 885–888
- (5) Chiaverini, M. J., et. al., Pyrolysis Behavior of Hybrid-Rocket Solid Fuels Under Rapid Heating Conditions, Journal of Propulsion and Power, 15 (6), 1999, 888–895

*1 千葉工業大学大学院 (Chiba Institute of Technology)

*2 神戸工業試験場 (Kobe Material Testing Laboratory Co., Ltd.)

*3 型善 (Katazen Corporation)

*4 宇宙科学研究所 (ISAS/JAXA)