

高分子燃料を添加したハイブリッドロケット用固体燃料の特性

高橋 賢一^{*1}, 松本 有輝^{*1}, 木下 凱人^{*1}

Characteristics of Solid Fuel with Added Polymeric Fuel for Hybrid Rocket

Kenichi Takahashi^{*1}, Yuki Matsumoto^{*1}, Kaito Kinoshita^{*1}

ABSTRACT

In this study, Microcrystalline wax (WAX) with fuel regression rate about 4 times that of Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) was used as a main ingredient of solid fuel. However, WAX has lower mechanical performance than HTPB, and cracks may occur when solidifying from liquid state. Therefore, in order to improve the mechanical performance of WAX, we attempted to improve by adding a small amount of polymeric fuel. Polymethyl methacrylate (PMMA) was selected as a substance of polymeric fuel that also functions as a fuel with consideration for propulsion performance. In this report, we investigated the characteristics of WAX-based solid fuel with added PMMA powder, and clarified that although the mechanical performance improves, the propulsion performance decreases. When the addition amount of PMMA is 30 mass% or less, the performance of WAX-based solid fuel can be improved.

Keywords: Hybrid rocket, Microcrystalline wax, Polymethyl methacrylate, Tensile strength, Regression rate

概要

本研究では固体燃料の主材料として、末端水酸基ポリブタジエン（HTPB）の約4倍の燃料後退速度のマイクロクリスタリンワックス（WAX）を使用した。しかし、WAXはHTPBと比べ機械的性能が低く、融解状態から固化するときに、ひび割れが発生することがある。そこで、WAXの機械的性能を向上させるため、少量の高分子物質を添加し改善を試みた。推進性能にも留意し、高分子物質には固体燃料としても機能する物質としてポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）を選定した。本報告では、PMMAを添加したWAX系固体燃料の特性を調査し、機械的性能が向上するが推進性能が低下することを明らかにした。PMMAの添加量が30 mass%以下のときに、WAX系固体推進薬の性能を向上させることができる。

1. 序論

ハイブリッドロケットには、「安全性が高い」、「環境に対する負荷が少ない」、「推力制御が可能」、「消炎・再着火が可能」というようなメリットがあり、第3の宇宙輸送用ロケットとして実現させるべく研究開発が国際的に活発に行われている。

ハイブリッドロケットの固体燃料にパラフィンワックスを使用したときに、従来のHTPBと比較して約4倍の燃料後退速度となることがわかっている¹⁾。パラフィンワックスは、融点が低く、広く流通している原材料であるため、製造性と入手性において優れている。パラフィンワックスは、低融点で低粘度であるため、性能向上のために様々な材料を添加することも可能である。

パラフィンワックスの燃料後退速度が高い理由は、パラフィンワックスは燃焼時に固体燃料表面上に液層を形成し、乱流による剪断力が液層に加わり、液滴が巻き上げられ、燃料液滴が飛散し燃焼することにある。本研究では、固体燃料の主材料として、パラフィンワックスと同様に燃焼時に液層

^{*1} 日本大学理工学部 (College of Science and Technology, Nihon University)

を形成し，さらに機械的性能が優れているマイクロクリスタリンワックス（WAX）を使用した。

一般的にWAXは引張強度が低く，熱膨張率が高いので，図1のようにWAXが固化するとき固体燃料にひび割れが発生する。このような性質は，ハイブリッドロケットエンジンを製造するとき固体燃料の成型を難しくする。また，ひび割れは，燃焼を中断させたときに固体燃料が冷えるときにも発生する可能性があり，燃焼表面が急激に増大し，燃焼室内の異常昇圧を誘起するなど，固体燃料の実用化への大きな問題となる。したがって，WAXの引張強度を向上させることが必要となる。

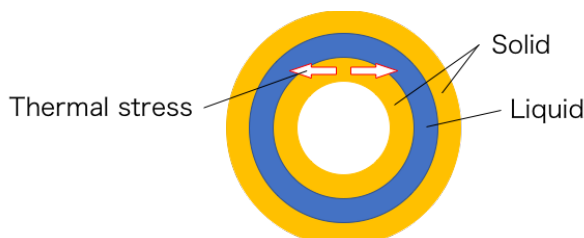


図1 WAX系固体燃料のひび割れ

引張強度を向上させる対策として，固体燃料に高分子物質を添加する研究が行われている。既往の研究では，固体燃料の主材料としてパラフィンワックス，高分子物質としてエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）を添加したときに引張強度の増加が確認され，高分子物質を添加することで引張強度が向上する可能性が示された。また，WAX+EVAの場合には，EVAを20 mass%添加することによって，燃料後退速度が約35%減少することが確認されている²⁾。

本研究の目的は，高分子物質を添加したWAX系固体燃料の機械的特性及び燃焼特性の取得を行い，様々な添加剤について，固体燃料の製造方法，機械的性能，推進性能などを調査することにある。また，添加した高分子物質のハイブリッドロケットの固体燃料の添加物としての適性を考察する。

2. 実験

本報告では，引張試験と燃焼試験を行い，高分子物質を添加したWAX系固体燃料の性能を調査した。マイクロクリスタリンワックス（WAX）は，パラフィンワックスより引張強度が高く，融点が高いので，ハイブリッドロケットの固体燃料に適している。WAXは固体では乳白色，融解するとほぼ透明になる。また，WAXの炭素数と分子量はパラフィンワックスより高い。

添加する高分子物質は，ハイブリッドロケットの固体燃料として使用実績のあるものの中で，比較的引張強度と熱伝導率が高いポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）を選定した。PMMAは2種類用意し，製品名はパラペットで，パラペットの中でも融解したプラスチックの流動性を示すメルトフローレートが高いGF-Pと，引張強度が高いHR-LPを用意した。

WAXとPMMAの諸元をそれぞれ表1と表2に示す。

表1 WAX の諸元

Manufacturer	NIPPON SEIRO CO., LTD.
Product name	Hi-Mic-2095
Molecular weight	500-800
Carbon number	30-60
Density (120 deg. C) [kg m ⁻³]	780
Melting point [deg. C]	101
Flash point [deg. C]	310
Thermal conductivity [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.325

表 2 PMMA の諸元

Manufacturer	NIPPON SEIRO CO., LTD.
Product name	Hi-Mic-2095
Molecular weight	500-800
Carbon number	30-60
Density (120 deg. C) [kg m^{-3}]	780
Melting point [deg. C]	101
Flash point [deg. C]	310
Thermal conductivity [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	0.325

WAXとPMMAは、融点と粘度の違いから融解して混合し難いので、PMMAを粒状でWAXに添加した。また、NASA CEA³⁾により理論比推力 I_{sp} を算出した。図2のようにPMMAの添加によって I_{sp} は減少する。 I_{sp} の減少を5%未満として、PMMAの添加量は0, 10, 20, 30 mass%とした。

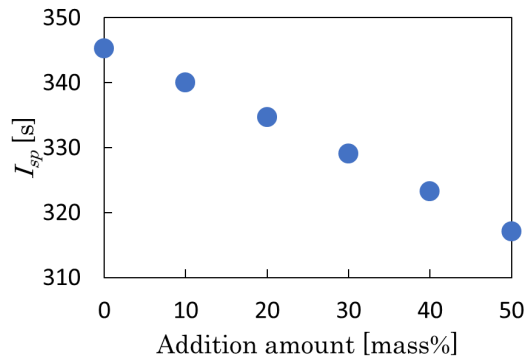


図2 理論比推力

2.1. 引張試験

引張試験では、引張試験機の仕様に合わせて試験片を製作し、引張強度を測定した。図3に試験片の形状を示す。試験片はシリコン製の型に融解したWAXまたはPMMA粉末を添加したWAXを流し込み、固化させることで製作した。また、表3に実験条件を示す。

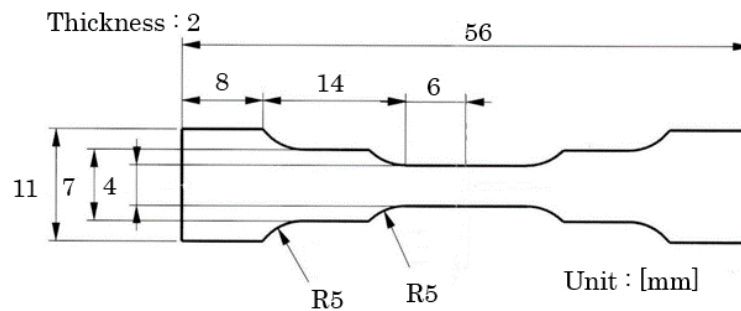


図3 引張試験の試験片

表 3 引張試験の実験条件

Testing system	Instoron5500R
Load capacity [kN]	100
Tensile speed [mm min^{-1}]	0.5

2.2. 燃焼試験

燃焼試験では実際のハイブリッドロケットエンジンと同様に、燃焼室内に固体燃料を円筒状に充填し、燃焼室に酸化剤を流入させ、燃焼させた。その際、燃焼室内の圧力変化と燃焼前後の固体燃料の質量変化を計測し、それらより酸化剤質量流量と燃料後退速度を算出した。表4に実験条件を示す。

表 4 燃焼試験の実験条件

Oxidizer	Gaseous Oxygen (GOX)
Oxidizer mass flow rate [g s^{-1}]	7-11
Fuel inside diameter [mm]	15-20
Fuel length [mm]	100
Combustion time [s]	4-6

図4に燃焼器を示す。固体燃料とノズルの間に燃焼効率を向上させるため、2次燃焼室を大きく設けている。燃焼器本体はSUS製、ノズルはグラファイト製である。固体燃料はアクリルパイプに充填し、燃焼器に装填した。また、燃焼器の始動は、ニクロム線を加熱し、固体燃料を着火させた。

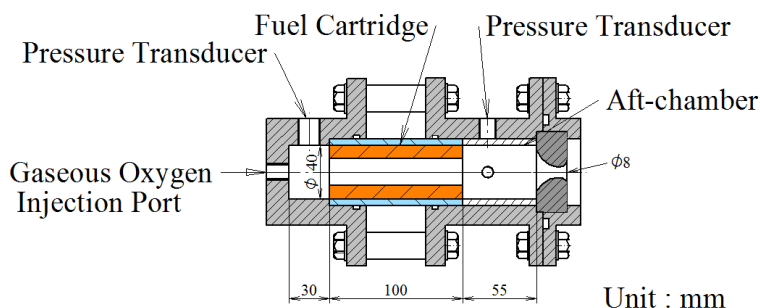


図4 燃焼試験の燃焼器

3. 実験結果及び考察

3.1. 引張試験

引張試験の結果を図5に示す。WAXにPMMA粉末を添加することによって引張強度が増加することが確認できる。PMMA粉末を30 mass%添加したときに、引張強度は約55 %増加した。

PMMA粉末を同量添加した試験片で比較を行うと、WAX+GF-Pの引張強度の方が増加している。しかし、表2からGF-PはHR-LPよりも引張強度が低いということから、粉末状で添加したときに原材料の引張強度は、固体燃料の引張強度に影響しないことが分かった。

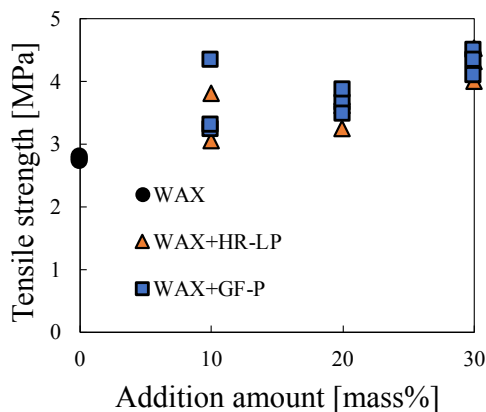


図5 WAXとWAX+PMMAの引張強度

また、WAXとPMMA粉末との密着性について走査電子顕微鏡（SEM）を使用して、PMMA粉末の近傍の観察を行った。図6はSEMによって撮影した画像である。

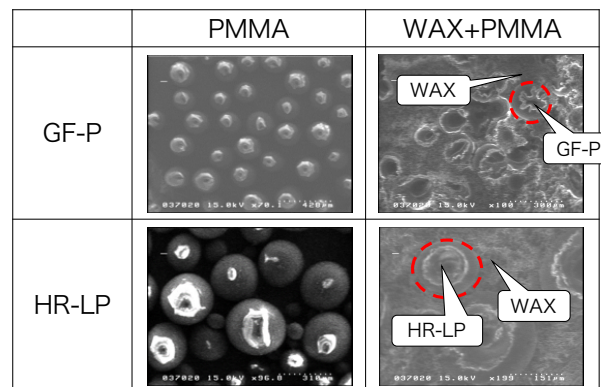


図6 PMMAとWAX+PMMAのSEM画像

左図はPMMA粉末であり、右図はWAXにPMMA粉末を添加したものである。図6より、WAXとPMMA粉末との間に空隙が見られないことから密着性は良好であることが分かる。そのため、WAX表面とPMMA粉末表面の界面において剪断応力を受ける。界面での剪断応力は界面の面積が増加するとともに増加する⁴⁾。表5に示すように、GF-PとHR-LPの粒径と密度から粉末1 g当たりの個数を算出し総表面積を算出した。このとき粉末は球状と仮定した。GF-Pの総表面積は0.0187 m²、HR-LPは0.0163 m²であった。したがって、粒径が小さく総表面積が大きなGF-Pは、界面剪断応力が大きくなり引張強度が増加したと考えられる。

表5 PMMA粉末1 g 当たりの総表面積

	WAX+GF-P	WAX+HR-LP
Particle diameter [μm]	260	310
Total surface area [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	0.0187	0.0163

3.2. 燃焼試験

燃焼試験の結果から取得した酸化剤質量流量と燃料後退速度の関係を図7に示す。図7のように、PMMA粉末の添加量の増加とともに燃料後退速度が減少していることが分かる。

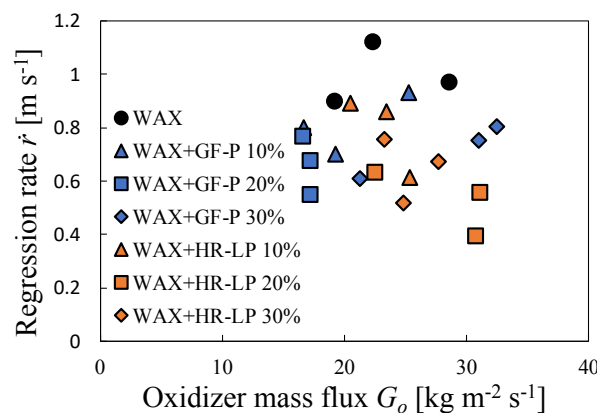


図7 固体燃料の燃料後退速度

PMMA粉末を添加することによって、燃料の熱伝導率が減少したことが原因と考えられる。表1と表2のように、WAXに比べてPMMA粉末は熱伝導率が低いため、添加量の増加とともに固体燃料の熱伝導率が減少する傾向がある⁵⁾。

Maxwell の式から各添加量の熱伝導率を理論計算し、表 6 に示す。表 6 のように、PMMA 粉末を添加すると熱伝導率は減少する。PMMA 粉末を 30 mass% 添加したときに、熱伝導率は約 12 % 減少する。

表 6 固体燃料の熱伝導率

	WAX	WAX+PMMA 10 mass%	WAX+PMMA 20 mass%	WAX+PMMA 30 mass%
Thermal conductivity [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.325	0.315	0.302	0.286

熱伝導率の減少によって、固体燃料に火炎からの熱が伝わり難くなり、融解気化が促進されず、燃料後退速度は減少したと考えられる。

また、PMMA 粉末を同量添加した固体燃料で比較を行うと、GF-P を添加した燃料の方が燃料後退速度は高くなった。その理由として固体燃料の粘度が影響していると考えられる。燃焼時に固体燃料表面上の液層から巻き上げられる液滴の量は、融解した固体燃料の粘度が低いほど増加する。表 2 より GF-P の方が HR-LP よりも融解プラスチックの流動性を表した値であるメルトフローレートが高いことから、添加物の流動性が燃料後退速度に影響していると考えられる。

4. 結論

本報告では、PMMAを粉末状でWAXに添加し、引張試験と燃焼試験を行い、PMMA粉末のWAX系固体燃料への効果を調査した。

- (1) 引張試験では、PMMA粉末の添加量の増加とともに引張強度が増加した。
- (2) PMMAを粉末状で添加したとき、PMMAの引張強度は固体燃料の機械的性能に影響しない。
- (3) WAXとPMMA粉末の密着性が良好であるとき、界面での総面積が大きいほど界面剪断力が増加し、固体燃料の引張強度が増加する。
- (4) 燃焼試験では、PMMA粉末の添加により固体燃料の熱伝導率が減少し、燃料後退速度が減少した。
- (5) PMMA粉末の添加はWAX系固体燃料の機械的性能の改善に適しており、機械的性能と推進性能のバランスから、30 mass%が添加量の上限であると考えられる。

本報告は、2018年度火薬学会春季研究発表会で報告した内容を再編集したものである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、火薬工業技術奨励会研究助成及び、PMMA粉末を提供していただいた株式会社クラレに対し、深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) M. A. Karabeyoglu, B. J. Cantwall, and D. Altman, “Development and Testing of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels,” AIAA 2001-4503, 2001.
- 2) S. Maruyama, T. ishiguro, K. Shinohara, and I. Nakagawa, “Study on Mechanical Characteristics of Paraffin-Based Fuel,” AIAA 2011-5678, 2011.
- 3) S. Gordon and B. J. McBride, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis,” NASA RP-1311, 1996.
- 4) K. Tsukiyama, T. Hashimoto, S. Tsukawaki, N. Yokoyama, K. Yamamoto, H. Hanagasaki, and Y. Furuyama, “Study on Mechanical Properties of Wood Plastic Composite,” Hiroshima Prefectural Technology Research Institute, Research Report of Eastern Industrial Technology Center, No. 23, pp. 18-20, 2010.
- 5) Y. Eguchi and M. Katsuo, “Thermal Conductivity of Heterogeneous Two – Component Systems,” Memoirs of Sagami Institute of Technology, Vol. 11, No. 1, 1977.