

ハイブリッドロケットに用いる HTPB 燃料の相変化挙動の評価

Thermal Behavior and Decomposition Study of Hybrid Rocket Fuel HTPB

○藤原克昭¹, 坂野文菜¹, 和田豊¹, 津越敬寿², 三島有二³, 堀恵一⁴

1: 千葉工業大学大学院, 2: 産業技術総合研究所, 3: 神戸工業試験場, 4: ISAS/JAXA

1. 研究背景・目的

ハイブリッドロケット (HR) は固体の燃料と液体または気体の酸化剤を用いたロケットである。HR モータ内部では燃料表面と酸化剤の境界において境界層燃焼という火炎形態がとられている。火炎帯からの熱の流入によって燃料表面から熱分解した成分と酸化剤が混合することによって燃焼が継続される。このとき火炎によって熔融または気化する燃料表面の後退速度を燃料後退速度という。境界層燃焼は燃焼中に気化した燃料と酸化剤とで起こる化学反応や熱伝導による燃料表面の熱分解など様々な現象が起こっている。そのため HR 燃料の燃焼メカニズムが未だ解明されておらず、燃料後退速度の予測もできていない。HR 燃料の燃焼メカニズムを解明するため HR 燃料内部に熱電対を埋め込み相構造の推定を行う研究や燃焼火炎の直接観察を行う研究が行われている。HR 燃料にはポリブタジエン系の熱硬化性樹脂である末端水酸基ポリブタジエン (Hydroxy Terminated PolyButadiene: 以下 HTPB) が用いられている。HTPB 燃料は固体推進剤の結合剤として用いられており転用が容易であることや機械的物性が良いことなどの理由により用いられている。Yeu-Cherng¹ らはポリブタジエン系の熱硬化性樹脂で熱分析の手法である熱重量測定 (Thermogravimetry: 以下 TG) や示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry: 以下 DSC) を用いて熱分解温度の測定や熱分解プロセスを調査した。この結果から多成分物質の熱分解温度の測定や熱分解物質の特定ができると考えられる。

本研究では HTPB 燃料の熱的挙動に着目し、試料の加熱に対応する相変化の関係を調査することを目的とする。相変化挙動の調査には TG 及び DSC を用い、試料の直接観察を組み合わせることでより詳細な相変化の過程を調査する。

2. 実験方法

本研究で用いた HTPB 燃料はポリブタジエン系の熱硬化性樹脂である。HTPB 燃料はプレポリマー (以下 PolyBD) に硬化剤と架橋剤を添加し、架橋反応により硬化させて作製する。熱分析装置は株式会社日立ハイテクサイエンス製の NEXTA STA200RV を用いた。サンプル質量は 5.0 ± 0.2 mg である。昇温速度 40 °C/min で 30 °C から 600 °C まで加熱した。サンプルはモル当たりの水酸基量の少ないものを HTPB_A 燃料, 多いものを HTPB_B 燃料とした。それらの構成成分である PolyBD_A, PolyBD_B, 硬化剤, 架橋剤の熱分析も行った。どちらの実験も大気圧環境下で行い, He 雰囲気下で行った。試料観察には NEXTA STA200RV 専用の

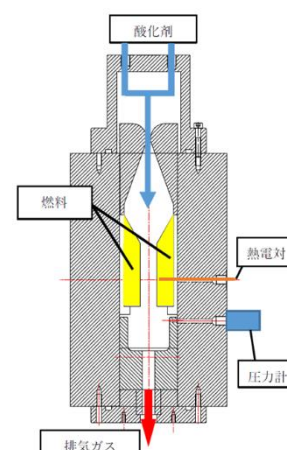


図 1 2次元燃焼器

RVST0010 を用い、1.2 秒間隔に画像の取得を行った。A 燃料の内部温度履歴の取得と火炎構造を確認するために C 型熱電対と Photron 製のハイスピードカメラを用いた燃焼実験を行った。燃焼実験には図 1 に示す 2 次元燃焼器を用いた。C 型熱電対は燃料表面 1 mm になるように埋め込んだ。実験条件は酸化剤を酸素、酸化剤質量流束を 50 kg/m²s、燃焼室圧力を 2 MPa、燃焼時間を 7 s である。C 型熱電対の線径は 100 μ m でジャンクション径は 300 μ m のものを用い、ハイスピードカメラは 20000 fps で撮影を行った。

3. 実験結果

3.1 TG-DSC と直接観察

HTPB_A 燃料の TG-DSC 曲線と各温度での重量減少率とサンプルの様子を図 2 に示す。TG の結果から HTPB_A 燃料は 2 段階の重量減少をすることがわかった。1 次重量減少を 146.6 $^{\circ}$ C から 410.8 $^{\circ}$ C、2 次重量減少を 410.8 $^{\circ}$ C から 525.2 $^{\circ}$ C と定義する。直接観察の結果から 1 次重量減少中にサンプルの変色と収縮が確認できた。サンプルの収縮は 2 次重量減少中の 475.4 $^{\circ}$ C 付近まで確認でき、それと同時にサンプル内部から殻を割るように気泡が発生した。気泡の発生は 2 次重量減少終了温度である 525.2 $^{\circ}$ C まで確認できた。DSC 曲線から 398.1 $^{\circ}$ C に発熱ピーク、477.4 $^{\circ}$ C と 493.4 $^{\circ}$ C に吸熱ピークを確認することができた。

HTPB_B 燃料の TG-DSC 曲線と各温度での重量減少率とサンプルの様子を図 3 に示す。HTPB_B 燃料は TG の結果から 2 段階の重量減少をすることがわかった。1 次重量減少を 184.7 $^{\circ}$ C から 427.4 $^{\circ}$ C、2 次重量減少を 427.4 $^{\circ}$ C から 534.8 $^{\circ}$ C と定義する。直接観察の結果から 184.7 $^{\circ}$ C 付近から黄色く変色をし始め、サンプルの収縮を伴いながら茶色に変色をすることがわかった。サンプルの収縮は 2 次重量減少中の 490.5 $^{\circ}$ C 付近まで確認でき、それと同時にサンプル内部から殻を割るように気泡が発生した。気泡の発生は 2 次重量減少終了温度である 534.8 $^{\circ}$ C まで確認できた。DSC 曲線から 400.0 $^{\circ}$ C に発熱ピーク、478.8 $^{\circ}$ C と 486.3 $^{\circ}$ C に吸熱ピークを確認することができた。

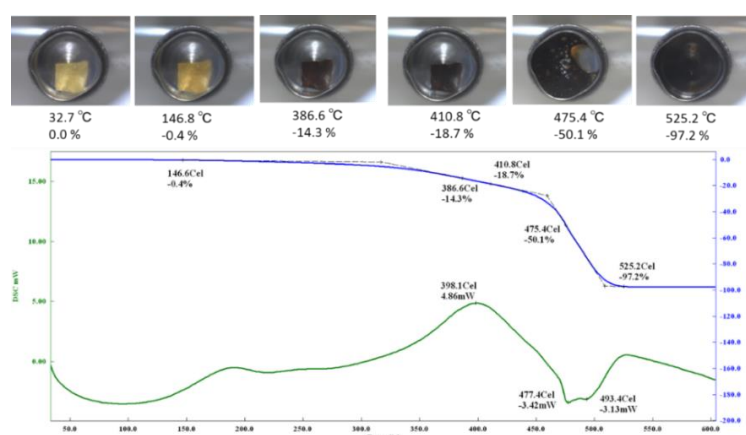


図 2 HTPB_A 燃料の TG-DSC 曲線と直接観察

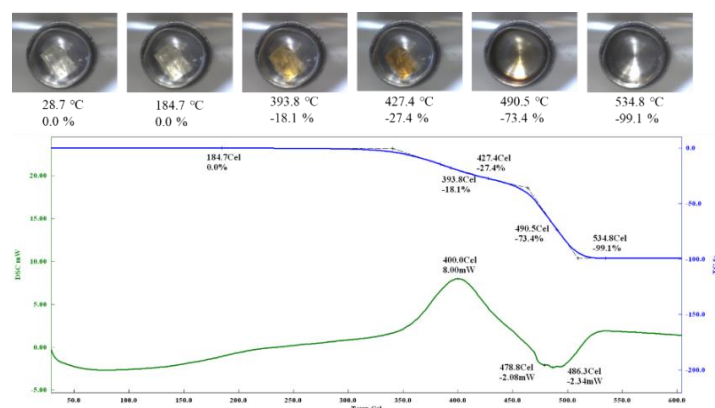


図 3 HTPB_B 燃料の TG-DSC 曲線と直接観察

3.2 HTPB 燃料と構成成分の TG

HTPB_A 燃料と構成成分の TG 曲線を図 4 に示す。硬化剤は 54.8 °C から 253.9 °C で 1 段階の重量減少をし、架橋剤は 69.3 °C から 241.6 °C で 1 段階の重量減少をすることがわかった。PolyBD_A は 2 段階の重量減少をすることが確認できた。174.4 °C から 414.8 °C を 1 次重量減少、414.8 °C から 558.5 °C を 2 次重量減少と定義する。PolyBD_A の試料観察の結果から 1 次重量減少中に褐色化した。また、2 次重量減少中の 490.0 °C 付近から気泡の発生を確認することができた。気泡の発生は 511.3 °C まで確認することができた。PolyBD_B は 2 段階の重量減少をすることが確認できた。128.7 °C から 423.8 °C を 1 次重量減少、423.8 °C から 536.5 °C を 2 次重量減少と定義する。PolyBD_B の試料観察の結果から 1 次重量減少中に褐色化した。また、2 次重量減少中の 488.5 °C 付近から気泡の発生を確認することができた。気泡の発生は 501.8 °C まで確認することができた。

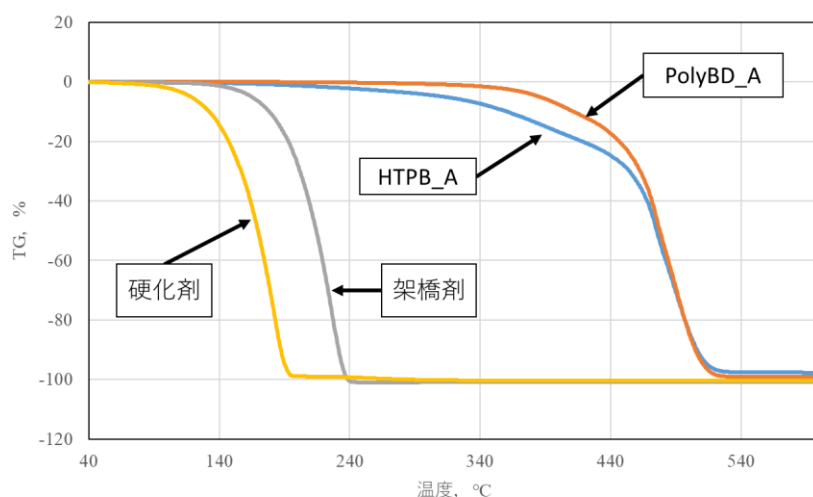


図 4 HTPB_A 燃料と構成成分の TG 曲線

4. 考察

当研究室で行った C 型熱電対を用いた HTPB_A 燃料の温度場履歴を図 5 に示す. この時の最高燃焼室圧力は 3.017 MPaG, 平均燃焼室圧力は 0.906 MPaG, 最高温度は 1815.78 °C であった. 475.4 °C から 525.2 °C の温度帯で C 型熱電対の温度が脈動していることが確認できた. TG-DSC の直接観察の結果からこの温度帯では気泡が発生していることがわかっていく. HTPB_A 燃料が気化をする際の状態変化に熱が奪われ, 温度が脈動しているのではないかと考えられる. また, 図 5 の赤の点線で示した部分でハイスピードカメラの映像から燃料内部からの発泡が確認された. 発泡現象の原因として HTPB_A 燃料内部から発生する気泡が原因ではないかと考えられる.

水酸基含有量の異なる HTPB_A 燃料と HTPB_B 燃料の TG-DSC の結果を比較すると 2 段階の重量減少をする点や重量減少開始・終了温度, DSC 曲線の発熱, 吸熱ピーク温度に差が見られなかった. そのため水酸基含有量は熱分析の結果に影響を及ぼさないと考えられる. HTPB_A 燃料と PolyBD_A の TG-DSC の結果を比較すると 2 段階の重量減少をする点や重量減少開始・終了温度, DSC 曲線の発熱, 吸熱ピーク温度に差が見られなかった. そのため HTPB_A 燃料の重量減少は PolyBD_A 由来ではないかと考えられる. また, HTPB_A 燃料の発泡現象についても PolyBD_A 由来の現象ではないかと考えられる.

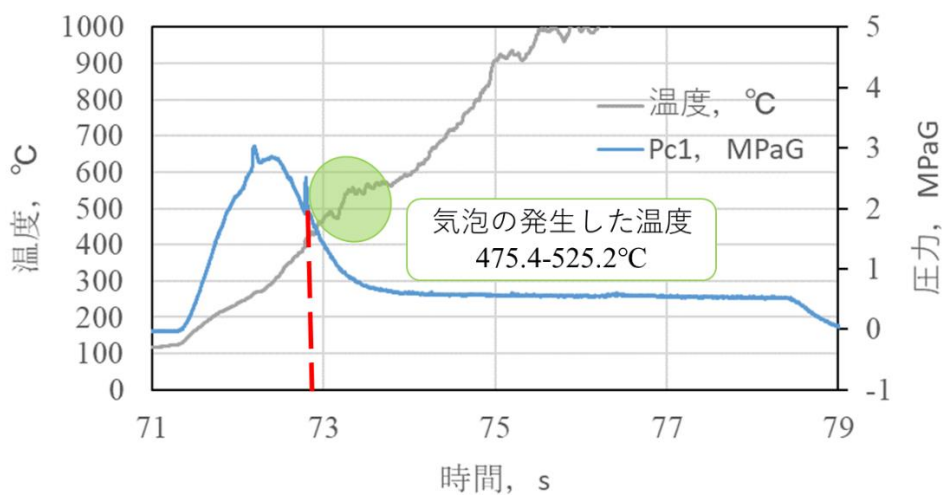


図 5 R 型熱電対を用いた HTPB_A 燃料の温度場履歴

参考文献

1. Yeu-Cherng Lu, Kenneth K. Kuo, " Thermal decomposition study of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) solid fuel" , Thermochimica Acta 275 pp181 191, 1996