

WAX系固体燃料の性能向上を目的とした ボロン粉末とアルミニウム粉末のテルミット反応の検討

川澄祥久^{*1}, 高橋晶世^{*2}, 高橋賢一^{*2}

^{*1} 日本大学・院

^{*2} 日本大学

Study of the Thermite Reaction between B and Al to Boost WAX-based Solid Fuels Performance

Akihisa KAWASUMI^{*1}, Akiyo TAKAHASHI^{*2}, Kenichi TAKAHASHI^{*2}

^{*1} Nihon University · Graduate school

^{*2} Nihon University

ABSTRACT

Hybrid rocket engines are rarely put into practical use because their regression rate is low. We suggest a method of adding B powder and Al powder and utilizing the high combustion heat and the high heat of reaction of the thermite reaction. In an earlier study, we could not confirm the occurrence of the thermite reaction. Therefore, in order to obtain knowledge for conducting combustion experiments, we elucidated the conditions in which the thermite reaction occurs. The occurrence of the thermite reaction could not be confirmed by the method of changing the mixing ratio of the additive powder. However, white luminescence, which is a characteristic of the thermite reaction, was observed by applying sintering in the initial stage to additive powder to bring the powders closer together.

Keywords: Thermite reaction, Boron, Hybrid rocket propellants

概要

ハイブリッドロケットエンジンは、燃料後退速度が低いことから実用化に至っていない。この課題を解決するために、B粉末とAl粉末を添加し大きい燃焼熱とテルミット反応の反応熱を利用する方法を提案する。先行研究ではテルミット反応の発生が確認できていない。したがって、今後燃焼試験を行うための知見を得ることを目的に、テルミット反応が発生する条件を調べた。添加粉末の混合比の変更によるテルミット反応の発生は確認できなかった。しかし、粉末に初期段階の焼結を施し粉末同士の距離を近づけることにより、テルミット反応の特徴の一つである白い発光が見られた。

1. はじめに

ハイブリッドロケットエンジンは、一般に固体の燃料と液体あるいは気体の酸化剤で構成される化学ロケットエンジンである。相の異なる燃料と酸化剤が別々に搭載されているため、爆発の危険性が低く安全性が高い。さらに、ハイブリッドロケットエンジンの固体燃料には安価な材質や燃焼による反応生成物に有害物質を含まないような低環境負荷な材質を採用可能である。これらの利点からハイブリッドロケットエンジンは注目され、実用化に向けた研究が行われている。しかし、ハイブリッドロケットエンジンは燃料後退速度が低く、低推力であることが課題である。これは、図1に

示すハイブリッドロケットエンジン特有の境界層燃焼という燃焼機構に起因する。拡散火炎が境界層内に形成され、固体燃料表面との距離が大きくなり、固体燃料表面へ供給される熱流束が小さくなることで、固体燃料の溶融、気化が遅くなり燃料後退速度が低くなる。

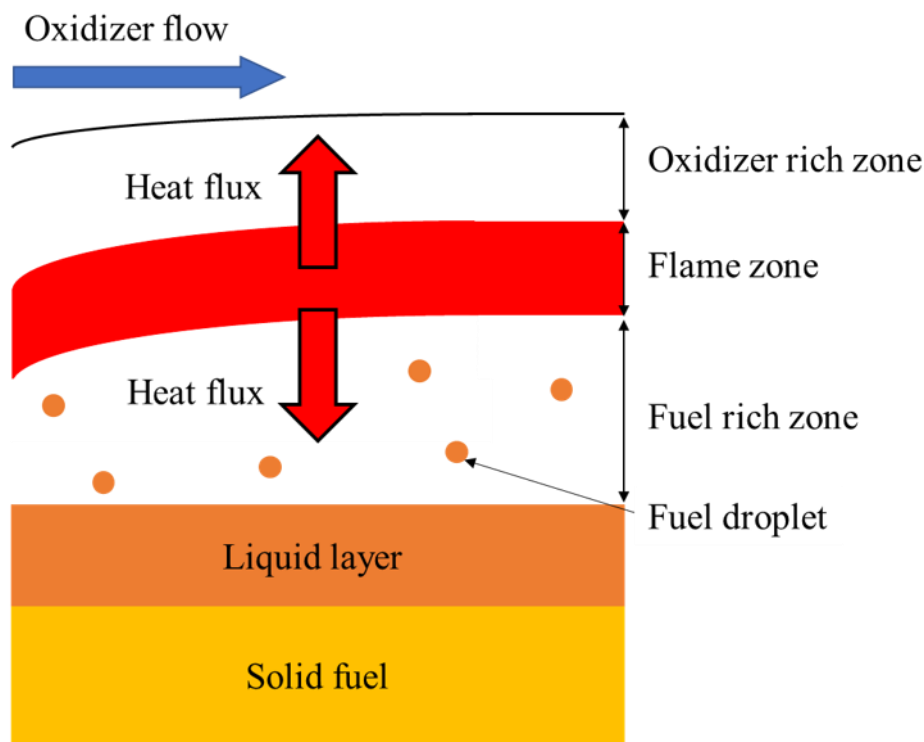


図1 境界層燃焼モデル

燃料後退速度を改善する方法の一つとして、固体燃料に燃焼熱の大きい物質を添加し火炎の温度を上昇させることで、固体燃料表面へ供給される熱流束を大きくする方法がある。先行研究²⁾では、固体燃料にマイクロクリスタリンワックス (WAX) を、添加物質にボロン (B) を採用した。表1に燃焼熱の大きい物質とその燃焼熱を示す。Bは固体燃料の添加物質としてよく用いられているアルミニウム (Al) より燃焼熱が大きいという利点がある。しかし、Bは燃焼中に酸化膜を形成し、酸素との直接的な反応が妨げられることから、燃焼の維持が難しいという性質を持っている。この酸化膜を除去する方法として、Bの酸化物である B_2O_3 をAlなどの還元剤で還元するというBの精製方法を参考に、Alとともに添加しテルミット反応を起こすことで酸化膜を除去する方法を考えた。これにより、Bの燃焼の維持による高い燃焼熱と、テルミット反応による高い反応熱を得ることで、火炎温度上昇による熱流束の増加を図った。

表1 燃焼熱が大きい物質¹⁾

物質	燃焼熱 [kJ/g]
B	18.3
Mg	15.3
Al	17.0
Ti	12.0

添加物質が固体燃料の着火特性に与える影響とテルミット反応の有無を調べるために、ハイブリッドロケットエンジンの燃焼室を簡易的に模擬した電気炉の中に設置したステンレスカップに、直径6 mm、高さ6 mmの円筒形の小さい固体燃料を投下し着火させた。その結果、B粉末とAl粉末を5 mass%ずつ添加した固体燃料の着火遅れ時間と燃焼時間が最も短いことが分かった。しかし、燃焼中

の火炎の中にテルミット反応の特徴の一つである白色の激しい発光が見られなかったため、テルミット反応は起こらなかったと考えられる。

先行研究を基に、本研究の目的を「ハイブリッドロケット用固体燃料のボロン粉末とアルミニウム粉末を添加し着火試験を行い、テルミット反応が起こる条件とテルミット反応が性能に与える影響を調べる。」とした。本研究では、(1)B粉末とAl粉末の混合比と(2)粉末同士の距離の二つの観点から固体燃料の改良を行い、先行研究と同様に着火試験を行った。改良した点を以下に示す。

(1)B粉末とAl粉末の混合比は、先行研究では質量比で1:1であった。しかし、以下に示すBの酸化膜とAlとの反応式における量論比はB:Al=2:5、3:5である。したがって、固体燃料に添加する粉末の混合比を量論比と同じにし、Alの量を増やした。



(2)固体燃料の燃焼中に溶融したWAXが粉末間に入り込み、粉末同士の距離が空くことで反応が妨げられると考えた。距離を近づける方法として、Bの精製過程においてB₂O₃と還元剤を焼結し密着させていることから着想を得て、添加する前のB粉末とAl粉末に焼結を施す方法を考えた。ただし、粉末の形状を維持するために、焼結は初期段階までに止めた。

2. 実験結果と考察

2.1. 固体燃料の材料

本実験で使用した固体燃料に用いたWAXとB粉末、Al粉末の諸元を表2、3、4に示す。

表2 WAXの諸元³⁾

Trade name	Hi-Mic 2095
Supplier	Nippon Seiro Co., Ltd.
Density [kg/m ³]	780
Melting point [°C]	101
Flash point [°C]	310

表3 B粉末の諸元⁴⁾

Supplier	Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd.
Density [kg/m ³]	2340
Melting point [°C]	2300
Average particle size [μm]	12

表4 Al粉末の諸元⁵⁾

Supplier	Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd.
Density [kg/m ³]	2699
Melting point [°C]	660
Average particle size [μm]	6

2.2. 実験方法

本研究で行った実験は先行研究と同じ着火試験である。図2に着火試験の概要を示す。ハイブリッドロケットエンジンの燃焼室を模擬した電気炉の中にステンレスカップを設置し、その中に固体燃料を投入し着火させる。燃焼の様子は鏡に反射した様子をカメラで撮影した。電気炉の炉内温度の設定は500°Cとした。

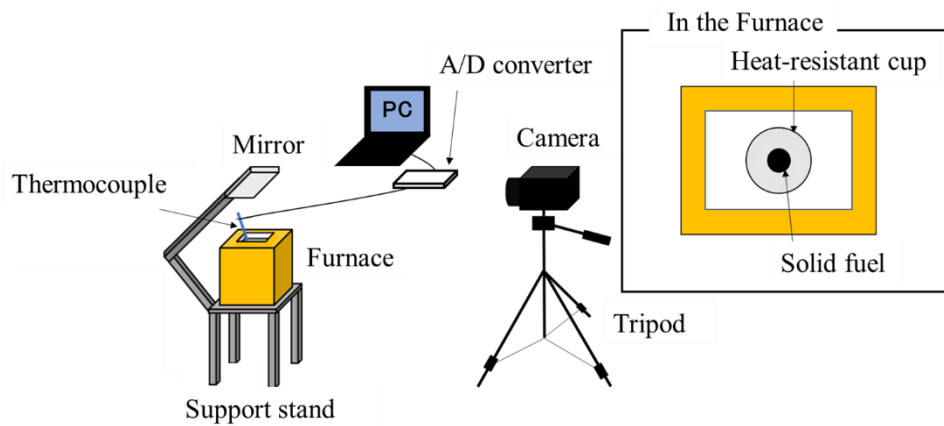


図2 着火試験の概略

2.3. 混合比を変更した固体燃料を用いた着火試験

混合比をBとAlのテルミット反応の量論比である2:5、3:5に変更し、添加量が10 mass%、20 mass%の固体燃料をそれぞれ製作した。図3、4、5、6に燃焼中の火炎の様子を示す。

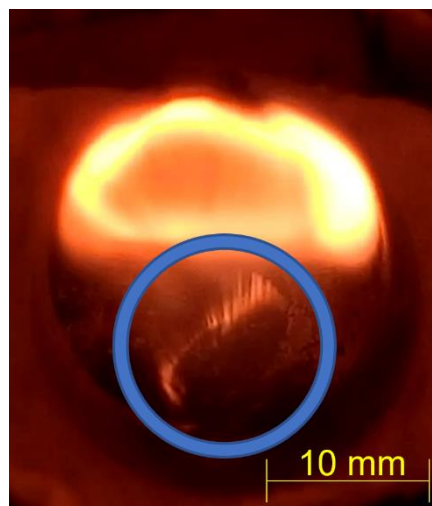


図3 B/Al 10 mass% (B:Al = 2:5)の固体燃料の火炎

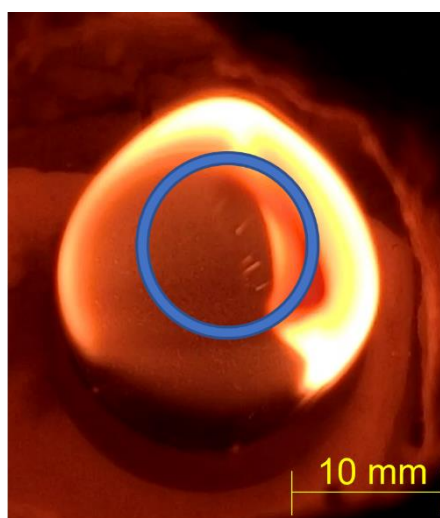


図4 B/Al 20 mass% (B:Al = 2:5)の固体燃料の火炎

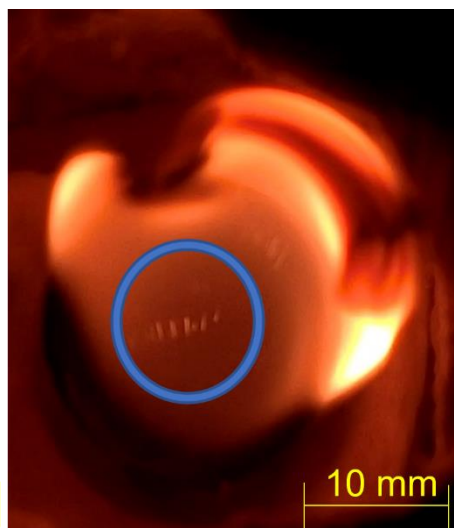


図5 B/Al 10 mass% (B:Al = 3:5)の固体燃料の火炎

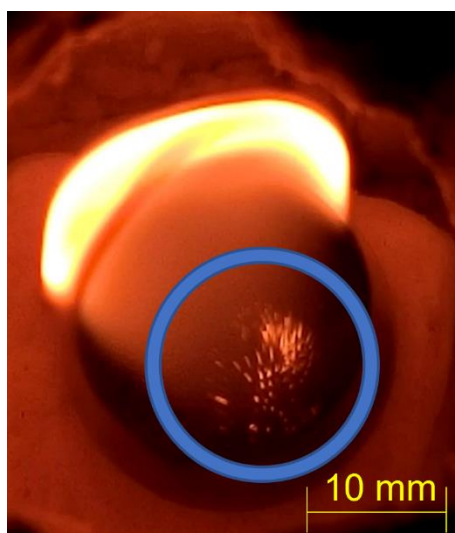


図6 B/Al 20 mass% (B:Al = 3:5)の固体燃料の火炎

図より、どの添加条件でも火炎とは別にB粉末またはAl粉末が着火している様子が確認できるが、激しい発光は見られなかった。したがって、混合比を変更してもテルミット反応は起こらなかったといえる。

次に、添加量に対する着火遅れ時間と燃焼時間を、先行研究の結果と比較したグラフを図7、8に示す。

グラフより、着火遅れ時間については混合比を変更しても大きな変化はないことが分かった。一方、燃焼時間は混合比が1:1の固体燃料が一番短いことが分かった。これは、着火時の発熱量はB粉末が多い方が大きいため、B粉末が少ない2:5、3:5の固体燃料は着火せずに酸素の消費だけを行う粉末が多く存在したからであると推測する。

以上の結果より、焼結を施した粉末を添加した固体燃料を製作する際は、粉末の混合比を先行研究と同じである1:1とした。

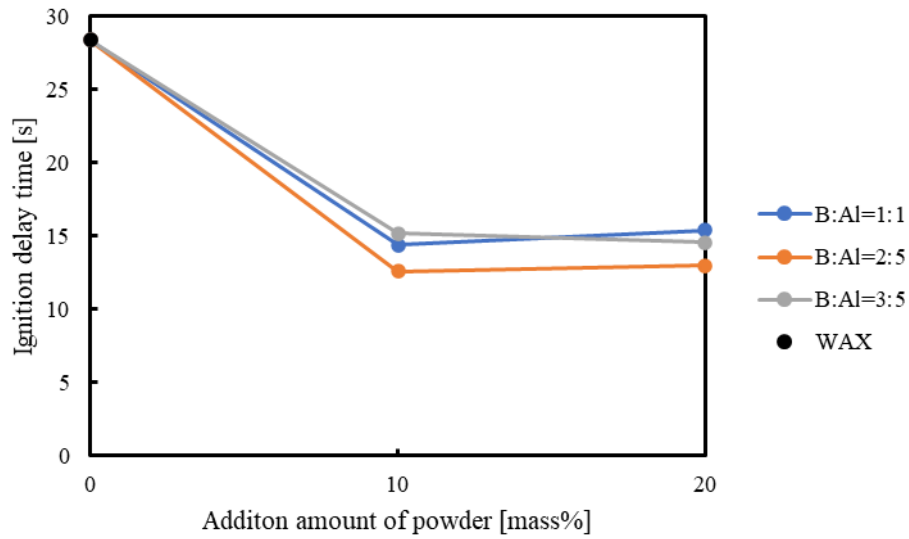


図7 各混合比における添加量に対する着火遅れ時間

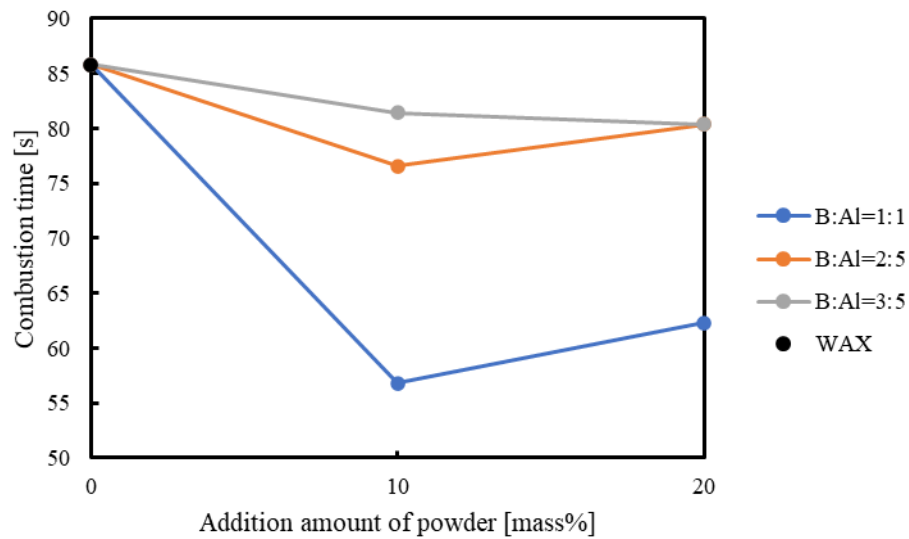


図8 各混合比における添加量に対する燃焼時間

2.4. 焼結を施した粉末を添加した固体燃料を用いた着火試験

B粉末とAl粉末を、Arガスで置換したグローブボックス内で混合し、Arガスで置換した電気炉を用いて焼結を施した。Bの精製の際の焼結温度と焼結時間はそれぞれ200℃から500℃、90分から240分とされている。本研究では初期段階に止めるため、焼結温度を200℃から500℃とし、焼結時間を105分とした。図9に焼結を施した粉末をSEMで撮影した画像を示す。粉末の間にネックが形成されていることが確認できる。この焼結を施した粉末を用いて、添加量が10 mass%、20 mass%の固体燃料を製作した。

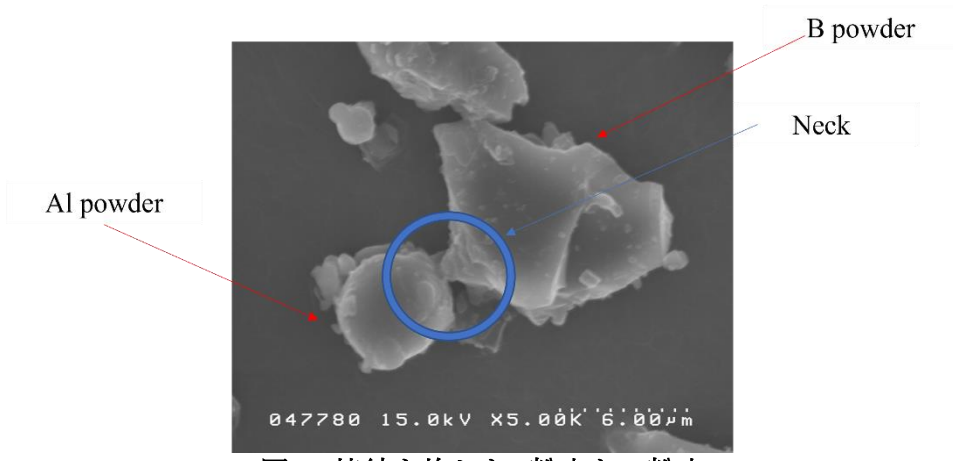


図9 焼結を施したB粉末とAl粉末

次に、燃焼中の火炎の様子と火花を拡大したものを図10、11、12、13に示す。

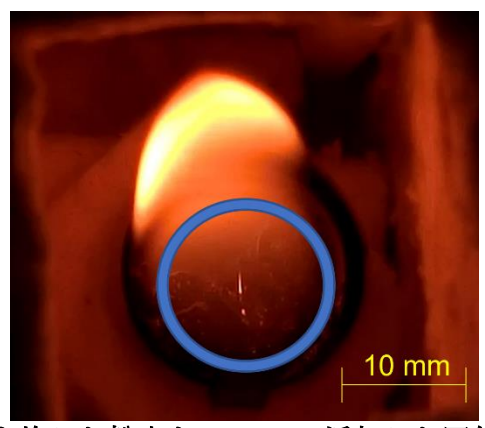


図10 焼結を施した粉末を10 mass%添加した固体燃料の火炎



図11 拡大写真 (図10)

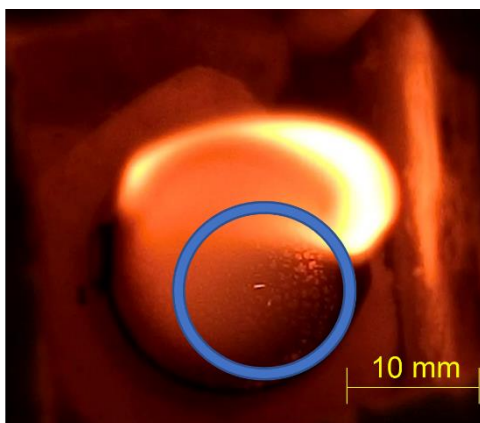


図12 焼結を施した粉末を20 mass%添加した固体燃料の火炎

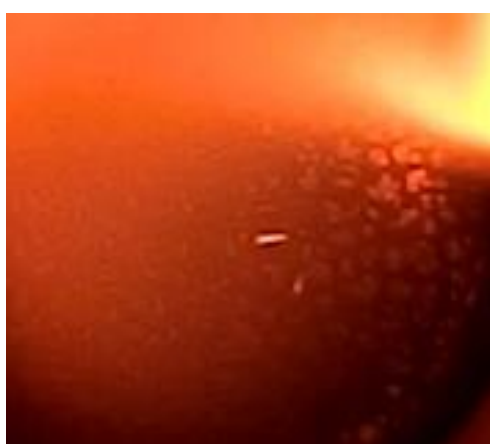


図13 拡大写真 (図12)

図より、火炎の中に白色の火花が確認できた。したがって、テルミット反応を起こしている可能性が考えられる。また、燃焼中に確認できた火花のほとんどが白い火花であった。最後に、添加量に対する着火遅れ時間と燃焼時間を表したグラフを図14、15に示す。

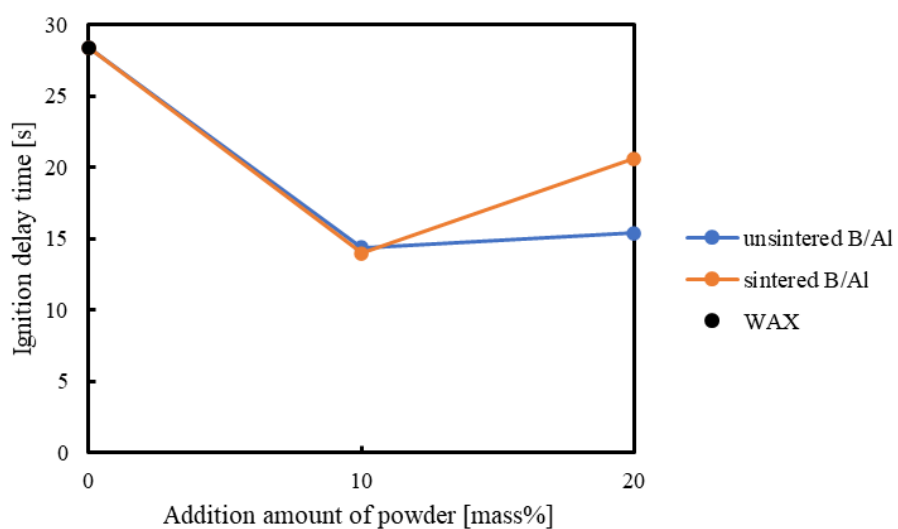


図14 焼結の有無における添加量に対する着火遅れ時間

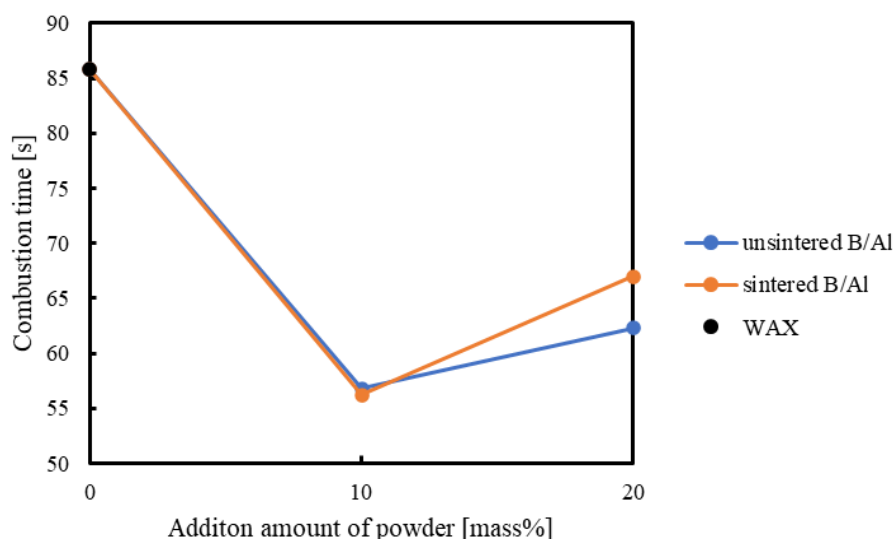


図15 焼結の有無における添加量に対する燃焼時間

グラフより、着火遅れ時間と燃焼時間の両方において、添加量が10 mass%の固体燃料では焼結の有無による変化は見られなかった。しかし、添加量が20 mass%の固体燃料では、焼結を行った方がどちらも増加することが分かった。これは、焼結を施すことで添加粉末の粒径が大きくなり、燃焼に必要な熱量が増加したからであると推測する。

まとめ

本研究ではB粉末とAl粉末のテルミット反応を起こすために、混合比と粉末間の距離に着目し固体燃料の改良を行った。混合比をテルミット反応の量論比に変更してもテルミット反応は確認できず、着火特性の向上も見られなかった。予め焼結を施した粉末を用いると、燃焼中の火炎の中にテルミット反応と思われる白い火花が確認でき、添加量が10 mass%の固体燃料の着火特性は大きく変化しなかった。今後は、SEMやXRDを用いて焼結を施した粉末や着火試験の残渣の解析を行い、焼結前後や燃焼前後の物性の変化を調べる。また、ハイブリッドロケットエンジンを用いた燃焼試験を行い、B粉末とAl粉末の添加とテルミット反応が固体燃料に与える影響について、WAX単体の固体燃料と比較し調べる。

参考文献

- 1) 桑原卓雄、ロケットエンジン概論、産業図書株式会社、2009、p. 77.
- 2) 川澄祥久、後藤充太、高橋晶世、高橋賢一、ボロン粉末とアルミニウム粉末を添加した固体燃料の性能評価、令和2年度卒業論文（日本大学）.
- 3) 日本精蠟（株）、Hi-Mic-2095安全データシート、2017.
- 4) 株式会社高純度化学研究所、B安全データシート、2019.
- 5) 株式会社高純度化学研究所、Al安全データシート、2018.