

氏名（本籍）	坂野 文菜（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 252 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	ハイブリッドロケットに用いる低融点熱可塑性樹脂燃料の燃焼機構 解明に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 和田 豊 (副査) 教授 長瀬 亮 教授 仁志 和彦 宇宙航空研究開発機構 教授 堀 恵一 横浜国立大学 准教授 熊崎 美枝子

学位論文の要旨

ハイブリッドロケットに用いる低融点熱可塑性樹脂燃料の燃焼機構解明に関する研究

高頻度な打上需要が見込まれる観測ロケット，そして新宇宙探査機や有人飛行用ロケットに対応する次世代型推進機として異相の推進剤を用いるハイブリッドロケット（HR）が注目されている。千葉工業大学惑星探査研究センターでは，カルマンライン上の微粒子を回収するミッションフライト用 HR モータの開発を進めている。大型化や打上環境の変化に対応したモータ開発を低コストで実現させるためには，燃料後退速度の予測技術の確立が急務であり，HR モータの特徴的な火炎形態を踏まえた燃焼機構の把握が肝要である。

一般的な HR モータは，固体燃料の表面近傍で境界層拡散火炎を形成する。固体燃料には固体推進薬と異なる非火薬の高分子材料を用いることで安全性や入手性の向上が図られている。しかしガス化速度が著しく遅いため，モータ開発の欠陥である燃料後退速度の低さを招いていた。パラフィンをメイン成分とする低融点系燃料は，この火炎形態が招く燃料後退速度の低さを改善した一方で，融解粘度の低さに起因する未燃燃料の排出が多く，燃焼完結性の指標である特性排気速度効率が低い等の課題を抱えている。固体燃料のガス化に着目した燃料組成の改善は，特性排気速度効率の向上だけではなく，高構造効率を維持したモータ開発の実現に大きく貢献すると言える。

固体燃料の熱的応答を調査するためには，相変化や熱分解生成物，そして熱物性の変化に伴う

吸熱・発熱反応の評価が必要である。そこで従来の分析化学的手法を用いた測定や熱分解生成物の取得を実施する。さらに、燃焼火炎温度を正確に測定することは推進剤性能の評価に重要であるため、燃料表面近傍の温度プロファイルの取得を実施する。本論文では、高燃料後退速度と優れた機械的物性を有する低融点熱可塑性樹脂 (Low-melting-point thermoplastic, LT) 燃料の熱分解挙動に着目し、境界層拡散火炎の燃焼機構に関わる相変化・熱分解プロセスの解明を目的とする。

第 1 章では、一般的な HR の燃焼形態である境界層拡散火炎の特徴や低融点系燃料が採用されるに至った経緯を説明する。また燃料後退速度・特性排気速度効率の向上に対する取り組みを紹介し、本論文の背景および目的を述べる。

第 2 章では、実用的な固体燃料に求められる事項を述べたうえで、それらの要求事項を満たす LT 燃料の組成や特徴を説明する。また LT 燃料の比較試料であるワックス燃料や Hydroxyl terminated polybutadiene, HTPB 燃料について触れる。

第 3 章では、燃焼中の燃料表面近傍で発生する熔融、ガス化、そして燃焼に至る相変化プロセスの解明を目的として、熱分析、発生気体分析および速度論解析を実施する。LT 燃料のような多成分系の高分子材料は熱的応答が複雑であることが予想されるため、加熱される測定サンプルの色や形状の変化を直接観察することで、より詳細な相変化挙動を評価する。本測定により、LT 燃料は 50 °C (323 K) 付近で熔融したのち、120 - 526 °C (393 - 802 K) で気液二相を含む二段階の相変化ステップを有することを明らかにした。またダイレクトな質量分析手法を用いた発生気体分析から、気液二相で観察された気泡は LT 燃料の構成成分であるポリスチレン系エラストマやキシレン樹脂由来の熱分解生成物であることを示した。境界層拡散火炎を形成する LT 燃料の熱的応答を調査するためには、燃料表面近傍の温度プロファイルが必要となる。さらに燃焼火炎温度の定量的な測定は、推進剤性能の評価に重要である。

第 4 章では、高圧で燃焼する LT 燃料の内部に極細熱電対を埋め込むことで、燃料内部から火炎帯近傍の温度プロファイルを取得する。本測定から、LT 燃料の燃焼表面は $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ の速さで急速に昇温されていることを明らかにした。火炎温度の定量的な測定のため、熱電対を用いた直接計測と赤外分光器を用いた間接計測を実施した。さらに高速で形状変化する燃焼火炎の温度分布を測定するため、二色温度法とハイスピードカメラ撮影技術を組み合わせた間接的な温度計測を実施した。本章では、断熱火炎温度 3200 K に対し、それぞれの測定温度が約 17 %低い結果を示し、推進剤性能の低下を招く一因であると結論付けた。

第 5 章では、急速加熱環境下で発生する熱分解生成物の測定を実施する。ロケット燃焼場のような環境から発生する分解物は反応活性が高いため、変性を抑えながらリアルタイムで測定することが重要である。本実験ではフラグメントの発生や輸送過程での変性を抑えたダイレクトな質量分析手法である熱分解-イオン付着イオン化質量分析計法を採用する。LT 燃料の主成分であるパラフィンオイルは、800 K 付近でアルケン類、1000 K 付近で芳香族炭化水素の発生が認められた。さらに $5.0 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ 以上の急速加熱環境では、芳香族炭化水素を含む m/z 100 程度の直鎖炭化水素の発生が認められた。これは、パラフィン系で生成が予想される C1 種や C2 種の m/z と比較して高い m/z ピークであった。本章では、ダイレクトな質量分析法による急速加熱環境下の熱

分解実験により、従来の研究では報告されなかった芳香族炭化水素を伴う熱分解生成物の発生を明らかにした。

第6章では、LT燃料表面の相変化・熱分解プロセスを考察し、推進剤性能の向上にむけた燃料改善の指針を提案する。本章では、熱可塑性樹脂であるLT燃料は燃料表面近傍で「固相 → 熔融層 → 気液二相 → 気相- 火炎帯」の相構造を有し、従来の固体推進薬の燃焼構造と比較して無視できない厚さの熔融層を形成すると考察した。さらに気相- 火炎帯の燃料過多領域で生成される m/z 100 程度の炭化水素と芳香族炭化水素の存在を明らかにした。また、測定された低い火炎温度、熱分解生成物の拡散現象、そして熔融による燃料表面の形状変化から、芳香族炭化水素の一部は未燃の状態で燃焼器外部に排出される可能性が十分にあると結論付けた。以上の考察を踏まえ、燃焼完結性の指標である特性排気速度効率の向上にむけた燃料開発の提案を行なった。

第7章では、本論文で得られた成果を要約した。本論文は他の炭化水素系を用いたハイブリッドロケット燃料の燃焼機構における研究指針を示すとともに、燃焼シミュレーションの精度向上に大きく貢献することが期待できる。

審査結果の要旨

高頻度な打上需要が見込まれる観測ロケットや新宇宙探査機、そして有人飛行用ロケットに対応する次世代型推進機としてハイブリッドロケットが注目されている。本論文では固体燃料として使用される低融点熱可塑性樹脂 (LT) 燃料の燃焼機構の解明を実施した。

千葉工業大学惑星探査研究センターは観測用ロケットとして大型ハイブリッドロケットモータの開発を進めている。固体燃料にはLT燃料を使用しており、2020年に実施した5 kN級ロケットモータの燃焼実験では目標推力の達成を収めた。一方で、推進剤の性能を表す特性排気速度効率が70%台と低く、燃焼完結性の低さが露呈した。一般的なハイブリッドロケットは固体燃料の表面に液体酸化剤の境界で火炎を形成させる境界層燃焼火炎の形態をとる。この特徴的な火炎構造は、燃料後退速度の低下や燃焼完結性の低さを招いているとされている。これらの課題を解決するため、本論文ではロケットモータ内部で燃焼するLT燃料の燃焼機構を解明する目的で熱的応答や相変化構造そして熱分解過程を調査しており、全7章で構成されている。

第1章では、ハイブリッドロケットを中心に、千葉工業大学が開発しているロケットの現状の性能並びに今後の方針について触れ、ハイブリッドロケットの課題である低燃料後退速度と低燃焼完結性の要因の一つとなっている境界層燃焼火炎と低融点燃料の課題について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、ハイブリッドロケットに用いられている固体燃料について述べている。従来の固体燃料には、固体ロケットの燃料兼バインダーに用いられる末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) や低融点の特徴を生かして高燃料後退速度を達成したパラフィンワックスが広く採用されている。

境界層燃焼環境で優れた燃料後退速度を保ちながら、HTPBのような接着性や粘弾性など十分な機械的物性を得た固体燃料として、パラフィン、エラストマ樹脂、キシレン樹脂、ステアリン酸を配合した LT 燃料が型善で開発され、大型化が可能なハイブリッドロケット燃料であることを明らかにし、本研究において燃焼機構の解明を目指す固体燃料であることを示している。

第3章では、LT 燃料のような多成分系の高分子材料はその挙動が複雑であるため、熱分析の手法を用いて相変化挙動の観察とその結果についてまとめている。測定サンプルの色や形状が直接観察できるように試料観察型熱分析装置を用いることで LT 燃料は 323 K 付近で熔融後、393 - 802 K で 2 段階の熱重量減少を有することを明らかにした。また試料観察の結果から 2 次重量減少温度域で気泡を発生しながら気化することを明らかとした。LT 燃料と各成分の相変化反応を評価するため速度論解析を実施した結果、2 段階重量減少は LT 燃料に含まれる各成分の気化・熱分解温度が由来することを示した。これは、多成分系高分子材料である LT 燃料が製造される際に新たな分子構造がほとんど形成されることなく、各成分によって相変化挙動が説明できることを示すことを提案している。

第4章では、高温高压で燃焼するロケット燃料の熱的応答をより詳細に調査するために、固体内部から火炎までの温度プロファイルの測定と火炎温度の計測を行っている。高压で燃焼する LT 燃料の内部に極細熱電対を埋め込み、燃料内部から火炎帯近傍の温度プロファイルを直接的に計測した。その結果、LT 燃料の燃焼表面は $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ の速さで急速に昇温されていることが明らかにした。また、第3章の熱分析の結果と合わせ、気泡発生に伴う特徴的な温度プロファイルを説明し、また、熱可塑性樹脂である LT 燃料の相構造は、固相、熔融層、気液混相、気相火炎帯の4相で構成されることを提案した。火炎温度の測定には、熱電対を用いた直接計測と赤外分光器を用いた間接計測を実施し、燃料と酸化剤が理想の状態で燃焼した際に得られる断熱火炎温度 3200 K に対し、C 型熱電対による直接計測では 2625 K、赤外分光器による間接計測では 2663 K と約 20%低い温度を得た。

第5章では、ロケット燃焼のような急速な加熱環境で発生する熱分解生成物を調査するため、急速加熱環境を模擬した加熱炉による熱分解実験を実施している。ロケット燃焼場から発生する分解物は反応活性が高いため、変性を抑えたリアルタイム測定が必要である。本研究では、イオン化過程による測定分子の破壊や輸送過程における変性を抑えた熱分解-イオン付着イオン化質量分析計を使用した。LT 燃料の主成分であるパラフィンオイルは、863 K で主にパラフィン類、1313 K ではプロペン、ブテン等の生成物、そして昇温に伴い低分子量の熱分解生成物の生成を確認した。

第6章では、これまでの結果から(1)高分子の分子鎖の切断 (2)不飽和炭化水素の発生 (3)芳香族の発生 (4)開裂 (5)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を提案している。また、主成分のパラフィンオイルの熱分解プロセスと LT 燃料の温度プロファイルから、LT 燃料における熱分解プロセスの傾向を獲得した。芳香族炭化水素の抑制による推進剤性能向上に向けた提案を行なった。

第7章では本論文の総括と今後の展望をまとめている。

本論文はハイブリッドロケット用低融点燃料の燃焼機構解明について研究したものであり、その相変化・熱分解ステップについて重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。従って、学位申請者の坂野文菜は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。