

千葉工業大学大学院

博士学位論文

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

Combustion Mechanism of
Low-Melting-Point-Thermoplastic fuel in Hybrid Rocket

2022年3月

坂野 文菜

目次

第 1 章 序論

1.1.	化学推進ロケット	1
1.2.	観測ロケット用ハイブリッドロケットの開発	2
1.3.	境界層燃焼火炎の概要	5
1.4.	境界層燃焼火炎の課題	5
1.5.	燃料後退速度の課題と解決策	7
1.6.	低融点系燃料の課題	8
1.7.	ロケット固体燃料の熱分解傾向に関する研究	9
1.8.	研究目的と本論文の構成	9
	引用文献	10

第 2 章 ハイブリッドロケット燃料

2.1.	低融点熱可塑性樹脂燃料	13
2.2.	パラフィンワックス	16
2.3.	HTPB 燃料	17
	引用文献	17

第 3 章 熱分析と発生気体分析

3.1.	はじめに	19
3.2.	実験装置と解析手法	21
	3.2.1. 熱分析	21
	3.2.2. DIP-IA/MS 装置及び EGA-IA/MS 装置	22
	3.2.3. 速度論解析	24
3.3.	結果と考察	26
	3.3.1. LT 燃料および構成成分の初期分子量の取得	26
	3.3.2. HTPB 燃料の熱分析	26
	3.3.3. ワックス燃料の熱分析	27
	3.3.4. パラフィンオイルの熱分析	27
	3.3.5. キシレン樹脂の熱分析	28
	3.3.6. ポリスチレン系エラストマの熱分析	28

3.3.7.	ステアリン酸の熱分析	29
3.3.8.	LT 燃料の熱分析	29
3.3.9.	LT 燃料とワックス燃料の速度論的解析	30
3.4.	まとめ	30
	引用文献	31
第 4 章 LT 燃料の温度場・火炎温度測定		
4.1.	はじめに	32
4.2.	赤外分光法と二色温度法の測温原理	34
4.2.1.	赤外分光法	34
4.2.2.	二色温度法	35
4.3.	実験装置	36
4.3.1.	観察窓付き二次元燃焼器	36
4.3.2.	ハイスピードカメラ	38
4.3.3.	赤外分光計測	39
4.4.	燃料内部から火炎帯近傍の温度プロファイル	40
4.5.	燃焼火炎温度の計測	41
4.5.1.	C 型熱電対を用いた局所火炎温度の直接的計測	41
4.5.2.	赤外分光法を用いた局所火炎温度の間接的計測	41
4.5.2.	二色温度法による燃焼火炎の温度分布	41
4.6.	まとめ	44
	引用文献	45
第 5 章 LT 燃料の急速加熱実験		
5.1.	はじめに	46
5.2.	急速加熱環境を模擬する実験装置	46
5.3.	事前準備_HTPB 燃料の急速熱分解生成物	47
5.4.	熱分解生成物の発生傾向	48
5.5.	熱分解生成物の同定	49
5.6.	芳香族・直鎖飽和炭化水素の発生と温度の関係	50
5.7.	パラフィンオイルの急速熱分解プロセス	51
5.8.	まとめ	51
	引用文献	52
第 6 章 LT 燃料の相変化・熱分解プロセスの考察		
6.1.	LT 燃料の相変化	53

6.2.	LT 燃料の熱分解挙動	55
6.3.	固体燃料表面における芳香族炭化水素の生成	56
6.4.	芳香族炭化水素が与える推進剤性能への影響	-
6.4.1.	芳香族炭化水素の生成を考慮した断熱火炎温度	-
6.4.2.	燃料表面近傍における熱分解生成物の拡散	-
6.4.3.	燃焼中に変化する燃料表面の形状	-
6.4.4.	推進剤性能向上への提案	-
	引用文献	56
第 7 章 総括		58
謝辞		

概要

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に，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溶融，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 燃料は特徴的な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、火炎温度と推進剤性能の関係を議論した。

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 → 溶融層 → 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溶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、そして溶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。

Abstract

Hybrid rockets (HRs) are expected to be the next-generation propulsion systems for sounding rockets, new space probes, and human-crewed flight rockets. The Planetary Exploration Research Center of Chiba Institute of Technology plans the development of an HR motor for mission flights to collect cosmic dust on the Karman line. The prediction of rocket performance is required for the low-cost development of larger motors adapted to the launch environment. The elucidation of a combustion mechanism considering the HR flame configuration is vital for predicting the fuel regression rate, which is essential for determining rocket performance.

A typical HR motor forms a boundary-layer diffusion flame on the solid fuel surface. Solid fuels are safe and available because of their nonexplosive polymeric materials. However, nonexplosive polymeric materials have a slower gasification rate than solid propellants, thus resulting in a lower fuel regression rate. Paraffin-based fuels, which melt near 340 K, improve the low fuel regression rate caused by the flame configuration, although their melting characteristics cause low efficiency of the characteristic velocity. Solid fuels that focus on gasification can significantly improve the efficiency of the characteristic velocity and facilitate the development of rocket motors with high structural efficiency.

The thermal characterization of solid fuels requires the evaluation of phase changes, pyrolysis products, and thermophysical properties. This study performed measurements using conventional analytical chemistry methods and qualitative measurements of pyrolysis products. Furthermore, the temperature profile near the fuel surface was obtained because accurate measurement of the combustion flame temperature is essential for evaluating the propellant performance. To elucidate the phase change and pyrolysis processes involved in the combustion mechanism of boundary-layer diffusion flames, this study focuses on the pyrolysis behavior of low-melting-point thermoplastic (LT) fuels with high fuel regression velocity and excellent mechanical properties.

Chapter 1 describes the background and purpose of this study, including the boundary layer diffusion flame and the employment of paraffin-based fuels. Chapter 2 describes the requirements for developing solid fuels, as well as the composition and characteristics of LT fuels that satisfy these requirements. Wax fuels, hydroxyl-terminated polybutadiene HTPB fuels, and comparative samples of LT fuels were also discussed.

In Chapter 3, the thermal, evolved gas, and kinetic analyses were conducted to investigate the phase-change process on the fuel surface. Because multicomponent polymeric materials, such as LT fuel, can lead to complex responses, this study evaluates the phase change behavior in detail by directly observing the color and shape changes of the heated samples. LT fuel melts at approximately 50 °C (323 K) and then undergoes two-step phase changes at 120–526 °C (393–802 K), including a gas–liquid two-phase . The evolved gas analysis using a direct mass spectrometry technique indicated

bubble formation in the gas–liquid two-phase formed from pyrolysis products generated from polystyrene elastomers and xylene resins, which are components of the LT fuel.

The investigation of the LT fuel surface thermal behavior during combustion requires temperature profiles near the fuel surface. In addition, the quantitative measurement of flame temperature is important for evaluating propellant performance. In Chapter 4, the temperature profile was obtained from inside the fuel to near the flame zone by embedding an ultrafine thermocouple inside the LT fuel burning at high pressure. The LT fuel was heated rapidly at a rate of $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ during combustion. For the quantitative measurement of the flame temperature, direct measurements using thermocouples and indirect measurements using an infrared spectrometer were conducted. In addition, a two-color pyrometer method combined with a high-speed camera technique was used to indirectly measure the temperature distribution of a rapidly changing combustion flame. This chapter concludes that the measured temperatures are approximately 17 % lower than the adiabatic flame temperature of 3200 K, resulting in reduced propellant performance.

Chapter 5 describes the measurement of the pyrolysis products generated in a flash heating environment. Direct and real-time measurements are essential because the pyrolysis products generated from the burning surface are highly active. Qualitative analysis was carried out using a Curie-point pyrolyzer and an ion attachment-mass spectrometer (IA/MS) to reduce fragmentation and the second reaction of the products. Paraffin oil, the main component of the LT fuel, produced alkenes and aromatic hydrocarbons at approximately 800 K and 1000 K, respectively. Furthermore, hydrocarbons with approximately m/z 100, including aromatic hydrocarbons, were observed under rapid heating above $5.0 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$. The m/z peaks were higher than those of the C1 and C2 species that were expected to be generated in the paraffinic polymer. This chapter describes the formation of pyrolysis products with aromatic hydrocarbons by pyrolysis experiments under rapid heating conditions using direct mass spectrometry, which has not been reported in previous studies.

Chapter 6 discusses the phase change and pyrolysis processes on the LT fuel surface based on the conclusions of Chapters 3–5. This study proposes a solution to improve the propellant performance. LT fuel has a "solid phase \rightarrow melting layer \rightarrow gas-liquid two-phase \rightarrow gas-flame zone" phase structure near the fuel surface. It forms a melting layer of non-negligible thickness compared with the structures of conventional solid propellants. The results suggest that hydrocarbons with approximately m/z 100 and aromatic hydrocarbons with benzene were formed in the fuel-rich region of the gas-flame zone. Based on the measured low flame temperature, diffusion of pyrolysis products, and change in fuel surface shape due to melting, this chapter concluded that some of the unburned aromatic hydrocarbons might be exhausted from the motor.

Chapter 7 summarizes the conclusions of each chapter. This thesis provides a valuable guide for the combustion mechanism of hybrid rocket fuels using other hydrocarbons and contributes significantly to the accuracy of combustion simulations.

略語

A	頻度因子	s^{-1}
a	燃料後退速度の比例係数	
b	Wien の変位則に関する比例定数	$K\ m$
C	変化率	
C_1	第一放射定数	$W\ m^2$
C_2	第二放射定数	$m\ K$
C^*	特性排気速度	$km\ s^{-1}$ or $m\ s^{-1}$
c_0	光速	$m\ s^{-1}$
η_{C^*}	特性排気速度効率	%
C_d	酸化剤供給部の抗力係数	
D	拡散係数	$m^2\ s^{-1}$
d	半径距離	m
ΔE	活性化エネルギー	$kcal\ mol^{-1}$
E_i	速度論的解析に関する積分指数関数	
F	推力	kN or N
G	質量流束	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
h	プランク定数	
I_{sp}	比推力	$km\ s^{-1}$ or $m\ s^{-1}$
K	煤による吸収係数	
k	化学反応速度	
k_B	ボルツマン定数	$J\ K^{-1}$
L	煤が存在する空間での厚み	
L_λ	分光放射輝度	$W\ m^{-2}\ sr^{-1}\ nm^{-1}$
l	長さ	mm, m
l_{melt}	溶融層厚さ	mm
M	分子量	
\dot{m}	質量流量	$kg\ s^{-1}$
n	酸化剤質量流束のべき乗指数	
P_c	燃焼室内圧力	MPa or Pa
P_d	燃料ポート内の動圧	Pa
p	速度論的解析に関する関数	
\mathcal{R}	気体定数	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
\dot{r}	燃料後退速度	$m\ s^{-1}$ or $mm\ s^{-1}$
S	面積	m^2 or mm^2

T	温度	K or °C
t	時間	s
u	流速	m s ⁻¹
X	反応量	
Y	熱分析で測定する物理的性質	
α	吸収係数	m ⁻¹
β	厚さに関するべき乗指数	
γ	粘度に関するべき乗指数	
$\varepsilon_{\lambda T}$	分光放射率	
θ	角度	°
θ_t	換算時間	
κ	比熱比	
λ	波長	nm
μ	粘度	milliPa s or Pa s
π	表面張力に関するべき乗指数	
ρ	密度	kg m ⁻³
σ	表面張力	milliN m ⁻¹
ϕ	加熱速度	k s ⁻¹

添え字

ave	平均
b	燃焼
br	輝度
c	燃焼室
crt	臨界
d	動的
f	燃料
fin	終了
init	開始
l	液体
max	最大
min	最小
ox	酸化剤
th	理論値

第1章 序章

1.1. 化学推進ロケット

地球上から宇宙空間へ物資やヒトの輸送で使用される化学推進ロケットは、燃料と酸化剤の総称である推進剤の組み合わせによって三種類に分類される。固体ロケットは、燃料と酸化剤が固体状に成型された推進薬を燃焼させることで推力を発生させている。大推力が得られる点、推進薬の保存能力が高い点から人工衛星打上用ロケットの補助ブースタや小型観測ロケットのメインモータに使用される。しかし、推進薬が火薬類に該当するため製造、管理、保存そして運用の対法的コストが高く、消炎再着火が困難である。また、推進薬の種類によっては燃焼生成物中に多量の塩化水素や金属微粒子が発生するために環境負荷が高いなど課題点もある。一方で液体ロケットエンジンは推力調整が容易で、消炎再着火能力を有する高性能なシステムであり、低加速度な打ち上げプロファイルも実現可能なため、人工衛星や有人ロケット等の大型ロケットの主エンジンに使用されている。一方で多くの配管を要することから、管理や運用のコストが高く、故障モードも多いことが課題である。また推進剤の密度が低いことにより貯蔵タンクが大きくなりやすい。

ハイブリッドロケット (Hybrid rocket, HR) は、燃料と酸化剤に異なる相を用いた化学推進ロケットの総称である。一般的な HR には、固体燃料と液体酸化剤が用いられる。このロケットは既存の化学推進に比べ、液体ロケットエンジンよりも構造が単純である点、固体ロケットモータよりも取扱いが安全である点、そして燃焼生成物の環境負荷が低い点といった既存の化学推進に比べ多くのメリットを併せ持つ。HR に用いられる固体燃料は、一般的な高分子材料を利用するためコストを抑えられる他、塩化水素や金属微粒子を含まない組成を選択することが可能なため、低環境負荷という利点を持つ。加えて酸化剤の供給量を制御することが可能であるため、推力調整や消炎再着火が可能という利点も有する。これらの長所から HR は、高頻度な打上需要が期待される観測ロケット¹や深宇宙探査機²、高度な安全性が求められる有人飛行用ロケットの分野における新たな化学推進ロケットとして期待されている。表 1.1 にこれらの化学推進ロケットモータ／エンジンの特徴を示す。

表 1.1 化学推進ロケットモータ／エンジンの特徴

	固体ロケットモータ	液体ロケットエンジン	HR モータ
主な使用用途	補助ブースタ	主エンジン	
特長	大推力 貯蔵安定性◎	高比推力 推力調整が容易	非爆発性 ハンドリング◎ 推力調整が可能 消炎再着火が可能

1.2. 観測ロケット用ハイブリッドロケットの開発

千葉工業大学惑星探査研究センターでは、海拔高度 100 km と定義されるカルマンライン上で微粒子を回収するミッションフライト用 HR の開発を進めている。推進剤には低融点熱可塑性樹脂（Low-melting-point-thermoplastic, LT）燃料と亜酸化窒素（ N_2O ）を使用する。LT 燃料の説明は後述する。2020 年に推力 5 kN 級モータの燃焼実験³を実施し、目標推力の達成を収めた。図 1.1 に推力履歴を示す。燃焼時間 t_b は 8.90 秒、平均推力 \bar{F} は 5.2 kN、平均酸化剤質量流束 \bar{G}_{ox} は $434 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、平均特性排気速度効率 $\bar{\eta}_{c^*}$ は 77.3 %であった。

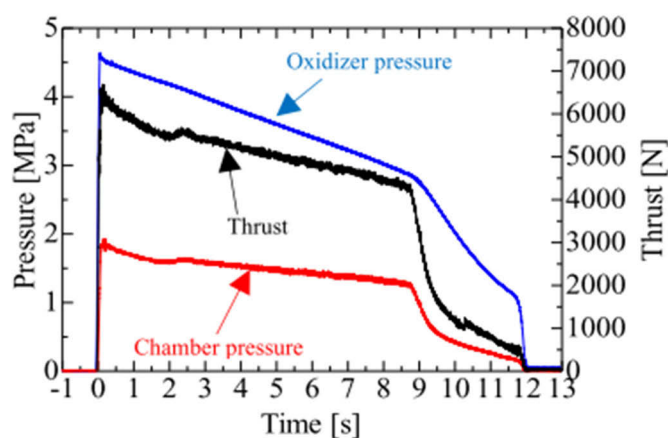


図 1.1 5 kN 級ハイブリッドロケットモータの燃焼実験結果³

上述したエンジニアリングモデルの結果を踏まえ、高度 30 km 到達を目標に据えた打上実証を予定している。図 1.2 にフライトモータの図面を示す。全長 1130 mm 直径 186 mm 肉厚 3.1 mm の燃焼器内部に全長 800 mm 初期ポート直径 70 mm の LT 燃料が格納されている。目標性能を表 1.2 に示す。燃焼時間 32 s で平均推力 6.2 kN に到達する。

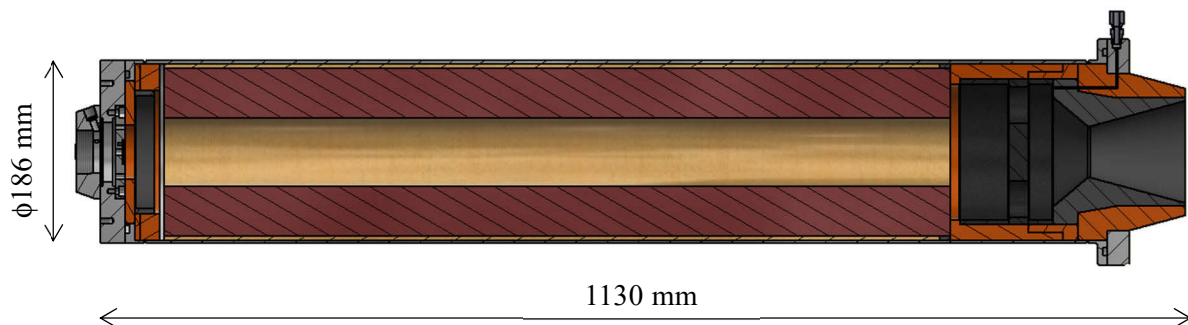


図 1.2 30 km到達ハイブリッドロケット用フライトモータの断面図

表 1.2 30 km到達ハイブリッドロケット用フライトモータの目標性能

項目	数値
t_b	32 s
\bar{F}	6.2 kN
\bar{P}_C	2.0 MPa
\bar{I}_{SP}	1.5 km s ⁻¹
\bar{C}^*	1.1 km s ⁻¹
$\bar{\dot{m}}_{ox}$	3.6 kg s ⁻¹
\bar{G}_{ox}	343 kg m ⁻² s ⁻¹

図 1.3 にロケットの概要図，表 1.3 に機体の諸元を記載する．全長 6.6 m 乾燥重量 103 kg の機体に上記フライトモータを搭載して高度 30 km まで打ち上げる．ノーズコーンは GFRP とペークライト，本体外装は GFRP と CFRP で製作される．ロケットの先端には約 5 kg の宇宙微粒子回収装置を搭載しており，到達高度付近の大気に含まれる微粒子を回収する予定である．

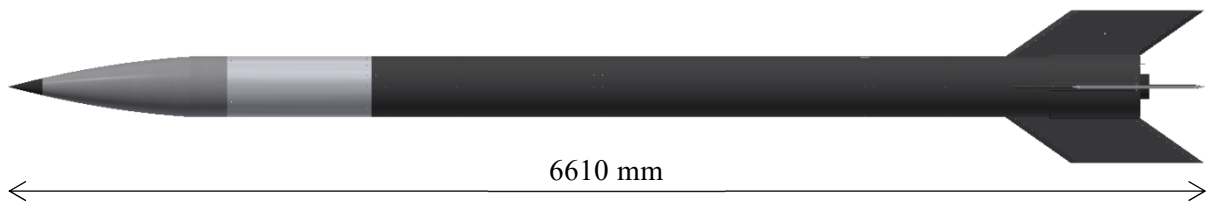


図 1.3 高度 30 km到達用ハイブリッドロケットの概要図

表 1.3 高度 30 km到達用ハイブリッドロケットの機体緒言

項目	数値
全長	6610 mm
直径	334 mm
乾燥重量	103 kg
推進剤質量	122 kg(N ₂ O) 14 kg(LT 燃料)
最高マッハ数	1.8

カルマンライン上のサブオービタル飛行を可能にするロケットシステムを開発するためには，飛翔シミュレーションの他，発射方法の検討，モータや搭載機器の環境実験を外すことはできない．ミッションフライトの主力である観測ロケットは，新しいモジュールやフライトごと的大幅な改造が容易に可能である．ミッション機器を周回軌道に乗せるオービタルフライト用ロケットに比べて小型サイズとなる観測ロケットは，ロケット初期全質

量に対する推進剤重量の比を表すプロペラント比が低い傾向にある．推進剤質量はロケットのサイズと価格を決める上で重要な要素である．そこで当研究センターでは，気球に吊り下げた発射台からロケットを打ち上げる「ロックーン」と呼ばれるシステムの実用化を検討している．高密度の下層大気を避けてロケットを発射することで大きな速度変化量 ΔV が獲得されるため，より高い高度に到達することが可能となる⁴．また地上発射に比べて推進剤を節約できるため，ロックーンを用いた小型ロケットの発射は，カルマンライン上を飛行するための費用対効果が高い方法であることも示されている⁵．

空中発射式ランチャと地上発射式ランチャの違いは2つある．ひとつは，吊り下げられた空中発射式ランチャレールの方位角が常に変化すること，加えてロケットがランチャレール上を滑ることによって生じる摩擦力や重心移動によって発射仰角が変動することである．方位角の姿勢制御に関しては，Control Moment Gyroscopes を搭載した気球搭載望遠鏡の開発によって方位角誤差 1°rms の範囲に収まる指向制御を達成している^{6,7}．一方で，飛行経路に影響を及ぼす仰角の変動とそのダイナミクスについては研究されていない．庄山らは，CMG を搭載したロックーン式ランチャを使った小型ロケットの空中発射を実施し，CMG 搭載ロケットランチャの技術実証とランチャクリア時前後の方位角及び仰角の変動を定量的に評価し，剛体棒の二重振り子運動を用いたランチャの動的挙動モデルを提案した（図 1.4）⁸．ロックーン式ランチャの仰角誤差を生じさせる主な原因はランチャレール軸と推力軸のズレだと考察した．また，ロケットがランチャレールから離脱するランチャクリア速度と打上仰角，そして仰角の変化速度から最適なレール長さが算出できると結論付けており，現在はサブオービタル飛行する観測ロケット用ロックーン式ランチャの設計を進めている．

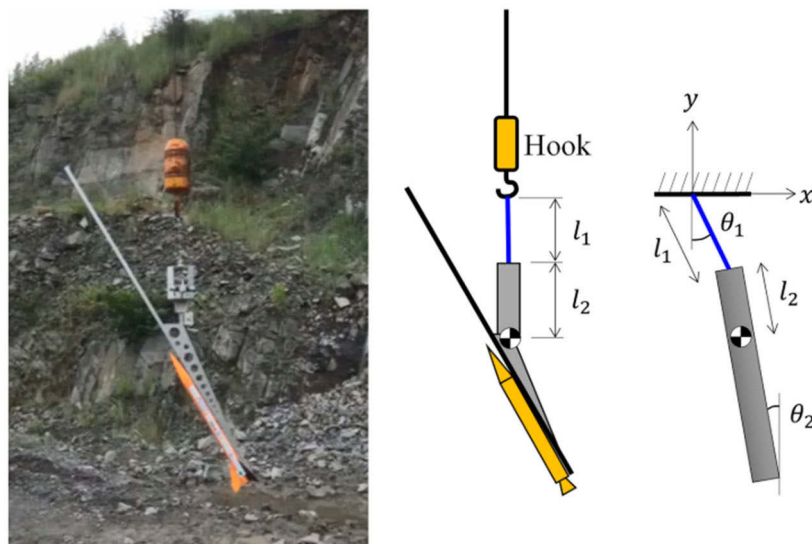


図 1.4 ロックーン式ランチャの外観と二重振り子モデルを用いた力学モデル図
 (l_1 : ワイヤー長, l_2 : 剛体棒の頂点から重心位置までの距離, $\theta_{1,2}$: 力学的平衡状態に対する傾斜角．力学的平衡状態のとき $\theta_1=\theta_2=0$ となる．)

ふたつ目は、発射場の高度として想定される成層圏は大気密度や気温が異なることである。発射場の環境条件の相違は機械的物性や着火特性、そして動作安定性などロケットの性能に影響を及ぼすことが予想される。これらの環境条件で動作する HR モータを開発するためには、条件に適した燃料後退速度を算出する必要がある。すべての環境条件に対する燃料後退速度取得のための実験の実施には、膨大な時間とコストが予想される。そこで燃料後退速度の高精度な予測技術の確立が急務であるが、そのためには HR モータの詳細な燃焼機構の把握が不可欠である。

1.3. 境界層拡散火炎の概要

ここで、一般的な HR の燃焼形態について説明する。図 1.5 に模式図を示す。固体燃料には一般的な高分子材料が用いられるため、その熱的な応答は一般論で説明される。着火により燃料表面近傍に形成された火炎は、固体燃料の表面に熱量を与える。固体燃料は融点を迎えて溶融する。その後、溶融した燃料は気化し、気化した酸化剤と混合して反応する。このとき、燃料と酸化剤の境界において境界層拡散火炎を形成する^{9,10}。火薬類を使用しない高分子材料を扱うことから、取扱いが容易で入手性に優れており、異相で貯蔵されることから安全性も高いという特徴を持つ。

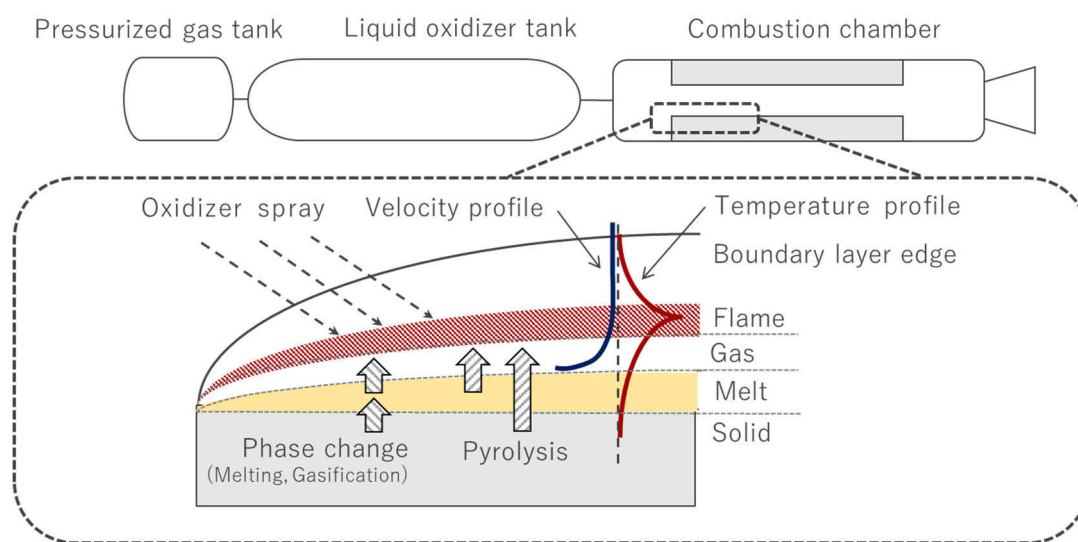


図 1.5 ハイブリッドロケットモータ内で形成される境界層拡散火炎

1.4. 境界層拡散火炎の課題

ハンドリングと安全性に優れた境界層拡散火炎を有する HR の燃焼形態であるが、2つの課題が挙げられている。ひとつは燃料表面から離れた場所で燃焼火炎が形成される点であ

る．ここで図 1.6 に一般的な固体推進薬の燃焼表面における燃焼波構造を示す．固体推進薬は燃料成分と酸化剤成分が予め混練された状態でモータ内部に設置される．燃焼表面では，固相の表面に極薄い凝縮相を形成し，その上に気相と火炎帯を形成することが知られている．このとき火炎は表面から極めて近い場所に発生し，推進薬表面にむけた熱のフィードバックも大きい．結果として高い燃焼速度を有すること知られている．

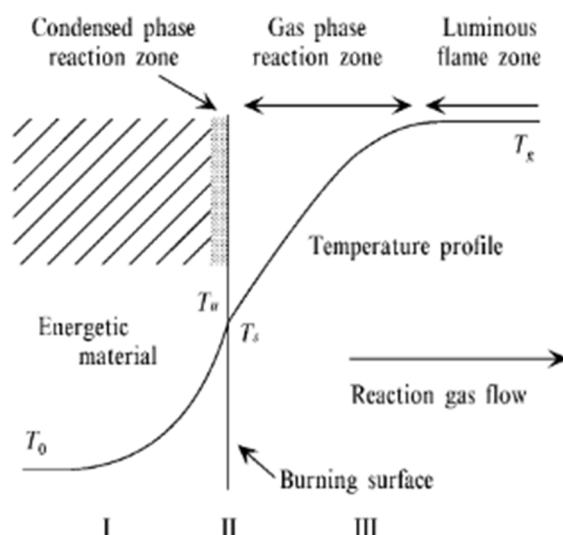


図 1.6 固体推進薬表面の燃焼波構造¹¹

一方 HR の火炎は，固体燃料と液体酸化剤の境界で発生する．酸化剤を近距離に持たない一般的な高分子材料は熱分解速度が低い．結果として，燃料成分と酸化剤成分が反応する火炎帯は，固体燃料表面から離れた場所に形成される傾向にある．

ふたつ目の課題は，境界層拡散火炎が形成される燃焼表面の燃焼速度を表す燃料後退速度が低いという点である．上述した通り，HR の燃焼火炎は固体燃料の表面から離れた場所に形成される．固体燃料は火炎からの熱のフィードバックが得難く，燃料後退速度の低下を招く．式(1-1)は，Marxman が提唱した燃料後退速度 \dot{r} , mm s^{-1} の予測式である⁹．酸化剤質量流束の関数になることが実験的に示されている．

$$\dot{r} = a(G_{\text{ox}})^n \quad (1-1)$$

a は比例係数， G_{ox} は酸化剤質量流束 $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ， n は酸化剤質量流束のべき乗指数である．図 1.7 に示すように，HR モータの一般的な酸化剤質量流束域ではこの燃料後退速度式が適用可能であると Lengelle ら¹²によって報告されている．

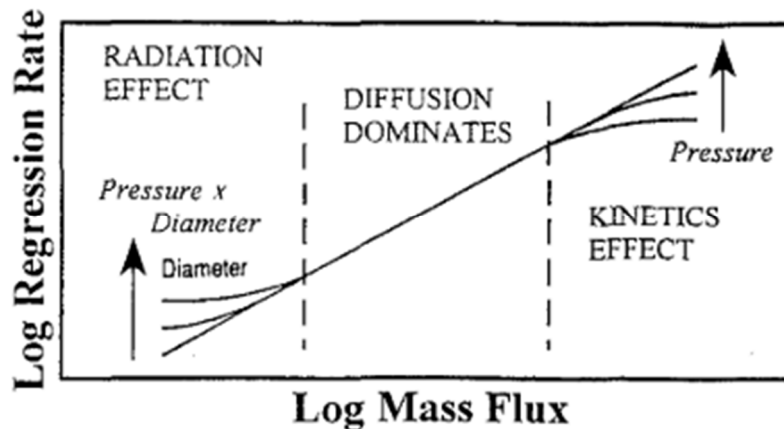


図 1.7 燃料後退速度と酸化剤質量流束の関係¹²

1.5. 燃料後退速度の課題と解決策

従来のハイブリッドロケットの固体燃料には、固体ロケットの燃料兼バインダに用いられる末端水酸基ポリブタジエン (Hydroxyl-terminated Polybutadiene, HTPB) が使用されている^{13,14}。HTPB は熱硬化性樹脂であり、粘弾性や強度の面で実用に耐えうる機械的物性とモータケース等との優れた接着性を有する。燃料成分のみで凝固された HTPB は、一般的な高分子材料と同様に熱分解速度が低い。したがって燃料表面は火炎からの十分な熱量が得られず、燃料後退速度が著しく低いという課題を抱えていた。

燃料後退速度の改善に対するアプローチとして2つの方法が研究されている。

ひとつは、燃料成分と酸化剤成分の混合促進である。酸化剤を旋回させながら燃料へ吹き付けることで酸化剤と燃料の混合を促進させる研究が湯浅ら¹⁵、嶋田ら¹⁶によって提案された。酸化剤の旋回強度を制御した燃焼実験を実施し、軸流旋回強度と燃料後退速度 \dot{r} の関係を明らかにした。さらに軸流と旋回流を独立に制御し、酸化剤と燃料の混合比 O/F を一定に保つことに成功した。また、固体燃料のポート形状を工夫することで燃料内部への伝熱を促進させる研究が永田ら¹⁷⁻²⁰により進められている。燃料表面近傍に対し垂直に酸化剤を当てることで強制熱対流により燃料後退速度が向上した¹⁷⁻¹⁹。他、燃料の機軸方向に対して開けた微細な貫通穴に酸化剤を流し込むことで燃料を端面から燃焼させ、 P_c 及び酸化剤流量 \dot{m} の増減に対するヒステリシス特性を考察した²¹。これらの方法は酸化剤のガス化技術や未燃燃料に対する構造効率への課題が残る。

ふたつ目は、低融点系燃料の採用である。境界層拡散火炎形態特有の低熱流束条件に対応した固体燃料としてパラフィン燃料が採用された。パラフィン燃料はC30種からC40種の直鎖炭化水素を含む熱可塑性樹脂であり、100℃以下で融解する性質を持つ^{10,13,14}。Karabeyogluらは、低融点系燃料の固体燃料～火炎間で授受される熱量の計算^{10,22}や、燃料表面近傍に形成される溶融層の流体的挙動^{10,23}を理論的に調査した。この流体的挙動の調

査の結果として Karabeyoglu らは、高温高压の臨界条件において低融点系燃料の表面に Entrainment²⁴ と呼ばれる流体现象が発現するとしてモデル式(1-2)を提案した¹⁰. Entrainment の発生量は、ポート内圧力と溶融層厚さに比例して増加し、燃料表面の表面張力と粘度に反比例する。低融点系燃料の燃料後退速度が増加した理由は、溶融した燃料に酸化剤が吹き付けることで Entrainment が起こり、微小な液滴となった燃料が逐次気化するためと提唱されている。

$$\dot{m}_{ent} \propto \frac{P_d^\alpha l_{melt}^\beta}{\sigma^\pi \mu_l^\gamma} \quad (1-2)$$

パラフィン燃料は HTPB 燃料が有するような機械的物性と接着性に乏しい。そこで、パラフィンオイルにエラストマ樹脂など複数の化合物を添加した LT 燃料が登場した。配合のメイン成分をパラフィンオイルにすることで高燃料後退速度を有しながら、エラストマ樹脂とキシレン樹脂を配合させることで粘弾性と接着性も改善された燃料後退速度と機械的物性の両面が優れた固体燃料である。LT 燃料の説明は第 2 章に記述する。

1.6. 低融点系燃料の課題

ワックスや LT 燃料等の低融点系燃料の登場により、燃料後退速度を向上させることに成功した。しかし低融点系燃料は、式 (1-3) に示す理論的な特性排気速度 c_{th}^* , m s^{-1} と比較して実験から取得される特性排気速度 c^* の低さが指摘されている。

$$c_{th}^* = \sqrt{\frac{\mathcal{R}T}{\kappa M} \left(\frac{\kappa + 1}{2} \right)^{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}}} \quad (1-3)$$

\mathcal{R} は気体定数 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 T は温度 K 、 κ は比熱比、 M は分子量である。 c^* はモータ内部の燃焼ガスの特性のみで決定される量である。したがって推進剤性能の指標として用いられる。溶融した燃料は低粘度であり、図 1.8 に示すように酸化剤の吹き付けにより生じるせん断効果により液相から液滴となり火炎帯へ突入する。未燃の液滴が火炎帯を通過しノズルから放出されることが c^* を低下させる原因であると考えている。

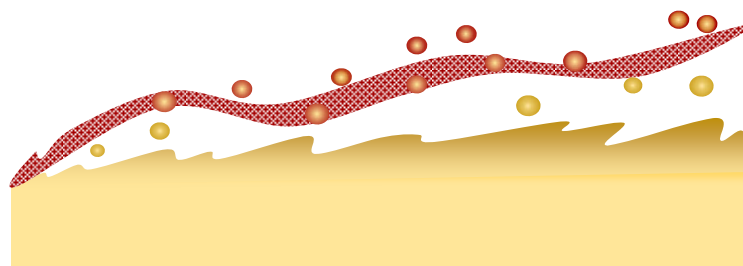


図 1.8 低融点燃料表面近傍の燃焼の模式図

燃料の燃焼完結性を向上させる取り組みとして、後部燃焼室と呼ばれる空間を燃料より下流部に設ける研究²⁵や、バッフルプレートと呼ばれる孔の付いた板を燃料後部端面に設置する研究²⁶が行われ、理論 c_{th}^* との比を表す特性排気速度効率 η_{c^*} が10%以上改善されている。しかしモータ内部に空間や部品を設ける手法は、ロケットの構造効率に影響を与えかねない。したがって、高い特性排気速度 c^* と構造効率を維持したHRモータを開発するためには、境界層拡散火炎形態を有する固体燃料のガス化および熱分解の特性を把握して性能改善のため設計指針を示すことが唯一の方法であると言える。

1.7. ロケット固体燃料の熱分解傾向に関する研究

Cohenら²⁷、Chiaveriniら^{28,29}は、従来の燃料であるHTPBを用いて、熱分析や熱分解物質の調査を実施している。まず、燃焼中の温度場を取得し、温度と反応速度の関係式であるアレニウスの式を用いて燃料後退速度の算出を実施している。化学反応が開始するために必要なエネルギーの最小値である活性化エネルギーを求めるためだが、これらの研究により温度範囲により活性化エネルギーが異なることを発見している。次に、示差熱分析装置(Differential Thermal Analyzer, DTA)を用いて、昇温中の燃料が行なう熱量の授受を定量化している。これにより、燃料の熱分解温度とその時の吸熱量を取得している。最後に、熱分解ガスクロマトフィ質量分析を用いることで、熱分解により生成される分解物の特定を行なっている。HTPBの熱分解生成物は、昇温の目標温度を500°Cに設定した場合、ブタジエン(C_4H_6)が77.4%を占めている。しかし目標温度を800°Cに設定すると、ブタジエンは41.07%になり、低分子量域のエチレン(C_2H_4)やプロペン(C_3H_6)が17%まで増加する。また、目標温度が700°C以上では、ベンゼン(C_6H_6)の発現も確認されている。これらのことから、昇温に伴う低分子量化が見られるとともに、構造的に安定な物質であるベンゼンが一定の温度以上では発生することが明らかとなった。これらの研究は、燃料後退速度を反応速度的に制御するための燃焼機構の確立に繋がる。

1.8. 研究目的と本論文の構成

高分子材料を燃料に用いるHRでは、燃料の相変化や熱分解生成物、そして熱物性の変化に伴う吸熱・発熱反応を考慮しなければならない。低融点熱可塑性樹脂燃料の燃焼機構の確立においても、熱重量示差走査熱量計による融点や熱物性変化の調査、そして急速加熱装置とガスクロマトグラフィ質量分析計の組み合わせによる熱分解生成物の取得が必要となる。さらに、推進剤性能の評価に用いられる c^* を論じるにあたり燃焼火炎温度を正確に測定することは重要である。本論文では境界層拡散火炎を形成するLT燃料の熱分解挙動に着目し、従来の分析化学的手法によるLT燃料の熱的特性の評価、そして推進剤性能

を論じるための燃焼表面近傍の温度プロファイルの評価から LT 燃料の燃焼機構に関わる相変化・熱分解プロセスを解明することが目的である。

本論文は以下の内容で構成される。

第 2 章では LT 燃料を構成する配合物や、LT 燃料の比較に用いた従来の固体燃料について説明する。第 3 章では一般的な熱分析の手法を用いて LT 燃料の相変化挙動を論じる。熱可塑性樹脂である LT 燃料は相変化の過程で無視できない厚みの熔融相を形成することが予想される。一般的に複数の樹脂や化合物を混ぜ合わせた合成高分子の熱分析結果は多量のピークを含むため解析が困難であると言われている。本論文では熱応答の様子をリアルタイムに直接観察することで得られる色や形状の変動を画像から取得することで、より詳細な相変化現象の評価を実施する。第 4 章ではラボスケールのロケットモータ燃焼実験の圧力条件に合わせた環境実験を実施し、高圧環境下で燃焼する LT 燃料の表面近傍における温度環境を評価する。固相内部から火炎帯近傍までの急激な温度変化を取得するために極細熱電対によるリアルタイムかつダイレクトな温度計測を実施する。さらに高温の火炎温度を取得するため、高温対応の熱電対による直接的な計測と赤外分光技術による間接的な計測を実施する。第 5 章では、第 4 章で明らかとなった急速な加熱環境を模擬した発生気体分析の環境実験を実施し、急速加熱環境下で発生する熱分解生成物を評価する。ロケットの燃焼場で発生する熱分解物質は反応活性が高いために、輸送途中で二次反応を生じやすいことが懸念される。一般的な質量分析ではイオン化の過程でガス種に電子ビームを照射するためフラグメントと呼ばれる副産物のスペクトルピークが生じやすく、それらも合わせたスペクトルパターンから分子量を推定する。本論文ではフラグメントレスなイオン化法で知られるイオン付着イオン化 (Ion Attachment, IA) 法を採用したため、従来の測定手法では懸念されていた二次反応の影響を最小限に抑えたダイレクトな測定を可能にしている。第 6 章では、第 3 章から第 5 章で明らかにされる固体燃料の熱的挙動や燃焼環境の温度プロファイルを踏まえて、LT 燃料表面近傍における相変化・熱分解プロセスについて論じる。それらの特徴を踏まえて、 c^* 改善に向けた設計指針を示す。

本論文の成果は、他のハイブリッドロケット燃料の燃焼挙動を明らかにするための研究指針を与えるとともに、燃料後退速度の高精度な予測技術の確立に大きく貢献する。

引用文献

- (1) Kobald, M.; Fischer, U.; Tomilin, K.; Petrarolo, A.; Schmierer, C. Hybrid Experimental Rocket Stuttgart: A Low-Cost Technology Demonstrator. *J. Spacecr. Rockets* **2018**, 55 (2), 1–17.
- (2) Jens, E. T.; Cantwell, B. J.; Hubbard, G. S. Hybrid Rocket Propulsion Systems for Outer Planet Exploration Missions. *Acta Astronaut.* **2016**, 128, 119–130.
- (3) Kawabata, Y.; Kimura, M.; Wada, Y.; Nagase, R.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K.; Matsui, T.

- Experimental Study on 5 KN Thrust Level Hybrid Rocket Motor Using the Low-Melting-Point Thermoplastic Fuel. In *AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston, Virginia, 2020; pp 1–14.
- (4) Sarigul-Klijn, N.; Sarigul-Klijn, M.; Noel, C. Air-Launching Earth to Orbit: Effects of Launch Conditions and Vehicle Aerodynamics. *J. Spacecr. Rockets* **2005**, *42* (3), 569–572.
 - (5) Okninski, A.; Raurell, D. S.; Mitre, A. R. Feasibility of a Low-Cost Sounding Rockoon Platform. *Acta Astronaut.* **2016**, *127*, 335–344.
 - (6) SAKAMOTO, Y.; KANAZAWA, T.; SHOUJI, Y.; TAKAHASHI, Y.; YOSHIDA, K.; TAGUCHI, M. Dynamic Modeling and Experimental Verification of the Pointing Technology in Balloon-Borne Telescope System for Optical Remote Sensing of Planets. *Trans. Japan Soc. Aeronaut. Sp. Sci. Sp. Technol. Japan* **2009**, *7* (ists26), 23–28.
 - (7) Taguchi, M.; Shoji, Y.; Sakamoto, Y.; Yoshida, K.; Takahashi, Y.; Teraguchi, T.; Ohnishi, T.; Battazzo, S.; Sato, T.; Hoshino, N.; et al. 極域成層圏からの惑星リモートセンシングを目指した気球搭載望遠鏡 A Balloon-Borne Telescope Developed for Remote Sensing of Planets from the Polar Stratosphere By. 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 **2010**, *09–007*, 53–72.
 - (8) Shoyama, T.; Banno, A.; Furuta, Y.; Kurata, N.; Ode, D.; Wada, Y.; Matsui, T. Air-Launch Experiment Using Suspended Rail Launcher for Rockoon. *Aerospace* **2021**, *8* (10).
 - (9) Marxman, G. A.; Wooldridge, C. E.; Muzzy, R. J. Fundamentals of Hybrid Boundary Layer Combustion. *Heterog. Combust. Conf.* **1963**, No. 63.
 - (10) Karabeyoglu, M.; Cantwell, B.; Altman, D. Development and Testing of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels. *37th Jt. Propuls. Conf. Exhib.* **2001**, *4503*, 1–24.
 - (11) Kubota, N. *Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion -*; WILEY-VCH, 2002.
 - (12) Lengelle, G.; Fourest, B.; Godon, J.; Guin, C. Condensed-Phase Behavior and Ablation Rate of Fuels for Hybrid Propulsion. *29th Jt. Propuls. Conf. Exhib.* **1993**, AIAA 93-2413.
 - (13) Pastrone, D. Approaches to Low Fuel Regression Rate in Hybrid Rocket Engines. *Int. J. Aerosp. Eng.* **2012**, *2012* (Article ID 649753), 12.
 - (14) Cantwell, B.; Karabeyoglu, M, A.; Altman, D. Recent Advances in Hybrid Propulsion. *Int. J. Aerosp. Eng.* **2010**, *9* (4), 305–326.
 - (15) Saburo, Y.; Noriko, S.; Kousuke, H. Controlling Parameters for Fuel Regression Rate of Swirling-Oxidizer-Flow-Type Hybrid Rocket Engine. In *48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*; 2012.
 - (16) Meyer, R. X. *Chemical Rocket Propulsion*; De Luca, L. T., Shimada, T., Sinditskii, V. P., Calabro, M., Eds.; Springer Aerospace Technology; Springer International Publishing: Cham, 2017.
 - (17) Nagata, H.; Ito, M.; Maeda, T.; Watanabe, M.; Uematsu, T.; Totani, T.; Kudo, I. Development of CAMUI Hybrid Rocket to Create a Market for Small Rocket Experiments. *Acta Astronaut.* **2006**, *59*, 253–258.
 - (18) Kaneko, Y.; Kishida, K.; Oshima, N.; Nakashima, T.; Wakita, M.; Totani, T.; Nagata, H. Effect of Temporal Variations of Internal Ballistics on Fuel Regression Rate in the CAMUI Hybrid Rocket. *J. Sp. Eng.* **2010**, *3* (1).

- (19) Nagata, H.; Hagiwara, S.; Wakita, N.; Totani, T.; Uematsu, T. Optimal Fuel Grain Design Method for CAMUI Type Hybrid Rocket. In *47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*; AIAA: San Diego, California, 2011; pp 1–13.
- (20) Kato, T.; Hashimoto, N.; Nagata, H.; Kudo, I. 端面燃焼式ハイブリッドロケットの基礎研究：その1 燃焼安定性 A Preliminary Study of End-Burning Hybrid Rocket: Part1 Combustion Stability. *日本航空宇宙学会論文集* **2001**, 49 (565), 33–39.
- (21) Kimino, M.; Saito, Y.; Okutani, Y.; Tsuji, A.; Soeda, K.; Nagata, H. 端面燃焼式ハイブリッドロケットの推力制御時におけるヒステリシス特性に関する研究 Study on Hysteresis Characteristics of Axial-Injection End-Burning Hybrid Rockets under Throttling Operation. *J. Japan Soc. Aeronaut. Sp. Sci.* **2019**, 67 (4), 119–125.
- (22) Karabeyoglu, M. a.; Altman, D.; Cantwell, B. J. Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 1, General Theory. *J. Propuls. Power* **2002**, 18 (3), 610–620.
- (23) Karabeyoglu, M. a.; Altman, D.; Cantwell, B. J. Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 2, Stability of Liquid Films. *J. Propuls. Power* **2002**, 18 (3), 610–620.
- (24) Townsend, A. A. The Mechanism of Entrainment in Free Turbulent Flows. *J. Fluid Mech.* **1966**, 26 (4), 689–715.
- (25) Wada, Y.; Kawabata, Y.; Shinnakazaki, K.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K. A Study on Combustion Efficiency Improvement of Low Melting Temperature Thermoplastics as a Hybrid Rocket Fuel. *ISTS* **2014**, 12 (ists29), Pa_9-Pa_14.
- (26) Kawabata, Y.; Wada, Y.; Nagase, R.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K. Improvement of Combustion Efficiency Using a Baffle Plate for a Lt/Gox Hybrid Rocket Motor. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.* **2019**, 18 (4), 367–383.
- (27) Cohen, N. S.; Fleming, R. W.; Derrf, R. L. Role of Binders in Solid Propellant Combustion. *AIAA J.* **1974**, 12 (2), 212–218.
- (28) Chiaverini, M. J.; Harting, G. C.; Lu, Y. C.; Kuo, K. K.; Peretz, A.; Jones, H. S.; Wygle, B. S.; Arves, J. P. Pyrolysis Behavior of Hybrid-Rocket Solid Fuels under Rapid Heating Conditions. *J. Propuls. Power* **1999**, 15 (6), 888–895.
- (29) Chiaverini, M. J.; Kuo, K. K.; Peretz, A.; Harting, G. C. Regression-Rate and Heat-Transfer Correlations for Hybrid Rocket Combustion. *J. Propuls. Power* **2001**, 17 (1), 99–110.

第2章 ハイブリッドロケット燃料

2.1. 低融点熱可塑性樹脂燃料

低融点熱可塑性樹脂（Low-melting-point thermoplastic, LT）燃料は、株式会社型善の自転車用ノーパンクタイヤに端緒を掴んで開発されたロケット燃料である。ノーパンクタイヤとは、従来の空気タイヤの内側に弾性樹脂の芯材を詰めることで空気抜けやパンクを回避した自転車用製品である。主な材料としてスチレン系エラストマやウレタン樹脂が用いられており、従来の空気タイヤと同等の弾性を有するための成分調整がなされている。主成分に熱可塑性樹脂が用いられている点、そして粘弾性に優れている点が注目され、固体ロケットの燃料兼バインダ¹⁻³やHRの固体燃料⁴⁻¹⁰に応用されている。

固体燃料や固体推進薬には、図2.1に示す(1)ミッション要求を満たす燃料後退速度、(2)優れた機械的物性、そして(3)ハンドリングや経済性の高さが求められる。LT燃料は3つの要求をバランス良く満たすことが可能な固体燃料として開発された。

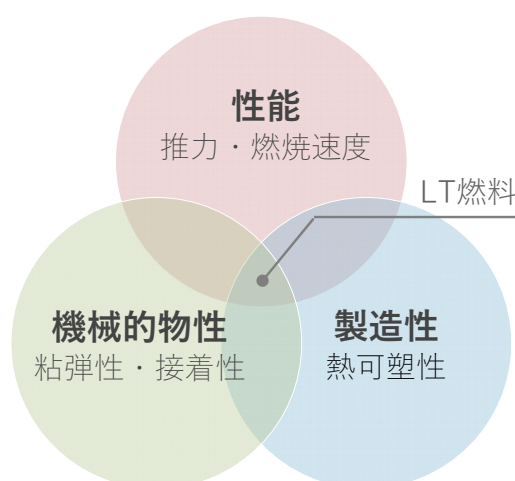


図2.1 固体燃料・バインダに求められる項目とLT燃料の位置付け

(1) ミッション要求を満たす燃料後退速度

低燃料後退速度の固体燃料を用いるHRは、燃焼表面積を増やすためにワゴンホイール形状のようなマルチポート燃料を採用していた。しかしマルチポート燃料は自身の複雑な燃料形状を保つために未燃燃料を残す必要があること、燃焼中の燃料崩落が懸念されること、ポート間の燃焼が不均一になる可能性があるなど欠点が多い。構造効率と製造コストで優位になる燃料は、高燃料後退速度を有するシングルポート燃料であると言える。図2.2にLT燃料、HTPB燃料、ワックス燃料をそれぞれ用いた燃料後退速度の測定結果を示す。LT燃料はパラフィンオイルを主成分に入れることでHTPB燃料の2.5倍以上の高燃料後退

速度を達成している⁵。さらに、酸化剤に回転をかけることで燃料後退速度の向上を狙った実験では、回転強度を示す形状スワール数を 37.3 に設定してガス酸素を供給した条件が回転を掛けない条件と比較して 2.9 倍の燃料後退速度の改善が見られた¹¹。

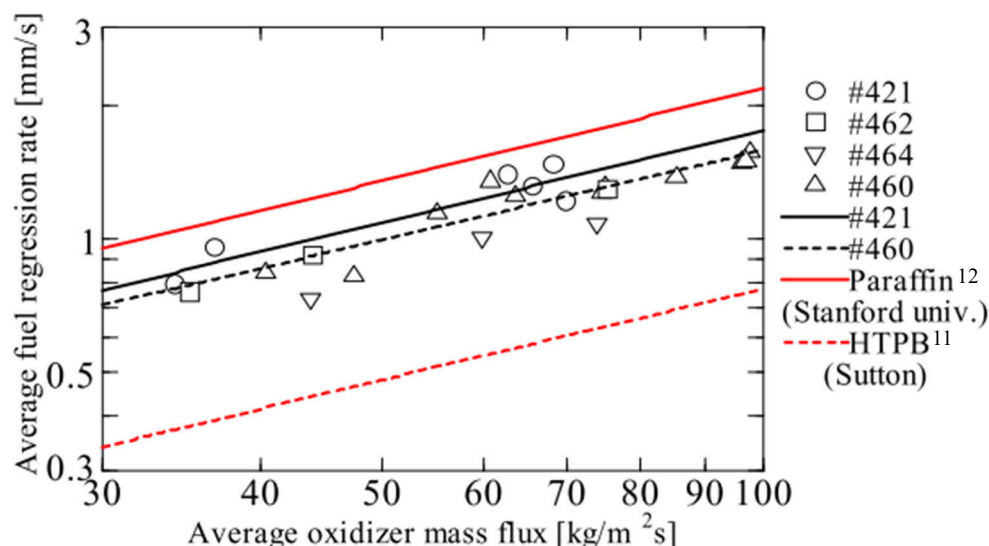


図 2.2 LT 燃料、HTPB¹²、ワックス燃料¹³の燃料後退速度の比較^{14,15}

(2) 優れた機械的物性

燃料後退速度と同様に重要となる指標が固体燃料の機械的物性である。固体推進薬は、点火時の瞬間的に加わる応力や保管時のクリープ応力による幾何学的形状の歪みを防ぐゴム弾性を持たなければならない¹⁶。また、推進薬の崩落や火炎浸食による推進薬の異常燃焼を防ぐため、推進薬はロケットモータ内壁に対して十分な接着性を有することが求められる。HTPB は固体推進薬として使用される実績からも優れた機械的物性を有することが知られている。一方で、高燃料後退速度を有するワックス燃料は硬くて脆い機械的物性に加えて一般的な離型剤としても知られる通り接着性に乏しく、上述のような破壊モードが懸念される。型善製の LT 燃料はエラストマ樹脂の添加により固体燃料としての十分な粘弾性を有することが報告されている¹⁷。さらにキシレン樹脂の混和により、モータ内壁に設けるエチレンプロピレンジエンゴム (Ethylene-propylene-diene Rubber) との接着性を保持していることが確認されている^{5,18}。

(3) ハンドリングや経済性の高さ

HTPB は優れた機械的物性を有する一方で、硬化に数日を要するほか、硬化後の形状変更が不可能であり、製造コストを上げる一因となっている。一方で LT 燃料に用いられる熱可塑性樹脂は、加熱により 100℃以下で融解し、冷却により常温付近で凝固する性質を

生かした可逆的製造プロセスが実現可能である。一般的な高分子材料を使用する LT 燃料は原材料が安価なため低価格で入手することが可能で、ハンドリング性にも優れる。

LT 燃料は、4 種類の高分子材料から構成される。ベース樹脂には、燃料の低融点化と粘弾性化を担う 2 種類の樹脂が用いられた。加えて、燃料としての接着性や高分子材料同士の相溶性を高めるために 2 種類の樹脂が添加された。以下に LT 燃料を構成する高分子材料を列挙した。

- パラフィンオイル

パラフィンオイル (Paraffin oil) は、燃料の低融点化のために添加される。一般的なパラフィン⁵は、炭素原子を 20 以上持つ直鎖飽和炭化水素 (C_nH_{2n+2} , アルカン, 図 2.3a) の総称である。

- ポリスチレン系エラストマ

ポリスチレン系エラストマ (Styrene block co-polymer, PSe, 図 2.3b) は、燃料に粘弾性を付加するために添加される。構造はハードセグメント部とソフトセグメント部に分かれ、それらをブロック状に共重合させた構造を基本単位とする。ハードセグメントにはポリスチレン、ソフトセグメントには一般的にポリエチレン・ポリブチレンなどが使用される。低温～常温において、ハードセグメントは寄り集まることで三次元網目の架橋点として振舞うため、物質はゴム弾性を持つ。また熱を加えることで両セグメントは自由に動き回り、流動性を示す。LT 燃料に含まれる PSe には約 30 wt% のパラフィンオイルが添加されている。

- キシレン樹脂

キシレン樹脂 (Xylene resin) は、燃料と燃焼器内壁の接着性を高めるために添加される。本研究で用いたキシレン樹脂は図 2.3c の代表構造を有し、ベンゼン環に付属する 2 つの水素をメチル基で置換した構造を持つ。今回使用するキシレン樹脂は水酸基を含有しており、燃料の接着性向上を担う⁵。

- ステアリン酸

ステアリン酸 (Stearic acid, $C_{18}H_{36}O_2$, 図 2.3d) は、オイルとの相溶性が高く融点調整のために添加される飽和脂肪酸であり、末端にカルボキシ基を有する。

LT 燃料は上記の高分子材料から構成されるため、材料の組み合わせや配合比が異なるサ

サンプルが複数存在する。本論文では、観測ロケット用の固体燃料として使用される LT#460 を選択した。表 2.1 に LT#460 の配合物と配合比を示す。

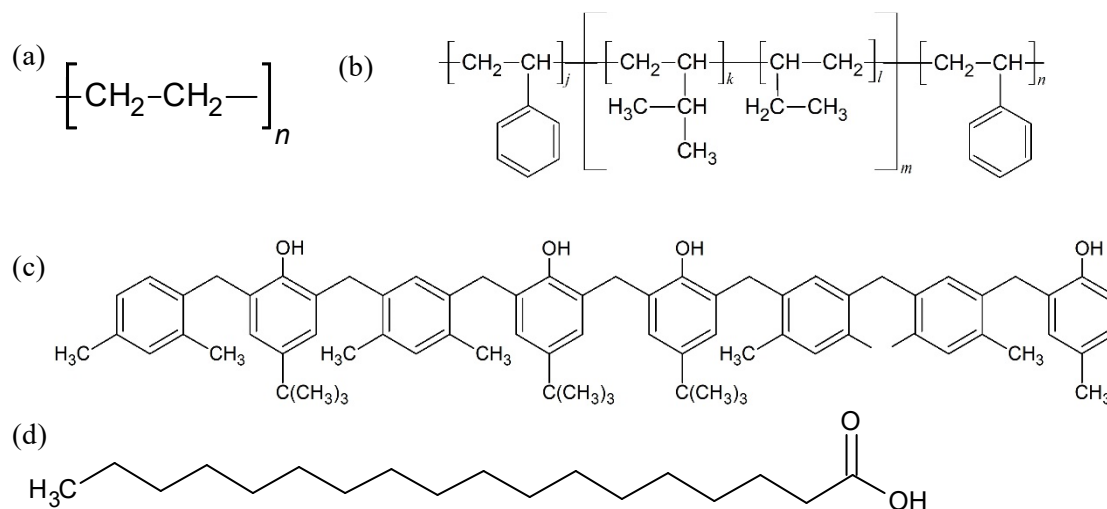


図 2.3 LT # 460 配合物の構造式

表 2.1 LT#460 の配合物と配合比

LT#460	
Paraffin oil	49.4 wt%
Styrene block co-polymer (PSe or SIBS)	13.1 wt%
Xylene resin	31.3 wt%
Stearic acid	6.2 wt%

2.2. パラフィンワックス

現在のハイブリッドロケット開発で注目されている固体燃料はパラフィンワックスである。境界層燃焼火炎のような低熱流束条件下で溶融しやすい低融点系燃料として、HTPB と比較して高い燃料後退速度が取得されている^{13,19,20}。直鎖の飽和炭化水素で構成され、100°C 以下の融点を持つことで知られている。一方で粘弾性と接着性に乏しく、大型化が困難である。本研究では、LT 燃料との比較のために日本精蠟株式会社のワックス FT0070 を使用した。

2.3. HTPB

従来のハイブリッドロケットの固体燃料には、固体ロケットの燃料兼バインダとして知られる HTPB が用いられている^{19,20}。末端水酸基ポリブタジエンのプレポリマ (PolyBD) に、架橋剤の Trimethylolpropane (TMP)、硬化剤の Hexamethylene diisocyanate (HMDI) を添加して硬化される。本論文では、測定手法の評価のために HTPB 燃料を使用した。

引用文献

- (1) 富吉 正太郎; 堀 恵一; 堤 明正; 高田 淳史; 宮川 清; 長谷川 宏; 加藤 信治; 森田 泰弘; 秋葉 隼二郎. 次世代固体ロケットに向けた低融点熱可塑性樹脂推進薬の研究.
- (2) Isochi, H.; Otabe, H.; Uematsu, T.; Kato, N.; Hori, K.; Morita, Y.; Akiba, R. The Low Cost Rocket with Low Melting Temperature Thermoplastic Propellant. In *第60回宇宙科学技術連合講演会論文集*; 2016.
- (3) Hasegawa, H.; Isochi, H.; Otabe, H.; Uematsu, T.; Kato, N.; Morita, Y.; Hori, K.; Akiba, R. Erosive Burning of Low Melting Point Thermoplastic Solid Propellant. In *Proceedings of Space Transportation Symposium FY2016*; 2017; p STCP-2016-003.
- (4) Wada, Y.; Jikei, M.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K. Application of Low Melting Point Thermoplastics to Hybrid Rocket Fuel. *Trans. Japan Soc. Aeronaut. Sp. Sci. Aerosp. Technol. Japan* **2012**, *10* (ists28), Pa_1-Pa_5.
- (5) Wada, Y.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K. Small Rocket Launch Experiment Using Low Melting Point Thermoplastic Fuel/N₂O Hybrid Rocket. *49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Jt. Propuls. Conf.* **2013**, 1–10.
- (6) Wada, Y.; Kawabata, Y.; Shinnakazaki, K.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K. A Study on Combustion Efficiency Improvement of Low Melting Temperature Thermoplastics as a Hybrid Rocket Fuel. *ISTS* **2014**, *12* (ists29), Pa_9-Pa_14.
- (7) Kawabata, Y.; Wada, Y.; Kato, N.; Hori, K.; Nagase, R. Study on Improvement of Mechanical Characteristics of LT Fuels for Hybrid Rocket. In *ICFD*; 2015; pp 1–2.
- (8) 川端洋; 和田豊; 加藤信治; 堀恵一; 長瀬亮. 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. In *日本機械学会2016 年度年次大会*; 一般社団法人日本機械学会, 2016; p S1920203.
- (9) 坂野文菜; 川端洋; 和田豊; 加藤信治; 堀恵一. 境界層型ハイブリッドロケットにおける低融点燃料温度場の計測. *日本機械学会2017年度年次大会講演論文集* **2017**, *S1920107*, 1–4.
- (10) 川又優也; 川端洋; 板垣智紀; 新中崎浩太郎; 加藤隆一; 和田豊. ハイブリッドロケット燃料の境界層燃焼火炎観察法. *JSASS*. 2015.
- (11) KAWABATA, Y.; BANNO, A.; WADA, Y.; OZAWA, K.; SHIMADA, T.; KATO, N.; HORI, K.;

- NAGASE, R. Experimental Investigation of Fuel Regression Rate of Low-Melting-Point Thermoplastic Fuels in the Altering-Intensity Swirling-Oxidizer-Flow-Type Hybrid Rocket Engine. *Trans. JAPAN Soc. Aeronaut. Sp. Sci. Aerosp. Technol. JAPAN* **2018**, 16 (3), 267–273.
- (12) Sutton, G.; Biblarz, O. *Rocket Propulsion Elements*; 2001.
- (13) Karabeyoglu, M.; Cantwell, B.; Altman, D. Development and Testing of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels. *37th Jt. Propuls. Conf. Exhib.* **2001**, 4503, 1–24.
- (14) Kawabata, Y. 低融点熱可塑性エラストマを用いたハイブリッドロケットの実用化に関する研究, Chiba Institute of Technology, 2021.
- (15) Kawabata, Y.; Kimura, M.; Wada, Y.; Nagase, R.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K.; Matsui, T. Experimental Study on 5 KN Thrust Level Hybrid Rocket Motor Using the Low-Melting-Point Thermoplastic Fuel. In *AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston, Virginia, 2020; pp 1–14.
- (16) 清家誉志男. 大型ロケット用推進薬に必要な各特性について. 高分子 **2008**, 57 (9), 766–767.
- (17) Kawabata, Y.; Kimura, M.; Wada, Y.; Nagase, R.; Yasuda, T.; Kato, N.; Hori, K.; Matsui, T. Experimental and Numerical Study on Feasibility of 5 KN Thrust Level Hybrid Rocket Motor Using Thelow-Melting-Point Thermoplastic Fuel. In *Proceedings of the International Astronautical Congress, IAC*; International Astronautical Federation (IAF), 2020; Vol. IAC-20-C4., pp 1–7.
- (18) Wada, Y.; Kawabata, Y.; Shinnakazaki, K.; Kato, R.; Kato, N.; Hori, K. A Study on Combustion Efficiency Improvement of Low Melting Temperature Thermoplastics as a Hybrid Rocket Fuel. *Trans. Japan Soc. Aeronaut. Sp. Sci. Aerosp. Technol. Japan* **2014**, 12 (ists29), Pa_9-Pa_14.
- (19) Pastrone, D. Approaches to Low Fuel Regression Rate in Hybrid Rocket Engines. *Int. J. Aerosp. Eng.* **2012**, 2012 (Article ID 649753), 12.
- (20) Cantwell, B.; Karabeyoglu, M, A.; Altman, D. Recent Advances in Hybrid Propulsion. *Int. J. Aerosp. Eng.* **2010**, 9 (4), 305–326.

第 3 章 熱分析と発生気体分析

3.1. はじめに

ハイブリッドロケットの固体燃料表面では、境界層拡散火炎から熱を受け取ることで相変化反応や熱分解反応が進行する。この固体燃料の分子量情報や熱分解特性は、固体燃料のガス化を理解する重要な情報である。また加熱による燃料表面の相の状態は、酸化剤流が与える燃料表面の流動性に影響を与える。低融点系燃料は、従来推進薬の熱硬化性樹脂に対して溶融した層を豊富に形成することが予想される。熱可塑性樹脂の相変化挙動の評価は、燃焼中の燃料表面の挙動の解明に貢献する。以上のことから、熱可塑性樹脂である LT 燃料の相変化挙動と熱分解挙動を明らかにすることは、燃焼機構の解明に向けた非常に重要な基礎データとなる。

第 2 章で説明した LT 燃料の特徴から、この熱可塑性樹脂は 4 種類の化合物を合わせた多成分系燃料であることが分かっている。これまでの高分子材料の熱的応答の評価には、熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) や示差走査熱量計 (DSC) が活用されてきた。これらの装置は加熱に伴う熱重量の変化や熱量の変化を定量的に測定することが可能である。多成分系燃料は複数の現象が同時に発生することが予想されるため、測定量を用いた現象の分離を困難にさせる。加熱される測定試料のリアルタイムな観察は、形状変化や色の変化など直接的な情報が得られるため、より詳細な熱的応答の評価に有用な方法であると考えた。本章では、熱分析と試料観察を同時に実施することで、多成分系高分子材料である LT 燃料の相変化挙動を評価する。

加熱される試料表面の発生ガスを調べる方法として発生気体分析-質量分析法 (Evolved Gas Analysis / Mass Spectrometry, EGA/MS) が広く活用されている。EGA/MS 装置で固体燃料を分析することで、規定の加熱プログラムで発生するガスの種類と量を温度の関数として評価し、発生ガスの種類を分子量情報として取得することができる。しかし、パラフィンオイルを主成分とする多成分系燃料は、炭素数が C20 以上の高分子量成分が含有される点、複数の成分から構成される点から、複数成分が混在したガス成分を発生させる。

そこで、発生ガスを質量分析計で測定する際のイオン化の方法として、フラグメントレスイオン化法のひとつであるイオン付着イオン化 (Ion Attachment, IA) 法^{1,2}を採用した。今回用いた IA 法は、ガス化した対象成分に Li^+ イオンを付着させることでイオン化を実現する。したがって MS スペクトル上では、測定対象 M に Li^+ イオンが付加した擬分子イオン $[\text{M}+\text{Li}]^+$ として検出される。従来のイオン化法とは異なりフラグメンテーションが発生しないため、1 成分 1 ピークのシンプルな MS スペクトルを得られることが大きな利点である。さらに油脂系材料の質量分析で検出が予想される 100-200 程度の分子量領域において各成分の分離能力に優れている^{1,2}。

加熱炉と質量分析計をダイレクトに接続する装置構成は、試料の測定環境に応じた発生ガス挙動をリアルタイムに測定できる。これは物質同定の強力な手法であるガスクロマトグラフィー質量分析法 (Gas Chromatography / MS, GC/MS) や液体クロマトグラフィー質量分析法 (Liquid Chromatography / MS, LC/MS) とは異なり、各成分の分離操作を行なうことなく検出するため、発生ガスの 2 次反応や変性や吸着ロスを抑えたリアルタイムかつダイレクトな質量分析が期待できる。有井³は、TG/MS 装置と TG-GC/MS 装置によるポリスチレンの熱分解過程の比較から、従来の熱分解生成物として考えられてきたモノマー、ダイマー、トライマーのうち、トライマーは熱分解時の 2 次反応に起因するものと結論付けた。三島ら⁴は、フラグメントレスイオン化法的一种である光イオン化法 (PI 法) を用いた TG/MS 装置でポリスチレン系樹脂のリアルタイム計測を実施し、ポリブタジエン部から熱分解が起こり、次いでポリスチレン部の熱分解が進行する発生ガス挙動を明らかにした。さらにスチレンのみガス発生量が急激に増加する温度領域が存在することを明らかにした。以上から、GC を介さない EGA-IA/MS により、多成分系の熱可塑性樹脂である LT 燃料の発生ガス挙動を調査する。

これまでの研究では、LT 燃料とその構成成分に関する化学的性状の調査は実施されていない。本研究では、2 つの目的で発生ガス挙動を調査する。

(1) 対象試料の網羅的な分析による性状把握を目的とする。LT 燃料や構成成分は、高沸点化合物や難揮発性化合物が含有されている。大気圧環境下での EGA-MS では、気化による発生気体に加えて、共存する不揮発成分の熱分解ガスが同時に発生するため、データの解析を困難にする。そこで、約 100 Pa の減圧雰囲気下で試料を加熱する。油脂系の材料に多く含まれる比較的高沸点の有機化合物を熱分解の影響を抑えて分析することが可能である^{5,6}。試料前処理を要しないダイレクトインレットプローブ (DIP) の試料導入法を加熱炉に適応した DIP-IA/MS 装置では、含有される成分組成を端的に表した MS スペクトルが取得できるため、LT 燃料や構成成分が持つ初期分子量の取得が可能となる。

(2) 対象試料の相変化反応に伴う発生ガス挙動の把握を目的とする。加熱される燃料表面の相変化反応は、固体燃料表面の燃焼挙動に影響を与える。先述した通り LT 燃料の相変化挙動は熱分析を用いて評価される。リアルタイム質量分析が得意な EGA-IA/MS を用いることで、MS スペクトルに加えて、昇温加熱時の発生気体の挙動と温度の関係が評価できる。熱重量の変化に伴う発生ガス挙動を評価することは、含有する化合物の気化・熱分解挙動の解明に貢献する。

熱分解反応の速度論的解析は、反応機構を考える上で重要な情報を与える。LT 燃料表面の熱的応答の測定結果を用いて速度論的解析を実施することで、熱分解反応に対するより詳細な評価を実施する。

3.2. 実験装置と解析手法

3.2.1. 熱分析

相変化挙動と速度論解析を実施するため，試料観察型熱分析装置である株式会社日立ハイテクサイエンス製示差熱熱重量同時測定装置（TG-DSC）NEXTA STA200RV を用いた．図 3.1 に装置内部の模式図を示す．試料ホルダーの底面に設置された熱電対で試料カップの温度を測定し，試料ホルダーの付け根に設置された天秤でサンプル重量の変化を測定する．雰囲気ガスは，内機部の電子機器を発生ガスから保護する内機部保護ガスと，サンプルの加熱により発生したガスを加熱炉外に排出するためのパージガスの 2 系統に分かれている．ガス流量は各流路に設置された流量計で測定される．パージガス流量と内機部保護ガス流量の合計値を雰囲気ガスの流量とした．装置上面に付いた観察窓とカメラによってサンプル形状の直接観察が可能である．測定サンプルは LT 燃料，また PSe との比較のための General purpose polystyrene (GPPS)，さらにパラフィンと HTPB を用いた．実験条件を表 3.1 に示す．

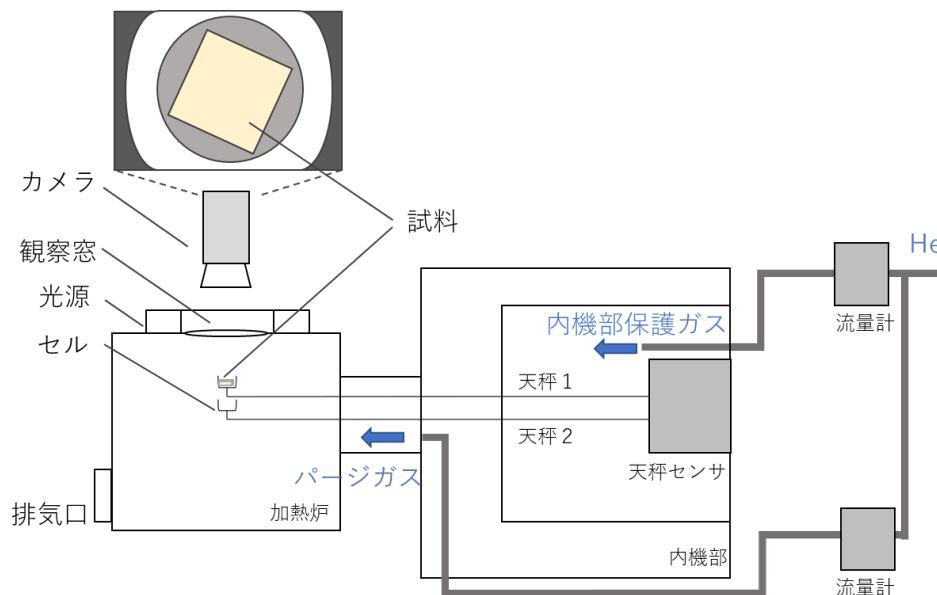


図 3.1 熱分析装置内部の模式図

表 3.1 熱分析の実験条件

項目	数値
サンプル質量	5.0 mg
リファレンス質量	0.0 mg
温度プログラム	室温 – 600 °C
昇温速度	5,10,20,30,40 °C min ⁻¹
雰囲気ガス	ヘリウム
雰囲気ガスの流量	200 ml min ⁻¹
雰囲気圧力	大気圧
試料カップの材質	白金
試料観察用カメラ	あり

3.2.2. DIP-IA/MS 装置及び EGA-IA/MS 装置

発生ガス分析には、リチウムイオン Li^+ によるイオン付着イオン化質量分析 (IA/MS)^{2,7,8} を用いた。加熱炉と質量分析計はダイレクトに接続されている。GC 等の分離操作を行わず、様々な発生ガス成分をリアルタイムで擬分子イオンとして検出することが可能である。得られる MS スペクトルは測定対象 M に Li^+ イオンが付加した擬分子イオン $[\text{M}+\text{Li}]^+$ として検出される。

質量分析には 2 つの目的がある。1 つ目は、対象試料の網羅的な分析による性状把握を目的として、DIP-IA/MS による質量分析を実施する。質量分析装置には、キャノンアネルバテクノクス株式会社製の IA-Lab L-250G-IA² を用いた。加熱炉には、試料の前処理が必要ない導入方法である DIP を採用している。低圧雰囲気下で実施することで、LT 燃料と構成成分の初期分子量を取得する。2 つ目は、対象試料の相変化反応に伴う発生ガス挙動の把握を目的として、EGA-IA/MS による質量分析を実施する。リアルタイム質量分析が得意な EGA-IA/MS を用いることで、MS スペクトルに加えて、昇温加熱時の発生気体の挙動を取得する。表 3.2 と表 3.3 にそれぞれの実験条件を示す。

表 3.2 DIP-IA/MS を用いた発生気体分析の実験条件

項目	数値
サンプル質量	1.0 mg
温度プログラム	室温－450 °C
昇温速度	64 °C min ⁻¹
雰囲気ガス	窒素
雰囲気ガスの流量	200 ml min ⁻¹
雰囲気圧力	100 Pa
試料カップの材質	アルミナ
試料観察用カメラ	なし

表 3.3 EGA-IA/MS を用いた発生気体分析の実験条件

項目	数値
サンプル質量	5.0 mg
温度プログラム	室温－800 °C
昇温速度	40 °C min ⁻¹
雰囲気ガス	ヘリウム
雰囲気ガスの流量	200 ml min ⁻¹
雰囲気圧力	200 Pa
試料カップの材質	白金
試料観察用カメラ	なし

3.2.3. 速度論解析

速度論的研究は、反応様式が n 次反応に従う事が自明である場合に適用可能な Freeman と Carroll⁹ の提案から盛んに行なわれるようになった。本研究では加熱速度の影響が少なく一般的な高分子材料の反応様式として用いられる一次反応を考慮した評価方法である Ozawa-Flynn-Wall method^{9,10} を採用した。非定温条件における化学反応速度 k は次式のようにアレニウスの法則に従うと仮定する。

$$k = \frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x) \quad (3-1)$$

ここで、 X :反応量、 t :時間、 A :頻度因子、 ΔE :活性化エネルギー、 R :気体定数、 T :絶対温度、である。反応速度 k は反応量 X の関数 $g(X)$ と温度 T に従うことを表している。この関数により様々な反応様式に対応できるようになる。

反応量 x と測定量 Y の関係を説明する。熱分析装置で測定する物理的性質を Y で表し、測定時の変化率を $C(t)$ とおく。ここで C は、熱分析における重量減少率に対応する。

$$C(t) = \frac{Y - Y_{\text{init}}}{Y_{\text{fin}} - Y_{\text{init}}} \quad (3-2)$$

$C(t)$ 、 $Y(t)$ は時間 t における C と Y を意味し、 Y_{fin} と Y_{init} はそれぞれ変化終了時と開始時の Y を意味する。ここで、反応様式は一次反応に従うと仮定するため、重量減少率 C と反応量 X 、そして関数 $g(X)$ の関係を次式で表す。

$$C = X \quad (3-3)$$

$$g(X) = 1 - C \quad (3-4)$$

式 (3-1) と式 (3-3) 式を用いて一義的で信頼性の高い解析方法を導くことができる。

ここからは、活性化エネルギー ΔE と頻度因子 A を求めるための一般的な積分型熱分析曲線の解析方法を導出する。まず式 (3-1) を積分する。

$$\int_0^x \frac{dx}{g(X)} = \int_0^t A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \quad (3-5)$$

ここで、一般化時間 (Generalized time)¹¹ と呼ばれる新しい概念 θ_t を導入し、式 (3-5) の左辺を関数 $G(X)$ で書き換える。式 (3-6) と式 (3-7) が得られる。

$$\theta_t = \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \quad (3-6)$$

$$G(X) = A\theta_t \quad (3-7)$$

式 (3-7) は換算時間 θ_t が決まれば反応量 x が一意に定まることを意味している。つまり加熱速度が異なる条件でも、換算時間 θ_t は反応率 $C(t)$ を決める基本的変数である。同様に、式 (3-3) は、反応量 X が決まれば重量減少率 C が一意に定めることを意味する。したがって、換算時間 θ_t が等しければ重量減少率 C も等しい値まで変化することを意味する。重量減少率 C と $G(X)$ の関係式 (3-8) の通り加熱速度に依存しない重量減少率 C の評価が可能となる。

$$C = H(A\theta_t) \quad (3-8)$$

次に換算時間 θ の計算方法を示す、一定速度 ϕ で温度が T_1 から T_2 に昇温されるとき、 θ_t は式 (3-6) から次のように記述される。なお通常の熱分析では、反応がほとんど進行しない低温から測定が行なわれるため、 $T_1 = 0$ とみなすことが可能である。

$$\theta_t = \frac{\Delta E}{\phi \mathcal{R}} \left\{ p\left(\frac{\Delta E}{\mathcal{R}T_2}\right) - p\left(\frac{\Delta E}{\mathcal{R}T_1}\right) \right\} \cong \frac{\Delta E}{\phi \mathcal{R}} p\left(\frac{\Delta E}{\mathcal{R}T}\right) \quad (3-9)$$

p は p 関数と呼ばれ、Doyle が提唱した熱分析の速度論的解析のための関数である^{12,13}。

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - E_i(-z) \quad (3-10)$$

E_i は次の積分指数関数である。

$$E_i(-z) = - \int_z^{fin} \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (3-11)$$

p 関数には様々な近似式が提唱されている。

$$\log p(z) \cong -2.315 - 0.4567z \quad (20 < z < 60) \quad (3-12)$$

(3-9)式と(3-12)式から式(3-13)の直線関係が得られる。

$$\log \phi_1 + 0.4567 \frac{\Delta E}{\mathcal{R}T_1} = \log \phi_2 + 0.4567 \frac{\Delta E}{\mathcal{R}T_2} = \dots \quad (3-13)$$

よって勾配 $0.4567\Delta E/\mathcal{R}$ から活性化エネルギーが求められる。最後に式 (3-7) から頻度因子を求める。 $g(X)$ と $G(X)$ を表 3.4 にまとめる。 C は熱分析の測定から求める。反応様式が一致する場合、プロットは直線となる。その勾配から頻度因子 A を求める。

表 3.4 $G(X)$ と反応様式の関係⁹

反応様式	$g(X)$	$G(X)$
一次反応	$1 - C$	$-\ln(1 - C)$

3.3. 結果と考察

3.3.1. LT 燃料および構成成分の初期分子量の取得

DIP-IA/MS による分子量測定を実施した。網羅的な分子量分布を測定するため、各 m/z の発生ガス挙動を温度の関数で整理したサーモ MS イオングラムに対して、全てのピークを含む温度帯の平均 MS スペクトルを取得した。ワックス燃料、パラフィンオイル、LT 燃料、キシレン樹脂、そして PSe の測定では、装置内の水 (H_2O) と内包ガスである m/z 25, 239 を含む各試料に特有の分子量分布が得られた。

3.3.2. HTPB 燃料の熱分析

試料観察型熱分析装置の有用性を確かめるため、HTPB 燃料を用いて熱分析を実施した。TG-DSC 曲線と試料観察の結果を説明する。TG の結果から、2 段階の熱重量減少が確認された。158.8–400.5 °C を 1 次重量減少、400.5–515.6 °C を 2 次重量減少と定義する。1 次重量減少中では発熱反応、2 次重量減少中では 2 つの吸熱反応が確認された。Lu と Kuo らは、1 次重量減少中はポリマーの環化現象、2 次重量減少中は解重合開裂現象が起きていると報告している¹⁴。HTPB と各成分の TG 及び主要温度を表 3.5 に示す。HTPB と PolyBD の TG 曲線の挙動がほぼ一致していることから、HTPB の 2 段階重量減少及び気泡発生は PolyBD 由来であることが分かる。これらの結果は、従来の熱分析結果^{14–16}と一致する。また、DSC カーブの特徴を裏付ける結果が試料観察から得られた。本装置を用いることで、多成分系である LT 燃料の詳細な相変化挙動を明らかにすることが期待できる。

表 3.5 HTPB の TG 結果

サンプル	1 次重量減少, °C	2 次重量減少, °C
HTPB	158.8–400.5	400.5–515.6
PolyBD	113.2–407.1	407.1–512.5
TMP	69.7–203.3	-
HMDI	35.0–311.3	-

3.3.3. ワックス燃料の熱分析

ワックス燃料の TG-DSC 曲線と試料観察を実施した。20 °C min⁻¹ の結果を説明する。TG の結果から、1 段階の熱重量減少が確認された。76.2 °C の DSC 曲線のピークを 1 次ピークと定義し、340.7 °C の DSC 曲線のピークを 2 次ピークと定義する。1 次ピーク付近では吸熱反応は確認されたが、重量減少は見られなかった。1 次ピークはワックス燃料が融解現象を示しており、その融解熱は 39.4 mJ/mg である。観察画像から、76.2 °C ではワックス燃料がすべて融解していることを確認した。その後、156.1 °C から 404.9 °C の重量減少が確認された。5, 10, 20, 30, 40 °C min⁻¹ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

ワックス燃料を 40 °C min⁻¹ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを説明する。EGA-IA/MS 装置で取得した m/z 8–100, m/z 101–200, m/z 201–300, m/z 301–400 それぞれの MS スペクトルにおいて Li⁺付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出している。320 °C 付近において特徴的なガス発生が認められた。この発生ガス挙動の温度範囲と重量減少の温度範囲が一致していることから、EGA-IA/MS 装置で取得される MS スペクトルを用いてワックス燃料の重量減少中の発生ガスを説明することが可能である。

EGA-IA/MS 装置で測定したワックス燃料について、平均 MS スペクトルを説明する。この温度範囲は、重量減少中の平均的な発生ガス挙動を調べるため、最も高強度に検出されたサーモ MS イオングラムのピーク温度を中心にしてある程度の温度範囲で選択された。従来の質量分析と比較して、フラグメンテーションの影響が少ないシンプルな MS スペクトルが取得されている。以上の結果からワックス燃料の熱分解挙動について議論した。

3.3.4. パラフィンオイルの熱分析

パラフィンオイルの昇温速度 20 °C min⁻¹ での TG-DSC 曲線と試料観察の様子を説明する。パラフィンオイルの重量減少は 1 段階重量減少であることが分かる。重量減少開始温度は 62.1 °C であり、重量減少終了温度は 331.1 °C である。DTG 曲線から最も急激な重量減少が起こっている温度は 287.8 °C であることが確認できる。DSC 曲線から 173.2 °C から 338.8 °C の間で吸熱反応が起こっていることが確認できる。吸熱反応のピークは 284.1 °C である。5, 10, 20, 30, 40 °C min⁻¹ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

パラフィンオイルを 40 °C min⁻¹ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを説明する。EGA-IA/MS 装置で取得した m/z 8–100, m/z 101–200, m/z 201–300, m/z 301–400 それぞれの MS スペクトルにおいて Li⁺付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出している。300 °C

付近において特徴的なガス発生が認められた。この発生ガス挙動の温度範囲と重量減少の温度範囲が一致していることから、EGA-IA/MS 装置で取得される MS スペクトルを用いてパラフィンオイルの重量減少中の発生ガスを説明することが可能である。

EGA-IA/MS 装置で測定したパラフィンオイルについて平均 MS スペクトルを説明する。この温度範囲は、重量減少中の平均的な発生ガス挙動を調べるため、最も高強度に検出されたサーモ MS イオングラムのパーク温度を中心にしてある程度の温度範囲で選択された。従来の質量分析と比較して、フラグメンテーションの影響が少ないシンプルな MS スペクトルが取得されている。

3.3.5. キシレン樹脂の熱分析

キシレン樹脂の昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での TG-DSC 曲線と試料観察の様子を考察した。さらに、 $5, 10, 20, 30, 40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

キシレン樹脂を $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを考察した。EGA-IA/MS 装置で取得した $m/z\ 8\text{--}100$, $m/z\ 101\text{--}200$, $m/z\ 201\text{--}300$, $m/z\ 301\text{--}400$ それぞれの MS スペクトルにおいて Li^+ 付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出した。EGA-IA/MS 装置で取得される MS スペクトルを用いてキシレン樹脂の重量減少中の発生ガスを議論した。

3.3.6. ポリスチレン系エラストマの熱分析

ポリスチレン系エラストマ樹脂の熱的挙動をより詳細に評価するため、参考資料として GPPS (General purpose polystyrene) を同一の装置で測定した。

GPPS の昇温速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ での TG-DSC 曲線と試料観察の様子を説明する。TG 曲線から $377.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $470.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間で 1 段階重量減少が起きることが確認できる。また、DSC 曲線から吸熱反応が 1 回起こることが分かる。 $5, 10, 20, 30, 40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

ポリスチレン系エラストマ樹脂の昇温速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での TG-DSC 曲線と試料観察の様子から熱分解挙動を考察した。TG 曲線から 2 段階重量減少が起きていることが分かる。DSC 曲線から吸熱反応が 1 回起こっていることがわかる。 $5, 10, 20, 30, 40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

両者の比較からポリスチレン系エラストマ樹脂の熱分解挙動を考察した。

GPPS を $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを説明する。EGA-IA/MS 装置で取得した m/z 8–100, m/z 101–200, m/z 201–300, m/z 301–400 それぞれの MS スペクトルにおいて Li^+ 付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出している。420 $^{\circ}\text{C}$ 付近において特徴的なガス発生が認められた。

EGA-IA/MS 装置で GPPS について、平均 MS スペクトルを説明する。この温度範囲は、重量減少中の平均的な発生ガス挙動を調べるため、最も高強度に検出されたサーモ MS イオングラムのピーク温度を中心にしてある程度の温度範囲で選択された。この結果は、EGA-IA/MS によるダイレクト質量分析でポリスチレン系樹脂を測定した先行研究と一致する^{3,4}。

PSe を $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを説明する。EGA-IA/MS 装置で取得した m/z 8–100, m/z 101–200, m/z 201–300, m/z 301–400 それぞれの MS スペクトルにおいて Li^+ 付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出している。こちらも GPPS と同様に特徴的な温度でガス発生が認められた。

EGA-IA/MS 装置で測定した PSe について平均 MS スペクトルを考察した結果、PSe の発生ガス挙動は 3 つに分けられることが明らかとなった。第 1 段階で過剰分のスチレンが発生、第 2 段階でハードセグメント由来のスチレンとパラフィンオイル由来のアルケン、第 3 段階でハードセグメント由来のスチレン・スチレンダイマーとソフトセグメント由来のアルケンである。この発生ガス挙動は、PSe の TG 曲線には見られなかったが、EGA-IA/MS 装置を用いることで検出された。

3.3.7. ステアリン酸の熱分析

ステアリン酸の昇温速度 20 $^{\circ}\text{C/min}$ での TG-DSC 曲線と試料観察の様子を説明する。ステアリン酸の重量減少は TG 曲線から 1 段階重量減少であることが分かる。DSC 曲線から吸熱反応は 2 回起こっていることが分かる。5, 10, 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

ステアリン酸を $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを説明する。EGA-IA/MS 装置で取得した m/z 8–100, m/z 101–200, m/z 201–300, m/z 301–400 それぞれの MS スペクトルにおいて Li^+ 付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出している。420 $^{\circ}\text{C}$ 付近において特徴的なガス発生が認められた。

EGA-IA/MS 装置で測定したステアリン酸について平均 MS スペクトルを説明する。この温度範囲は、重量減少中の平均的な発生ガス挙動を調べるため、最も高強度に検出されたサーモ MS イオングラムのピーク温度を中心にしてある程度の温度範囲で選択された。ステアリン酸に特徴的なガス発生挙動が認められた。

3.3.8. LT 燃料の熱分析

LT 燃料の TG-DSC 曲線と試料観察の結果を説明する。LT 燃料は 2 段階で重量減少することが確認された。試料観察用カメラの写真から特徴的な挙動が観察された。さらに、重量減少終了後のカップ内壁に褐色の固形物が確認されており、これは TG カーブが示す残渣成分であると考えられる。5, 10, 20, 30, 40 °C min⁻¹ の各昇温速度においても、融解と熱重量減少に関する温度を同様に測定した。

LT 燃料を 40°C min⁻¹ で昇温加熱した際のサーモ MS イオングラムを説明する。EGA-IA/MS 装置で取得した m/z 8–100, m/z 101–200, m/z 201–300, m/z 301–400 それぞれの MS スペクトルにおいて Li⁺付着イオンピーク強度の和を温度ごとに算出している。複数の特徴的なガス発生がそれぞれ認められた。EGA-IA/MS 装置で取得される MS スペクトルを用いて LT 燃料の重量減少中の発生ガス挙動を議論した。さらに試料観察の結果と比較し、LT 燃料が構成成分由来の発生ガス挙動を示すことを明らかにした。

3.3.9. LT 燃料とワックス燃料の速度論的解析

昇温速度 5, 10, 20, 30, 40 °C min⁻¹ の熱分析で測定された TG 曲線から速度論解析を行い、LT 燃料の熱分解挙動に影響を及ぼす構成成分を明らかにした。

3.4. まとめ

LT 燃料の詳細な燃焼機構の確立を目指し、現在、溶融、ガス化、そして燃焼に至る熱分解挙動の解明を目的として発生気体分析、熱分析及び速度論解析を実施した。試料観察型熱分析装置の有用性を確かめるために HTPB 燃料の測定を実施した結果、色の変化や気泡発生が直接観察されることで、先行研究で報告されている熱分解挙動に加え、より詳細な熱分解挙動を明らかにした。一方 LT 燃料は多数のポリマー及び化合物を含む多成分系ポリマーである。熱分析の結果から、融解から気化に至る途中で気泡を含む相の存在が確認された。第 3 章は、LT 燃料は大気圧の不活性雰囲気において固相 → 溶融層 → 気液混相 → 気相に至る熱可塑性樹脂特有の相変化挙動を有すると結論付けた。

引用文献

- (1) Shiokawa, Y.; Nakamura, M.; Maruyama, H.; Hirano, Y.; Taneda, Y.; Inoue, M.; Fujii, T. イオン付着質量分析法の開発と応用. *Bunseki Kagaku* **2004**, 53 (6), 475–489.
- (2) Shiokawa, Y.; Nakamura, M.; Maruyama, H.; Hirano, Y.; Taneda, Y.; Inoue, M.; Fujii, T. イオン付着質量分析法の開発とその応用. *J. Vac. Soc. Jpn.* **2007**, 50 (4), 234–240.
- (3) ARII, T. TG-MS Study on Thermal Decomposition of Polystyrene. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **2003**, 51 (1), 235–241.
- (4) 三島有二; 津越敬寿. スキマーインターフェース接続型TG-DTA/PI-QMSによるスチレン系ランダム/ブロックコポリマーの判別. *BUNSEKI KAGAKU* **2018**, 67 (3), 163–167.
- (5) MISHIMA, Y.; MARUYAMA, H.; HINO, K.; TSUGOSHI, T.; SAITO, N.; NISHIMOTO, Y.; MITSUI, T. ソフトイオン化質量分析法と多変量解析法を用いる植物油脂の定性分析. *BUNSEKI KAGAKU* **2011**, 60 (5), 409–418.
- (6) TSUGOSHI, T.; TAKAMI, K.; MISHIMA, Y. ダイレクトインレットプローブ–イオン付着イオン化TOFMSによるポリオールエステル油製品の組成解析. *BUNSEKI KAGAKU* **2019**, 68 (2), 117–124.
- (7) Fujii, T.; Arulmozhiraja, S.; Nakamura, M.; Shiokawa, Y. Mass Spectrometry for On-Line Monitoring of Perfluoro Compounds Using Li⁺ Ion Attachment Techniques. *Anal. Chem.* **2001**, 73 (13), 2937–2940.
- (8) 津越敬寿. 発生気体分析/質量分析法の高度化. *BUNSEKI KAGAKU* **2018**, 67 (3), 135–143.
- (9) 神戸博太郎; 小澤丈夫. 4 速度論解析. In 新版熱分析; 株式会社講談社, 1996; pp 57–86.
- (10) Ozawa, T. Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis. *J. Therm. Anal.* **1970**, 2 (3), 301–324.
- (11) Ozawa, T. 非定温速度論 (1) 単一素過程の場合. *Netsu Sokutei* **2004**, 31 (3), 125–132.
- (12) Doyle, C. D. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, 5 (15), 285–292.
- (13) DOYLE, C. D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. *Nature* **1965**, 207 (4994), 290–291.
- (14) Lu, Y. C.; Kuo, K. K. Thermal Decomposition Study of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Solid Fuel. *Thermochim. Acta* **1996**, 275 (2), 181–191.
- (15) Sinha, Y. K.; Sridhar, B. T. N.; Santhosh, M. Thermal Decomposition Study of HTPB Solid Fuel in the Presence of Activated Charcoal and Paraffin. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, 119 (1), 557–565.
- (16) Chen, J. K.; Brill, T. B. Chemistry and Kinetics of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) and Diisocyanate-HTPB Polymers during Slow Decomposition and Combustion-like Conditions. *Combust. Flame* **1991**, 87 (3–4), 217–232.

第4章 LT 燃料の温度場・火炎温度測定

4.1. はじめに

ハイブリッドロケットの固体燃料表面では、境界層拡散火炎から熱を受け取ることで相変化反応や熱分解反応が進行し、その発生ガスと酸素が反応することで燃焼火炎を保持する。LT 燃料やパラフィン燃料に用いられる熱可塑性樹脂は、室温付近から融解が始まり、ガス化の終了に至るまでに豊富な溶融層を形成することが第3章で明らかにされた。高圧力環境下のロケットモータ内部は火炎温度が非常に高温となり、燃料表面を 10^3 K s^{-1} 以上で急速に加熱すると言われている。この特殊な燃焼環境に曝される固体燃料の熱的な応答は、熱分解反応や燃焼機構を考察する上で非常に重要な情報となる。

急速加熱環境下に曝される燃料表面近傍の温度プロファイルの測定は、この特殊な環境に対する熱可塑性樹脂燃料の応答性を調べるための有効な手段である。Chiaverini ら¹ はジャンクション径 $25 \mu\text{m}$ の K 型熱電対が埋め込まれた HTPB 燃料表面を大気圧の不活性雰囲気中で急速昇温させ、表面温度と表面近傍の加熱速度を測定した。燃料表面温度 760 K に対し、表面近傍は 1100 K s^{-1} で急速に昇温されていることを明らかにした。また Sinditskii ら² は、C 型熱電対が埋め込まれた ADN 系推進薬を最大 10 MPa の圧力環境で燃焼させ、取得した温度プロファイルから燃焼波構造を評価した。温度プロファイルの取得にはジャンクション径 $7 \mu\text{m}$ 、火炎温度の測定にはジャンクション径 $20 \mu\text{m}$ の極細熱電対がそれぞれ使用された。時間に対する測定温度の温度履歴から距離に対する測定温度の温度プロファイルへの変換は燃焼速度を使って行なわれた。温度プロファイルの特徴から、ADN 系推進薬は凝縮相において急速に昇温された後、燃焼表面で $500\text{--}900 \text{ K}$ と $1300\text{--}1600 \text{ K}$ の2種類の火炎帯を形成することが明らかとなった。Chang³ らは、ハイブリッドロケットの燃料表面近傍における温度プロファイルの取得に成功している。線径 $25 \mu\text{m}$ の R 型熱電対が埋め込まれた GAP/PEG 燃料は 3 MPa 以上の高圧環境下で酸素と燃焼し、約 1200 K の火炎を形成することが明らかとなった。極細熱電対を用いた温度プロファイルの直接的計測は、固体推進薬や固体燃料の温度プロファイルを評価する有用な手法であることがわかる。さらに、燃料表面を酸化剤が流れる境界層拡散火炎の燃焼形態にも適応可能であることが示されている。本章では高圧環境下のハイブリッドロケットモータ内部を模擬した燃焼器を用いて、燃焼中の LT 燃料表面近傍の温度プロファイルを極細熱電対で取得する。

燃料表面に形成される燃焼火炎の温度は、推進剤の性能や燃焼ガス成分に及ぼす影響が大きい。この火炎温度を定量的に測定することは燃焼特性の解析に重要である。熱電対を用いた直接的な温度計測は火炎温度の測定に有用な方法であることが先行研究から示されている。一方で、高圧環境下の境界層拡散火炎は、非常に高温であり、形状を時々刻々

と変化させる．さらに火炎帯付近の酸化雰囲気により熱電対先端の物理的な損傷が予想されるため，極細熱電対では定量的な測定が困難と言える．そこで，線径が比較的太い熱電対を用いた直接的な計測に加え，間接的な計測手法を実施することで測定結果の整合性を高めた．赤外分光法は，代表的な間接測定手法のひとつである．森田ら⁴は大気圧環境下で形成される定常的なメタン/酸素拡散火炎の赤外発光スペクトルを二次元分布で取得し，中心温度が約 1400 K であることを明らかにした．高圧環境下の温度計測に関して，Stober⁵らは最大約 2.5 MPa の燃焼室圧力で得られるパラフィン／酸素のハイブリッドロケット火炎温度を最大約 1600 K と推定した．固体推進薬や固体燃料の燃焼面に形成される非定常な火炎は，局所的な温度測定を困難にさせる．そこで Chen⁶らは二色温度法とハイスピードカメラ計測技術を組み合わせた温度解析手法を用いることで，HTPB/AP/Al 推進薬の燃焼表面で発生する高速現象をリアルタイムに取得することに成功した．最大 3000 K 近い燃焼ガス中を Al 粒子が約 5 m s^{-1} で移動し，その粒子表面に Oxide cap が形成されることを温度計測の観点から明らかにした．二色温度法とハイスピードカメラ計測技術の組み合わせは，高速温度現象に対応した温度解析手法に適している．そこで筆者は，同技術を用いることで，LT 燃料表面に形成される非定常な境界層拡散火炎の温度分布を画像解析から求められると考えた．

第 4 章では，高圧環境下で燃焼する LT 燃料の表面近傍における温度プロファイルと，燃料表面に形成される火炎温度の定量測定を実施し，燃焼火炎温度から予測される推進剤性能を評価した．以下 4 種類の手法を用いて局所温度および温度分布を取得した．

- ① 極細熱電対による局所温度プロファイルの直接計測
- ② 高温対応熱電対による局所火炎温度の直接計測
- ③ 赤外分光法による局所火炎温度の間接計測
- ④ 二色温度法とハイスピードカメラ計測技術による温度分布の間接計測

4.2. 赤外分光法と二色温度法の測温原理

4.2.1. 赤外分光法

Planck の法則における黒体の分光放射輝度 L_λ を波長 λ の関数で表すと式 (4-1) になる.

$$L_\lambda(\lambda, T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc_0/\lambda\kappa_B T) - 1} \quad (4-1)$$

ここで, L_λ は分光放射輝度 $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}$, h は Planck 定数, c_0 は光速 m s^{-1} , λ は波長 nm , κ_B はボルツマン定数である. Planck の式から得られる各温度の放射スペクトルを図 4.1 に示す. 縦軸に分光放射輝度 L_λ , 横軸に波長 λ を示す. 放射スペクトルのピークを結ぶ破線は Wien の変位則の曲線である. Wien の変位則は次の式で記述される.

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (4-2)$$

ここで, λ_{\max} は各スペクトルの最大放射輝度における波長 nm , b は比例定数 K m である.

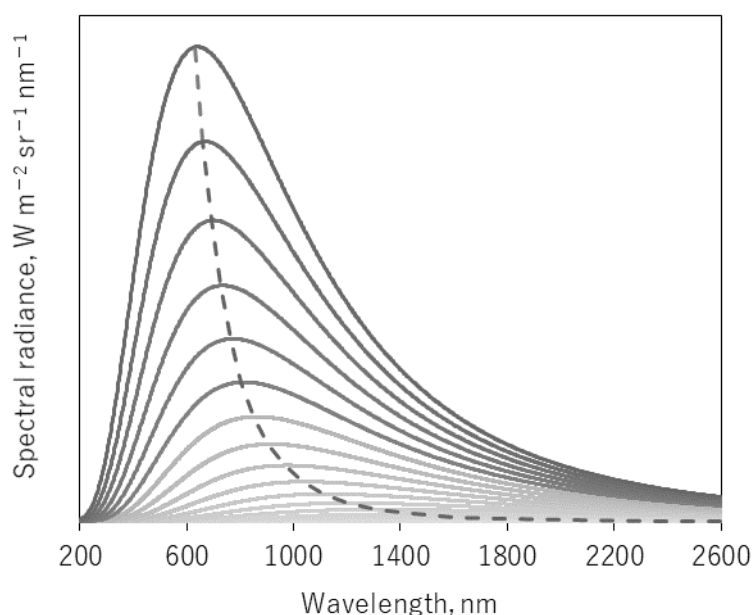


図 4.1 Planck の式と Wien の変位則の関係

赤外分光法による温度計測では, 分光器で取得されたスペクトルから真温度を算出する. Planck の式から得られる曲線とフィッティングさせたスペクトルのピークから波長を特定し, Wien の変位則を用いて真温度を算出する. フィッティング操作では, 候補に挙がる Planck 曲線とフィッティング後のスペクトルの差を比較し, 最も小さな値が得られる温度

を真温度とする.

4.2.2. 二色温度法

近赤外光から可視光の波長領域 ($\lambda \leq 1 \times 10^{-6} \text{ m}$) では $\exp(hc/\lambda k_B T) - 1 \cong \exp(hc/\lambda k_B T)$ と近似することができたため, 式 (4-1) は式 (4-3) に書き換えられる.

$$L(\lambda) = \frac{2C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (4-3)$$

ここで, $C_1 = hc^2$ は第一放射定数 $5.9552143 \times 10^{-17} \text{ W m}^2$, $C_2 = k_B/hc$ は第二放射定数 $1.43877696 \times 10^{-2} \text{ K m}$ である. 黒体の放射強度に対する実際の物質で放射される電磁波の波長毎の放射割合を分光放射率 $\varepsilon_{\lambda T}$ と呼ぶ. 物質の分光放射率は波長と温度に依存する. 実際の物質の分光放射輝度 $L'(\lambda, T)$ は式 (4-4) で記述される.

$$L'(\lambda, T) = \varepsilon_{\lambda T} \frac{2C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (4-4)$$

$\varepsilon_{\lambda T} = 1$ の温度を輝度温度 T_{br} と呼び, 式 (4-5) で記述される.

$$L'(\lambda, T) = \frac{2C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_{\text{br}}}\right) \quad (4-5)$$

二色温度法は, 互いの放射率が等しくなる近しい二波長の放射輝度を測定することで温度を推定する方法である. この温度計測法の大きな利点は, 放射率補正を必要としない点, そして同じ条件下で測定した二つの波長を用いるために窓材の汚れや蒸気付着など不安定な環境で利用できる点である. 今回のようにカラーカメラを用いた温度解析では, 波長感度の低い青を除いた赤と緑の波長を用いることが多い. 二波長の放射率が等しい仮定で温度を算出するため, 真温度に対して若干の誤差を含む可能性があることに留意する.

Hottel & Broughton (HB) 法は, 煤が存在する燃焼場の二波長から温度を算出する方法である. 煤の分光放射率は次式で定義される.

$$\varepsilon_{\lambda} = 1 - \exp\left(-\frac{KL}{\lambda^{\alpha}}\right) \quad (4-6)$$

ここで, K は煤による吸収係数, L は煤が存在する空間での厚み, α は波長域によって決まる定数で可視光から近赤外領域では一定値 1.38 となる⁷. $\varepsilon_{\lambda T}$ の代わりに式(4-6)を用いた式 (4-4) と式 (4-5) を等値とすると次式が得られる.

$$\exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_1 T_{\text{br}}}\right) = \left\{1 - \exp\left(-\frac{KL}{\lambda^{\alpha}}\right)\right\} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right) \quad (4-7)$$

KL値は次のようになる。

$$KL = -\lambda^\alpha \ln \left[1 - \exp \left\{ \frac{C_2}{\lambda} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{br}} \right) \right\} \right] \quad (4-8)$$

KL値は波長依存性が無いため、二波長の輝度温度から得られた2つのKL値は等しくなる。式(4-8)二波長をそれぞれ λ_1, λ_2 、それらに対する輝度温度を T_{br1}, T_{br2} として、式(4-8)は次のように記述される。

$$\lambda_1^\alpha \ln \left[1 - \exp \left\{ \frac{C_2}{\lambda_1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{br1}} \right) \right\} \right] = \lambda_2^\alpha \ln \left[1 - \exp \left\{ \frac{C_2}{\lambda_2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{br2}} \right) \right\} \right] \quad (4-9)$$

整理すると式(4-10)が得られる。

$$\left[1 - \exp \left\{ \frac{C_2}{\lambda_1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{br1}} \right) \right\} \right]^{\lambda_1^\alpha} = \left[1 - \exp \left\{ \frac{C_2}{\lambda_2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{br2}} \right) \right\} \right]^{\lambda_2^\alpha} \quad (4-10)$$

二波長の輝度温度 T_{br1}, T_{br2} を計測から求めることで、真温度 T が得られる。

4.3. 実験装置

4.3.1. 観察窓付き二次元燃焼器

燃焼中の燃料内部から火炎帯近傍までの温度場の測定及び燃料表面に形成される燃焼火炎の可視化のため、観察窓付き二次元燃焼器⁸を使用した。燃焼器の正面図を図4.2に示す。燃焼器は、酸化剤供給部、燃料固定部、熱電対挿入部、圧力計取付部、ノズル部から構成される。燃焼器の正面には、縦110 mm×幅60 mmの観察窓が設置されている。燃料には図4.3に示す縦100 mm×幅40 mm×厚さ20 mmのスラブ状に加工されたLT燃料を、酸化剤にはガス酸素を使用した。スラブ状燃料は燃焼面を対するように内壁に設置され、その間を流量調整された点火用酸素及び主燃焼用酸素が流れる。

点火には平行ビニルワイヤと、低流量の点火用ガス酸素を用いる。平行ビニルワイヤは、向かい合う燃料を橋渡しするように設置する。図4.4に模式図を示す。2つの燃料表面に火炎が発生したことを点火確認用カメラで視認した後、主燃焼用酸素を供給して本燃焼を開始した。

局所温度を直接的に測定するため、線径25 μm のR型熱電対及び線径100 μm のC型熱電対を使用した。それぞれのジャンクション径は<50 μm と<200 μm である。R型熱電対は固体内部から火炎帯近傍の温度プロファイルを測定するために用いた。またC型熱電対は、燃焼火炎の温度を直接的に測定するため採用した。それぞれの熱電対は実験前に燃料

内部に埋め込まれ、その埋め込み深さは、表面から 2.0 mm とした。

実際のロケットエンジン内の環境を再現するため、燃焼室圧力 P_c 2 MPa, 酸化剤質量流束 G_{ox} は $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に設定した。Sutton らの定義した式 (4-11) ⁹ を用いた。

$$P_c = \frac{C^*(\dot{m}_{ox} + \dot{m}_{fuel})}{S_{throat}} \quad (4-11)$$

C^* は特性排気速度 m s^{-1} , \dot{m}_{ox} は酸化剤質量流量 kg s^{-1} , \dot{m}_{fuel} は燃料質量流量 kg s^{-1} , そして S_{throat} はノズルスロート断面積 m^2 をそれぞれ示す。また、酸化剤質量流束 G_{ox} , $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ は、式 (4-12) を用いた。

$$G_{ox} = \frac{C_d S_{orifice}}{C_{ox}^* S_{port}} P_{ox} \quad (4-11)$$

C_{ox}^* は酸化剤特性排気速度 m s^{-1} , C_d は酸化剤供給部の抗力係数, $S_{orifice}$ は酸化剤供給部のオリフィス断面積 m^2 , S_{port} は燃料間面積 m^2 , そして P_{ox} は酸化剤供給圧 Pa を示す。

なお、同条件における LT 燃料／ガス酸素の断熱火炎温度は、NASA-CEA2 から 3265 K と算出されている。

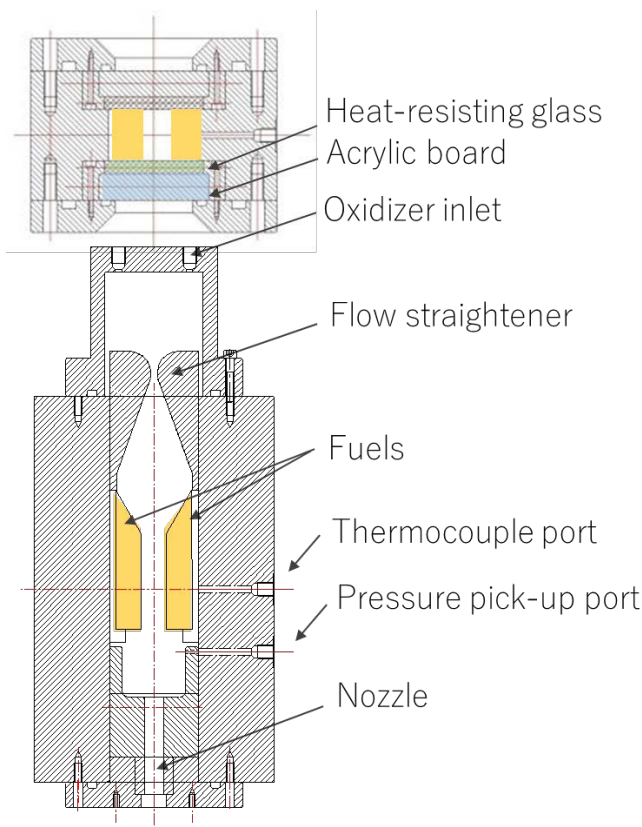


図 4.2 観察窓付き二次元燃焼器の正面図

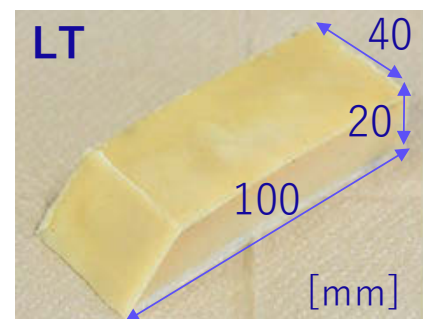


図 4.3 スラブ状に加工された燃料

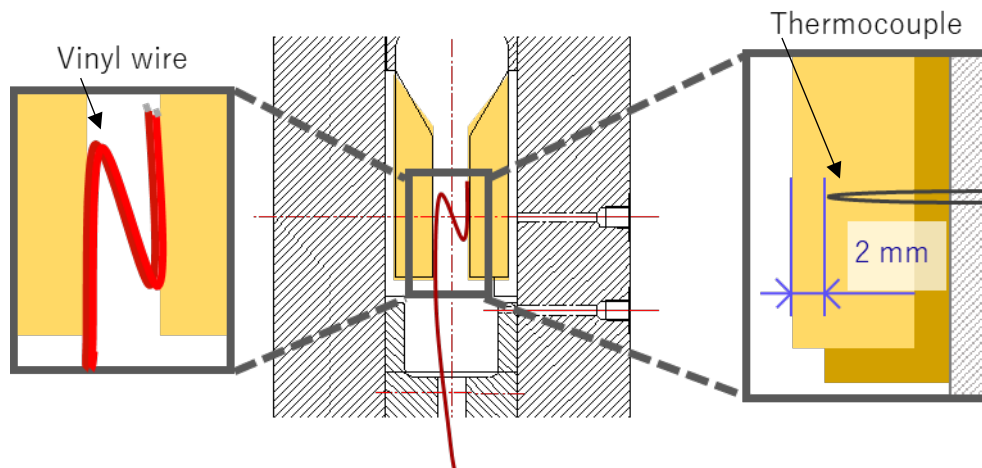


図 4.4 点火用平行ビニルワイヤと熱電対の設置方法

4.3.2. ハイスピードカメラ

燃焼火炎の観察は，Photron 製 FASTCAM Mini AX200 を用いて実施した．高速度カメラは二次元燃焼器の正面に設置する．点火確認用カメラ 2 台は高速度カメラの画角に入らないように設置する．表 4.1 に撮影機材の諸元を示す．フレームレートとシャッタースピードは，燃焼火炎が撮影可能な条件を複数の実験を通して決定した．画角は，燃料の上端から後端まで入るように決定した．二色温度法による画像解析には，NAC 製 MEMRECAM HX-3 を用いた．フレームレート，シャッタースピード，画角は火炎観察と同じ条件を採用した．表 4.2 に仕様を示す．

表 4.1 燃焼火炎の観察に用いた光学機器の諸元

項目	仕様
高速度カメラ	Photron 製 FASTCAM Mini AX200
フレームレート	20,000 fps
シャッター速度	1/400,000 s
F 値	16
画角	384×928
レンズ	Nikon AF-S MICRO NIKKOR 105mm 1:2.8

表 4.2 二色温度法による画像解析で用いた光学機器の諸元

項目	仕様
高速度カメラ	NAC 製 MEMRECAM HX-3
フレームレート	20,000 fps
シャッター速度	1/400,000 s
F 値	16
画角	384×928

4.3.3. 赤外分光計測

燃焼火炎温度を間接的に取得するため，近赤外分光計による局所的な計測を実施した．取得可能温度は 1203–3203 K である．校正光源にはタングステナーハロゲンランプを使用した．図 4.5 に装置構成図を示す．二次元燃焼器の観察窓に厚さ 8.5 mm のフッ化カルシウム板を取り付ける．分光器の先端にはコア直径 400 μm の光ファイバを取り付けた．観察窓を通した燃焼火炎の光が真っ直ぐ入射するように光ファイバの先端位置を調整した．燃焼火炎の最高温度を計測するため，計測範囲を絞る目的で直径 1 mm の孔が開いた板を観察窓の手前に設置した．

分光器の積算時間は 40 ms，ボックスカー幅は 5 に設定した．この値は，燃焼火炎の輝度に合わせて決定した．

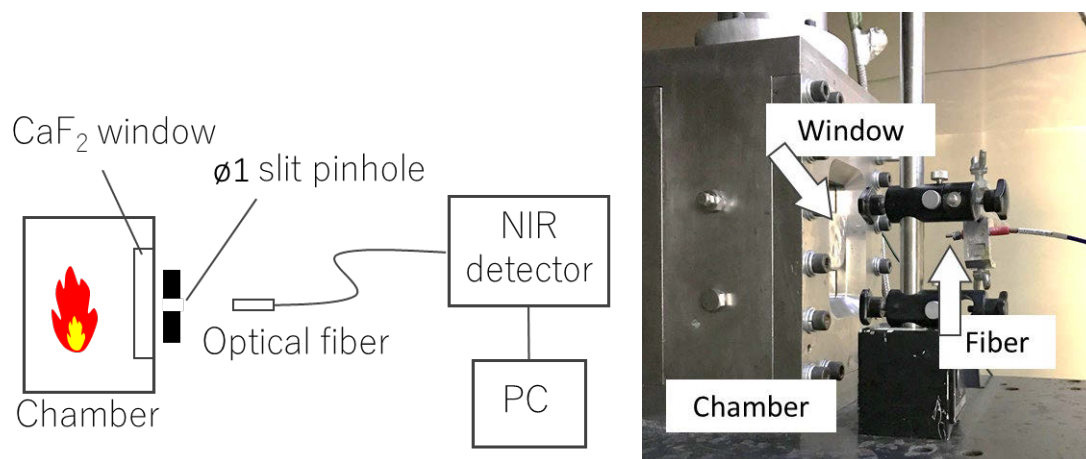


図 4.5 赤外分光装置の設置模式図と燃焼架台設置後の様子

4.4. 燃料内部から火炎帯近傍の温度プロファイル

R 型熱電対を用いた火炎計測の解析方法について説明する．R 型熱電対の上流に取り付けられたアンプを介して熱起電力が電圧として取得される．電圧から温度への変換は JIS C 1602:2015 に従って実施した．

燃焼室圧力 2.0 MPa，酸化剤質量流束 $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ における燃焼室圧力と熱電対先端温度の時間履歴を図 4.6 に示す．実線は温度 T ，破線は燃焼室圧力 P_c ，一点鎖線は酸化剤供給圧力 P_{ox} を示す．酸化剤供給開始時刻を燃焼開始時間とした． P_{ox} が一定にも関わらず 3.0 秒以降に圧力降下が生じた原因は，燃焼終了後のノズルスロート断面積が広がっていたことから，燃焼ガスに含まれる酸化成分によってスロート部が浸食されたためと考えられる． $\phi 25 \text{ }\mu\text{m}$ の R 型熱電対による温度の計測は，熱電対先端が火炎で損傷する 1160 K まで継続された．燃焼開始から 3.2 秒とそれ以降では温度の上昇率が異なる．第 3 章で論じた相変化挙動からこの現象を考察することで，高圧環境で燃焼する LT 燃料表面近傍の相変化を評価することが可能である．詳細は第 6 章に記載する．表面近傍と考えられる 3.3 秒では，固体燃料は $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ で急速に昇温されていることが明らかとなった．

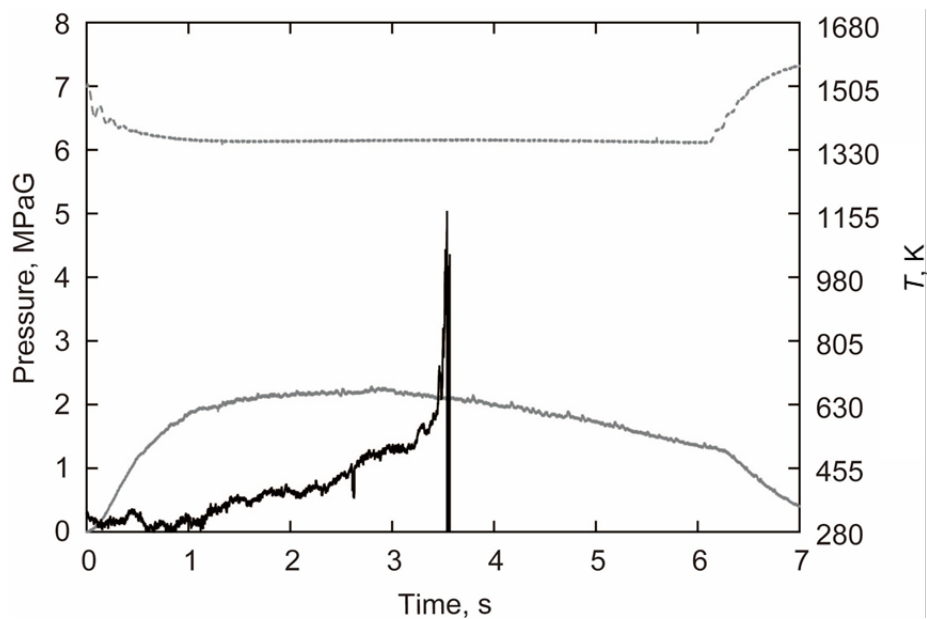


図 4.6 LT 燃料の圧力 - 温度履歴¹⁰

4.5. 燃焼火炎温度の計測

4.5.1. C 型熱電対を用いた局所火炎温度の直接的計測

C 型熱電対を用いた火炎計測の解析方法について説明する．C 型熱電対の上流に取り付けられたアンプを介して熱起電力が電圧として取得される．電圧から温度への変換は JIS C 1602:2015 に従って実施した．より高い温度範囲における電圧から温度への変換は，線形近似に則ると仮定して実施した．温度計測と火炎観察から火炎温度の特定に至った．

4.5.2. 赤外分光法を用いた局所火炎温度の間接的計測

実験で得られた分光スペクトルの時間履歴を説明する．放射輝度が最も高いピークを持つスペクトルは測定面を火炎が通過した際に得られたものだと考える．このスペクトルを抽出し，Planck の式によるフィッティングを実施した．次に，フィッティング後のスペクトルを説明する．フィッティングの後の放射輝度スペクトルと Planck 曲線の輝度の差が最も小さいスペクトルに対応する温度を火炎温度とみなした．C 型熱電対で計測した火炎温度に対しほぼ等しい値を示した．

4.5.3. 二色温度法による燃焼火炎の温度分布

燃焼開始から 1.93 s 後に得られた映像から HB 法を用いて取得された温度分布と，観察された火炎の様子を図 4.7 に示す．白線は，後述する温度プロファイルの算出位置である．火炎の形状に沿って温度解析されていることから，LT 燃料表面で煤を伴う燃焼が発生していることがわかる．2278–3073 K の温度範囲で表示した画像から分かる通り，全体の傾向として約 2000 K 以上で燃焼していることがわかる．また，酸化剤との境界にあたる箇所ではより高温で燃焼していることが明らかとなった．

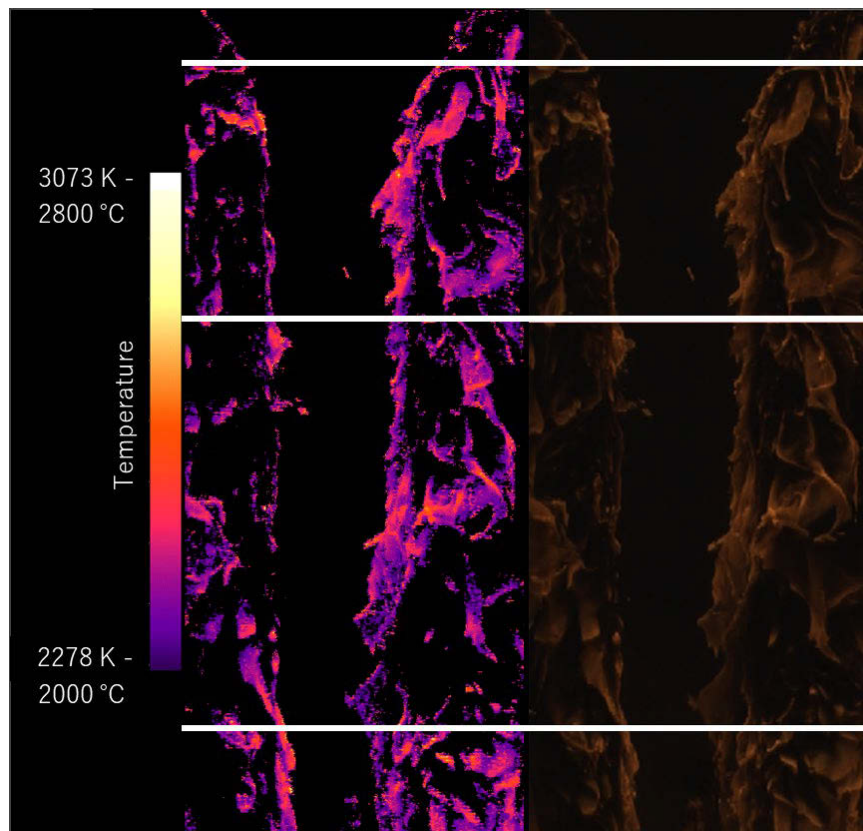


図 4.7 HB 法を用いて解析した LT 燃料表面の温度分布と，撮影された火炎の様子

温度解析ソフト Thermias は，解析画像のなかで任意に定めた直線上の温度分布を出力することが可能である．図 4.8 はラインプロファイル機能を用いて算出した燃料上部，燃料中部，燃料下部における横軸方向の温度プロファイルである．左側燃料と燃焼器の境界を 0 mm とした．左右の燃料の最高温度・最低温度・平均温度をまとめたものを表 4.3 に示す．

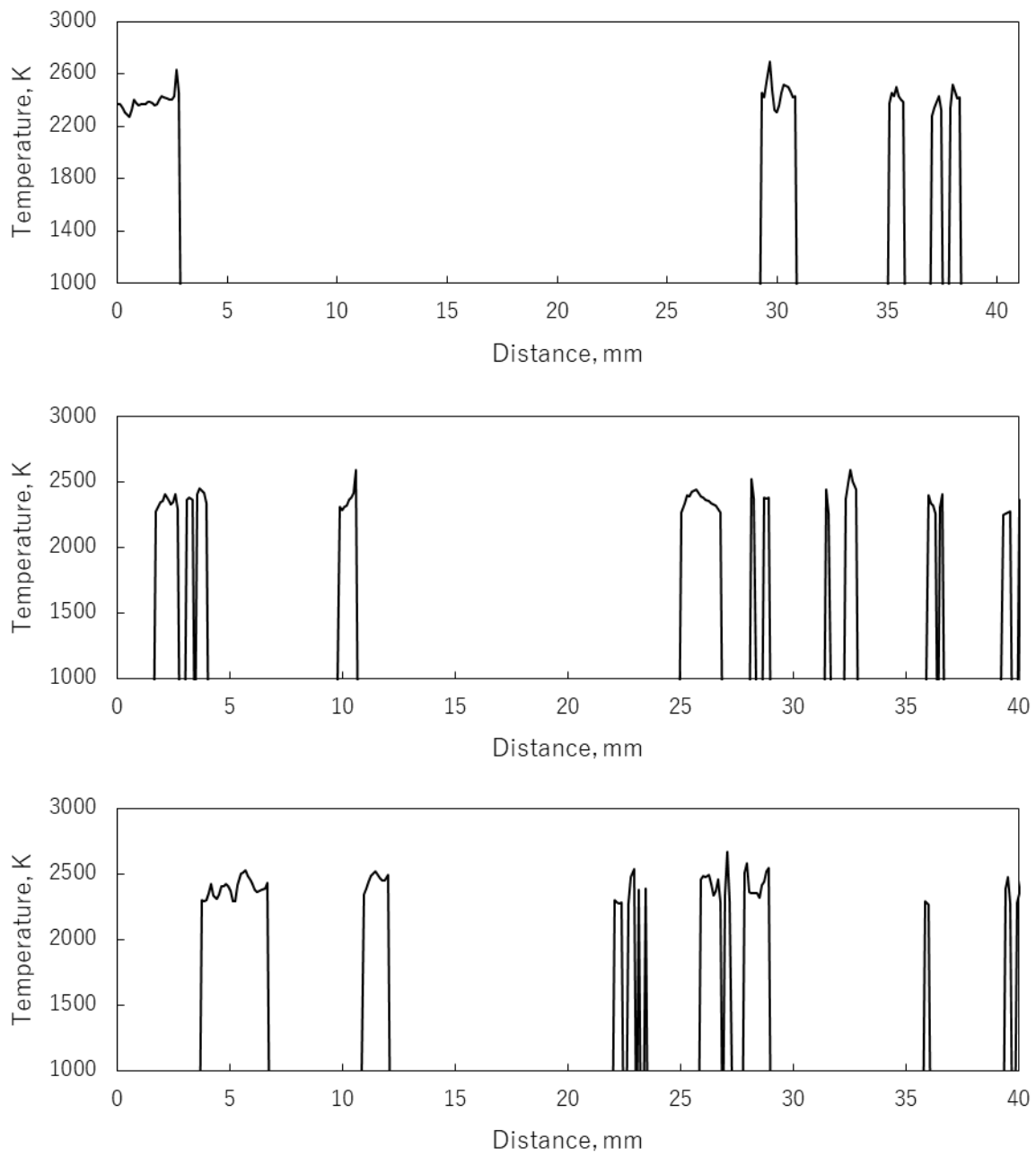


図 4.8 燃焼器上流部・中流部・下流部における横軸方向の温度プロファイル

表 4.3 温度プロファイルの各種温度

	T_{\max} , K	Distance, mm	T_{\min} , K	Distance, mm	T_{ave} , K
燃料上部					
右側燃料	2694	29.6	2279	37.0	2431
左側燃料	2579	2.6	2270	0.5	2385
燃料中部					
右側燃料	2593	32.5	2255	39.2	2367
左側燃料	2756	3.6	2276	1.7	2371
燃料下部					
右側燃料	2673	27.0	2263	35.9	2406
左側燃料	2532	5.6	2290	3.8	2390

ハイブリッドロケットは固体燃料表面において境界層拡散火炎を形成することが知られている。この火炎温度は、平均で 2392 K、最大で 2694 K を有することが明らかとなった。燃焼火炎は図 4.7 で見られるように燃料表面全体に形成されている。一方で、図 4.8 と表 4.3 の比較から、各計測位置で得られた最高温度はほぼ酸化剤領域との境界に位置する。さらに、温度プロファイルを取得した酸化剤流方向の位置では温度はほとんど変化しないことが明らかとなった。二色温度法による温度解析では、この最大温度の平均 2653 K を火炎温度と定める。

4.6. まとめ

第 4 章では、ロケットエンジン内部の環境を模擬した条件で燃焼する LT 燃料の温度計測結果と相構造について報告した。線径 25 μm の熱電対を用いて燃焼中の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結果、燃料表面は $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ の速さで急速に昇温されていることが明らかとなった。

燃焼火炎温度の計測に関しては、直接計測と間接計測を実施した。C 型熱電対の温度計測ではハイスピードカメラによる火炎の観察を同時に記録しており、熱電対先端が火炎に触れる様子が観察された。こ赤外分光法を用いた火炎温度の間接計測では、Planck 黒体放射スペクトルを用いてフィッティングを実施した。二色温度法とハイスピードカメラ計測

技術を組み合わせた画像解析から、高速現象にあたる燃焼火炎表面の温度分布を取得した。計測された火炎温度が推進剤性能に与える影響を考察し、火炎温度の低さが推進剤性能の低下を引き起こす一因になると結論付けた。

引用文献

- (1) Chiaverini, M. J.; Harting, G. C.; Lu, Y. C.; Kuo, K. K.; Peretz, A.; Jones, H. S.; Wygle, B. S.; Arves, J. P. Pyrolysis Behavior of Hybrid-Rocket Solid Fuels under Rapid Heating Conditions. *J. Propuls. Power* **1999**, *15* (6), 888–895.
- (2) Sinditskii, V. P.; Egorshv, V. Y.; Levshenkov, A. I.; Serushkin., V. V. Combustion of Ammonium Dinitramide, Part 2: Combustion Mechanism. *J. Propuls. Power* **2006**, *22* (4), 777–785.
- (3) Chang, P.-J.; Wada, Y.; Garg, A.; Nakayama, H.; Kimura, M.; Hori, K. Combustion and Performance Studies of Glycidyl Azide Polymer and Its Mixtures as Hybrid Rocket Fuel. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.* **2015**, *14* (3), 221–239.
- (4) MORITA, S.; YATSUHASHI, A.; KITAGAWA, K. Infrared Emission Spectroscopic Imaging of a Combustion Flame. *BUNSEKI KAGAKU* **2012**, *61* (4), 275–279.
- (5) Stober, K. J.; Narsai, P.; Venkataraman, K.; Thomas, A.; Cantwell, B. J. Flame Emission Spectroscopy in a Paraffin-Based Hybrid Rocket. In *52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*; 2016; pp 1–20.
- (6) Chen, Y.; Guildenbecher, D. R.; Hoffmeister, K. N. G.; Cooper, M. A.; Stauffacher, H. L.; Oliver, M. S.; Washburn, E. B. Study of Aluminum Particle Combustion in Solid Propellant Plumes Using Digital In-Line Holography and Imaging Pyrometry. *Combust. Flame* **2017**, *182*, 225–237.
- (7) Nakashima, T.; Kato, T.; Shirabe, N.; Saito, K. 火炎分光分析による簡易燃焼ガス温度計測法の開発. *デンスーテクニカルレビュー* **2003**, *8* (2), 66–73.
- (8) BANNO, A.; KAWABATA, Y.; WADA, Y.; KATO, N.; HORI, K. A Measurement of Melting Fuel Behavior in Boundary Layer Combustion Type Hybrid Rockets. *Proc. Mech. Eng. Congr. Japan* **2017**, *2017* (0), S1920107.
- (9) Sutton, G.; Biblarz, O. *Rocket Propulsion Elements*; 2001.
- (10) Banno, A.; Wada, Y.; Mishima, Y.; Tsugoshi, T.; Kato, N.; Hori, K.; Nagase, R. Pyrolysis Behavior of a Paraffin-Based Thermoplastic Polymer Used in Hybrid Rocket Fuel. *Int. J. of Energetic Mater. Chem. Propuls.* **2019**, *18* (4), 341–354.

第5章 LT 燃料の急速加熱実験

5.1. はじめに

第4章で実施した温度プロファイルの直接測定は、ロケットモータ内で燃焼する LT 燃料が燃料内部で 100 K s^{-1} 程度、燃料表面近傍において $1.4 \times 10^4\text{ K s}^{-1}$ 以上で昇温されていることを明らかにした。急速な加熱環境で発生する熱分解生成物の評価は、固体燃料表面のガス化を論じる上で最も重要な情報となる。一方で、このような急速加熱環境で発生する熱分解生成物は、反応活性が非常に高いことが予想される。したがって発生したガスを変性させることなくダイレクトに測定できる質量分析手法が求められる。ここで、このような環境分析には、第3章でその有効性が確認された EGA-IA/MS の測定手法が適用できると考える。第5章では、LT 燃料の急速熱分解プロセスを明らかにすることを目的に、特殊な燃焼環境に対応した発生気体分析の結果を報告する。

5.2. 急速加熱環境を模擬する実験装置

Py-IA/MS (Pyrolyzer - ion attachment / mass spectrometry) 装置は、パイロライザと呼ばれる急速加熱炉と、IA 法を用いた質量分析計から構成される。熱分解ガスをダイレクトに測定することで、輸送過程での変性や吸着ロスを抑制した評価が期待できる。パイロライザには、日本分析工業株式会社製キュリーポイントインジェクタ JCI-22S を用いた。発生ガスは He キャリアガスによって質量分析装置に輸送される。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室温から 0.2 秒で目標温度まで昇温されたのち、5 秒間加熱保持される。目標温度はそれぞれ 758 K, 863 K, 1037 K, 1193 K, 1313 K であり、最大で $5.0 \times 10^3\text{ K s}^{-1}$ 以上の昇温速度を有する。この昇温速度は、従来の熱分析に対して約 100 倍以上であり、第4章で直接測定した昇温速度に対して近い値を示しているため、燃料表面近傍の急速加熱環境を模擬していると考えている。このパイロホイルに 5.0 mg のサンプルを格納したパイロホイルをそれぞれ加熱した。測定サンプルは、LT 燃料のメイン成分であるパラフィンオイル, LT 燃料, そして HTPB 燃料を用いた。事前準備として HTPB を目標温度 1037 K で測定し、Py-IA/MS 装置の測定性能を評価した。

Py-IA/MS で検出された各スペクトルピークでは分子量情報のみ得られるため、Py-GC-EI/MS でのフラグメントパターンによる化学種同定を実施した。Py-ガスクロマトグラフィ質量分析 (Py-GC/MS) 装置には、日本電子(株)製の JMS-Q1500GC, カラムは Agilent HP-5, $\phi 0.32\text{ mm} \times L 30\text{ m} \times t 0.25\text{ }\mu\text{m}$ を用いた。イオン化法には電子イオン化 (Electron ionization, EI) 法を用いた。これらの2つの熱分解法の結果から熱分解物の化学組成を推定すること

で、従来の測定方法と比較して副反応の影響を排除した熱分解反応の評価が期待できる。

5.3. 事前準備_HTPB 燃料の急速熱分解生成物

Py-IA/MS 装置の性能を評価するため、HTPB 燃料の急速加熱実験を実施した。得られた MS スペクトルから Py-IA/MS は急速加熱環境に特徴的な熱分解プロセスが評価可能であると判断し、パラフィンオイルおよび LT 燃料の測定を実施した。

5.4. 熱分解生成物の発生傾向

パラフィンオイルを急速加熱した際に得られるスペクトルを図 5.1 に示す。目標温度の上昇に伴う特徴的なピークがそれぞれ得られた。758 K, 863 K の低温域では, m/z 77, 91, 105, 119, 133 をはじめとする m/z 14 間隔のピークが相対的に高強度に検出した。熱分解によりパラフィン環化物もしくはアルケン (C_nH_{2n}) に相当する化合物が発生していると考えられる。また 1037 K 以上では, m/z 85, 99, 113 が高強度に検出した。分子量の情報から, 構造的に安定なベンゼン (C_6H_6), トルエン (C_7H_8), キシレン (C_8H_{10}) が生成していると推定する。1313 K では m/z 51, 65, 79, 93, 107 をはじめとする m/z 14 間隔のピークが検出された。高温域では, C_nH_{2n} 相当のピークに代わり, アルカン (C_nH_{2n+2}) に相当する低分子量成分が相対的に増えている。また, 芳香族炭化水素とみられる化合物も同様に検出されることが明らかとなった。

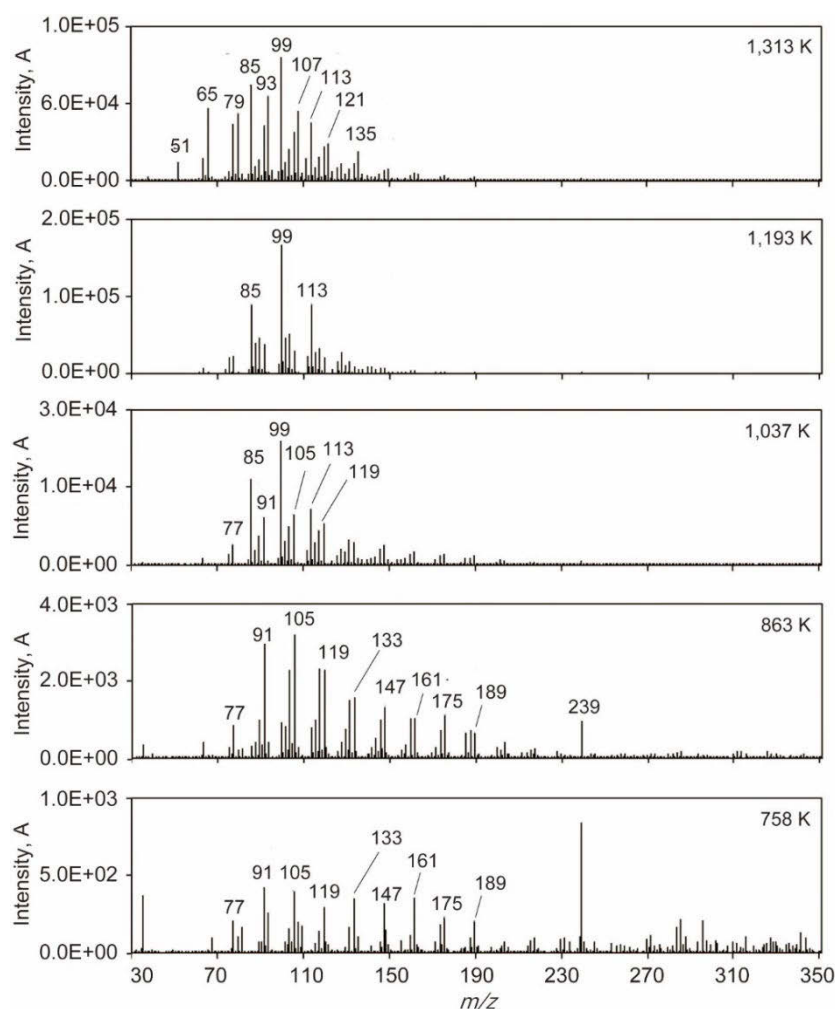


図 5.1 パラフィンオイルの Py-IA/MS スペクトル ^{1,2}

次に、LT 燃料のスペクトルを説明する。LT 燃料では、すべての温度域において m/z 111 が最も高強度で検出された。分子量の情報から、これは LT 燃料に含まれるポリスチレン系エラストマ由来のスチレン (C_8H_8) であると推定する³。また m/z 85, 99, 113 は、パラフィンオイルの測定結果と同様に C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10} であると考えられる。 m/z 127, 141, 157, 171 に見られる m/z 14 間隔のピークは、分子量の情報からトリメチルベンゼン (C_9H_{12}) や *t*-ブチルフェノール類 ($C_{10}H_{14}O$) のメチル基 ($-CH_3$) がエチル基 ($-CH_2$) に置き換わった化合物であると考えられる。

5.5. 熱分解生成物の同定

図 5.2 に、熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析の結果で得られたパラフィンオイルと LT 燃料の熱分解生成物の存在比を示す。縦軸に存在比、横軸に化合物を並べた。パラフィンオイルは昇温の目標温度 863 K (低温域), 1037 K (中温域), 1313 K (高温域) の条件でそれぞれ実施し、LT 燃料は 1313 K (高温域) の条件で行なった。

パラフィンオイルは、低温領域では C_4 種以下の「プロペン、ブテン等」がほとんど検出されず、パラフィン類がもっとも多く発現する結果となった。また、その他の不飽和化合物についても 5.0–10.0 mol% でほぼ同じ存在比を示した。中温領域では、プロペン、ブテン等の存在比が 30.0 mol% 以上となり、パラフィン類の存在比が低温域の場合に比べ減少した。また、 C_6H_6 の存在が本結果から確認された。高温域では、高分子量の存在比がさらに減少し、他の不飽和化合物と比較してプロペン、ブテン等や C_6H_6 , C_7H_8 の存在比が多く検出された。これらの結果から、パラフィン類が昇温に伴い熱分解し、低分子量化することが確認された。LT 燃料では、プロペン、ブテン等と C_8H_8 の存在比が 20.0 mol% 以上となり、他の化合物の存在比が 10.0 mol% 以下であることに比べて突出して検出される結果となった。このスチレンの発生は、スチレンブロックを有するポリスチレン系エラストマやフェニル基を有するキシレン樹脂に由来すると考えられる。

Py-IA/MS と Py-GC/MS の結果から、解重合開裂により低分子量化するパラフィンオイルの熱分解プロセスにおいて、急速加熱環境下では芳香族炭化水素の生成が同時に起こり得ることが明らかとなった。

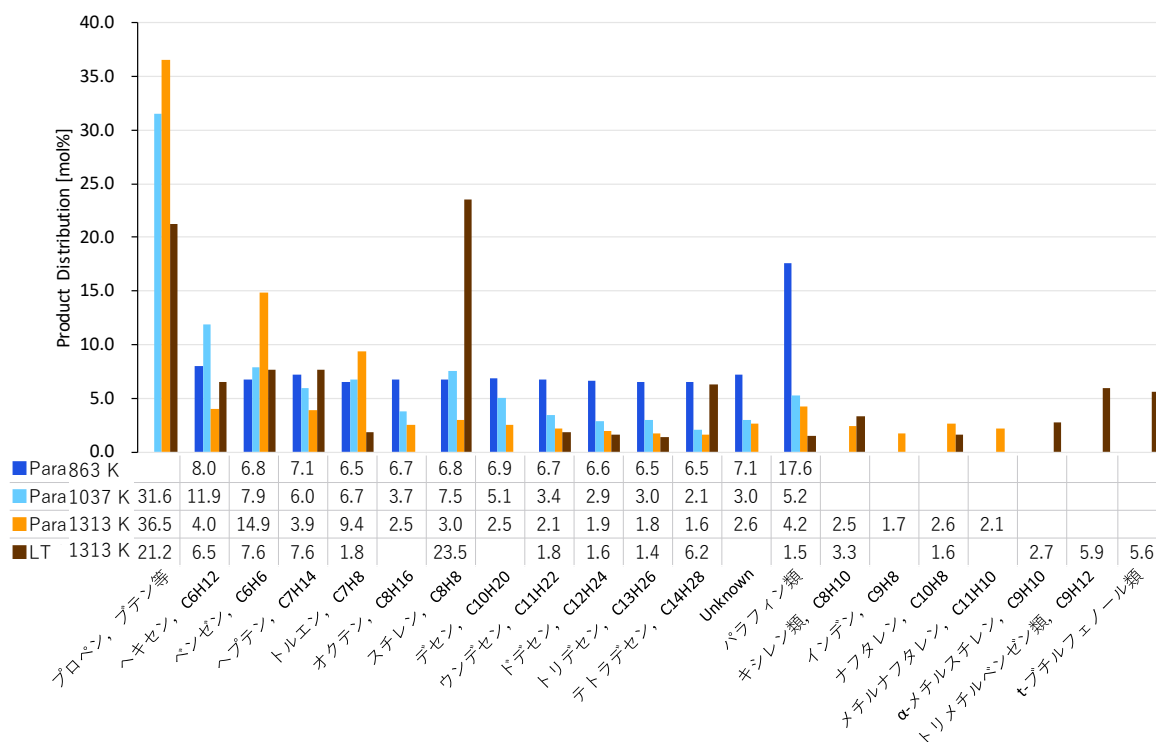


図 5.2 パラフィンオイルと LT 燃料における熱分解生成物の濃度分布

5.6. 芳香族・直鎖飽和炭化水素の発生と温度の関係

パラフィンオイルの急速熱分解実験の結果から、主に直鎖炭化水素と芳香族炭化水素の 2 種類が発生することが明らかとなった。またパイロライザの昇温目標温度の上昇に伴いそれらの存在比が変化することも確認された。そこで Py-GC/MS で測定したパラフィンオイルの同定結果を 4 つにグループに分け、発生比率と昇温条件の関係を調査した。プロペン、ブテン等を低分子量群 (Low)、パラフィン類を高分子量群 (High)、それ以外の直鎖炭化水素を中分子量群 (Middle) そして芳香族炭化水素を芳香族群 (A.H.) の 4 つに分けた。それぞれの分子量に対応するスペクトルのイオングラムの面積を算出した。図 5.3 に直鎖炭化水素と芳香族炭化水素の発生傾向と昇温条件の関係を示す。縦軸に、イオングラムから取得した各分子量群のピーク面積比を、横軸に、昇温条件を示す。芳香族群の発生量は、1037 K で最大となった。このとき芳香族炭化水素の発生量が他の温度条件と比較して減少した。これは芳香族炭化水素の生成のために直鎖炭化水素が消費されたと考えられる。一方で各分子量群の直鎖炭化水素の存在比を比較すると、昇温に伴い高分子量群が減少し、低分子量群が増加している。以上の結果から、アルカンと芳香族群の発生傾向は昇

温条件により変化することが明らかとなり，Py-IA/MS で得られた結果と一致する．

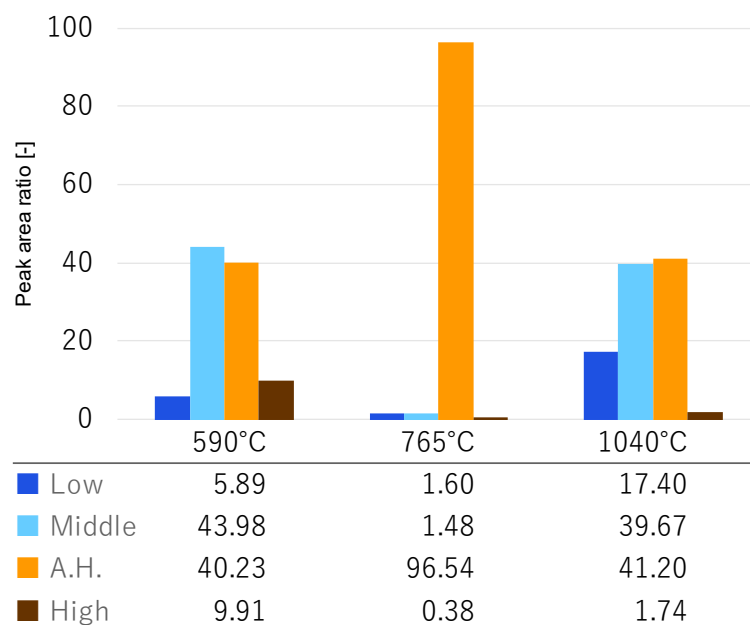


図 5.3 アルカン・芳香族の発生傾向と昇温条件の関係

5.7. パラフィンオイルの急速熱分解プロセス

パラフィン類の熱分解反応では，分子鎖の切断により低分子量の直鎖飽和炭化水素が発生する解重合開裂反応が優位になると考えられている³．しかし本研究により芳香族炭化水素の生成する分解プロセスが発生していることが明らかとなった．パラフィンオイルの分子鎖が加熱により切断され，飽和炭化水素や環状飽和炭化水素のような化合物が生成される．さらに熱が加わることで結合の切断や水素の脱離反応等が発生することでベンゼンなど芳香族炭化水素が発生する．高温場では芳香族炭化水素の生成と同時に，パラフィン由来の直鎖飽和炭化水素が生成される．芳香族炭化水素の生成については，第 6 章で詳細に説明する．

5.8. まとめ

パイロライザと質量分析装置を用いて，急速加熱環境下における LT 燃料を構成する高分子材料と LT 燃料の熱分解挙動を調査した．パラフィンオイルにおいて，昇温の目標温度 863 K では主にパラフィン類が検出されたが，目標温度 1313 K ではプロペン，ブテン等

の生成物が最も多く検出された。これらの結果より、昇温に伴う熱分解生成物の低分子量化を確認した。第5章では、従来のランダム開裂とは異なる「高分子分子鎖の切断→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を生成する熱分解プロセスがパラフィンオイルの急速加熱で存在することを明らかにした。

引用文献

- (1) Banno, A.; Wada, Y.; Mishima, Y.; Tsugoshi, T.; Kato, N.; Hori, K.; Nagase, R. Pyrolysis Behavior of a Paraffin-Based Thermoplastic Polymer Used in Hybrid Rocket Fuel. *Int. J. of Energetic Mater. Chem. Propuls.* **2019**, *18* (4), 341–354.
- (2) Ayana, B.; Wada, Y.; Mishima, Y.; Tsugoshi, T.; Kato, N.; Hori, K.; Nagase, R. Influence of Heating Rate on Pyrolysis Process of Paraffin Oil for Rocket Fuel. **2019**, 1–6.
- (3) 柘植新; 大谷肇; 渡辺忠一. 高分子の熱分解GC/MS－基礎およびパイログラム集－; 2006.

第6章 LT 燃料の相変化・熱分解プロセスの考察

ハイブリッドロケットに使用される LT 燃料の基礎的な熱物性，燃焼する燃料表面近傍における相構造や温度プロファイル，そして熱分解生成物を第3章から第5章で明らかにした．第6章では，各章の結果を踏まえた LT 燃料の相変化・熱分解プロセスを提案する．LT 燃料をはじめ低融点系燃料が持つ特徴から推進剤の性能向上に向けた提案を行なう．

6.1. LT 燃料の相変化

第3章では，燃焼中の燃料表面近傍で発生する溶融，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，発生気体分析，熱分析及び速度論解析を実施した．燃料が持つ本来の熱的応答を調査するため，従来の熱分析手法に従って $5\text{--}40\text{ K min}^{-1}$ の昇温速度で熱分析を実施した．LT 燃料は多数のポリマ及び化合物を含む多成分系ポリマである．TG-DSC の結果から，LT 燃料の相変化ステップは各成分由来であることが明らかとなった．従って LT 燃料のような多成分系の熱可塑性樹脂の相変化を考える場合，燃料に含まれる各成分の融点や熱分解温度を考慮することで，燃料そのものに与えられる相変化構造を評価できることを明らかにした．また，融解から気化に至る途中で気泡を含む相の存在が確認された．これらのことから，LT 燃料は大気圧・不活性雰囲気下において固相 → 溶融層 → 気液混相 → 気相の相変化ステップを持つことを明らかにした¹．

第4章では，ラボスケールのモータ内部で燃焼する固体燃料の燃料表面近傍の温度プロファイルを評価するため，高圧環境を模擬した燃焼器を用いて LT 燃料の温度の時間履歴を取得した．熱分析から取得された融点や熱分解温度から，燃料表面近傍の相構造を考察する．図 6.1 は縦軸に温度，横軸に熱電対埋込初期位置と燃料後退速度から算出した位置を示す．燃料後退速度は，実験時に使用した燃料の実験前後の重量から算出した．表 6.1 に計算に用いた数値を示す．得られた燃料後退速度は 0.55 mm s^{-1} であった．ハイスピードカメラを用いた別の実験条件において，画像解析から求められた同酸化剤質量流束条件時の燃料後退速度が 0.61 mm s^{-1} と概ね一致する値が得られた．

表 6.1 燃料後退速度の換算

燃焼前重量	71.63 g
燃焼後重量	58.15 g
密度	0.92 g/cm^3
燃料後退速度	0.552 mm/s

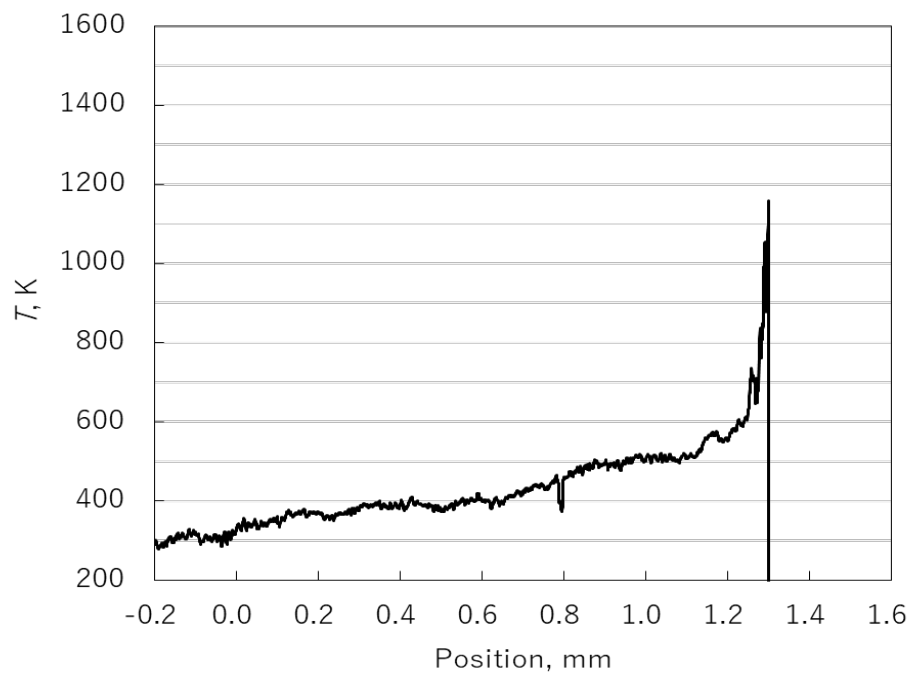


図 6.1 燃料後退速度を用いて換算した温度プロファイル

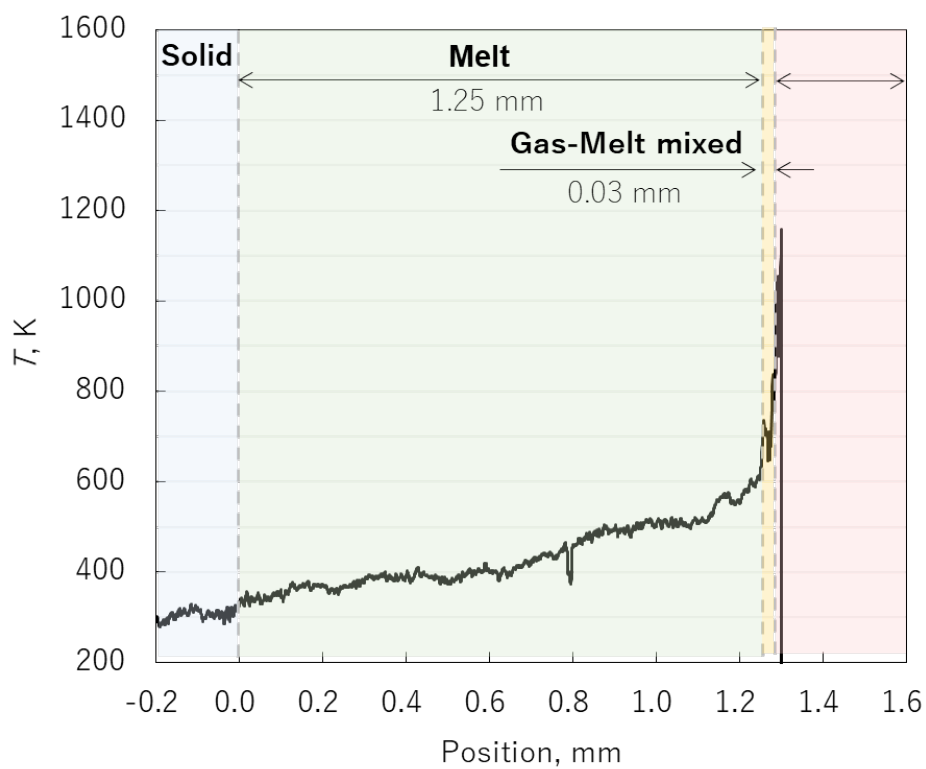


図 6.2 LT 燃料表面近傍の相構造

ここで、熱分析から得られた物性値を用いて LT 燃料表面近傍の相構造を推定したものを図 6.2 に示す。融点 324 K (51 °C) を 0 mm, ガス化終了温度 800 K (527 °C) にあたる 1.28 mm 以降を気相火炎帯とした。このときの昇温速度は $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ と算出された。気泡の発生が目視確認された二次重量減少開始温度が 649 K (376 °C) であったため、0–1.25 mm (42.268 s) を溶融層、1.25–1.28 mm (40.057 s) を気液混相と定義した。熱電対の時定数²は 0.49 ms と算出されるため、測定には十分に適していることが分かる。気液混相で温度が上下に激しく振れている原因は、熱電対先端が気泡に触れているためと考えられる。この結果は、過加熱状態にある溶融したポリマの表面から気泡が発生すると提案した柏木の結果³を指示する内容となった。熱可塑性樹脂である LT 燃料は従来の固体推進薬の燃焼構造⁴と比較し、溶融層と気液二相を無視できない厚さで燃料表面に形成することを明らかにした。

6.2. LT 燃料の熱分解挙動

LT 燃料表面近傍の温度プロファイルを直接的に測定したことで、その燃料表面が $1 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ 以上で昇温されていることが明らかとなった。高温環境で生成される熱分解物は反応活性が高い。従って、急速加熱環境下における熱分解試験では、熱分解生成物を破壊することなくダイレクトに測定できること、そしてキャピラリーのような細管を通した際に懸念される輸送過程での変性や吸着ロスを抑制した評価が求められる。そこで本研究では、フラグメントレスなイオン化法であるイオン付着イオン化法と急速熱分解炉を接続することで、ロケット燃焼環境特有の条件に対応した熱分解実験を実施した。

急速加熱環境下におけるパラフィンオイルの熱分解生成物の測定では、「高分子の分子鎖の切断→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起ることが明らかとなった。さらに 1300 K 付近の熱分解温度では、ベンゼンやトルエンなど芳香族炭化水素、 m/z 100 前後の熱分解生成物、C4 種以下の熱分解生成物が発生することが判明した。

LT 燃料の主成分がパラフィンオイルであることから、LT 燃料の温度場にパラフィンオイルの熱分解プロセスを組み合わせることで LT 燃料における熱分解プロセスの傾向を把握した。第 4 章で得られた LT 燃料の温度プロファイルに、第 5 章で提案したパラフィンオイルの熱分解プロセスをプロットしたものを図 6.3 に示す⁵。高分子の分子鎖の切断が発生し、不飽和炭化水素が生成されるプロセスは、気液二相～気相の範囲で発生することが考えられる。また、気液二相から気相・火炎帯では不飽和炭化水素が安定化することでベンゼンやスチレンなどの芳香族が生じ、その後、環の開裂反応が起けると推測する。以上のことから、LT 燃料表面近傍における芳香族炭化水素と m/z 100 前後の飽和炭化水素の存在を明らかにした。

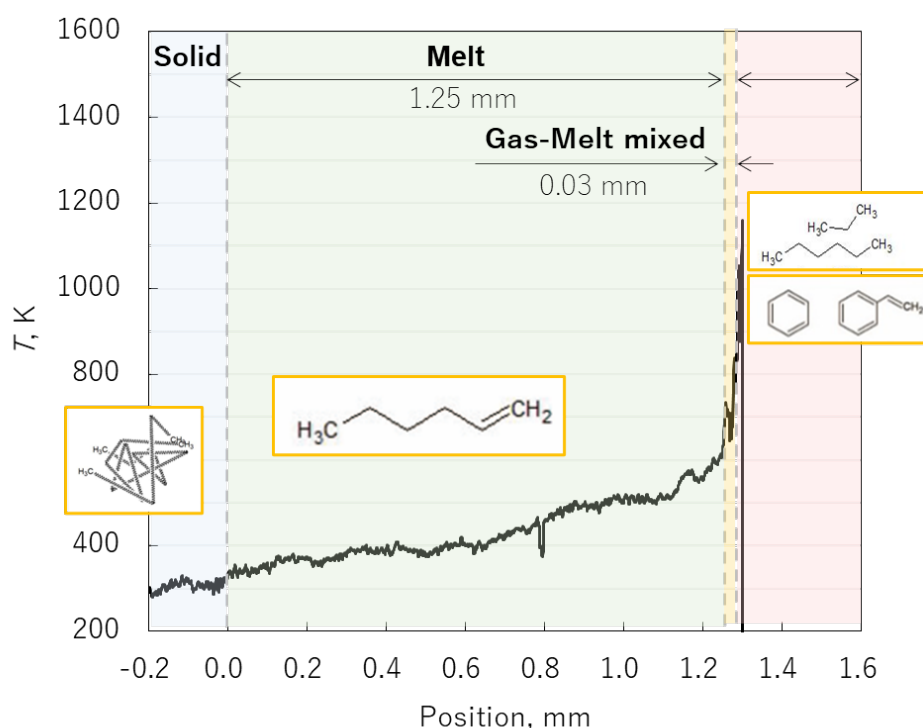


図 6.3 LT 燃料における熱分解プロセスの傾向⁵

6.3. 固体燃料表面における芳香族炭化水素の生成と推進剤性能へ与える影響

ディーゼルエンジンの研究分野では、不完全燃焼する炭化水素燃料は芳香族炭化水素の生成を経由して煤を発生させることが知られている⁶。

本章では、境界層拡散火炎を伴う燃料表面の分子拡散および乱流拡散の観点、そして低融点系燃料に共通する燃料表面の形状変化の特徴から、熱分解生成物として発生するベンゼン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。さらに、LT 燃料の燃焼時の特徴を踏まえ、推進剤の性能を表す特性排気速度 C^* の向上にむけた燃料開発の提案を行なった。

引用文献

- (1) Banno, A.; Wada, Y.; Mishima, Y.; Tsugoshi, T.; Kato, N.; Hori, K.; Nagase, R. Pyrolysis Behavior of a Paraffin-Based Thermoplastic Polymer Used in Hybrid Rocket Fuel. *Int. J. of Energetic Mater. Chem. Propuls.* **2019**, *18* (4), 341–354.
- (2) Takahashi, K. AP系コンポジット推進薬の燃焼表面近傍の反応層でのアルミニウム粒子の集塊と着火. 博士論文 **2013**.

- (3) Kashiwagi, T. Polymer Combustion and Flammability—Role of the Condensed Phase. *Symp. Combust.* **1994**, 25 (1), 1423–1437.
- (4) Kubota, N. *Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion -*; WILEY-VCH, 2002.
- (5) Banno, A.; Wada, Y.; Mishima, Y.; Tsugoshi, T.; Kato, N.; Hori, K.; Nagase, R. 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に関する研究. 火薬学会2022年度春季研究発表会, 2022; p 1–15.
- (6) Tonokura, K. 燃焼場における多環芳香族炭化水素とスス粒子の生成過程 Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Particle in Combustion. *Eiarozoru Kenkyu* **2014**, 29 (1), 5–9.

第7章 総括

微粒子回収ミッションフライト用ハイブリッドロケットの実用化に向けた取り組みとして、本論文では LT 燃料の燃焼機構に関する研究として境界層拡散火炎を形成する固体燃料の相変化・熱分解挙動を明らかにした。本論文では、境界層燃焼火炎を形成する固体燃料の熱分解挙動に着目し、第3章では高分子材料としての基礎的な熱的性質の測定、第4章では燃焼する燃料表面近傍における温度プロファイルと火炎温度の測定、第5章では急速加熱環境下で生じる熱分解生成物の測定、そして第6章では LT 燃料の燃焼表面近傍における相変化・熱分解プロセスの評価を実施した。

第3章では、燃焼中の燃料表面近傍で発生する溶融、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した。試料観察技術やダイレクトな質量分析手法を用いて、多成分系燃料かつ熱可塑性樹脂である LT 燃料の相変化挙動と発生ガス挙動を明らかにした。LT 燃料は大気圧・不活性雰囲気下において「固相 → 溶融層 → 気液二相 → 気相」の気液二相を含む相変化ステップを有することが明らかとなった。また発生ガスの挙動から、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が示された。

第4章では、ラボスケールのモータ内部で燃焼する固体燃料の燃料表面近傍の温度プロファイルの評価した。ハイブリッドロケットの特徴である境界層拡散火炎を形成する燃料表面近傍は、最大 $1.4 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$ で急速に昇温されることが直接計測により明らかとなった。また複数の測定手法を用いることで、燃焼室圧力 2.0 MPa、酸化剤質量流束 $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の条件における火炎温度を明らかにし、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、第4章で明らかとなった急速加熱環境を模擬した熱分解実験を実施し、LT 燃料のメイン成分であるパラフィンオイルの急速熱分解プロセスについて考察した。第3章に示す従来の加熱環境における発生気体分析では m/z 200 以上の MS ピークが検出されていたが、 $5.0 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ 以上の急速加熱環境では m/z 100 程度の炭化水素のガス発生が認められた。これは、パラフィン系の燃料表面で生成が予想される C1 種や C2 種の m/z と比較して高い発生ガス種であった。さらに、従来の研究では報告されなかった芳香族炭化水素の熱分解ガスを発生させることが本研究の実施により明らかとなった。

第6章では、第3章から第5章の成果を踏まえて、LT 燃料表面の相変化・熱分解プロセスを考察した。熱可塑性樹脂である LT 燃料は、従来の固体推進薬の燃焼構造と比較して、溶融層を無視できない厚さで形成することが明らかとなった。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。さらに、境界層拡散火炎を伴う燃料表面の分子拡散および乱流拡散の観点、そして低融点系燃料に共通する燃料表面の形状変化の特徴から、熱分解生成物として発生するベンゼンの

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．この結果を踏まえ，推進剤の性能を表す特性排気速度 C^* 向上にむけた燃料開発の提案を行なった．

本論文の成果により，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いに貢献することが期待できる．

謝辞

本研究をまとめるにあたり千葉工業大学工学部機械電子創成工学科和田豊教授には、自由で活気溢れる研究の場を与えていただき、惜しみないご指導、そして薫陶を賜りました。

JAXA/宇宙科学研究所の堀恵一教授には研究当初からご指導を賜りました。本論文の大きな柱である熱分解過程解明の途を照らしていただき鋭いご指摘と親身なご助言を賜りました。

千葉工業大学工学部機械電子創成工学科の長瀬亮教授には、入学当初から研究生活全般における親身なお力添を賜りました。分光計測の実験では多くのご助言とご協力を賜りました。

千葉工業大学工学部機械工学科の仁志和彦教授には、光学観察の実験で多大なご協力を賜りました。論文審査において移動現象論の視点から貴重なご助言と議論を賜りました。

横浜国立大学大学院環境情報研究院熊崎美枝子准教授には、御多忙のなか論文審査に時間を割いていただき、熱分析や化学反応に関する鋭いご指摘と議論を賜りました。

株式会社神戸工業試験場の三島有二様、産業技術総合研究所の津越敬寿様には、IA/MS 装置を用いた発生気体分析や熱分析の実験手法や解析方法に関して、研究に着手した当初から惜しみないご指導とご協力を賜りました。示唆に富む沢山の議論や閑談を通して、研究に対する考え方や姿勢に多くの影響を与えていただきました。

株式会社型善の加藤信治様には、LT 燃料の惜しみないご協力と有益なご助言を賜りました。JAXA/宇宙科学研究所の長谷川克也様には、燃焼火炎温度測定および分光計測において有益なご助言と議論を賜りました。大阪電気通信大学工学部基礎理工学科の森田成昭教授には、赤外分光法を用いた火炎温度測定の実施にあたりサポートとご助言を賜りました。キャノンアネルバ株式会社の斎藤元明様には、分析装置の運用においてサポートやご助言を頂きました。株式会社日立ハイテクサイエンスの西山佳利様には試料観察型熱分析装置の運用でサポートやご助言をいただきました。株式会社リガクの有井忠様には EGA-MS の運用でサポートやご助言をいただきました。株式会社フォトロンの鈴木祐介様には、ハイスピードカメラの運用でサポートを賜りました。燃焼火炎の温度分布測定に関して株式会社ナックイメージテクノロジーの染谷晋様、松村哲様には有益な議論を賜りました。小型ロケットの空中発射実験において株式会社アクシスの古田陽介様、株式会社ソーワエンジニアリングの倉田昇様、SPACE COTAN 株式会社の大出大輔様（元株式会社大林組）、そして IMI ジャパン株式会社の梅野英城様（元大晃ホールディングス株式会社）には貴重な機会とサポートを賜りました。

秋田大学元技術職員の加藤隆一様には、燃焼実験装置の運用や設計・加工において多大なサポートを賜り、日頃より進捗や体調を気遣っていただきました。千葉工業大学惑星探査研究センターより庄山直芳様そして研究員や職員の皆様には、研究手法の検討や実験実施において多大なご協力と有益なご助言を賜りました。

福岡大学の川端洋助教には、安全な実験実施や賑やかな研究室運営など研究室の立上げ当初から多方面に渡る丁寧なご指導をいただきました。藤原克昭君、矢子紫織さん、中原瑞基君、幡野慎太郎君、高砂民明君をはじめ 2021 年度在籍の和田研究室の皆様、そして三橋悠一

郎君や福永桃子さんをはじめ卒業生の皆様には，研究生活を通じて親炙しておりました．和田研究室事務補佐の坂本ひとみ様，2018 年度事務補佐の齋藤悦子様には，事務手続きや学生生活全般のサポートをいただきました．

最後に，両親そして姉のような存在である親友は研究生活の大きな支えでありました．

皆々様に厚く御礼を申し上げます．

令和4年 春