

氏 名 和田 豊

学位（専攻分野） 博士（工学）

学位記番号 総研大甲第 1229 号

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 宇宙科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 GAP の燃焼に関する研究
－燃焼機構の解明とハイブリッドロケットへの応用－

論文審査委員 主 査 准教授 小川 博之
准教授 徳留 真一郎
准教授 坪井 伸幸
教授 湯浅 三郎（首都大学東京）
准教授 堀 恵一（宇宙航空研究開発機構）

論文内容の要旨

近年、高エネルギーポリマの開発が進み、分子構造中にアジド基(N_3 基)を有する多様な高分子化合物が合成されている。このようなアジ化ポリマの中で Glycidyl Azide Polymer (GAP)が注目されている。GAPは基本的にポリエーテルで、分子内に酸素分子を有する。繰り返し単位内に1つつ存在するアジド基は分解の際に窒素分子を放出し多量の熱を放出する。GAPは、この発熱により自己熱分解が可能で、「自燃性を有する」と言われる。また、密度が約 1.3g/cm^3 と高密度で優れていること、可燃限界圧が約6気圧で、常圧では燃焼せず安全であること、高エネルギー物質とはいえ、ゴム材であるので火薬指定されておらず、運搬、貯蔵などの運用コストが大幅に低減されること、がメリットとして挙げられる。GAPは高い燃焼速度で自己熱分解し、燃料過多の低燃焼温度のガスを排出する。このため、ガスジェネレータ(GG)用の燃料として有望視されている。また、従来の不活性ポリマと比較して完全燃焼させるのに必要な酸素量を軽減することが可能であるため、ハイブリッドロケット用の固体燃料としての利用も期待されている。GAPはポリマの末端水酸基(OH基)の数によって di-ol, tri-ol, tetra-ol GAPの3種類が存在する。Tetra-ol GAPは従来の di-ol GAPと比較すると、硬化に架橋剤が不要であり、機械的特性が良く燃焼残渣も比較的少ない。また、硬化状態でGAPの含有率が向上するため、より高エネルギーである。従って、Tetra-ol GAPは従来のGAPに比べ、GG用燃料やハイブリッドロケット用燃料としてより適している。これらの燃料としてGAPを用いるためには、GAPの燃焼特性を詳細に把握する必要がある。GAPの自己熱分解は、アジド基の分解に伴う急激な発熱や、燃料過多組成に起因する燃焼残渣の発生、といった複雑な反応系を有していることから、先行研究の実験データには、ばらつきが多く信頼できるデータが少ない。過去に BecksteadらがGAPの燃焼のモデル化を行っているが、GAPの燃焼に多く発生する燃焼残渣についての記述が不十分であり、GAP特有の高燃焼速度、圧力依存性や、温度場を表現できていない。したがって、GAPの燃焼機構については依然として不明な点が多く、詳細な反応機構が明確にされていない。そこで、本研究は、信頼性のあるデータの蓄積を行い、燃焼残渣の分析などを通して、GAPの燃焼機構の構築を行うことを第一の目的とする。

近年、安全性が高く、安価で、環境負荷が少ない新しいロケットとしてハイブリッドロケットが注目されているが、性能は固体並で運用の煩雑さは液体並という点から、「固体と液体の悪い点を併せ持つロケット」と評され、実用には至ってこなかった。そこで本研究では、従来のハイブリッドロケットの問題点を根本から解決できるハイブリッドロケットシステムとして、GAPの有する高性能(自燃性、高密度など)、高い安全性に着目し、GAPをGGとして利用したガスハイブリッドロケットを提案している。ガスハイブリッドロケットは、固体燃料の燃焼圧を用いて酸化剤を加圧するため、従来のような重く複雑な酸化剤噴射システムが不要であり構造的に単純になる。また、酸化剤と、固体燃料からの不完全燃焼ガスを二次燃焼室で混合拡散させて完全燃焼させるため、高い燃焼効率を得ることが可能であり、高比推力、低環境負荷の理想的な推進システムが実現できる。そこで、本研究では、GAPの燃焼ガスと酸素を用いて、混合比、燃焼室形状などをパラメータとした燃焼実験を行い、GAPガスハイブリッドロケットの燃焼特性を把握し、本ロケットシステムの設計指針の取得を第二の目的とする。

まず、GAPの燃焼モデル構築に必要な各基礎燃焼実験を示した。特に、燃焼周囲圧力が5MPaで約14mm/secという高い燃焼速度であること、圧力指数が0.44であり燃焼速度が圧力に強く依存していることを明らかにした(一般的な固体推進薬では5MPaで約7mm/sec、圧力指数は0.35である)。また、線径2.5 μm のS型超極細熱電対を用いて温度場を測定し、最終到達温度と

断熱火炎温度の間に 1~10MPa の圧力領域にて約 400K の違いがあることを明らかにした。燃焼残渣の解析では、1~10MPa では高粘度成分の燃焼残渣(High Viscosity Material: HVR)と黒いスス状の燃焼残渣の 2 種類が発生することを、また 7MPa 以上の高圧領域ではさらに黄色い燃焼残渣も発生することを確認した。赤外分光により、HVR はわずかにアジド基(-N₃ 原子団)を有しており、黄色い燃焼残渣は HVR とほぼ同成分であることがわかった。これらの結果から、HVR は溶融した GAP からアジド基が脱離したものであり、黄色い燃焼残渣は HVR の分子鎖が小さくなったオリゴマ (低重合体) であることが示唆された。

各種実験結果を基に GAP の燃焼を固相、気液 2 相領域、気相領域の 2 相 3 領域に分け 1 次元的にモデル化を試みた。また、本モデルで考慮されている気液 2 相、気相中での化学反応、支配方程式について示した。固相中は予熱帯で化学反応は考慮されず、気液 2 相中ではボイド率 ϕ が固体表面からの距離とともに変化し、固相と気液 2 相の境界で $\phi = 0$ 、気液 2 相と気相の境界で $\phi = 1$ と定義した。気液 2 相中の現象は、液相・固相それぞれの寄与を重ね合わせた形を 1 次元で記述した。燃焼反応モデルの数値計算には CHEMKIN を改造したものをを用いた。本モデルの計算結果は、温度の立ち上がりと最終到達温度が実験結果に一致せず、線燃焼速度も実験値に比べ非常に高くなった。これは GAP の不完全燃焼性が反映されていないためと考え、GAP から発生する燃焼残渣の挙動をモデルに取り入れた。GAP の燃焼では燃焼残渣が熱エネルギー、化学エネルギーを持ち去ると考え、ボイド率をパラメータ化した Blow Off Mechanism をモデルに適用した。これにより、温度履歴の立ち上がり、最終到達温度は実験値と良く合い、線燃焼速度と圧力依存性もよく再現出来た。

次にガスハイブリッドロケットの燃焼実験装置を示し、燃焼実験から得られた燃焼特性について示した。まず、GAP の GG 試験として単体で $\phi 60\text{mm}$ 、 $\phi 80\text{mm}$ モータの燃焼実験を行った。どちらのモータでも燃焼特性に差異は見られなかった。燃焼効率は 70~85% の範囲にあり、燃焼圧力が低い領域では燃焼効率が低下し、圧力が高くなるにつれて上昇傾向にあることがわかった。次に、 $\phi 80\text{mm}$ モータに二次燃焼器を付設し、ガス酸素を用いてガスハイブリッドロケットとして作動させた。本実験では二次燃焼室の燃焼効率が 98% に達し、高い燃焼効率を得た。推力の制御方法については、性能計算の結果から、酸素の質量流量を変化させ推力を制御する方法と、GAP の燃焼速度を組成の工夫により制御し、異種の組成の組み合わせにより発生ガス量を変化させ推力を制御する方法を提案した。ガス酸素の質量流量を変化させたところ、二次燃焼圧力は非常に良い応答を示し、酸化剤と燃料の混合比の急激な変化による燃焼振動は観測されなかった。これにより酸素の質量流量変化による推力制御が可能であることを実証した。さらに、GAP に質量割合 30% のポリエチレングリコール(Polyethylene glycol: PEG)を添加すると、GAP の燃焼速度は 1/10 に低下するなど、PEG の添加により GAP の燃焼速度が抑制されることを示した。この低燃焼速度の燃料を用いて $\phi 80\text{mm}$ モータによる GG 試験を実施し、安定した長秒時燃焼が可能であることを確認した。また、PEG を添加した燃料を用いたガスハイブリッドロケットの燃焼試験を通じ、推力制御に関する知見を得た。

本論文では、GAP の不完全燃焼性の要因として多量に発生するすべての燃焼残渣に着目し、GAP の燃焼残渣の発生量を定量化するなどの詳細な分析を行った。その結果を基に、GAP 燃焼をモデル化し、燃焼残渣の振る舞いを Blow Off Mechanism として表現することで、燃焼残渣が GAP の燃焼に大きな影響を与えていることを示した。さらに、Blow Off Mechanism のパラメータであるクリティカルボイド率 ϕ_{cr} と、GG 試験の燃焼効率の関係について考察し、詳細反応計算の結果から GAP 系燃料を用いた GG 試験の比推力などの性能を推算できることを示唆した。ガスハイブリッドロケットについては、酸化剤流量制御と燃料流量制御の両方で推力制御が実現できることから、最終的には両者の組み合わせにより非常に幅広い推力制御が可能になるこ

とを実証した。これより、GAPを用いたガスハイブリッドロケットの実用化の可能性を強く示した。

論文の審査結果の要旨

現在、次世代のロケット推進には、高性能、安価、高信頼性、安全、環境への配慮が求められており、これらをバランスよく満たすロケット推進システムとしてハイブリッドロケットシステムが多くの研究者から注目されている。近年、高エネルギーポリマの開発が進み、その中でもアジ化ポリマの一種である Glycidyl Azide Polymer (GAP)は、ゴム材でありながら7気圧以上の周囲圧力下で自燃性を有し、低い燃焼温度と高い燃焼速度を持っていることからガスジェネレータ用の燃料として多くの分野から注目されている。しかしながら、その詳細な燃焼機構については未だ明らかにされていなかった。本論文では、GAPの燃焼機構を解明するために、線径2.5 μm の超極細熱電対を用いた燃焼温度場測定、燃焼残渣の詳細な分析、高速度カメラによる燃焼表面の観察を行い、これらの結果から、燃焼残渣が燃焼表面から未燃のまま飛び去っていく現象が確認され、燃焼機構に大きな影響を及ぼしていることをつきとめたことが纏められている。さらに、この現象を表現した本研究独自のメカニズムとして *Blow Off Mechanism* を提案しており、CHEMKINを改造し独自に開発した素反応計算プログラム *HEM PREMIX* を用いて、*Blow Off Mechanism* を GAP の燃焼機構に適用し、GAP 特有の低燃焼温度、温度履歴、高燃焼速度、高圧力依存性を非常に良く再現することに成功している。これは本メカニズムの有用性を示すものである。この成果は工学的に高く評価ができ、燃焼分野で最も権威がある査読付き学術雑誌である *Proceedings of the Combustion Institute* や *Science and Technology of Energetic Materials* を含め計3件の査読付き学術雑誌に掲載された実績からも明らかである。さらに本論文では Tetra-ol GAP と酸素を用いたガスハイブリッドロケットの設計製作を行い、複数回の燃焼実験を通して、高燃焼効率の達成と、酸素流量と GAP に添加物:ポリエチレングリコールを加えるという独自の推力制御方法を確立しガスハイブリッドロケットシステムの実用性を実証している。これは、現状で大型化の可能性のあるハイブリッドロケットシステムであることを実証した結果でもあり、今後のハイブリッドロケット開発に対しても技術的に大きな貢献をしていると認められる。

以上より、申請された論文は博士(工学)の学位論文としてふさわしい水準にあると判定した。