

論文内容の要旨

論文題目 マグナリウムによる AP 系固体推進薬の低公害化に関する研究

氏名 羽生 宏人

はじめに

過塩素酸アンモニウム(Ammonium Perchlorate : 以下 AP と略記)系コンポジット固体推進薬の実用化はダブルベース系推進薬でなし得なかったロケット大型化への道を開き、固体ロケットシステムの発展に大きく貢献した。原料および製造性の改良そして価格面の改善が進み、固体ロケットの実用性は飛躍的に向上している。今や確固たる地位を得た AP 系コンポジット固体推進薬は技術的に完成の域に達し、メインモータあるいはサブブースタの推進薬として我が国のみならず世界中で汎用されるようになってきている。

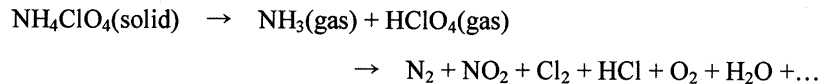
実用技術が成熟する一方で、これまで注視されなかった燃焼ガスの特性が環境問題への関心の高まりと共に注目されるようになった。“排出ガスの低公害化”は固体ロケットのみならず、内燃機関全般に要求され、分野を問わず幅広い研究課題となっている。

I. 序 論

AP 系固体推進薬の燃焼によって高温の多様な化学種(作動流体)が生成する。燃焼排気ガスに含まれる主な気相安定化学種は H_2 , H_2O , N_2 , CO , CO_2 , HCl であり、特

に HCl は代表的な強酸性化合物として知られている。

AP は次に示される熱分解反応によって、HCl をはじめとする塩素系化合物を発生する。



HCl は水に対する溶解度が高く、燃焼で同時に生成するアルミナが核となった微小滴に大部分が吸収されて拡散する。一般に、AP 系固体推進薬の HCl の排出量は燃焼した推進薬重量の 20%に達する。たとえば、文部科学省宇宙科学研究所 M-V ロケットの一段モータに使用される推進薬量はおよそ 70ton であり、HCl は約 14ton 生成する。

固体推進薬の燃焼ガスに含まれる HCl による環境汚染の実体は今のところ低いレベルであるが、局所的な影響、すなわちロケット発射施設あるいは燃焼試験施設周辺への影響は大きいと考えられている。我が国における HCl の実害に関する報告例は今のところ少ない。これは現状での打ち上げ回数が少ないこと、あるいは規模が小さいことが要因である。NASA はタイタンロケットあるいはスペースシャトル計画初期からこの問題に注目し、ロケット打ち上げ後、天候によっては極めて狭い範囲(約 60ha)に高濃度の塩酸が散布される危険性を指摘しており、将来的に HCl 低減技術を確立することが必要となっている。

現在、固体推進薬の低公害化に関する研究は、“Low Emission”あるいは“Eco-Friendly”といった言葉がキーワードとなり一つのカテゴリーとして盛んに研究されている。

HCl の排出を抑制した固体推進薬の技術は実験室レベルである程度進んでおり、手法は 2 つに大別される。

1) Cl を金属塩として固定。

化学的手法であり、塩基性物質の導入によって Cl 原子を塩として固定化し、燃焼ガスを中和する。

a) 中和型推進薬：金属燃料の Al を Mg に置き換え、Cl を MgCl_2 として固定化する。

b) 掃気型推進薬：AP の一部を硝酸ナトリウムなどのアルカリ金属イオンを含む酸化剤に置き換えて、NaCl などの無害な塩に固定化する。

2) Cl を含まない酸化剤あるいは高エネルギー物質の利用。

理想的な方法であり、塩素原子を含まない酸化剤への代替によって原因物質を

排除する。

固体の非塩素系酸化剤は近年活発に研究され始め、特に HNIW(ヘキサアザヘキサニトロウルチタン)や ADN(アンモニウムジニトラミド)に注目が集まっている。そして、高エネルギー物質である GAP(グリシジルアジ化ポリマ)あるいはその誘導体が次世代燃結剤として期待されている。現用燃結剤である HTPB(末端水酸基ポリブタジエン)から GAP への移行で現用推進薬の性能向上が十分見込まれ、将来的には GAP と非塩素系酸化剤の組み合わせによって高性能低公害型固体推進薬の実現が期待されている。しかし、現状における実用化への障害は非塩素系酸化剤の高価格である。ロケットシステム全体の低価格化を重視する以上、高価な非塩素系酸化剤の登場は今のところ困難である。将来的には現用推進薬に用いられている物質と比較した価格、物性、安全性およびその他推進薬に要求される条件が互角かそれ以上であれば、これら酸化剤を用いた低公害化への移行が促進されるはずである。

本研究では、現状において非塩素系酸化剤への速やかな移行が困難であることから、短期対応策の一つである中和型推進薬の実用化に注目した。上述したように、Al を Mg に置き換える単純な方法であるため、製造性を含めて対応しやすいが、Mg 単体には推進薬の組成として以下に示すようにいくつかの欠点がある。

- ・ 低発熱量による I_{sp} (比推力)の低下。
- ・ 推進薬の低密度化による ρI_{sp} (密度比推力)の低下。
- ・ 推進薬の製造性悪化(摩擦感度が高く、取り扱いにくい)。
- ・ 貯蔵性の悪化(AP と Mg の化学反応)。

性能面に与える影響を考慮して Mg 単体の代わりに Al と Mg の混合物を利用しても、結局 Mg 単体の問題点は解決できない。そこで混合物ではなく、Mg と Al の合金の応用に着目した。一般に、合金は構成する金属の物理的な単体混合物と明らかに異なる物理化学特性を有することが知られている。特に Mg と Al の合金はマグナリウム(以下 Mg/Al と略記)と呼ばれ、材料の分野で学術的に幅広く研究されている。また、火工品の分野でも古くから用いられている汎用材料で、燃焼の立場では粒子の燃焼機構について報告されている。

Mg/Al 粒子の燃焼特性に関する基礎研究はある程度進んでいるが、固体推進薬への応用となるとほとんど手が付けられていないといっても過言ではない。特に HCl の低減を目して応用された例はない。本研究では Mg/Al の特性を応用した HCl 低減効果の評価を中心に、燃焼特性、燃焼機構および固体推進薬の性能に関する総括的な議論を行っている。

II. Mg/Al の物理化学特性

Mg/Al は Mg と Al の物理的混合物と大きく異なる特性を有している。それは Mg/Al が金属間化合物(Al_3Mg_2 , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$)で構成されることが一因である。例えば, Mg が 35~65mass% 付近の Mg/Al は融点が単体金属よりも約 200K 低い。また, 金属と異なった材料特性を示し, 常温で微粉碎可能である。

Mg と Al は結晶構造が異なり, 合金化によって構造は大きく変化する。また, 原子半径が異なる($\text{Mg} > \text{Al}$)ため, Mg 濃度の増加で結晶格子は歪み, 内部には歪みエネルギーが蓄えられている。しかし, 燃焼に影響を及ぼすほど大きな値ではない。密度について, 本研究における実験的な評価から Mg/Al (50/50mass%)の密度は算術平均値よりも約 3%程度小さいことがわかった。

DTA(示差熱分析)および TG (熱重量測定)による実験的解析によると, Mg/Al は不活性雰囲気においても融点より高い温度域で発熱性を示す。また, Mg/Al は酸化雰囲気中で Al および Mg よりも低い温度で速やかに, かつ効率よく酸化する。Mg/Al の酸化熱は組成平均値とほぼ一致し, 合金化によるエネルギー損失はない。

III. 数値計算による燃焼生成物の組成解析

Mg/Al 系推進薬の HCl 低減効果は, MgCl_2 の生成量に依存している。はじめに, 数値計算によって燃焼室内およびノズル出口における燃焼生成物の組成について検討した。Mg/Al の詳細なデータ(生成熱など)が存在しないので, 計算では II の結果に基づいて Mg/Al を Mg と Al の混合物として扱った。その結果, Mg/Al 系推進薬に含まれる Mg の絶対量の増加と HCl の低減効果は必ずしも比例していないことが明らかとなった。Mg/Al 中の Mg 量が低濃度側から増加すると, 燃焼生成物には酸化アルミニウムマグネシウム(MgAl_2O_4 : 以下 Spinel と略記)が含まれるようになる。

Mg と Al が等量付近では Spinel が酸化物として支配的になり, さらに Mg 量が増すと MgO の生成量が増加して, MgCl_2 はある一定量以上の生成量の増加がみられない。Spinel は化学的に不活性な物質で, Spinel に固定化された Mg は化学反応性を失う。つまり, Spinel の生成は HCl 低減効果の阻害反応になっている。Mg が固定化される量は Al の存在量で決まる。例えば, Mg/Al(50/50mass%)の場合, Mg の固定化割合は Mg 総量の 45%に達し, HCl 低減効果に与える影響は大きい。

HCl の生成量の変化に注目すると, 燃焼室内からノズル出口への移動において生成量が増加する。この原因について詳細に検討したところ, 気相成分の N_2 , H_2 , CO , CO_2 の質量分率は変動しないが, HCl, H_2O , MgO, MgCl_2 の質量分率が大きく変

化する。この 4 者間の化学平衡 ($\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{HCl}$) は温度に強く依存し、燃焼生成物の温度が低下すると平衡は右に移動し、HCl 生成量が増加する。ノズル出口で HCl 生成量が増加するのは、燃焼室内よりも温度が低いことが主な理由であることが判った。

IV. Mg/Al-AP 系推進薬の HCl 低減効率の評価

Doll(1992)らの中和型推進薬(Mg-AP 系推進薬)の HCl 低減効果に関する評価では、耐圧密閉容器(以下 Closed Bomb と示す)を用いて燃焼ガスを発生させ、HCl の発生量を定量的に評価している。定量評価における適切な実験条件を見出すために、予備試験として同じ手法を適用して HCl の定量評価を行い、実験装置および解析手法の問題点を明らかにした。

上述の予備試験における燃焼生成物の定性・定量方法を大幅に改善し、推進薬の燃焼場の断熱効果を高めた QPCB(Quenched Particles Collection Bomb)法によって、燃焼生成物を捕集し、Mg/Al 粒子の燃焼特性に関する詳細な解析から、燃焼生成物の平衡組成が得られる条件を検討した。捕集された凝縮相成分の解析結果から Mg/Al 粒子は燃焼表面近傍で燃焼完結に至っていることが明らかとなり、Mg/Al 粒子の燃焼性は Al よりも優れていることがわかった。捕捉した Mg イオンについて定量解析を行ったところ、実験装置内で起こるガス温度の低下によって MgCl_2 の生成量が減少することを確認した。

Mg/Al の短い燃焼特性時間によって、燃焼生成物は燃焼表面近傍で平衡に達し、HCl 生成量は数値計算で得られる予測値にほぼ一致することを見出した。この結果から HCl 低減効果はノズル出口でおよそ 30%と見込まれた。

V. Mg/Al-AP 系推進薬の燃焼機構

線燃焼速度は固体推進薬の代表的な特性値である。当該推進薬においては、金属燃料を Al から Mg/Al に置き換えると、線燃焼速度はおよそ 1.4 倍になる。Mg/Al 系推進薬の高燃焼速度特性を与える原因究明において、極細熱電対($5\mu\text{m}^{\phi}$)による燃焼表面近傍の温度履歴測定、燃焼中断による消炎面の状態および化学組成解析、火炎の光学観測といった実験手法によって得た情報から、燃焼波理論に基づいて燃焼機構を解析した。消炎面の解析から、Mg/Al 粒子は低融点($\sim 720\text{K}$)のため、燃焼表面上で融解して $20\sim 30\mu\text{m}$ の集塊を形成し、反応活性状態になっていることが明らかとなり、表面を離脱した凝集塊は燃焼表面近傍で速やかに着火、燃焼に至る。極

細熱電対による燃焼表面近傍の温度履歴測定によると、Mg/Al 系推進薬の燃焼表面近傍の気相の温度勾配が急になっていることが判った。つまり、Mg/Al 系推進薬の燃焼速度が高くなったのは、Mg/Al の燃焼表面近傍における着火および短い燃焼特性時間によって火炎帯が燃焼表面に接近し、その結果、燃焼表面近傍の気相の温度勾配が急になり、気相から燃焼表面への熱流入量が増大したことで AP や燃結剤の分解が促進されたからである。

VI. Mg/Al-AP 系推進薬の性能評価

推進薬の製造性、保存安定性、燃焼性および推進性能について検討した。Mg/Al-AP 系推進薬の製造上の安全性に問題はなく、適正なスラリー粘度で製造可能であること、そして、推進薬の化学安定性は高く、保存安定性は Al 系推進薬と同等であることを実証した。

φ110 性能検定ロケットの燃焼試験において、燃焼圧力履歴は Mg/Al 系および Al 系推進薬に違いは見られず、正常に燃焼した。比推力は Al 系推進薬の 2.18kNs/kg に対し、Mg/Al 系推進薬は 2.21kNs/kg と 30Ns/kg 上回る結果が得られ、また、特性排気速度効率については、Al 系推進薬で 94.2%であるのに対し、Mg/Al 系推進薬では 99.2%と高く、数値計算による予測と逆の評価が得られた。本来、Mg 成分の添加による性能劣化は自明なことであるが、Mg/Al の短い燃焼特性時間や高い燃焼完結性といった固有の燃焼特性に起因して、数値計算の予測を覆す評価が得られている。

HCl 低減効果においては、ノズル下流側に設置した燃焼生成物捕集液の pH 測定によると、Al 系推進薬では 2.2 であるのに対し、Mg/Al 系推進薬では 4.5 と水素イオン濃度は約 1/5000 にまで低減されており、Mg/Al は排気ガスの酸抑制効果を示した。

本研究はマグネシウムを使った中和型推進薬の欠点がマグナリウムで克服可能であることを実証したことに加え、小型ロケットの燃焼試験から得られた数値計算の予測を覆す結果から、合金の固体推進薬への応用と当該推進薬の実用化への可能性を見い出すに至っている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、日本油脂株式会社並びに細谷火工株式会社の皆様に多大なご協力をいただきました。ここに深くお礼申し上げます。