

# 航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-998

## 固体推進薬における金属の燃焼

泉 川 宗 男 ・ 高 橋 守 ・ 三 谷 徹  
新 岡 嵩 ・ 千 葉 正 俊 ・ 加 藤 一 成

1988年9月

航空宇宙技術研究所  
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	2
2.1 ストランド燃焼装置 .....	2
2.2 小型ロケット実験 .....	4
2.3 2次燃焼実験 .....	4
3. 供試推進薬 .....	5
3.1 HTPB コンボジット推進薬 .....	5
3.2 ニトロバイнда推進薬 .....	6
3.3 2次燃焼用推進薬 .....	7
3.4 AP ペレット .....	7
4. 実験結果 .....	8
4.1 HTPB 推進薬における AI の燃焼効率 .....	8
4.2 ニトロバイнда推進薬における AI と B の燃焼効率 .....	9
4.2.1 ストランド実験 .....	9
4.2.2 ロケット燃焼実験 .....	11
4.3 2次燃焼用推進薬 .....	12
4.3.1 ガス分析 .....	12
4.3.2 AI の燃焼効率 .....	14
4.3.3 B の燃焼効率 .....	15
4.3.4 推進薬の自己排出性 .....	16
4.3.5 ロケットモータ 2次燃焼試験との比較 .....	17
4.4 AP ペレットにおける B の燃焼効率 .....	18
5. 考 察 .....	18
5.1 金属の燃焼効率を支配するパラメタ .....	18
5.1.1 圧力の効果 .....	18
5.1.2 燃焼速度の効果 .....	18
5.1.3 バインダの効果 .....	19
5.2 金属の燃焼効率が C* 効率に及ぼす効果 .....	19
5.3 推進薬表面での金属の燃焼 .....	20
5.4 2次燃焼室での金属の燃焼 .....	21
6. 金属燃焼のモデル化 .....	22
7. 結 論 .....	24
文 献 .....	25
付録 1 金属の定量分析 .....	28
付録 2 金属粒子の速度と滞在時間 .....	29

# 固体推進薬における金属の燃焼†

泉 川 宗 男\*    高 橋      守\*    三 谷      徹\*  
新 岡      嵩\*\*    千 葉 正 俊\*\*\*    加 藤 一 成\*\*\*\*

## Metal combustion in solid-propellants

Muneo IZUMIKAWA, Mamoru TAKAHASHI, Tohru MITANI  
Takashi NIIOKA, Masatoshi CHIBA and Kazushige KATO

### ABSTRACT

A new technique using a strand burner was developed to investigate the combustion efficiency of metals in solid propellants. A strand of propellants was burned under a given pressure and all reactants and products were trapped in the closed vessel. Condensed and gaseous species were analyzed quantitatively using various titration methods and gas-chromatography. The results derived from the strand burner were compared with the  $\eta_c$ \* evaluated from firing tests of subscale motors. The combustion efficiency of Al and B in various propellants was measured. A combustion model for metal powders including agglomeration, ignition and steady burning of particles was investigated. Effects of B/Al ratios and particle size of B on the combustion efficiency of propellants containing Al and B were discussed based on the combustion model.

### 1. はじめに

高性能固体推進薬では金属の高い燃焼熱が利用される。例えば最近の推進薬に添加されるアルミニウム (Al) 量は20%にまで達し、その酸素要求量からみても Al が主たる燃料で、10%程度の燃料バインダは作動流体の供給源として働いていることが理解できる。この推進薬への金属の添加は推進薬の密度比推力の増加にも寄与しており、空気吸込み式推進システムでは金属ボロン (B) が Al に代る有力な燃料として検討されてきた<sup>1,2)</sup>。最近、固体推進薬の性能予測の高精度化の要求や塩素を含まない酸化剤の使用に伴う金属の燃焼性の劣化、あるいは2次燃焼器内での金属の燃焼

性<sup>3,4)</sup>が問題となり、金属燃焼の研究が活発化している<sup>5-9)</sup>。

金属の燃焼は炭化水素燃料の燃焼と比較して特異な挙動を示す<sup>10)</sup>。これは金属とその酸化物の融点や沸点に依存し、その燃焼は金属により大きく異なる。例えば、AlとBを比較すると、Alの沸点はBに比べて低く、その燃焼速度は大きい。しかし、初期の表面反応で Al 粒子表面に酸化 Al 膜が形成され、その点火は阻害される。酸化Alに比較して、Alの融点は低く、固体推進薬の表面温度に近い。そのため着火遅れに加えて、粒子が推進薬表面近傍で凝集し、粒径が増大する粒子の集塊現象によって、さらにその燃焼は困難となる<sup>11, 12)</sup>。

今まで金属の燃焼に関して多くの研究がなされた<sup>13-22)</sup>。しかし、その大部分は単一粒子の燃焼か、あるいは希釈された粒子群を調べたもので、実際の推進薬のような高密度の金属粒子群に関する研

† 昭和63年8月4日受付

\* 角田支所

\*\* 東北大学

\*\*\* 日産自動車(株)

\*\*\*\* 日本油脂(株)

究は少ない。特に、金属粒子の集塊現象は高速カメラを用いて観察はされているものの、定量的な研究はなされていない<sup>23-27)</sup>。そのため固体ロケットの性能予測用プログラムのあるものは燃焼効率( $\eta$ )を100%と仮定したり<sup>28)</sup>、経験則から推測している<sup>29)</sup>のが現状である。後者の場合、Alの燃焼率は添加された粒径ではなく、実験から得られた集塊Alの粒径を用いて計算されたもの<sup>30)</sup>を便宜的に使用している。

ロケット燃料の燃焼効率( $\eta$ )は $C^*$ 効率で見積られるが、精度の良い測定には多くの費用と手間を要する。ここでは燃焼の反応物や生成物をトラップし、化学的に分析することにより、簡便に、かつ精度良く推進薬の $\eta$ を測定する方法について報告する。これはAlについてはキレート滴定を、Bについては中和滴定を用いて、それぞれ絶対量の少ない未燃の反応物と反応生成物を定量するものである。

金属粒子の燃焼に際しては、推進薬表面での集塊現象を考慮しなければならない。そこで推進薬表面上の粒子の集塊機構を検討し、粒子の支配方程式は燃焼速度と集塊速度について特別な場合には、解析的に解け、容易に粒子群の $\eta$ が計算される。これらの結果を用いて、AlとBの $\eta$ を支配する要因について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 スtrand燃焼装置

第2.1図に用いた密閉型strand燃焼器を示す。この燃焼器は今までのstrand燃焼器にサージタンクを付加したもので、燃焼筒内の推進薬strandからの燃焼ガスの発生にあわせてピストンを駆動し、一定圧力下での燃焼実験が可能である。strandは固相成分や気相生成物をトラップするための溶媒中に沈められた小さな燃焼筒内に、燃焼端を下にして取り付けられる。推進薬はイナートガスでパージされた燃焼筒の中で水面から任意の位置に取り付けられる。従って、燃焼生成物は下向きに流れ、燃焼筒下部の液面に衝突し、大部分の固体成分はそこで捕捉される。図の中で、燃焼端と液面の距離(H)は燃焼距離と定義し、実

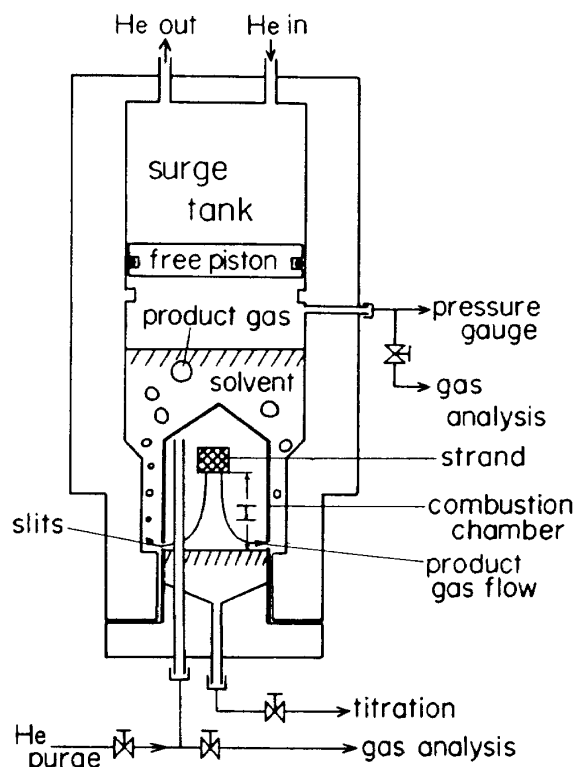


図 2.1 密閉型strand燃焼器

験の多くは燃焼距離を42mmに固定して行った。ガス流は液面上で向きを変え、スリットから放出され、泡となって溶媒中を上昇する。固体成分は再度そこで捕捉され、燃焼器上部には溶媒に溶けない気体成分が溜まる。

Alの燃焼性はBのそれに比べて良い。そのためAlの燃焼率は少量の未燃焼のAlを検出した方が精度が良い。そこで、捕捉した固体成分をすべて塩酸(HCl)で処理し、溶解したAl量を測定すれば、その燃焼率が分かる。しかし前に述べたように、Alの粒子表面は酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )の保護膜で覆われているため、Alの溶出速度は遅い。図2.2では、燃焼残さに塩酸を加え、溶出したAlからその溶出速度を測った結果を示す。加熱や粉碎処理をしない場合には、Alの溶出速度は低く、見掛け上燃焼効率がよい方向に誤差がでる。実験では全試料を高速粉碎器(2万rpm)に一定時間かけ、酸化膜を破碎した後、1.5N塩酸で30分間還流器をつけて煮沸し、Al/ $Al_2O_3$ 混合物中のAlを水の中に溶出させた。

溶出したAlはCu-Panを金属指示薬としたキレート滴定によって定量される。この方法はSam-

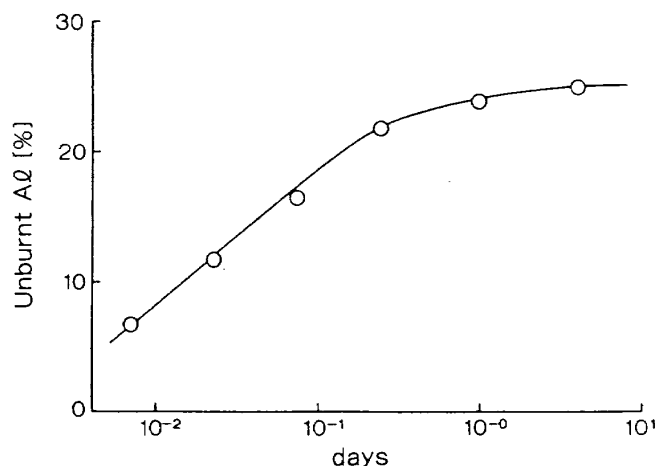


図 2.2 未燃焼 Al の HCl 水溶液への溶出曲線

bamurthi 等の方法<sup>27)</sup>と同等で、以前著者等が固体推進薬の加速度における Al の燃焼(スピン燃焼効果)を調べた際に用いたもの<sup>31)</sup>でもある。実際の分析条件下での分解能は 0.7 mg Al であった。定量分析の詳細は付録 1 を参照されたい。

Al 粒子の捕捉率は燃焼筒下部のスリット幅や、ピンホール径を変化し、更にトラップ水の深さを変えて調べた。また、レストリクタによる端面効果、あるいはストランド周りのイナータガスによる混合や冷却の影響はストランドの燃焼面積を変えて検討した。

熱塩酸で処理した混合液はボア径 0.22  $\mu\text{m}$  のマイクロフィルタで吸引ろ過して、その重量が測られる。こし分けられた固体粒子は暗灰色で Al の金属色に近いが、その粒子を塩酸あるいは王水で処理しても、Al の溶出が検出されないことから、熱塩酸での処理段階で Al はほとんど溶け、残った固体残さは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であると結論された。

Al の回収率 ( $\eta_r$ ) は溶液中の Al と固体残さの重量測定から次式で計算される。

$$\eta_r = \frac{w_{\text{Al}} + (w_r - w_{\text{Pt}})/1.593}{C \times w_p} \quad (1)$$

ここで  $w_r$  はろ紙で捕捉された固体残さ量、 $w_{\text{Pt}}$  は点火用白金線の熔断量、 $w_{\text{Al}}$  は滴定で得られた溶出 Al 量、 $w_p$  はストランド重量で、 $C$  は推進薬に含まれる Al の量である。係数 1.593 は酸化 Al と Al との分子量の比である。予備実験の結果、図 2.3 においてボロンの例で示すように金属の回収率は 95% 以上で、金属の燃焼効率との相関もないこと

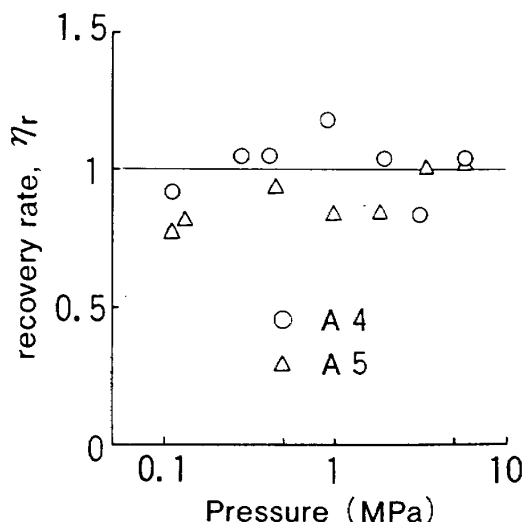


図 2.3 B の回収率 (未反応 B は重量より、反応 B は化学分析より求めた。)

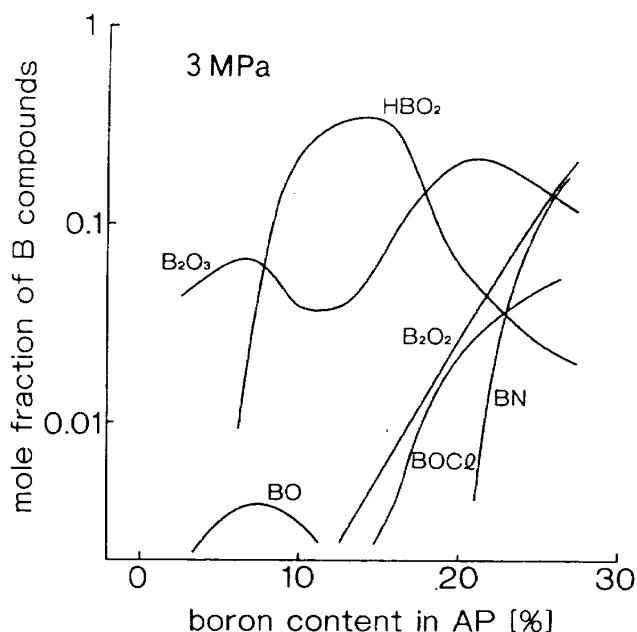


図 2.4 B と AP との混合物を 3 MPa で燃焼させた時の平衡組成 (B 化合物のみ)

が分かった。

図 2.4 で示すように B/AP 系の化学平衡計算から、B を含む推進薬では水に不溶な生成物は窒化ボロン (BN) のみで、その BN も推進薬中の B 濃度が高くなければ無視できる。そこで、金属 B の  $\eta$  は Al とは逆に、生成物である  $\text{B}_2\text{O}_3$  と  $\text{H}_3\text{BO}_3$  を水でトラップし、測定することにより精度良く求めることができる。B の捕捉実験では 50°C に加熱した温水を用いて生成物の溶解速度を高めた。溶液中の B 量はマンニット ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) を用いた中

和滴定により定量した。AlとBが共存する推進薬の実験では、トラップした試料にHClを加えてAlを溶出させた後、試料を2分し、それぞれ独立にAlとBを定量した。共存する金属どうしの干渉やブランクテストについては図2.5に示す。図中の左端のブランクテストから前回の試験による実験装置の汚染度が分かる。一方、破線で示すAl濃度が異常に高い時には、Bの滴定曲線は緩やかに上昇する。しかし、滴定の終点の判定には大きく影響しないことが図から分かる。

燃焼器内にトラップされたガスはガスクロマトグラフを用いてガス分析される。使用したカラムはモレキュラシーブとポラパックQで、炭化水素、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>を測定し、化学平衡計算で得られた組成と比較した。その詳細は4.3.1節で

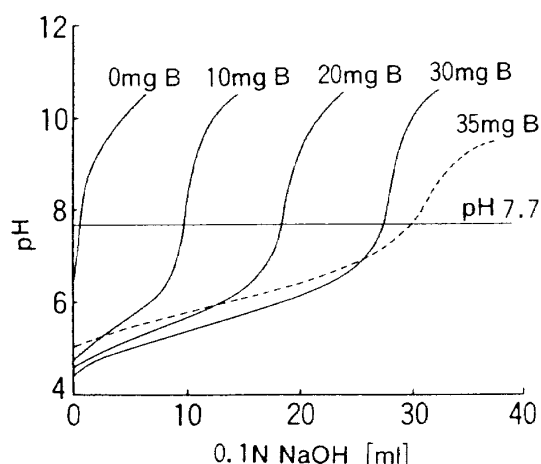


図 2.5 Bの滴定曲線（実線はブランクテストと直線性，破線はAlとの干渉を示す）

述べる。B，あるいは粉碎処理前のAl残さの粒径分布はコールタカウンタで測定した。

## 2.2 小型ロケット実験

ニトロバイナド推進薬の燃焼性能を調べるために、標準化されたロケットモータと推力測定システムを用いて、燃焼実験を行った。図2.6に使用した小型ロケットモータを示す。このモータは推進薬外径が80mm，内径40mmで長さ140mmの内面燃焼型である。ノズル開口比は4で、特性長さは1.4～2.1mである。点火薬はKClO<sub>4</sub>-Al系を用いた。

## 2.3 2次燃焼実験

ダクト付ロケットや固体系ラム/スクラムジェットにおいて特に金属燃料の燃焼性が問題になる。そして、これらの推進系の性能測定ではフリージェット方式で推力を測定するかわりに、いわゆる直結式燃焼器を使用することが多い。この直結式の欠点は推力の測定が不可能で、小型モータでは誤差が大きいC\*性能から推進薬やモータの性能評価をしなければならない事である。そこで、直結式の欠点を補うことを目的に、2次燃焼器からの固体粒子のサンプリングを試み、その固体残さの化学分析から金属の燃焼効率，そしてC\*効率の見積りを試みた。

図2.7に日産自動車川越事業所で実施した2次燃焼試験の概要を示す。今回の試験の目的は無

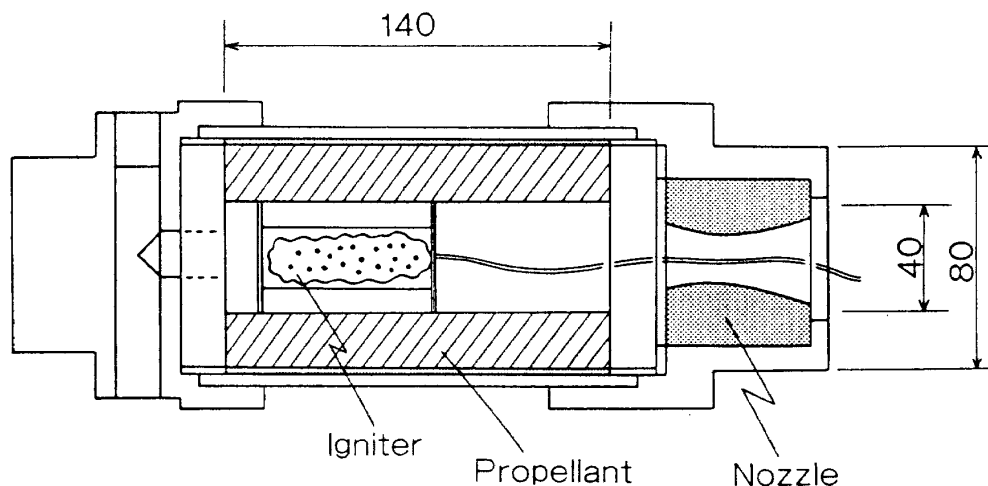


図 2.6 使用した小型標準モータ（日本油脂武豊工場）

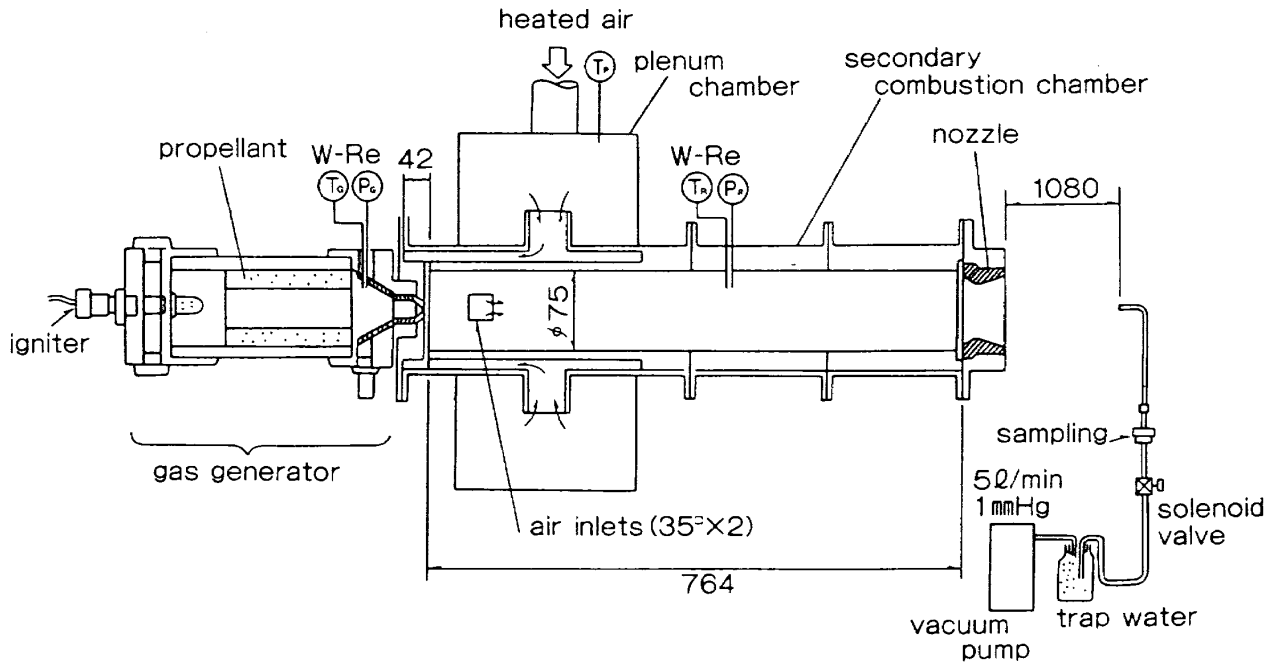


図 2.7 2 次燃焼試験設備（日産自動車川越事業所）

冷却のプロープが排気ガスの中でうまく機能するかをみる事と、どのようなろ紙を用いれば未燃焼の金属、あるいは細かな反応生成物粒子を捕捉できるかを調べる事である。これらの点が明らかになれば、2次燃焼器の下流にいくつかのプロープを配置し、燃焼ガス内の金属の燃焼効率の分布を調べ、それを積分して燃焼器の性能、あるいは微視的な金属の燃焼機構の検討が可能となる。

プロープは2次燃焼器のノズル面より中心軸上で1080mm下流に1本設置した。プロープは直径6mmのステンレス管で周りに厚さ20mm程度のガラスウールテープを巻いている他は、特別な冷却は行っていない。サンプリング時間は電磁弁の開閉で1～2秒間に調節した。使用したろ紙は東洋ろ紙製のシリカろ紙(9R200)で捕獲面直径は30mmである。ろ紙で捕集できなかった微粒子はろ紙の後に水500CCを入れた捕集びんを置き、水洗いして捕獲した。

上のサンプリングに加え、1次燃焼器(ガスジェネレータ)と2次燃焼器内の固体残さのサンプリングを行い、化学分析した。

### 3. 供試推進薬

すべての推進薬の組成等を表3.1にまとめて示す。金属粒子の分布はすべて重量を基準とした粒径分布である。

#### 3.1 HTPB コンポジット推進薬

供試推進薬を表3.1に示す。 $r$ は[mm/s]、 $P$ は[MPa]単位である。HTPB バインダ推進薬のH1とH2は高性能推進薬で、今まで小型あるいは実用モータを使用して、その燃焼性能が良く調べられているために選んだ。H2は、推進薬の燃焼速度を下げるためにH1の70%APの内8%をHMX(高融点爆薬)置換した推進薬である。一般に、固体推進薬の燃焼速度を低下させると、Alの燃焼効率が低下する事が知られている。そこでその影響を調べるために、AP粒径分布を変えた推進薬(H2a, b, c)を用いて、燃焼速度と燃焼性との相関を調べた。また、APの粒径分布を変えずに、燃焼触媒を加えた推進薬(H2e, f, g, h)を製作し、それらの燃焼性を検討した。使用したAlの粒径分布を図3.1に示す。

表 3.1 供試推進薬の組成と燃焼特性

	binder	AP	B/Al	additives	$r = aP^n$ $a/n$	memo
H 1	HTPB 12	70	0/18	0	— <sup>8)</sup>	
H 2 a	"	62	"	HMX 8	4.11/0.27	(C+M)/F= <sup>1)</sup> 80/20
b	"	"	"	"	—	87.5/12.5
c	"	"	"	"	—	95/5
d	HTPB 12	"	"	HMX 8 catocene <sup>2)</sup> 0	3.41/0.30	
e	" 11.5	"	"	" 0.5	4.67/0.33	
f	" 11	"	"	" 1.0	5.03/0.37	
g	" 10.5	"	"	" 1.5	5.07/0.38	
h	" 10	"	"	" 2.0	5.13/0.40	
A 1	nitro <sup>3)</sup> 20	70	0/10	0	6.32/0.58	
2	"	"	3.5/6.5	"	5.43/0.64	
3	"	"	6.5/3.5	"	6.12/0.44	
4	"	"	10/0	"	5.56/0.45	
5	"	"	7/0	amorphous B · 3 <sup>5)</sup>	5.98/0.43	
6	"	53.7	0/0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18.9	6.78/0.43	
7	"	59.4	0/3.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.3	—	
8	"	64.3	0/6.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.6	—	
B 1	nitro <sup>4)</sup> 30	40	30/0			
2	"	"	20/10			
3	"	"	10/20			
4	CTPB 30	"	30/0			
C	0	95	5 <sup>6)</sup>	0	—	
D	"	90	10 <sup>7)</sup>	0	—	

1) C=粗粒 AP(400 $\mu$ m) : M=中粒 AP(200 $\mu$ m) : F=細粒 AP(20 $\mu$ m)

2) catocene ® C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>Fe<sub>2</sub>

3) PEG(C<sub>4.63</sub>H<sub>8.14</sub>N<sub>0.23</sub>O<sub>2.09</sub>) 6 : BTTN(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) 14

4) PEG(C<sub>4.63</sub>H<sub>8.14</sub>N<sub>0.23</sub>O<sub>2.09</sub>) 18 : BTTN(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) 12

5) amorphous  $\bar{d} = 1.3\mu$ m

6)  $\bar{d} = 0.27\mu$ m

7)  $\bar{d} = 8.9\mu$ m

8) 未調査

### 3.2 ニトロバイнда推進薬

Bの燃焼ではAlに比べて多くの酸化剤を必要とする。そのため、ボロン添加推進薬のバイндаにはニトロバイндаの一種である PEG/BTTN バイндаを採用した。ここで PEG と BTTN はそれぞれ PolyEthylene Glycol, ButaneTriol TriNirate (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) である。また金属の添加量も最大10%とした。使用したBは重量平均粒径が6.8 $\mu$ mの

結晶Bであるが、Bの粒径の影響を調べるために A5推進薬では30%の結晶Bを平均粒径1.3 $\mu$ m のアモルファスBに替えて実験した。

BはAlに比べて燃焼性が劣る。そのためAlを加えてその燃焼性、特に着火性を調べる実験が計画された。この実験では金属成分を10%に固定し、B/Alを変えた5種の推進薬を製作して、BとAlの燃焼の相互作用を調査した。図3.2にこれらの



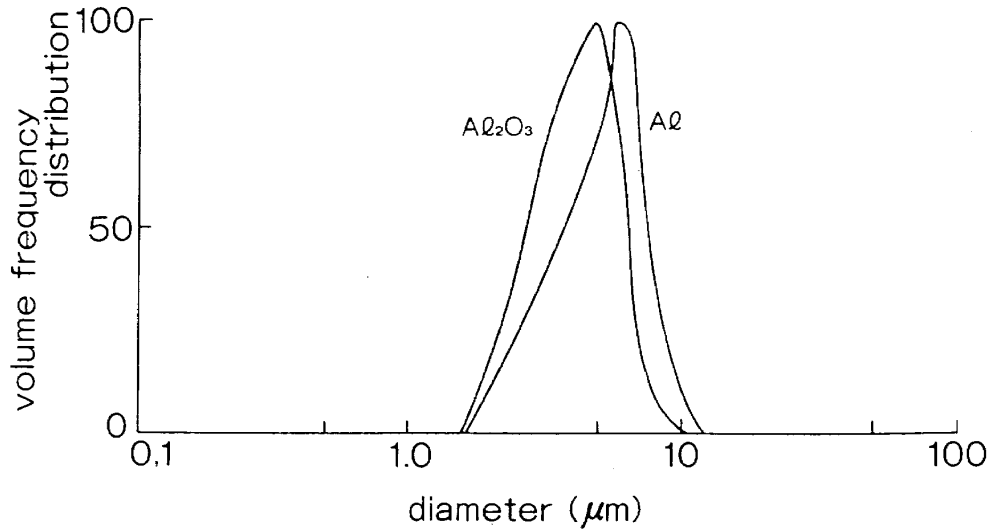
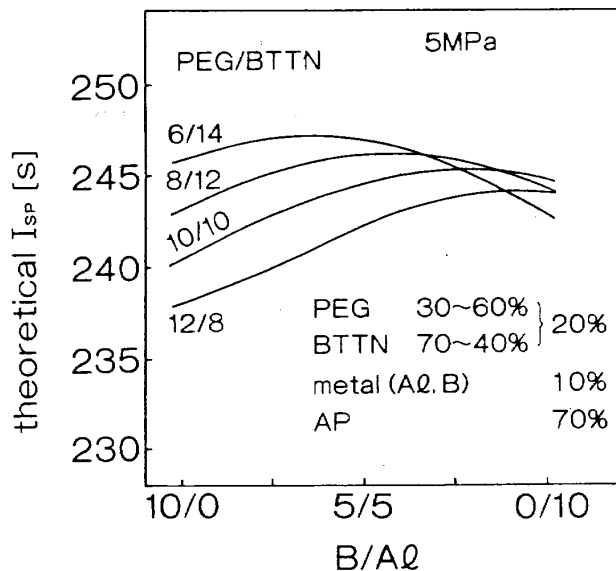

 図 3.1 Al と Al の置換に用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の重量基準粒径分布曲線


図 3.2 ニトロバインダ推進薬の理論性能

推進薬の理論性能を示す。バインダに占めるニトロ可塑剤の量を増していくと推進薬の酸素バランスが良くなり、性能は改善される。しかし、B含有量が10%の推進薬は若干酸素が不足しているのが図より分かる。

推進薬 A6, A7 と A8 は Al を酸化 Al に置き換えたもので、B の燃焼に及ぼす Al の燃焼の影響をさらに詳しく調べるために製作した。このシリーズでは、Al の燃焼に必要な AP は予め減じてあり、Al が完全に燃焼した後での B の燃焼を模擬するよう計画された。図 3.3 に使用した B 粒子の粒径分布を示す。Al は H 推進薬と同じものを使用した（図 3.1）。図 3.1 には Al の置換に用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子

の粒径分布もプロットされている。

### 3.3 2 次燃焼用推進薬

B はその燃焼熱の大きさから、有望な金属燃料であるが、酸素要求量も大きいため、空気吸込み式の推進用燃料として研究されている。この B は Al に比べて燃焼性が劣り、B 本来の燃焼熱が 2 次燃焼器で放出できない場合が考えられる。そのため、燃焼表面近傍でなるべく早く B に着火し、1 次燃焼器内での燃焼効率を上げるために、バインダにニトロ可塑剤を用いた。そして、B と Al が共存する場合のそれぞれの金属の燃焼効率を測定した。ここでは表 3.1 で示すような 2 次燃焼用推進薬を製作 (B1~B4) し、前節のニトロバインダ推進薬と比較した。ただし、B4 推進薬はニトロ可塑剤バインダと比較する目的で、バインダの酸素含有量の低い CTPB バインダを使用した。使用した Al 及び B 粒子はそれぞれ図 3.1 と 3.3 で、燃焼速度－圧力曲線を図 3.4 に示す。

### 3.4 AP ペレット

推進薬では炭化水素燃料（バインダ）と金属燃料が共存している。一般に金属に比べてバインダの燃焼速度が高いため、金属粒子は酸素濃度が低い燃焼表面から離れた領域で、 $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  を酸化剤にして燃焼する事になる。それゆえ、金属粒子の着火がさらに遅れ、粒子の集塊のために燃焼速

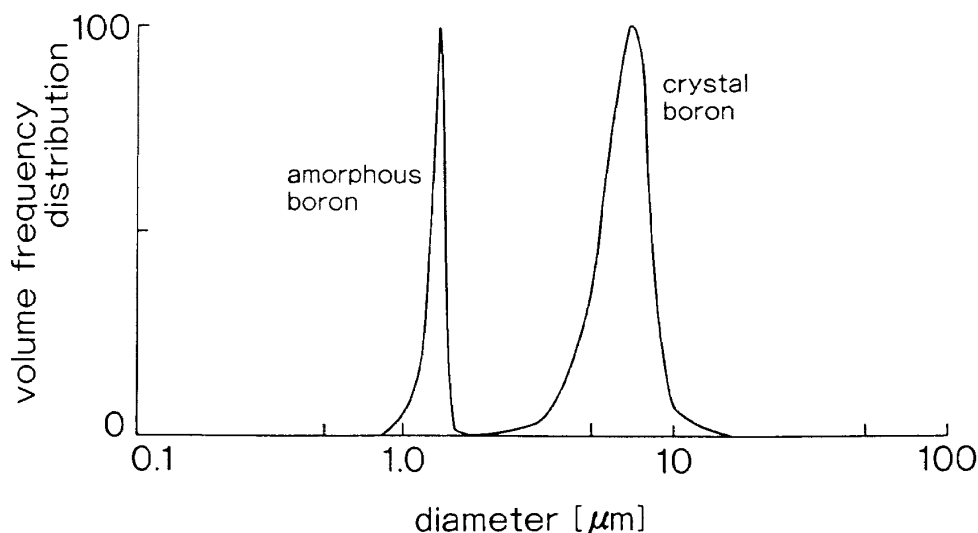


図 3.3 使用した結晶 B とアモルファス B の粒径分布曲線

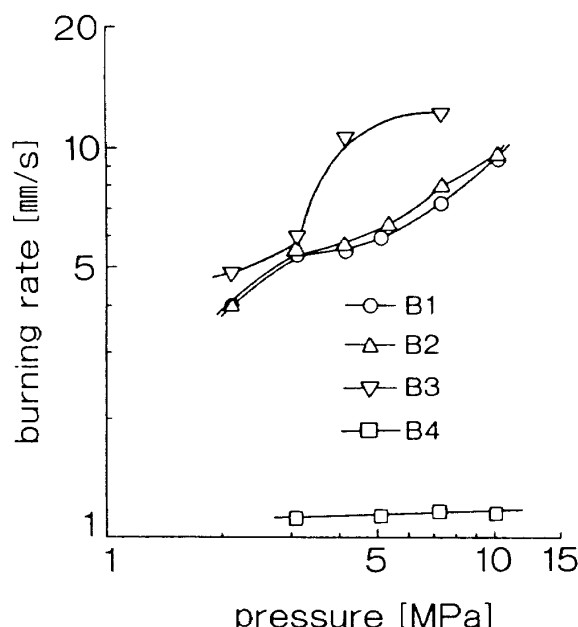


図 3.4 2 次燃焼用推進薬の燃焼速度特性

度も低下する。そこで金属粒子が酸化剤と直接接した極限での燃焼性を調べる目的で、AP に金属を混ぜたペレット<sup>32-35)</sup>を製作した。このペレットは直径 15mm、高さ 20mm の円筒形で、混合物を型に入れ、圧力 500MPa で圧縮して固めたものである。その製造の詳細は文献 36 に詳しい。Al については安全性に問題があるので、ここでは B を 5% と 10% だけ AP に加えたペレット (C および D) について比較した。使用した B 粉末は重量平均粒径が  $0.3\mu\text{m}$  (C) と  $9\mu\text{m}$  (D) のものである。

## 4. 実験結果

### 4.1 HTPB 推進薬における Al の燃焼効率

H1 推進薬について測定した Al の燃焼効率 ( $\eta_{\text{Al}}$ ) と圧力との関係を第 4.1 図に示す。0.2MPa の低圧では Al の燃焼効率 ( $\eta_{\text{Al}}$ ) は 60% で、高圧になるに従い上昇し、5MPa では 90% の Al がこの燃焼筒内で燃焼しているのが分かる。Al 粒子の燃焼は炭化水素液滴の燃焼に近く、燃焼時間に関して  $d^2$  則が成立するとされている。そして、燃焼速度定数についての圧力依存性は理論的にはなくなるはずである。そこで上記の  $\eta_{\text{Al}}$  の圧力依存性が問題となる。

図 4.1 の結果を未燃焼 Al の分率 ( $1 - \eta_{\text{Al}}$ ) に書き直し、両対数グラフにプロットしたものを第 4.2 図に示す。図の直線の勾配から、未燃焼の Al 割合は  $P^{-0.4}$  に比例して減少しているのが分かる。モノプロペラントの分解火炎を想定すると、その火炎帯内の Al 粒子の滞在時間は、 $P^{1-2n}$  (ここで  $n$  は推進薬の燃焼速度の圧力指数で約 0.3) から、 $P^{0.4}$  に比例する。従って、未燃焼 Al は滞在時間に逆比例すると考えれば、この結果は一応説明できる。

しかしながら、今まで報告された Al の燃焼速度定数から  $H=42\text{mm}$  の時の燃焼完結度を計算すると、推進薬に添加された平均粒径  $5\mu\text{m}$  の Al 粒子は完全に燃焼してしまわなければならない。そこ

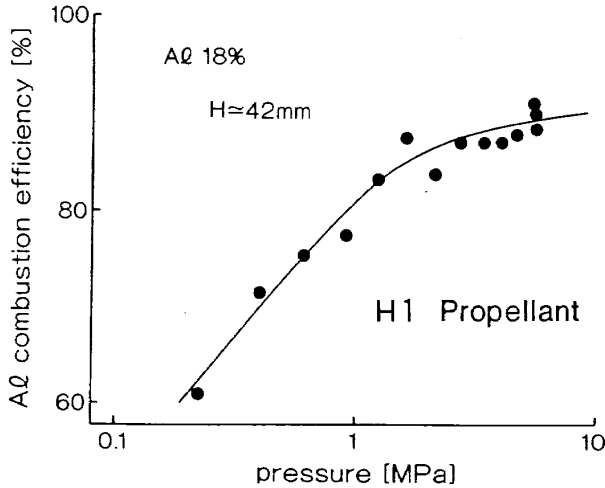


図 4.1 H1 推進薬における Al の燃焼効率

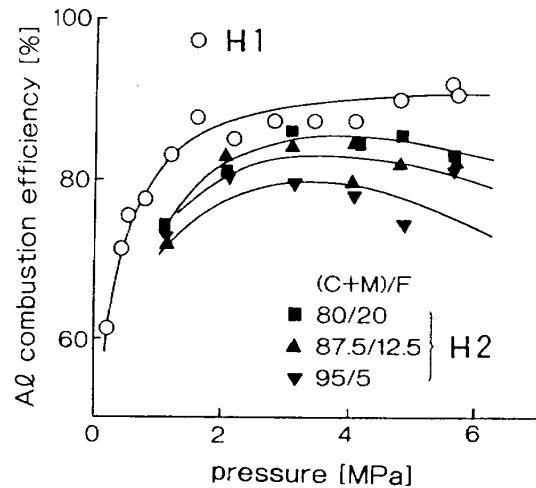


図 4.3 H1 と H2 推進薬における Al の燃焼効率の比較

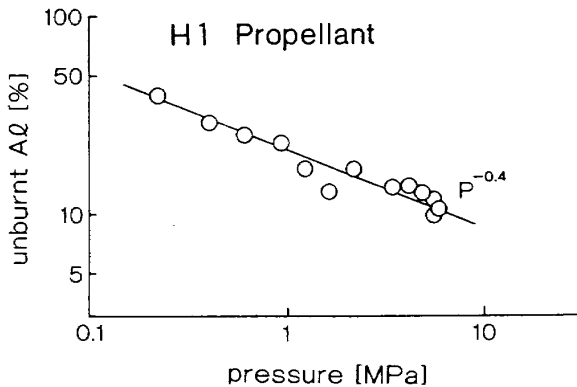


図 4.2 H1 推進薬における未燃焼 Al と圧力の関係

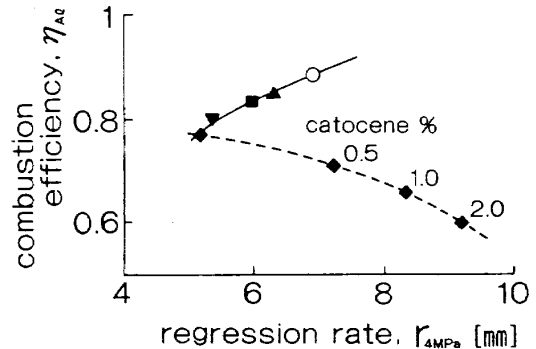


図 4.4 H1 と H2 推進薬における燃焼速度と Al 燃焼効率との相関 (4MPa)

で第 4.2 図で得られた  $\eta$  から Al の粒径を逆算してみると、Al 粒径は  $100\mu\text{m}$  のオーダーで、燃焼表面近傍における粒子の集塊現象が重要であることが分かる。

8% の AP を HMX で置換すると  $\eta_{\text{Al}}$  は低下する (図 4.3)。図の  $\blacktriangle$   $\blacksquare$   $\blacktriangledown$  で示す推進薬は酸化剤の AP の粒径操作で燃焼速度を変化させたもので、図中の (C+M)/F は重量平均粒径が 400, 200 そして  $20\mu\text{m}$  の粗、中、細粒 AP の混合比率を示している。使用した AP 粒径と燃焼効率の間には相関があり、推進薬の燃焼速度が低いほど、 $\eta_{\text{Al}}$  は低下した (図 4.4)。一方、 $\blacklozenge$  で示されているデータはカトセンで燃焼速度が調整された推進薬の結果である。この場合は燃焼効率は燃焼速度が増加するに伴い、劣化した。

## 4.2 ニトロバイнда推進薬における Al と B の燃焼効率

### 4.2.1 ストランド実験

第 4.5 図に A1 と A4, 及び A5 推進薬における Al と B の  $\eta$  を示す。Al を 10% 含む A1 推進薬では、金属含有量が低く、かつバイнда内にニトロ基を含むために、 $\eta_{\text{Al}}$  は高い。そして、燃焼表面から 42mm までに 0.3MPa でも 80%, 5MPa で 95% の Al が燃焼しているのが分かる。しかし、A4 と A5 推進薬の  $\eta_{\text{B}}$  は低く、10% (0.1MPa) から 60% (5MPa) に圧力と共に変化する。A4 と A5 を比較すると、アモルファス B によって A5 推進薬の  $\eta_{\text{B}}$  は低圧では高いものの、2MPa 以上の高圧ではその影響は見られない。このことから、実際のロケットモータでは B の粒径を小さくしても  $\eta$  の改善にはつながらない可能性がある。

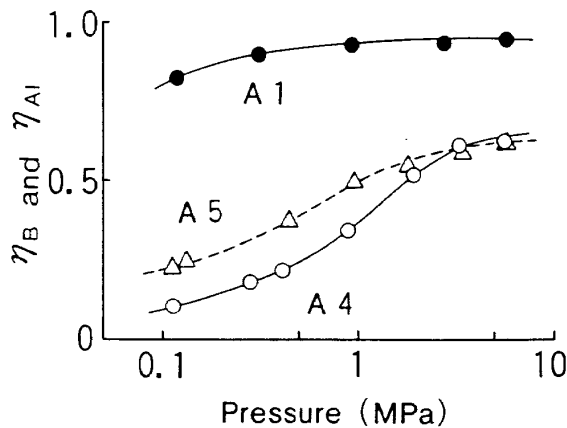


図 4.5 ニトロバインダ推進薬における Al (●) と B (○, △) の燃焼効率, △印はアモルファス B 推進薬

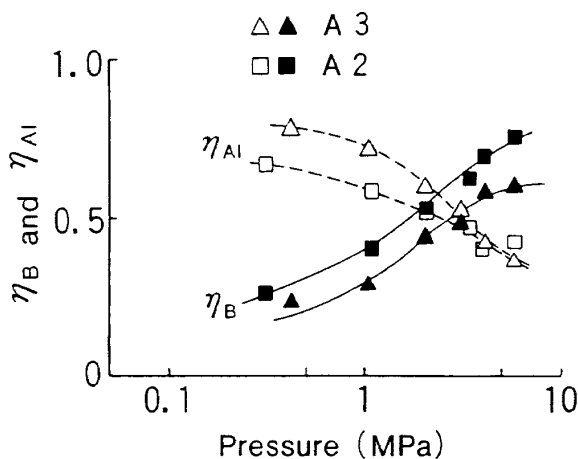


図 4.6 Al と B が共存した時のそれぞれの燃焼効率

次に B/Al 比を変えて, それぞれの  $\eta$  を測定した (図 4.6)。図より Al と B が共存すると, B の燃焼性は変化しないが Al の燃焼率は低下することが分かる。この傾向は高压になる程顕著になり, B が燃焼すればする程, Al が燃焼しにくくなっている。第 4.7 図に金属成分の総合燃焼効率  $\eta_{\text{metal}}$  の変化を示す。ここで  $\eta_{\text{metal}}$  は各成分の質量分率  $C_i$  を用いて

$$\eta_{\text{metal}} = \frac{C_{\text{Al}} \eta_{\text{Al}} + C_{\text{B}} \eta_{\text{B}}}{C_{\text{Al}} + C_{\text{B}}} \quad (4.1)$$

で定義した。B の添加に従い  $\eta_{\text{Al}}$  が低下するため  $\eta_{\text{metal}}$  も低下する。従って, 燃焼し易い Al を添加して燃焼しにくい B の燃焼を促進することは難しいようである。

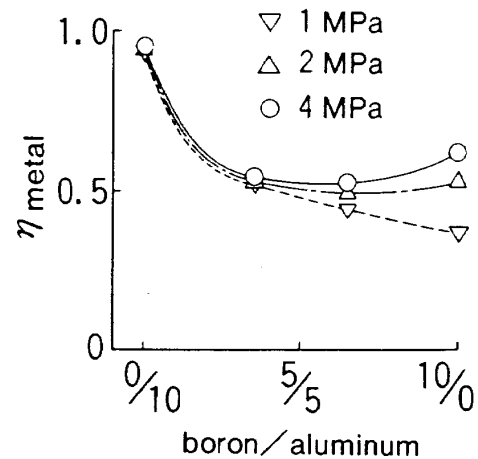


図 4.7 金属の総合燃焼効率と B/Al 混合比との関係 (金属成分は 10 重量%)

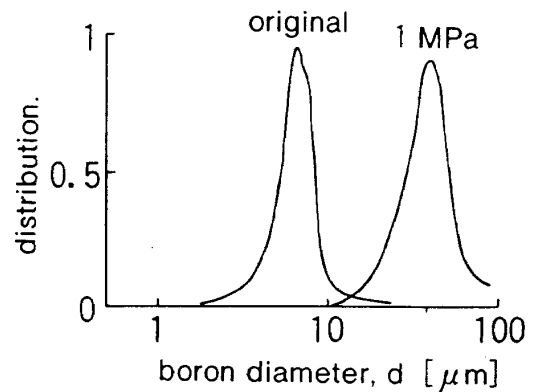


図 4.8 燃焼後の B 粒子の粒径分布 (1 MPa) と初期粒径分布との比較

第 4.8 図に燃焼実験前後における B 粒子の粒径分布の変化を示す。図より分かるように, 燃焼の前後で B 粒子は重量平均粒径で  $6.8 \mu\text{m}$  から約  $30 \mu\text{m}$  に増加している。顕微鏡による観察でもこの粒径の変化は確認され, 高压になって,  $\eta$  が上昇するに伴い, B は初めの不定形粉末から球状の粒子の割合が増していく。これは B が高压域で熔融し, 燃焼していることを示す。これらのことから, 推進薬表面温度に比べてその融点が高く, 合体しにくいと考えられていた B も, Al 程ではないにしても集塊していることが確認された。図 4.9 に燃焼後の B 平均粒径の圧力依存性を示す。燃焼前後の B 粉末は Rosin-Rammler 分布に従い, 例えば A4 推進薬を 1 MPa で燃焼した後の B 粒径分布は, B 粒子径を  $d [\mu\text{m}]$ , 累積重量分率を  $R$  とすれば,  $R = 1 - \exp \{-(d/30)^{4.1}\}$  で表される (図 4.10)。比較のために, 図 4.10 と同じ試料を対数正規分布

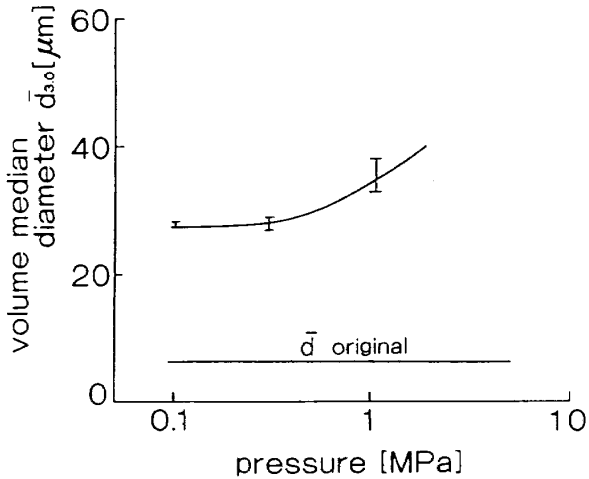


図 4.9 燃焼後の B 平均粒子径と燃焼圧力との関係

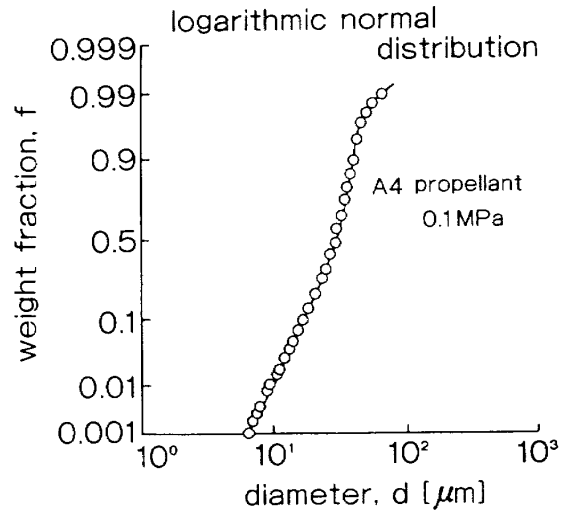


図 4.11 燃焼後の B 粒子の対数正規分布型粒径分布曲線

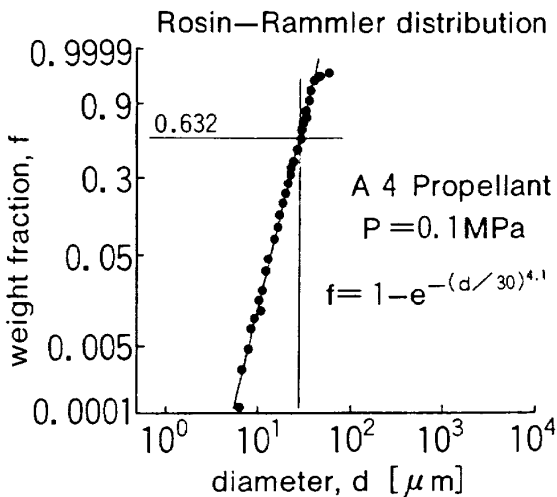


図 4.10 燃焼後の B 粒子の Rosin-Rammler 型粒径分布曲線

図にプロットした結果を図 4.11 に示す。図 4.10 と比べ、直線性は悪くなり、Rosin-Rammler 型で B の粒径分布がより良く近似されるのが分かる。

#### 4.2.2 ロケット燃焼実験

小型ロケットモータ（図 2.7）を用いて測定された  $I_{sp}$  および  $C^*$  効率と B/Al 比の関係を図 4.12 に示す。図の中で○印は推進薬 A1 から A4 に対応しており、△印は Al をアルミナに置き換えた推進薬の結果である。実験誤差をエラーバーで示す。 $I_{sp}$  効率の測定には問題はないが、燃焼圧力とスロート面積から計算される  $C^*$  効率の値はこのような小型ロケットの実験ではかなりバラつく。これは燃

焼中にスロート部に固体残さが付着し、スロート面積の推定が難しいためである。このスロートへの固体残さの付着はボロンを多く含む推進薬ほど、また燃焼性が悪くなる程顕著であった。

図 4.12 より B の含有率が高くなる程、推進薬の燃焼性が落ちることが分かる。これは Al に比べて B の燃焼性が悪いためである。B/Al 比が 5/5 から 10/0 の間で Al の添加により、 $I_{sp}$  と  $C^*$  効率は急激に高くなっている。これは Al の存在によって B の燃焼が促進されたためで、結果として性能曲線は上に凸の曲線になっている。Al 添加の効果がストランド試験の結果と異なることについては 5.3 節で詳しく述べる。この B と Al の燃焼における相乗効果は、Al をアルミナに代えた実験結果（△）と比較すると良く分かる。Al の燃焼が先行し、その後 B が燃焼すると仮定した時には、B の燃焼は困難になり、下に凸の曲線となる。

B 燃焼への B 粒子径の影響を図 4.13 に示す。細かなアモルファス B を含む A5 推進薬（破線）の  $C^*$  効率は、粒径の大きな結晶 B の A4 推進薬（実線）より高い。そして、ノズルスロートへの固体残さの量も A5 推進薬の方が少なく、アモルファス B による燃焼性の改善がうかがえた。しかし、その傾向は実験精度が高い  $I_{sp}$  効率の上からは見られなかった。A5 推進薬は 10% B の内 3 割 (3wt%) だけアモルファス B に置換したものである。このよ

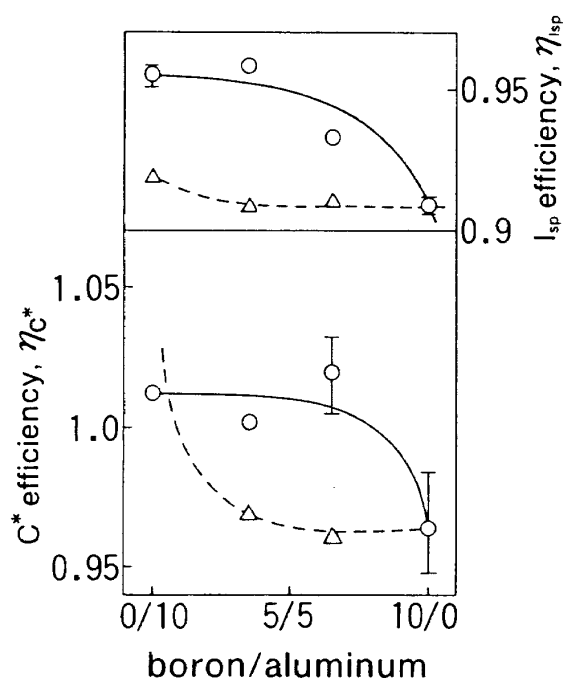


図 4.12 小型標準モータで得られたニトロバインダ推進薬の燃焼性能

うな小さな粒径の変化の効果を検出するのは、ここで述べているような小型ロケット実験では難しいのかも知れない。

### 4.3 2次燃焼用推進薬

#### 4.3.1 ガス分析

代表的なガス分析の結果を図4.14に示す。ガス分析は密閉型ストランド燃焼器でトラップしたガスをガスクロマトグラフを用いて安定な成分の定量分析を試みた。実験ではまず、ストランド燃焼器の内部をHeで十分パージし、酸素濃度が1/5000になった後、燃焼実験をおこない、燃焼ガスを水置換により採取した。

採取したガスをシリンジによりガスクロマトグラフに打込み、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ および $CH_4$ で代表される炭化水素(H.C.)を検出した。これらの成分のすべてを同時に分離するのは不可能なので、図4.14のMolecular sieve 5Aの他にPolapac-Qを充填剤としたカラムを使用した。そして、同一サンプルを2回打込み、それぞれ保持時間の順に、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、H.C.およびCO (Molecular sieve-5A)と1つのピークをなす( $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、CO)、 $CO_2$ そ

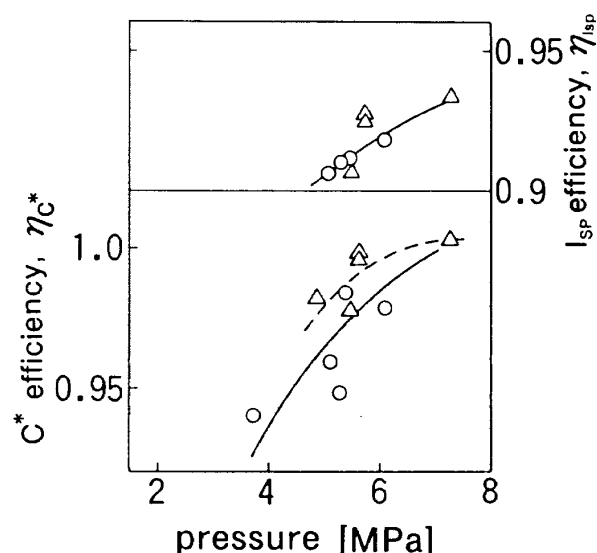


図 4.13 結晶B及びアモルファスB推進薬の燃焼性能と圧力の関係(小型標準モータ実験)

表 4.1 ガスクロマトグラフの設定条件

第1カラム	Porapac-Q	1.5m
第2カラム	Molecular Sieve 5A	2.25m
カラム温度	373K	
インジェクタ温度	383K	
TCD センサ温度	398K	
FID $H_2$ 圧力	0.16MPa	空気流量 10 ml/min
キャリアガス	He	20 ml/min

してH.C. (Polapac-Q) を分離した。測定条件は表 4.1 にまとめて示す。

図4.14には、 $CO_2$ を除く各成分のピークが示されている。熱伝導度検出器(TCD)ではH.C.の感度が不十分なため、水素炎イオン化検出器(FID)によって精度よく炭素を含む化合物の濃度を測定した。一般にFIDの感度は成分中の炭素数に比例する。従って、図4.14で見られる $C_2H_6$ のピークから得られるその量は $CH_4$ の量に比べて無視できる。このように今後は $CH_4$ でH.C.を代表する事にする。

供試推進薬B1, B2そしてB3についてガス分析を行い、図4.15の結果を得た。前述したように、燃焼器はHeでパージされており、ガスクロマトグラフでのキャリアガスにもHeをもちいている。そのため定量分析で得られた絶対濃度は推進薬の燃焼ガスの組成と一致しない。また水置換のため

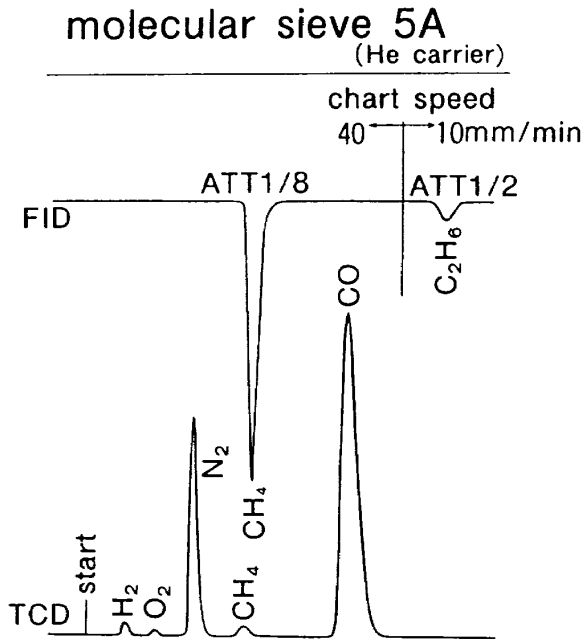


図 4.14 2次燃焼用ニトロバイナグ推進薬における燃焼ガス分析

H<sub>2</sub>O, あるいは HCl 等の水に溶解しやすい成分が捕集出来ない。そこで、水素量を基準にしてすべての成分を比較して検討を進めた。

図 4.15 では対 H<sub>2</sub> 濃度の対数を取り、B/Al 比との関係を示す。図から CO は H<sub>2</sub> とほぼ同等、CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> は約 1/5, H. C. が 1/30-1/10 そして O<sub>2</sub> が H<sub>2</sub> の 1/100 程度残っている事がわかる。前に述べたように実験前には O<sub>2</sub> はパージしているの、この O<sub>2</sub> は推進薬の燃焼に起因するものと考えられる。

同じ推進薬について平衡計算で得られた結果を図 4.16 に示す。図 4.15 と比較すると、CO 濃度は平衡計算値と一致するが、CO<sub>2</sub> 濃度が実験では非常に高い事がわかる。

実験では平衡計算で予想される H. C. 量の 100 倍の未燃焼 H. C. が検出された。しかし、H<sub>2</sub> の濃度と比較して、その絶対値は小さい。例えば、平衡計算で見積もられるロケット燃焼ガス中の H<sub>2</sub> モル分率は 0.2 程度であり、ストランド実験で観測された H. C. 濃度はそれから計算すると、0.01 から 0.02 となり、H. C. は効率よく燃焼している事が分かる。さらに詳しく H. C. の燃焼効率を調べるために、以下の計算を行った。

採取したガスに含まれる炭素原子の数は金属粒

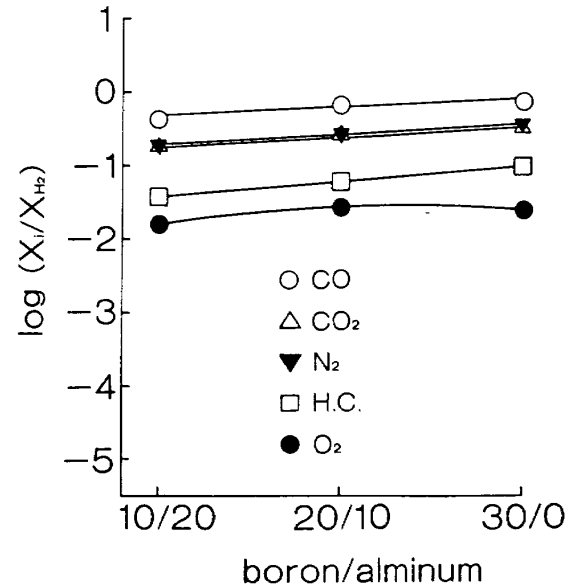


図 4.15 安定ガス成分のモル分率と B/Al 比との関係、モル分率は対 H<sub>2</sub> 比で示す（実験値）。

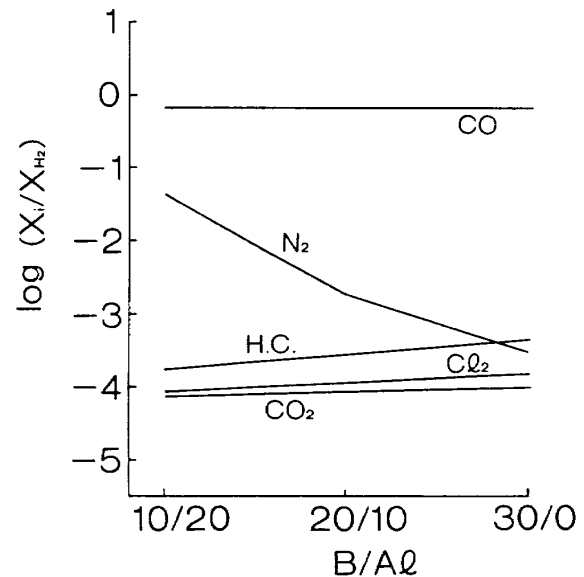


図 4.16 安定ガス成分のモル分率と B/Al 比との関係、モル分率は対 H<sub>2</sub> 比で示す（平衡計算値）。

子の燃焼に関係なく、一定であるから、生成物中の炭素原子数とその中にふくまれる炭化水素化合物中の炭素原子数の割合から H. C. の反応の進行具合が調べられる。今、この燃焼効率を  $\eta_{HC}$  と定義すると、次式が成立つ。

$$\eta_{HC} = 1 - \frac{X_{CH_4} + 2X_{C_2H_4} + 2X_{C_2H_6}}{X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4} + 2X_{C_2H_4} + 2X_{C_2H_6}} \quad (4.2)$$

4.2 式より推進薬 B1, B2 そして B3 の 3 種についての炭化水素燃料の燃焼効率  $\eta_{HC}$  は 90% 以上であった。

次に、点火薬の影響について調べてみる。ポリエチレンと AP を混合して製作した点火用ペースト 20mg をストランドに塗布して、着火すると、燃焼生成ガス中の H. C. 濃度が上昇した。これは点火用ペーストが燃料過多のせいである。例えば点火ペースト付きで  $\eta_{HC}$  は 0.93, 点火ペーストを付けずに点火線のみで点火すると,  $\eta_{HC}$  は 0.97 に上昇した。更に、ストランド燃焼試験には不可避な推進薬の側面に塗布したレストリクタからの炭化水素の発生を考えると、推進薬自体から生成される炭化水素はほぼ 100% 燃焼していると結論される。

図 4.17 に B1 推進薬に含まれる 30% の B の内の一部が反応しないと仮定して、平衡計算コードを用いて計算した時の B の燃焼効率と反応生成物の成分の変化を示す（計算の方法については第 5.2 節で述べる）。B の燃焼には多量の酸素が必要なため、燃焼効率を 100% と仮定しても、多くの B が燃焼室に残存する。これは用いた推進薬がロケットラム用の推進薬で、ガスジェネレータ内で燃え残った分は 2 次燃焼器で燃焼させるためである。図から酸化 B とほう酸が主生成物であり、 $O_2$  はバインダとの反応で消費されてしまう事が分かる。また、B の燃焼効率が高まるにつれて、あるいは B の絶対量が増すと、 $H_2O$  や  $CO_2$  の濃度が低下し、代って B と  $N_2$  が反応し、BN を生成する。この BN は安定な固相生成物で、生成物はすべて水に溶解、マンニットを用いた中和滴定で定量分析できるとの仮定は崩れる事になる。平衡計算では、十分な反応時間があるため、 $N_2$  は B と反応し、BN を生成する。そして、B/Al が高くなるに従い、ガス分析上では残存  $N_2$  濃度が減少する（図 4.16）。

しかし、図 4.15 の実験値では高い  $N_2$  濃度が観測されており、有限の燃焼時間が原因で BN は生成されていないと考えられる。さらに、次節で見るように実際に測定した B の燃焼効率は低く、BN の生成は問題にならない。現在、実験で得られた

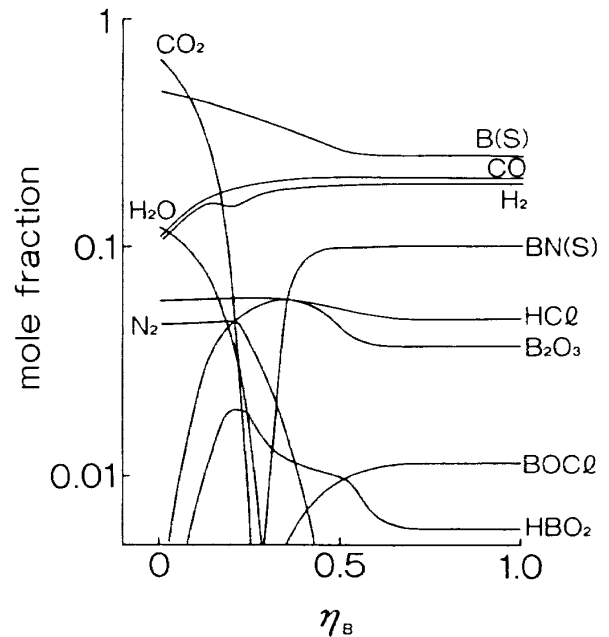


図 4.17 B 燃焼効率が増した時の燃焼ガス組成

固体残さから BN の定量を試みているが、これらのガス分析の結果や平衡計算の結果から、BN は生成していないと結論された。図 4.18 に滴定法で実測された Al と B の燃焼効率を平衡計算に入力し、ガス分析と化学分析法との 2 つの測定法で得られた結果の整合性を調べた。実験値（図 4.15）とこの計算値を比較して、実験値の方の  $CO_2$  濃度が高いことを除けば、両者はよく一致しているのが分かる。

#### 4.3.2 Al の燃焼効率

B と Al を含む推進薬 B2 および B3 について、 $\eta_{Al}$  と  $\eta_B$  の圧力依存性を図 4.19 と 4.20 に示す。実験結果からは明白な  $\eta_{Al}$  の圧力依存性は見られない。図では燃焼圧力 1MPa 近傍で極小値があるように見える。この弱い圧力依存性は図 4.5 のニトロバインダ推進薬 (A1) での  $\eta_{Al}$  の正の圧力依存性と B を添加した時の負の依存性（図 4.6 参照）がバランスして生じたものかも知れない。また、この 2 次燃焼用推進薬の燃焼速度は図 3.4 で見られるように、圧力指数が圧力と共に大きく変化しており、燃焼筒内での滞在時間も併せて検討する必要がある。



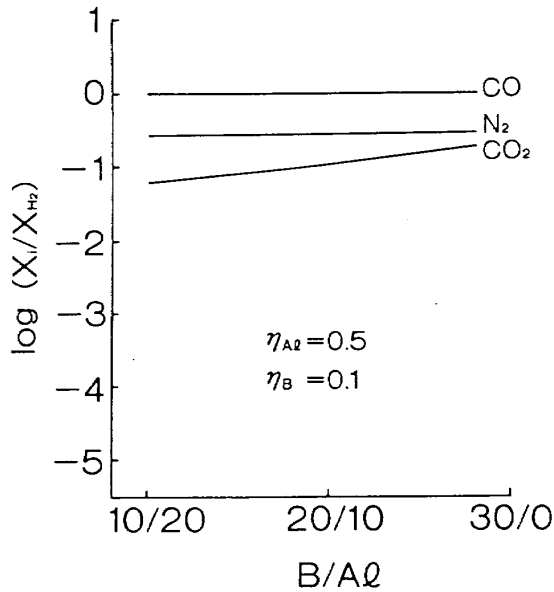


図 4.18 実験で得られた金属の燃焼効率から計算された各成分（対  $H_2$  比）と B/Al 比の関係

#### 4.3.3 Bの燃焼効率

Bのみを30%含むB1（ニトロバイнда）およびB4推進薬（CTPBバイнда）について測定された $\eta_B$ の圧力依存性を図4.21に示す。BとAlが共存するときの $\eta_B$ の変化は図4.19と4.20で示されている。

2次燃焼用推進薬の燃焼後には第4.3.4節で述べるようにストランド片の形状をした残さが残ることが多かった。そこで、トラップ水と残さ中のB量を別々に定量した。例えば、推進薬B4において、○印はトラップ水で得られた $\eta_B$ 、■印は残さから検出された $\eta_B$ 、そして■印は○印と■印を加えて得られた燃焼筒内で反応したBの総量である。Bの燃焼効率は圧力とともに緩やかに上昇する。図にはB1と同じニトロバイндаであるA4推進薬の結果も併せてプロットしてある。B含有量を10%から30%に増加すると、 $\eta_B$ は約1/3に低下し、Bの燃焼効率は5MPaでも高々10~20%であった。

B含有率を30%に固定して、バイндаを酸素含有率の低いCTPB（B4）に代えると図4.21で見ると、トラップ水から検出されるB量は減少し、 $\eta_B$ も0.03から0.01に低下する。一方、炭化したストランド形状の残さからの反応Bも加えると、そ

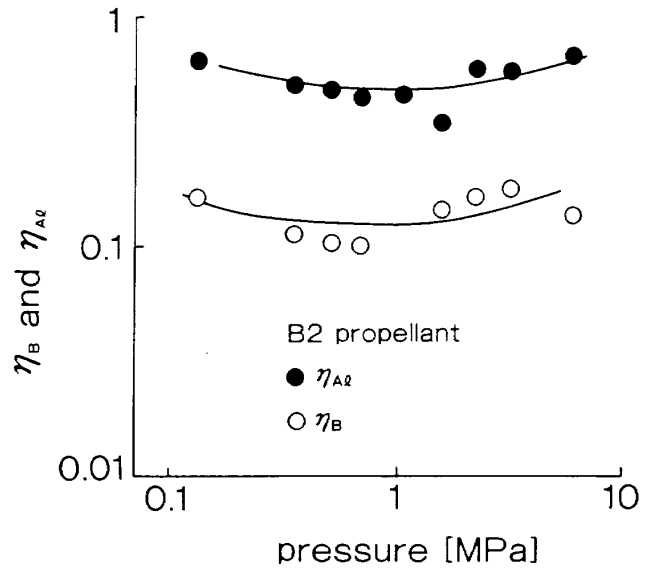


図 4.19 B2推進薬におけるAlとBの燃焼効率

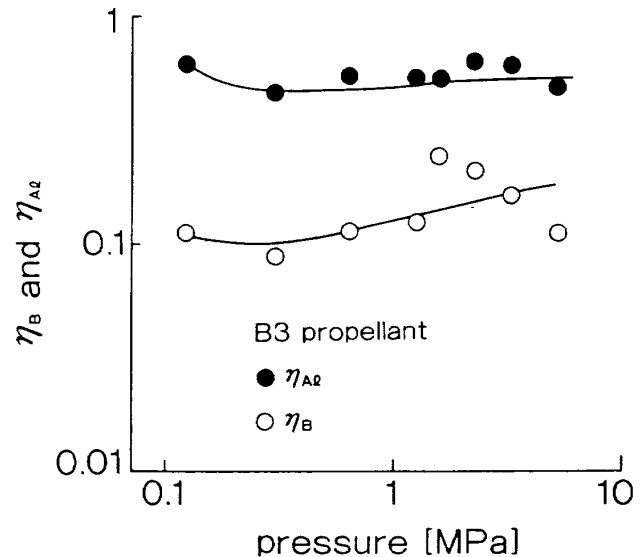


図 4.20 B3推進薬におけるAlとBの燃焼効率

の $\eta_B$ は上昇し、バイндаの影響は見られなくなる。

このように骨格状に残る残さからトラップ水以上のBが検出される理由は以下のように考えられる。

トラップ水に捕捉されるB粒子あるいはその反応生成物の燃焼時間は燃焼距離Hをガス流速で割った値で、ここで述べている実験ではmsのオーダーである。一方、多孔質の残さに付着、トラップされたB粒子はトラップされた位置にもよるがストランド片の燃焼時間のオーダーで燃焼ガスに晒され、酸化反応が進行する。Bの主燃焼生成物である $B_2O_3$ の融点は723Kであり、沸点は2520Kと報告されている<sup>10)</sup>。従って、融解した $B_2O_3$ がバ

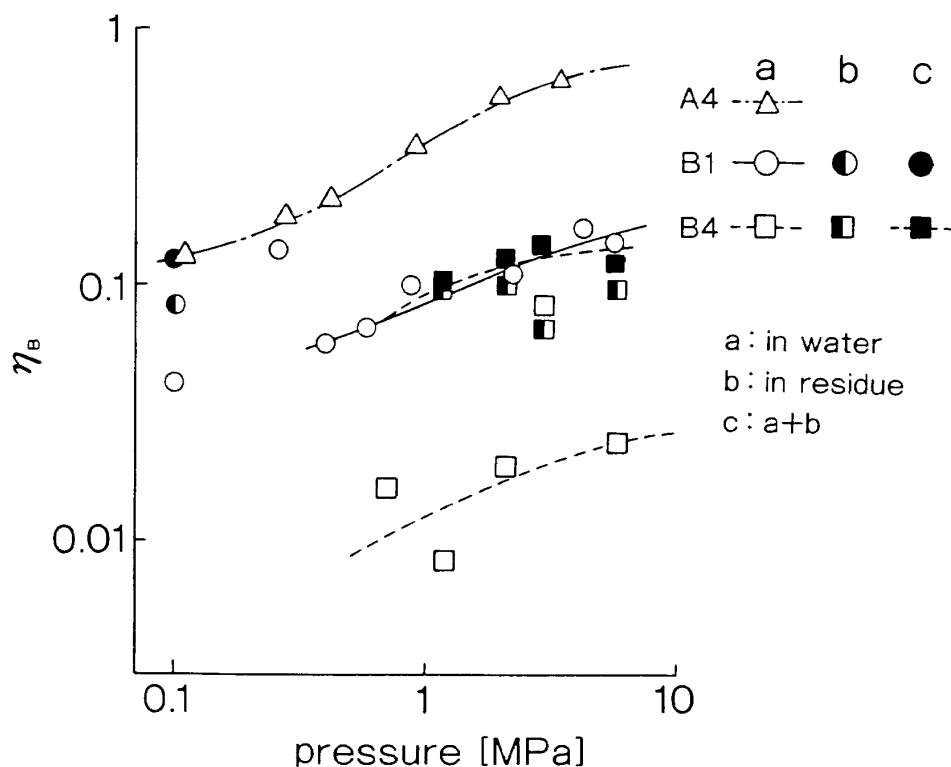


図 4.21 B1 および B4 推進薬における B の燃焼効率

インダの働きをし、固形残さの形成を促進し、残さ中での B 反応生成物を蓄積したものと推察される。

以上の事から、図中の■●印のデータに関しては、□○印のデータと区別して考えなければならない。これらの燃焼率は十二分に長い滞在時間ときの極限值と考えるべきであろう。しかもこのように滞在時間の長い場合でも、B の燃焼効率が高々 10～20% であることは B 燃焼の難しさを示している。

B が Al と共存した時の  $\eta_B$  は  $\eta_{Al}$  と同様に、圧力が 1 MPa 付近で極小値をとる (図 4.19, 図 4.20)。その原因は今のところ不明であるが、推進薬の燃焼速度変化も考え合せ、検討する予定である。この 2 次燃焼用推進薬では Al のみを含む推進薬の実験は行っておらず、B による Al の燃焼性の影響について明白ではない。しかし、図 4.19 と 4.20 の結果を見る限り、B による Al 燃焼の劣化はそれほど大きくはないようである。Al による B 燃焼の影響は、ニトロバインド推進薬 (4.2.1 節) の時と同様に観測されなかった。

#### 4.3.4 推進薬の自己排出性

今回試験した 2 次燃焼用推進薬を製造する際、1 次燃焼器で燃焼した推進薬はすべて 2 次燃焼器に排出されることを期待した。しかし、ストランド試験で残さがみられ 2 次燃焼試験でもかなりの残さが 1 次燃焼器に残った。これらの燃焼残さは燃焼効率の低下のみならず、ロケットの死荷重となって、推進系の性能劣化を引き起こす。4 種類の推進薬のストランド試験では、A1 の含有量が大きいもの程、また燃焼圧力が高い時程、その残さは脆く、崩れやすかった。推進薬 B2 と B3 では高圧になると、残さが無いものもあった。そして、推進薬 B2 と B3 の残さは鱗片状であったのに対し、推進薬 B1 と B4 はストランドの原型をとどめたままの多孔質のものであった。バインドの異なる推進薬 B1 と B4 を比べると、B1 は固い炭化物なのに対し、CTPB バインドの B4 推進薬の残さはゴムの伸びたような形状をしていた。試験後のトラップ水は、推進薬 B2 と B3 が残さが混じった黒色の懸濁液であったのに対し、推進薬 B1 と B4 では着色はしていたが懸濁はしていなかった。

モータ実験では、1次燃焼器（ガスジェネレータ）のノズル収縮部に大量の残さが蓄積、固着していた。これは未燃焼のBと考えられる。これは推進薬の燃焼温度がBの融点に近いので、ノズルスロート面積を変化させるため、1次燃焼器の設計を著しく困難にする。2次燃焼器においても、かなり多くの固形残さが採取された。これらの残さの分布の測定や化学分析から2次燃焼器内の流れの状態や燃焼の状況が推定できるかも知れない。推進薬の1次燃焼器からの自己排出性は、推進薬の燃焼速度が大きいほど、またAlやMg等の燃焼し易い金属を多く含む程改善される。今後は金属燃料とその生成物の融点、沸点と燃焼温度の関係も含め、その性質を検討しなければならない。

#### 4.3.5 ロケットモータ2次燃焼試験との比較

比較のために行った2次燃焼試験では、 $C^*$ 性能と同時に、固相排気物の採取が試みられた。その1つは2次燃焼器からの燃焼ガス流の中にサンプリングプローブを挿入し、真空ポンプで吸引し、ろ紙で固形成分を捕捉する方法である。今回の予備実験で用いたプローブはステンレスのパイプを曲げた簡単なものであるが、すべての実験で支障がない事が確認された。使用したろ紙は温度的には問題はないものの、強度が不足して、約半数の実験でろ紙の中央が破れた。今後の実験では、ろ紙の直径を大きくして、捕捉面積を大きくするか、プローブとろ紙の間に設置した電磁弁の開時間を短くする必要があるだろう。

もう1つの採取法はガスジェネレータ（GG）あるいは2次燃焼器内部に残存する残さから金属の燃焼性を調べるものである。これは、GGにおいては金属燃料の自己排出性に絡み、2次燃焼器では燃焼器内部での流れの分布に関係する。ここでは、2次燃焼器内の残さの分析について述べる。

2次燃焼実験は燃焼の反応物や生成物の全量をトラップするものではないので、ストランド実験と同様な考え方で金属の燃焼効率を計算することはできない。しかし、ストランド実験の結果から、Bの燃焼効率は低いことを利用して、以下の様にAlの燃焼効率を推定した。

2次燃焼器でサンプリングされた固体残さはAlとB、そしてそれらの酸化物である。その内、 $B_2O_3$ の沸点は2520Kであり、生成された時には気相である。燃焼初期に2次燃焼室の内壁に付着した $B_2O_3$ の一部は燃焼中高温のガスに晒され、再度ガス化する。従って、2次燃焼室で採取された残さの $B_2O_3$ 量は必ずしも生成物の $B_2O_3$ 量を代表していない。一方のAlに関しては、反応物も生成物も固相であり、酸化膜が表面をおおうこともあり、採取された残さ中のAlと $Al_2O_3$ の比は燃焼排気中の成分を代表すると考えられる。

図4.22に推進薬B2において、Bの燃焼効率が10%時の固相残さの各モル分率とAlの燃焼効率との関係を示す。これらの結果を整理して、固相残さ中のAlの質量分率をプロットしたものを図4.23に示す。実験で得られた残さ中の未燃焼Alの分率から図4.23を用いて $\eta_{Al}$ を推定して、2次燃焼器でのAlの燃焼効率は65~95%程度と見積もられた。ストランド実験で得られた値は60~80%であるから、両者の値は比較的良く対応している。2次燃焼器の中のガス流速を考えると、1次燃焼器から2次燃焼器に排出された金属粒子は2次空気との反応をする間もなく、燃焼室内壁に付着したものと推定される。今後は、燃焼器内壁の残さの

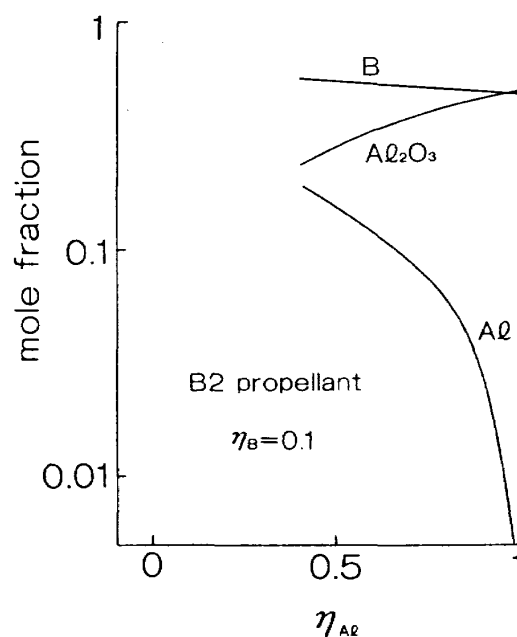


図4.22 B2推進薬においてAlの燃焼効率を変化させた時の固相成分の変化（Bの燃焼効率は10%で固定）

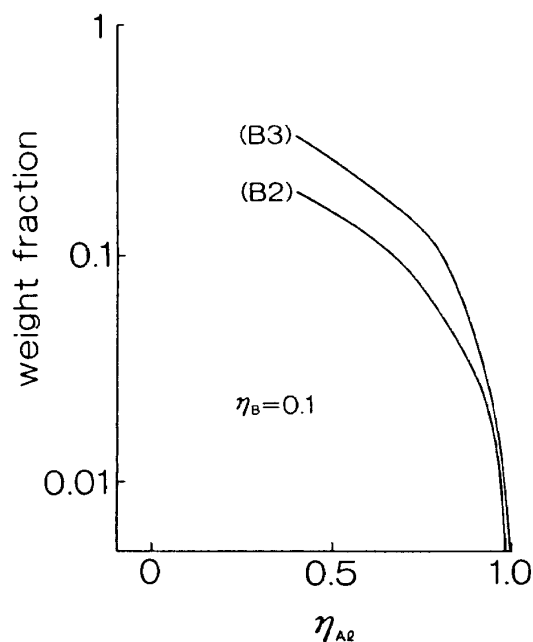


図 4.23 Al の燃焼効率を変化させた時の固相残さ中の Al 分率 (B の燃焼効率は 10% で固定)

分布と各位置における  $\eta_{Al}$  の分布を調べることに  
より、2 次燃焼器における Al の燃焼性が明らか  
になる。

2 次燃焼試験設備を用いて測定したこれらの推  
進薬の  $C^*$  性能の結果は文献 37 に述べられている。

#### 4.4 AP ペレットにおける B の燃焼効率

図 4.24 にバインダを用いず、圧縮成型した AP  
ペレットにおける B の燃焼効率の圧力依存性を示  
す。9  $\mu\text{m}$  B を 10% 含む時 ( $\Delta$  印) には、B の燃焼  
効率は約 65% となり、図 4.5 の B を 10% 含むニ  
トロバインダ推進薬の高圧での結果とよい対応を示  
す。B 含有率を低下し、さらに B 粒径を小さくし  
た場合、 $\eta_B$  は圧力とともに、75% から 85% に上昇  
している ( $\circ$  印)。これらの実験はいずれも  $H =$   
42 mm の条件で行ったもので、今までの B 含有推  
進薬の  $\eta_B$  はこれらの値に漸近すると考えられる。

### 5. 考 察

#### 5.1 金属の燃焼効率を支配するパラメタ

##### 5.1.1 圧力の効果

図 4.1 や 4.3 で示すように、HTPB 推進薬では  
圧力とともに  $\eta_{Al}$  は上昇し、ニトロバインダ推進

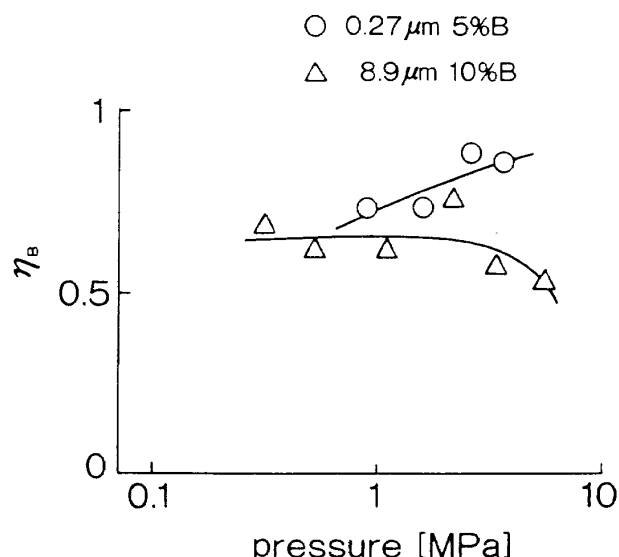


図 4.24 AP ペレットにおける B の燃焼効率

薬においても、 $\eta_{Al}$  や  $\eta_B$  は圧力が高いほど改善さ  
れている (図 4.5)。Al と B が共存した時には  $\eta_B$   
は圧力と共に上昇したが、 $\eta_{Al}$  は低下した (図 4.6)。  
一般に、燃焼性が良い Al の燃焼の方が燃焼する環  
境への感受性が高いようである。この一見奇異な  
現象については第 5.3 節で詳しく議論する。

金属成分の多い推進薬 B2 と B3 では金属の燃焼  
効率は 1 MPa 付近で極小値をとる。推進薬の燃焼  
速度は圧力と共に変化する故、燃焼効率の圧力依  
存性から直接金属粒子の燃焼速度定数の圧力依存  
性を議論できない。

金属の燃焼において、Al は沸点が比較的低いの  
で、Al 蒸気が粒子の外側で拡散火炎を形成する。  
従って、Al 粒子の燃焼は炭化水素液滴の燃焼に近  
似できる。炭化水素液滴の燃焼速度定数は、理論  
解析からは圧力に依存しない結果が<sup>38)</sup>、実験でも  
弱い圧力依存性しか観測されていない<sup>39)</sup>。一方の  
B に関しては、その沸点が高いため、表面反応す  
る炭素粒子の燃焼に近いと言われている<sup>40)</sup>。今後  
は一定圧力下で燃焼距離を変えた実験を行い、燃  
焼速度定数に及ぼす燃焼圧力と粒子の滞在時間の  
効果を分離する予定である。

##### 5.1.2 燃焼速度の効果

図 4.4 に 4 MPa における推進薬の燃焼速度と Al  
の燃焼効率との関係を示す。H2 推進薬の AP 粒径  
分布を変えて、その燃焼速度を下げると、 $\eta_{Al}$  は低

下する。一方、APの粒径分布を一定にし、燃焼触媒によってその燃焼速度を増加して行くと、 $\eta_{Al}$ は低下した。これらの結果は、 $\eta_{Al}$ は燃焼速度そのものではなく、APの配列によって支配されていることを示している。細かなAPが多いほど、金属粒子の酸化剤との接触面積が増加し、Al粒子は集塊する前に着火し、燃焼を開始する。もっとも、細かなAPを入れると、推進薬の燃焼速度も同じ理由で増加するが、それは高 $\eta_{Al}$ の原因と言うより結果である。すなわち、Alが表面近傍で燃焼したために、表面への熱のフィードバック量が増し、燃焼速度が増加したものである。これより、推進薬の燃焼性を管理するには、酸化剤の粒径分布を精度良く管理する必要がある事が分かる。

### 5.1.3 バインダの効果

金属の燃焼性は燃焼表面近傍の状態で支配され、その初期条件がかなり長い間金属の燃焼効率を制約する。これは金属特有の粒子の集塊現象が生じるためである。上節で金属の燃焼効率にAPの粒径分布が大きく影響する事を述べた。このことは燃焼表面の酸化性雰囲気は金属燃焼に重要である事を示している。従って、バインダの酸素含有量も金属粒子の燃焼に大きく影響する。図4.21から、酸素を多く含むニトロバインダ推進薬の方が高い $\eta_b$ を示している。またバインダを全く含まないAPペレットの $\eta_b$ が最も高い燃焼効率を与える(図

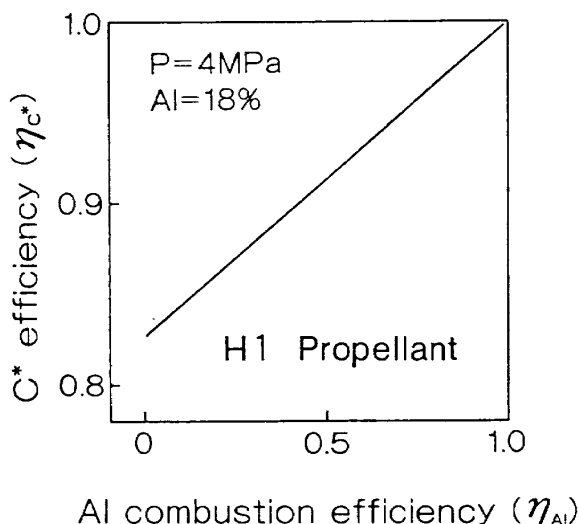


図 5.1 Alの燃焼効率がC\*効率に及ぼす影響 (H1推進薬)

4.24)。

### 5.2 金属の燃焼効率がC\*効率に及ぼす効果

図5.1に炭化水素燃料がすべて反応し、Alの一部が反応しないと仮定した時の推進薬性能の変化を示す。この計算は既製の化学平衡計算コードを使用し、金属の未燃焼の部分を不活性な成分(例えば、HeやAr)に置き換え、ただしそれらの物性は金属のものを入力して行った。この方法は以前、液体ロケットの性能計算で、液体水素のフィルム冷却の影響を見積もるために<sup>41)</sup>、あるいは固体ロケットでのAlの燃焼速度を推定するため<sup>30)</sup>に用いられた。図ではAlの燃焼効率とC\*効率との関係が表されている。Alが全く燃焼しないと仮定すると、C\*効率は約20%低下する。Alの燃焼熱を考えると、このC\*効率の減少率は意外に小さい。これはAlの燃焼率低下に伴い、炭化水素燃料から生成されたCOやH<sub>2</sub>の酸化が進み、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oの反応熱が利用されるためである。通常の金属を多く含む推進薬では、バインダからの生成ガスはバッファーとして作用している。図5.2にはAlの燃焼効率と燃焼温度、生成物の平均分子量の関係、図5.3には生成成分の変化が例示されている。Al燃焼性の劣化と共にCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oの濃度が増加している

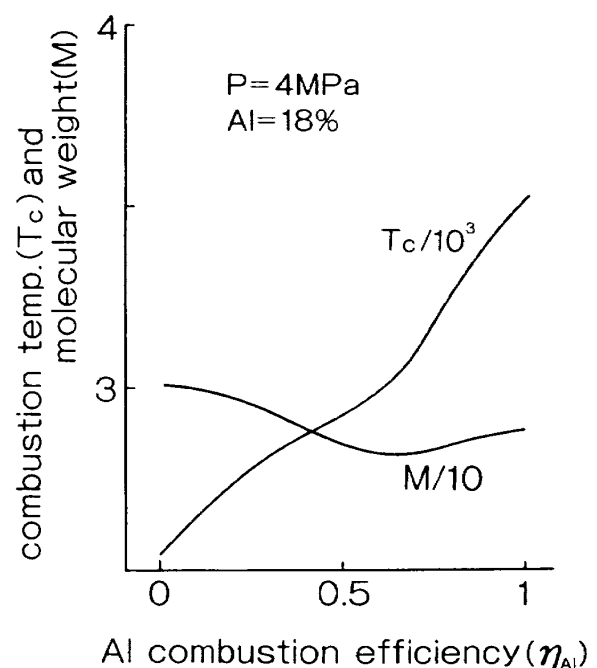


図 5.2 燃焼ガス温度及び平均ガス分子量に及ぼすAlの燃焼効率の影響

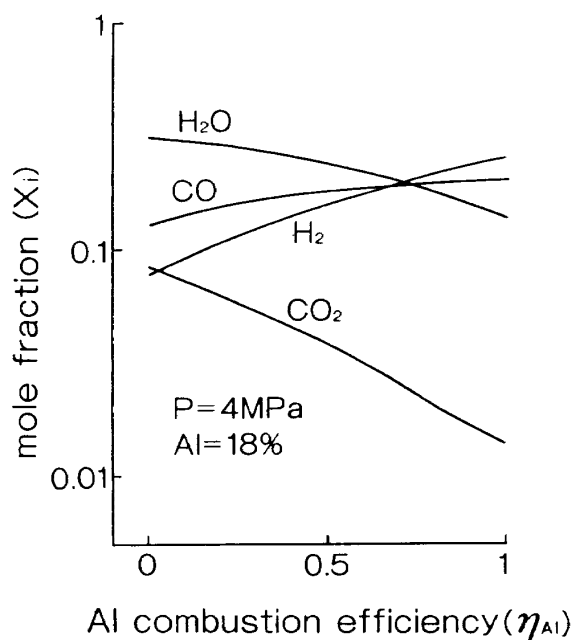


図 5.3 Alの燃焼効率とガス組成との関係

のが分かる。

この手法を用いて、ストランド実験で得られた  $\eta_{Al}$  や  $\eta_B$  の  $\eta_c^*$  に及ぼす影響を計算することが可能である。その1例として、図4.5と4.6の  $\eta_{Al}$  と  $\eta_B$  からニトロバイング推進薬の  $\eta_c^*$  を見積もった結果を図5.4に示す。この見積もられた  $\eta_c^*$  とロケットモータから得られた結果(図4.12)を比較すると、ストランド試験の  $\eta_B$  はほぼ妥当であるが、 $\eta_{Al}$  の結果は過大評価しているようである。これはAlの溶出速度に起因する測定誤差かも知れない。

### 5.3 推進薬表面での金属の燃焼

過塩素酸アンモニウム (AP) 系コンポジット推進薬の燃焼の模式図を第5.5図に示す。図では、Al粒子が気相拡散火炎を伴って燃焼して行く様子を示している。

金属燃料は粒径  $3\sim 30\mu m$  の粉体として燃料バインダに混入されている。従って、バインダに占めるその体積分率は50%に近く、粒子数密度も大きい。燃焼表面の後退に伴い、露出した金属粒子は、ガス流で加速される。その際、質量の大きな粒子と小さな粒子の間との加速度の違いから、粒子間に相対速度が生じる。このように、加速場では粒径の小さな粒子が大きな粒子に追いつき、追

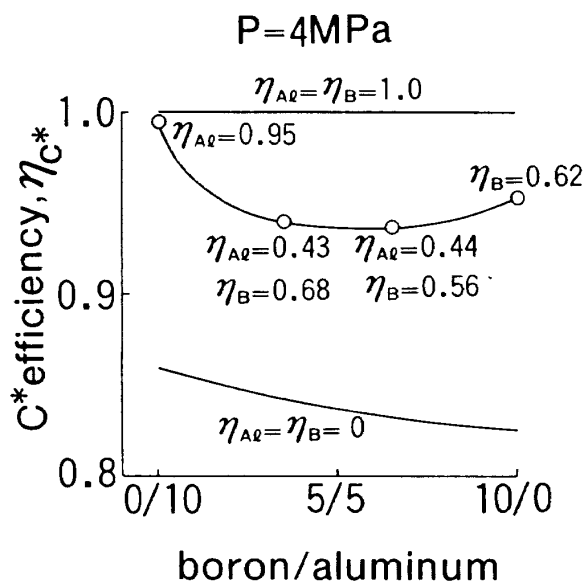


図 5.4 BとAlの燃焼効率より見積もったA推進薬のC\*効率

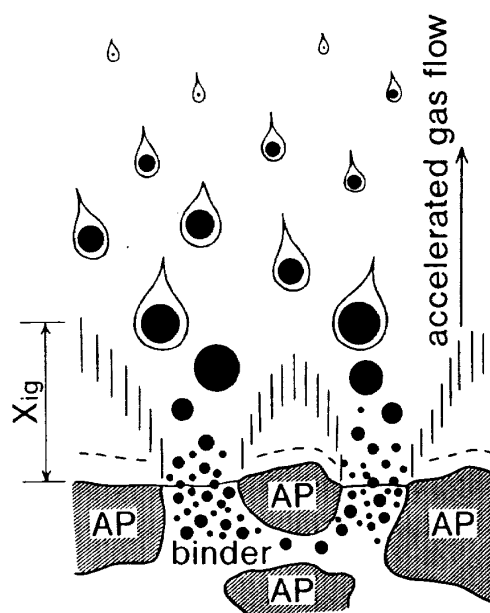


図 5.5 AP系コンポジット推進薬における金属粒子の集塊、着火そして燃焼

突することになる。これと似た現象が雲の中で、雨粒が成長する際に観察される。雨粒の凝集、成長における粒子間の相対速度はストークス則で決まる雨粒の落下終末速度から生じる。固体推進薬の燃焼においては、Al粒子は表面上に滞留する傾向があるため、その凝集、合体がさらに促進される<sup>11,23-27)</sup>。

金属粒子は燃料分解ガス中では反応できず、AP分解ガスと接触して初めて着火、燃焼する。

そのため粒子の集塊が進行する。図 5.5 ではこの着火遅れを  $X_{ig}$  で表している。Al の場合は 2300K まで粒子が加熱され、酸化被膜が溶融することが着火の必要条件である。前にも述べたように、金属燃料に比べてバインダの燃焼速度は大きく、金属が燃焼する前にバインダ成分の燃焼は完結する。従って金属粒子はその生成ガス中で逐次反応して行く。この時の雰囲気組成の変化は、H 推進薬について図 5.3、2 次燃焼用ニトロバインダ推進薬について図 4.17 を用いて調べることができる。例えば、図 5.3 において、Al の燃焼効率を推進薬表面からの距離に読み変えればよい。金属が全く反応しなくてもバインダによって全ての酸素は消費されている。着火現象は化学反応律速であるから、表面近傍の酸素濃度は金属粒子の着火遅れ時間に影響する。一方、着火後の定常燃焼においては粒子あるいは反応域の温度が十分高いので、反応物の拡散が律速過程となる。図 5.3 あるいは図 4.17 の結果は、バインダの燃焼によって過剰（最終平衡組成と比べて）に生成された  $CO_2$  や  $H_2O$  を酸化剤にして金属の燃焼が進行し、 $CO$  や  $H_2$  が生成される様子を示している。これらの現象を理解するために、金属と  $CO_2$ 、 $H_2O$  との酸化反応機構や反応速度が検討されている<sup>42-46)</sup>。

B の沸点は 4000K 近くで Al に比べて高い。そのため B 粒子の燃焼は炭素粒子の燃焼に近い。B では図に示すような気相拡散炎は伴わず、表面反応によって燃焼が進行して行くことが知られている。またその着火機構も Al とかなり異なる。これら性質の異なる 2 種類の金属燃料が推進薬の中に共存した場合について考えてみる。B の融点は 2300K と推進薬の燃焼表面温度（約 900K）に比べて高い。その酸化物である  $B_2O_3$  の融点は 723K であるので、B の集塊が燃焼表面で生じるとすれば、 $B_2O_3$  がバインダとして重要であろう。しかし、 $B_2O_3$  は燃焼生成物であり、その濃度は低い。このように、Al に比べて B の集塊速度は小さい。

他方、Al の融点は 932K と推進薬の表面温度に近く、着火するまでに多くの Al 粒子が合体し、大きな集塊 Al 粒子を形成する。この集塊現象は Al 粒子が表面上でトラップされる傾向があるため、よ

り促進される。

Al 粒子の着火は  $Al_2O_3$  被膜が溶融して生じる。その着火温度は約 2300K と報告されている。B の粒子は Al に比較して低い温度で着火する。これは酸化物である  $B_2O_3$  の融点が前述したように 723K と低い事と関係があろう。B 単一粒子については 1700~1900K、集塊 B 粒子については 1200K の低い値が報告されている<sup>47)</sup>。

図 4.6 のストランド実験で  $\eta_B$  が上昇するにつれて、 $\eta_{Al}$  が低下する現象が見られた。この一見奇異な現象は、このように、集塊しにくい B の方が早く着火し、B 燃焼が Al に先行することで説明される。B の分子量は小さいので、 $\eta_B$  が低い時でも、かなり多くの  $O_2$  が消費される。着火現象は化学反応速度で律速されており、粒子周りの  $O_2$  濃度が直接影響する。そのため、Al 粒子の着火は遅れ、さらに集塊が進行する。

この燃焼表面近傍での Al 燃焼のハンディキャップは表面から離れるに従い、時間と共に回復する。これは Al の沸点が 2740K と B の沸点 (3950K) に比べて低く、燃焼速度が大きいためである。Al と B の燃焼速度定数を比較すると、Al の方が 5~10 倍大きい<sup>48)</sup>。このことから、十分長い滞在時間がある時には B による Al 燃焼阻害の効果は表れない。図 4.12 で  $I_{sp}$  と  $C^*$  効率が B/Al に対して上に凸になり、ストランド実験の下に凸の結果（図 4.7 あるいは図 5.4）と異なる傾向がみられたのはこのためであろう。

#### 5.4 2 次燃焼室での金属の燃焼

ストランド実験での燃焼筒内の滞在時間は数 ms、80mm 直径のモータにおける滞在時間も同程度と計算される。一方、2 次燃焼器でのガス流は超音速で、1000~2000m/s にまで加速されている。従って、2 次燃焼器における金属粒子の滞在時間は 1~2m の燃焼器を仮定しても、1 次燃焼器での値より 1 桁程度小さくなる。このように、2 次燃焼器における金属の燃焼を促進するには今後さらに研究を進める必要がある。

## 6. 金属燃焼のモデル化

推進薬における金属燃料の燃焼は 5.3 節でも述べたように、金属やその酸化物の物理化学的な性質に強く支配され、個々の金属によって大きく異なる。ここでは Al と B 粒子の燃焼に着目し、そのモデル化を試みる。

着火、燃焼そして集塊現象が同時に進行する金属の燃焼は金属粒子の大きさに関する分布関数  $n(v, t)$  を用いて記述される。ここで  $n$  は、時間  $t$  における燃料粒子の体積  $v$  周りの体積要素 ( $dv$ ) での、気相単位体積当たりの粒子個数である。粒子密度  $n$  に対する支配方程式は粒子間の衝突による生成項 ( $\Gamma$ ) を加えて以下のように書くことができる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} (\alpha n) + \Gamma \quad (6.1)$$

ここで右辺第 1 項は燃焼による体積変化を表す。この支配方程式はスプレ燃焼について既に導かれ、液体ロケットの燃焼効率等が議論されているが、今まではスプレ濃度が低いと仮定し、粒子間の衝突、従って第 2 項の生成項は無視されて来た<sup>49)</sup>。微小粒子間の衝突、合体については Smoluchowsky によって研究されており、第 2 項は次のように書くことができる<sup>50,51)</sup>。

$$\Gamma = \frac{1}{2} \int_0^\infty \beta(\bar{v}, v-\bar{v}) n(\bar{v}) n(v-\bar{v}) d\bar{v} - n(v) \int_0^\infty \beta(v, \bar{v}) n(\bar{v}) d\bar{v} \quad (6.2)$$

上式の第 1 項は体積が  $\bar{v}$  と  $v-\bar{v}$  の 2 個の粒子が衝突し、体積  $v$  の 1 個の粒子が生成される過程を、第 2 項は体積  $v$  の粒子が他の粒子と合体し、体積が増大する過程を表している。従って、この式は凝集、集塊が均一相で起きようが、界面で生じようが一般に成立する。そして粒子の衝突確率は  $\beta$  で与えられている。これと似た支配方程式を用いて、凝縮と凝集を伴うエアロゾルの成長<sup>52-54)</sup>やノズル内での粒径分布の変化<sup>55)</sup>が調べられたことがある。

粒子の燃焼速度則は一般に  $\alpha(v) \propto v^{\gamma_1}$  と書け、 $\gamma_1$  では 0 と 1 の間の値をとる。拡散律速の場合は

$\gamma_1 = 1/3$  で与えられ、多孔質粒子や反応性粒子の時には  $\gamma_1$  は 1 に近づく。金属粒子の着火遅れを考慮する時は

$$\alpha = \bar{\alpha} \cdot H(t-t_{ig}) \quad (6.3)$$

と置けばよい。ここで  $H(t)$  は  $t < 0$  で  $H=0$ 、 $t \geq 0$  で  $H=1$  のステップ関数で、 $t_{ig}$  は着火遅れ時間である。

一方の衝突確率  $\beta$  の体積依存性は、粒子の衝突半径と 2 個の粒子の相対速度の体積依存性により変化する。均質な媒体においては、 $\beta = \beta(v^{1/2}, \bar{v}^{1/2})$  で表される。ここで  $\gamma_2$  はやはり 0 と 1 の間の値で、ブラウン運動による凝集の初期段階では  $\gamma_2 = 0$  であり<sup>56)</sup>、乱流拡散やせん断流に起因する凝集は  $\gamma_2 = 1$  で近似される。しかし、推進薬の燃焼においては、ブラウン運動に起因する粒子の相対速度は無視でき、乱流による凝集は燃焼表面から遠くで重要となる。集塊の多くは推進薬表面近くで進行し、特に、Al 粒子では集塊を始めた粒子が表面上に捕捉され、成長し、着火と同時に表面から離れて行く様子が観察されている。この様な界面現象を記述する衝突確率関数  $\beta$  をさらに検討する必要がある。

図 6.1 には、表面に捕捉された金属粒子に対して、推進薬表面の後退速度（燃焼速度）で下側から他の粒子が供給され、衝突、集塊する様子が描

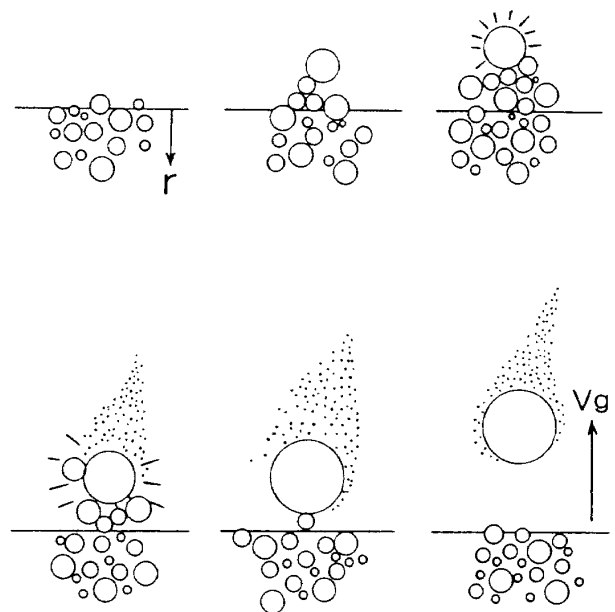


図 6.1 推進薬表面における Al 粒子の滞留とそれによる集塊の促進



かれている。この場合の粒子の衝突半径は $(v^{1/3} + \bar{v}^{1/3})$ に比例し、衝突速度は推進薬の燃焼速度となる。供給される粒子流束は衝突速度と粒子の密度の積であるから、連続の式より、相が変化しても式の上では全く同じになる。図5.5では、表面上でガスが膨張、加速されるのに伴って、大きさの異なる粒子間に相対速度が生ずる様子を描いている。このような加速流内での集塊現象は固体ロケットのノズルにおいても、重要になる。

気相において、粒径の違いに起因する相対速度がなく、衝突が起きないと仮定すれば、今のばあいの集塊現象は上述の事を考慮して、

$$\beta = \bar{\beta} \cdot \{1 - H(t - t_a)\} \quad (6.4)$$

と書くことができる。ここで、 $t_a$ は集塊粒子が燃焼表面にトラップされる時間であり、高速度写真の観察から金属粒子の着火遅れ時間で近似できる。気相においても集塊が進行するときには、 $t = t_a$ で $\bar{\beta}$ の形を切換えればよい。

このように、推進薬の集塊現象も基本的には、 $r_1$ と $r_2$ を用いて議論してよいことがわかった。これら $r_1$ と $r_2$ について、 $r_1 = 0$ と1、及び $r_2 = 0$ と1で作られる4つの組合せに対し、(6.1)式と(6.2)式で与えられる微積分方程式は解析的に解ける。その4つの解の内、 $r_1 = 1$ で与えられる粒子の燃焼速度が強い体積依存性を有する2つの場合については、粒子群の燃焼効率は個々の粒子の燃焼速度定数にのみ依存し、集塊速度は影響しないことが分った。また、燃焼速度の体積依存性がなく、集塊速度が強い体積依存性を有する時( $r_1 = 0$ で、かつ $r_2 = 1$ )には、 $t \rightarrow \infty$ の極限でも粒子群の燃焼は完結しない。そこで、ここでは、実際の金属粒子の燃焼に比較的近い、 $r_1 = 0$ 、 $r_2 = 0$  ( $\alpha = \alpha_0$ 、 $\beta = \beta_0$ )の場合について説明する。

粒子群の燃焼効率は粒子の分布関数のモーメントから計算できる。単位体積当たりの全粒子個数( $N$ )と全粒子体積( $M$ )を以下のように定義する。

$$N(t) = \int_0^\infty n(v, t) dv \quad (6.5)$$

$$M(t) = \int_0^\infty v \cdot n(v, t) dv \quad (6.6)$$

全粒子群の燃焼効率 $\eta$ は、粒子体積の初期値を

$M_0$ とすれば、 $\eta = 1 - M/M_0$ で計算できる。今、支配方程式を0から $\infty$ まで積分し、また体積 $v$ を乗じた後0から $\infty$ まで積分すれば、 $N$ と $M$ に関する常微分方程式が得られる。今考えている $r_1 = r_2 = 0$ の場合の $\eta$ に対する解は $\tau \geq \tau_{ig}$ について

$$\eta = 2A \ln \left( \frac{1 + \tau/2A}{1 + \tau_{ig}/2A} \right) \quad (6.7)$$

で与えられる。ここで時間については初期粒径に対する燃焼時間( $t_b$ )で無次元化されており、集塊パラメタ( $A$ )は集塊特性時間/燃焼時間で定義した。さらに、粒子の着火遅れを考慮するために、燃焼速度定数 $\alpha_0$ は $\alpha_0 \cdot H(t - t_{ig})$ に置き換えられている。図6.2に集塊パラメタ $A = 0.05$ と $0.07$ の時の金属粒子の未燃焼分率( $1 - \eta$ )の時間変化が示されている。図より、着火遅れがなく( $t_{ig} = 0$ )、 $A = 0.07$ の比較的ゆっくりと集塊が進行する場合でも、金属粒子の燃焼は阻害され、燃焼が完結するためには集塊が生じない時の100倍程度の滞在時間が必要であることが分かる。燃焼完結時間(burnout time)の $A$ 依存性は非常に強く、集塊速度が40%増加して $A$ が0.05に減少すると、燃焼完結時間は $10^3 t_b$ に増大する。この $A$ 依存性は $r_1 = 0$ と仮定し、大きな粒子の燃焼速度を過小に評価したためで、今後支配方程式の数値計算も含めて、更に検討する必要がある。

着火遅れが生じると、その間に専ら集塊が進行するため、 $\eta$ は更に低下する。 $A = 0.07$ の場合で、着火が燃焼特性時間( $\tau_{ig} = 1$ )だけ遅れると、必

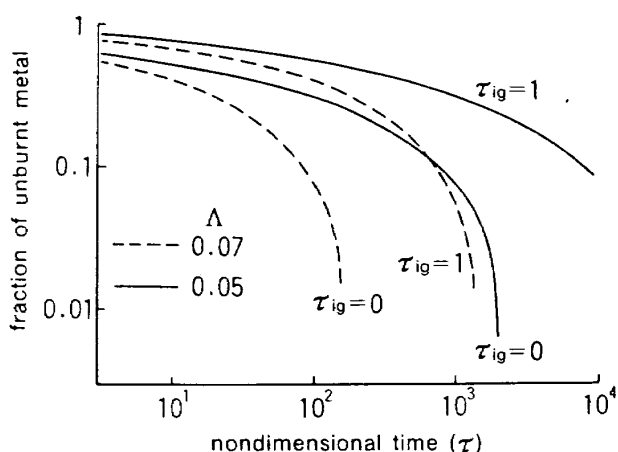


図6.2 簡略化モデルによる未燃焼 $A$ の経時変化

要な燃焼器の長さは10倍増大する。このように、燃焼表面の極近傍の現象が、燃焼器全域に渡る金属の燃焼性を支配することになる。そして、着火遅れの効果は当然予想されるように、集塊速度が高く、集塊パラメタの値が小さくなる程顕著になる。

この簡略化したモデルを用いて今まで得られた実験結果を説明することができる。例えば、供試 H1 推進薬についての Al 粒子の集塊パラメタは 0.03~0.07 程度で、図 4.1 で示した  $H=42\text{mm}$  の  $\eta$  に対する結果やロケットの  $C^*$  効率からの見積りをうまく説明する。図 4.5 で見られる Al の高い  $\eta$  は、低金属含有量とニトロバイндаによる燃焼速度の増大、及び粒子密度の低下による衝突頻度の減少が原因する。この 2 つの効果は図 6.2 上で集塊パラメタの増大として現れ、さらに無次元燃焼時間を物理時間に書き直すとその相乗効果の大きさが理解できる。

ここで述べたモデルでは、 $r_1=r_2=0$  を仮定し、モデルの簡略化を図っている。その結果、粒子群の  $\eta$  は初期平均粒径には依存するが、その分布型には依存せず、解析的にその解が得られた。しかし、その解はパラメタに強く依存し、より詳細な検討には適さないことが分かった。今後は任意の  $r_1$  や  $r_2$  について、集塊時間  $t_a$  や着火遅れ時間  $t_{ig}$  の効果も含めて数値計算を行い、粒径分布の時間的变化を追跡する必要がある。着火遅れの粒径依存性、Al 粒子回りの拡散火炎の衝突確率への影響、あるいは金属粒子の燃焼が推進薬の燃焼速度に及ぼす影響が、一般的な燃焼速度定数  $\alpha$  と凝集項の積分核  $\beta$  についての計算から明らかになるであろう。

## 7. 結 論

(1) 密閉型ストランド燃焼器を用いて、推進薬に添加された金属燃料の燃焼性を直接化学分析で測定した。この方法により、今までのようにロケットモータの燃焼実験に頼ることなく簡便に推進薬の燃焼効率( $\eta$ )を評価することができる。そして、燃焼性を支配しているパラメタを抽出することが可能となった。

(2) その応用例として Al と B の  $\eta$  の圧力依存性を調べ、5MPa で 90% の Al が燃焼表面上 42mm までに燃焼していることが分かった。しかし、この  $\eta$  は添加された Al 粒子の大きさに対しては異常に低く、表面近傍での Al 粒子の集塊が実際のロケットモータの  $\eta$  を支配している。

(3) 金属成分が 10% のニトロバイнда推進薬におけるボロンの  $\eta$  は、0.1MPa で 10%、5MPa で 60% ( $H=42\text{mm}$ ) であり、 $\eta_{Al}$  に比べて低い。B 粒子の燃焼性は粒子径を小さくすることにより改善できるが、その効果は 2MPa 以下の低圧で顕著であった。

(4) Al と B が共存する時のそれぞれの  $\eta$  を調べた。Al の燃焼性は B のそれに比べて良いが、B が共存する場合には Al の燃焼は阻害される。一方 B の燃焼は Al の燃焼によって影響されない。この一見特異な現象は Al と B それぞれの集塊性と着火性の違いから説明できた。

(5) 金属成分が 30% の 2 次燃焼用推進薬の  $\eta_b$  は 4MPa でも 10~20% で、バイндаをニトロバイндаから CTPB に替えるとさらに低下する。これは B の着火が推進薬の酸素バランスによって影響されるためである。

(6) B 含有推進薬においては、平衡計算上、BN が生成される。しかし、 $\eta_b$  が低いこともあり、BN の生成は無視できることが明らかになった。

(7) 金属粒子の粒径分布型の経時変化を表す微積分方程式を得た。この方程式は粒子の集塊、着火遅れ、燃焼の過程を含んでいる。この支配方程式は、燃焼や集塊過程について簡略化でき、特別な場合については解析解が得られた。

今後は一定圧力下で燃焼実験を行い、ストランド実験法における金属粒子の滞在時間と燃焼効率の関係を明らかにしていく予定である。また、理論解析では、集塊や燃焼の過程を一般化した微積分方程式を数値的に解き、実験結果と定量的な比較検討を計画している。

この研究に用いた推進薬の製作にあたり、日産自動車(株)と日本油脂(株)の協力を得た。ここに感謝の意を表する。

# 文 献

- 1) Schadow, K. : Experimental investigation of boron combustion in air-augmented rockets, AIAA J., Vol.7, No.10, pp. 1870-1876, 1969.
- 2) Channapragada, R. S., Anderson, R., Tirumalesa, D. and Gopalakrishnan, A. : Mixing, ignition, and combustion analysis of airaugmented solid rockets with boron particles, AIAA J., Vol.7, No.8, pp.1581-1587, 1969.
- 3) King, M. K. : Metal combustion efficiency predictions for low  $L^*$  rocket motors, J. Spacecraft, Vol.22, No.5, pp.512-513, 1985.
- 4) Mitsuno, M., Kuwahara, T., Kosaka, K. and Kubota, N. : Combustion of metalized propellants for ducted rockets, AIAA-87-1724, 1987.
- 5) Price, E. W., Park, C. J., Sigman, R. K. and Sambamurthi, J. K. : The nature and combustion of agglomerates, Eighteenth JANNAF Comb. Meeting, Vol.3, pp.121-145, 1981.
- 6) Glassman, I., Williams, F. A. and Antaki, P. : A physical and chemical interpretation of particle combustion, Twentieth Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, pp.2057-2064, 1984.
- 7) Turns, S. R., Holl, J. T., Solomon, A. S. P. and Faeth, G. M. : Gasification of boron oxide drops and boron slurry agglomerates in combustion gases, Twenty First JANNAF Comb. Meeting, Vol.1, pp.31-44, 1984.
- 8) Faeth, G. M. : Status of boron combustion research, Twenty First JANNAF Comb. Meeting, Vol.1, pp.15-29, 1984.
- 9) Holl, J. T., Turns, S. R., Solomon, A. S. P. and Faeth, G. M. : Ignition and combustion of boron slurry agglomerates, Comb. Science and Technology, Vol.45, pp.147-166, 1986.
- 10) Brzustowski, T. A. and Glassman, I. : *Heterogeneous Combustion* (H. G. Walfhard, I. Glassman and L. Green, Ed.), pp.41-73, Academic Press, 1963.
- 11) Price, E. W. : *Fundamentals of Solid Propellant Combustion* (K. K. Kuo and M. Summerfield, Ed.), pp.479-513, AIAA Inc.,
- 12) Pokhil, P. F., Belyayev, A. F., Frolov, Yu. V., Logachev, V. S. and Korotkov, A. I. : *Combustion of Powdered Metals in Active Media*, National Technical Information Service, 1973.
- 13) Mecek, A. and Semple, J. M. : Combustion of boron particle at elevated pressures, Thirteenth Symp. (Int.) on Comb., pp.859-868, Comb. Institute, 1971.
- 14) Mahan, G. and Williams, F. A. : Ignition and combustion of boron in  $O_2$ /inert atmosphere, AIAA J. 10, No.6, pp.776-783, 1972.
- 15) Takahashi, F., Dryer, F. L. and Williams, F. A. : Combustion behavior of free boron slurry droplets, Twenty First Symp (Int.) on Comb., pp.1983-1991, The Comb. Institute, 1986.
- 16) Bartlett, R. W. Ong, Jr., J. N., Fassell, W. M. Papp, C. A. : Estimating aluminium particle combustion kinetics, Comb. and Flame, Vol.7, pp.227-234, 1963.
- 17) Davis, A. : Solid propellants : the combustion of particles of metal ingredients, Comb. and Flame, Vol.7, pp.359-367, 1963.
- 18) Wilson, R. P. and Williams, F. A. : Thirteenth Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, pp.833-845.
- 19) Frolov, Yu. V., Pokhil, P. F. and Logachev, V. S. : Ignition and combustion of powdered

- aluminum in high-temperature gaseous media and in a composition of heterogeneous condensed systems, Comb., Explosion and Shock Waves, Vol.8, pp.168-187, 1972.
- 20) Brzustowski, T. A. : Comments on the paper "Estimating aluminum particle combustion kinetics" by Bartlett, et al., Comb. and Flame, Vol.8, pp.339-342, 1964.
  - 21) Drew, C. M. : Some further comments on the paper "Estimating aluminum particle combustion kinetics" by Bartlett, et al., Comb. and Flame, Vol.9, pp.205-208, 1965.
  - 22) Prentice, J. L. : On the combustion of single aluminum particles, Comb. and Flame, Vol.9, pp.208-210, 1965.
  - 23) Povinelli, L. and Rosenstein, R. : Alumina size distributions from high-pressure composite solid-propellant combustion, AIAA J., Vol.2, No.10, pp.1754-1760, 1964.
  - 24) Gany, A. and Caveny, L. H. : Agglomeration and ignition mechanism of aluminum particles in solid propellants, Seventeenth Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, pp.1453-1461, 1979.
  - 25) Kovallev, O. B., Petrov, A. P. and Fol'ts, A. V. : Simulating aluminum powder aggregation in mixed condensed-system combustion, Comb., Explosion and Shock Wave, pp.133-136, 1987.
  - 26) Gany, A., Caveny, L. H. and Summerfield, M. : Aluminized solid propellants burning in a rocket motor flowfield, AIAA J., 16, No.7, pp.736-739, 1978.
  - 27) Sambamurthi, J. K., Price, E. W. and Sigman, R. K. : Aluminum agglomeration in solid-propellant combustion, AIAA J., 22, No.8, pp.1132-1138, 1984.
  - 28) Landsbaum, E., Salinas, M. P. and Leary, R. K. : Specific impulse prediction of solid-propellant motors, J. Spacecraft, 17, No.5, pp.400-406, 1980.
  - 29) Coats, D. E., Nickerson, G. R., Dan, A. L. and Dunn, S. S. : Solid Performance Program (SPP), AIAA Paper 87-1701, 1987.
  - 30) Hermesen, R. W. : Aluminum combustion efficiency in solid rocket motors, AIAA Paper 81-0038.
  - 31) Mitani, T. and Niioka, T. : Analytical model of solid propellant combustion in an acceleration field, Comb. Scie. and Tech., 15, pp.107-113, 1977.
  - 32) Pai Verneker, V. R., Seetharamacharyulu, D. and Mallya, R. M. : Combustion of ammonium perchlorate-aluminum mixtures, J. Spacecraft, Vol.16, No.6, pp.436-438, 1979.
  - 33) Cohen Nir, E. : Combustion of powdered metals in contact with a solid oxidizer (ammonium perchlorate), Thirteenth Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, pp.1019-1028,
  - 34) Cohen Nir, E. : An experimental study of the low pressure limit for steady deflagration of ammonium perchlorate, Comb. and Flame, Vol.20, pp.419-435, 1973.
  - 35) Gorbunov, V. V. and Shidlovskii, A. A. : Combustion of mixtures of magnesium and oxides, sulfides, fluorides, and chlorides of lead (II) or copper (II), Comb., Explosion and Shock Waves, Vol.22, No.6, pp.726-727, 1986.
  - 36) Mitani, T. and Niioka, T. : Double flame structure in AP combustion, Twentieth Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, pp.2043-2049, 1984.
  - 37) 光野 実, 小坂勝明, 丸泉春樹, 三谷 徹 : 金属含有固体推進薬の2次燃焼, 第32回宇宙

- 科学技術連合講演会, pp.794-795, 1988.
- 38) Williams, F. A. : Combustion Theory, 2nd Ed., The Benjamin/Cummings Pub., 1985, pp.52-69.
  - 39) Hall, A. R. and Diederichsen, J. : An experimental study of the burning of single drops of fuel in air at pressures up to twenty atmospheres, Fourth Symp. (Int.) on Comb., pp.837-846.
  - 40) Kuo, K. K. : Principles of combustion, John Wiley and Sons Pub., 1986, pp.764-776.
  - 41) 毛呂明夫 : 私信, 1986.
  - 42) King, M. K. : Modeling of single particle aluminum combustion in  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  atmospheres, Seventeenth Symp.(Int.) on Comb., The Combustion Institute, pp.1317-1328.
  - 43) Fontijn, A. : Combustion kinetics of metal atoms and metallic radicals over wide temperature ranges, Twenty First JANNAF Comb. Meeting, Vol.1, pp.45-52, 1984.
  - 44) Fontijn, A. and Felder, W. : HTFFR kinetics studies of  $\text{Al}+\text{CO}_2$   $\text{AlO}+\text{CO}$  from 300 to 1900K, a non-Arrhenius reaction, J. Chemical Physics, Vol.67, No.4, pp.1561-1569, 1977.
  - 45) Fontijn, A., Felder, W. and Houghton, J. J. : HTFFR kinetics studies. temperature dependence of  $\text{Al}/\text{O}_2$  and  $\text{AlO}/\text{O}_2$  kinetics from 300 to 1700/1400K, Sixteenth Symp. (Int.) on Comb., The combustion Institute, pp.871-879.\*
  - 46) Yuasa, S. Isoda, H. : Ignition and combustion of metals in a carbon dioxide, to be presented at Twenty second Symp. (Int.) on Comb., 1988.
  - 47) Shevchuk, V. G., Zolotko, A. N. and Polishchuk, D. I. : Ignition of packed boron particles, Comb. Explosion and Shock-waves, 11, pp.189-192, 1975.
  - 48) Mecek, A. : Fourteenth Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, pp.1401-1411, 1973.
  - 49) Williams, F. A. : Progress in spray-combustion analysis, Eighth Symp. (Int.) on Comb., pp.50-69, Williams and Willkins, 1962.
  - 50) 高橋幹二 : 基礎エアロゾル工学, 養賢堂, 1982.
  - 51) 早川尚男 : 凝集現象の数理, 数理科学, No. 291, pp.42-49, 1987.
  - 52) Ramabhadran, T. E., Peterson, T. W. and Seinfeld, J. H. : AIChE J., 22, No.5, pp. 840-851, 1976.
  - 53) Berry, E. X. and Reinhardt, R. L. : An analysis of cloud drop growth by collection : part I. double distributions, J. Atmospheric Sciences, Vol.31, pp.1814-1824, 1974.
  - 54) Suck, S. H. and Brock, J. R. : Evolution of atmospheric aerosol particle size distributions via Brownian coagulation : numerical simulation, J. Aerosol Science, Vol.10, pp.581-590, 1979.
  - 55) Jenkins, R. M. and Hoglund, R. F. : A unified theory of particle growth in rocket chambers and nozzles, AIAA Paper 69-541, 1969.
  - 56) Fuches, N. A. : *The Mechanics of Aerosols*, MacMillan, New York, 1964.
  - A1) 日本分析化学会編 : 分析化学便覧, 丸善, 1971.
  - A2) 高木誠司, 定量分析の実験と計算 : 第2巻, 容量分析, 共立出版, 1969.

## 付録1 金属の定量分析

### 1. アルミニウムの定量

塩酸によって溶出したAlは、Cu-Panを金属指示薬としたキレート滴定によって定量される。その具体的な方法は以下のとおりである<sup>A1, A2)</sup>。

塩酸で溶解された強酸性試料溶液にNH<sub>3</sub>を加え、pH1とする。0.1%ブロムフェノール青溶液数滴を加え、10% NH<sub>3</sub>水で灰青色まで中和して、氷酢酸を5cc加えてpH3とする（この際氷酢酸の量は正確に計量しておくことが必要である）。この試料を加熱沸騰させ、0.1M・Cu-EDTA錯体溶液1～2滴と0.1% PAN アルコール溶液を加え、紫色を呈させる。この試料をEDTA溶液で黄色を呈するまで温状態で滴定する。文献5と27にはEDTA逆滴定法によるAlの燃焼性の研究が報告されている。

滴定の終点はpH3.2から3.4の範囲内で、液温80°C以上の温度で赤紫から黄色の変色が30秒以上継続し、かつ60秒後に0.01M・EDTA液を0.2cc加えても、色調に変化がない点と定義した。このEDTA直接滴定の分解能は推進薬の燃焼実験条件下で0.7mg Alである。さらに感度を上げる時には、分析試料の量を増加すれば良い。

EDTA 規定液は文献A1にのっとって作製し、さらに既知のAlを塩酸で溶かした標準液を用いて規定液の標定を行った。そして、実験の前後に適宜校正を行った。

予備実験によれば、推進薬の点火に線径0.2mmの鉄線を用いて点火すると、約20mgの鉄が熔断し、脱落する。従って、この鉄が塩酸により溶解し、定量に誤差を生じる可能性がある。pHの調節やサリチル酸によるマスキングによって、この鉄による誤差を排除することを試みたが、不完全であった。そこで、点火用に鉄線の代りに白金(Pt)線（線径0.3mm）を用いた。これにより、塩酸による溶出は減少し、更にEDTAへの影響はなくなる。

### 2. ボロンの定量<sup>A2)</sup>

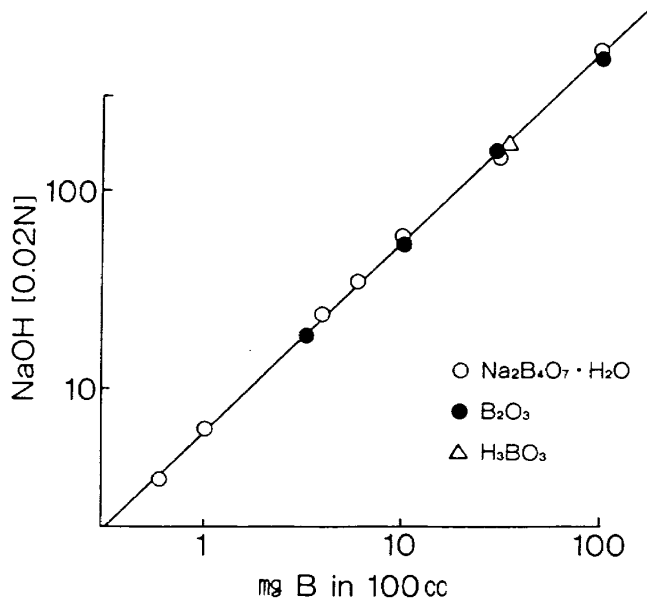
比較的燃焼し易いAlの場合には未燃焼のAl量を調べた。逆に燃焼しにくいボロン(B)の時は少

量の生成物である酸化ボロン(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やほう酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)を定量した方が精度が上がる。そして、これらの生成物はすべて水溶性である。そこで、Bの燃焼効率を測定するためには温水をトラップに用い、溶解したB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を中和滴定によって定量すればよい。推進薬中のBから生成される反応生成物の中で窒化ボロン(BN)は水に不溶である。しかし、Bの濃度あるいはBの燃焼効率が低い通常の燃焼条件下ではBNは生成されない（4.3.1節参照）。過塩素酸アンモニウム(AP)にBを入れた場合、B含有量15%付近でピークをとるのはメタほう酸(HBO<sub>3</sub>)であるが、トラップされた時点ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となっている。

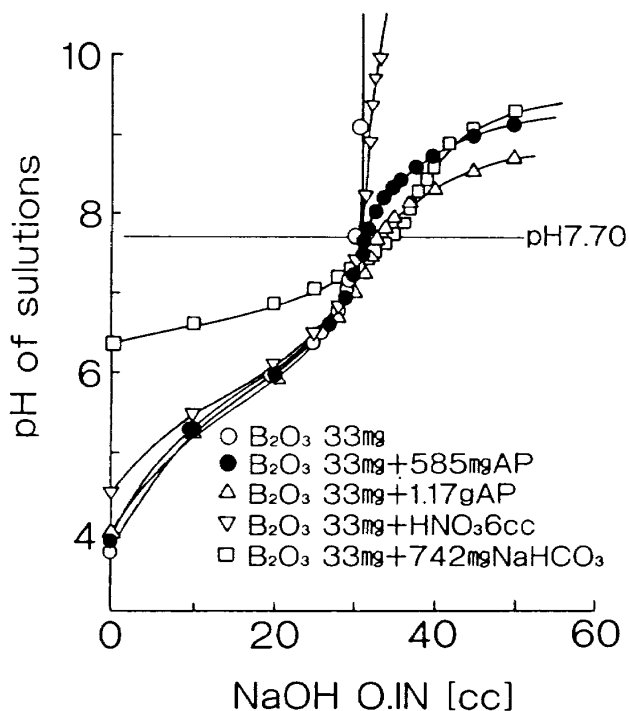
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の水に対する溶解度は11mg/cc(0°C)から157mg/cc(100°C)で、実験で生成されるB化合物の量は、トラップ水量400ccに十分溶解する。しかし、実際の燃焼においては、水との接触時間や接触面積が限られるため、有限時間内でB化合物がすべて温水にトラップされるかを調べておく必要がある。そこで、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5%混入したAPのペレットを製作し、燃焼させて、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回収率を調べた。その結果、95%以上のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を回収することが確認された。この値はトラップ水の回収率と一致する。このように、生成されたB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>はすべてトラップ水に溶解しているのが確認された。ガス中にエアロゾルの形で浮遊する反応生成物は検出されなかった。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>の定量はほう酸が弱酸(Ka=5×10<sup>-10</sup>)であるためマンニット(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>)によって錯結合した後、0.1あるいは0.01N・水酸化ナトリウム溶液で滴定される。具体的には、B化合物約50mgを含む試料にNaOH溶液を加え、pH7.0まで中和する。その試料溶液に十分な量のマンニット（約5g）を加えると、pHは4程度に降下する。その試料を検定されたNaOH規定溶液で終点pH7.7まで滴定した。AP/Bペレットの実験ではこのB滴定の終点近くで、茶褐色のコロイド状物質が析出した。現在のところ、これは水酸化鉄と考えられている。これによる定量分析への影響は少ない。0.1N・NaOH 規定液を用いた時の分解能は0.11mgBであった。

図A1.1にいろいろなボロン化合物についての検量線を両対数グラフに示す。生成物が水溶性であれば、広い領域に渡って、Bの滴定には直線性が成立することが確認された。実際の推進薬の燃焼では、過塩素酸や、二酸化炭素、NO等の電離度の異なる酸や、アンモニア( $\text{NH}_3$ )や $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、未燃焼のAPがトラップ水に混入し、Bの滴定を妨



図A1.1 いろいろなB化合物に対するBの感度と直線性



図A1.2 燃焼実験で生成される物質のB定量曲線への影響

害することが考えられる。そこで、AP、NOを想定した $\text{HNO}_3$ 及び、炭酸あるいは炭酸水素イオンの想定した $\text{NaHCO}_3$ による滴定曲線への影響を調べた一例を図A1.2に示す。 $\text{B}_2\text{O}_3$ のみを含む試料に比べて、種々な妨害物質を含む試料では滴定曲線に明白な滴定終点が現れなくなる。しかし、この図で示す妨害物質の濃度は過大なものであり、例えば、APについても、燃焼の中断、脱落が生じて、このような濃度にはならない。 $\text{B}_2\text{O}_3$ と同じ程度の弱酸である $\text{CO}_2$ はトラップ水を煮沸して、除去することができる。このように、想定される各種イオンによる滴定の妨害はBの測定に重大な影響を及ぼさないことが確認された。

最後の問題は、トラップ水は燃焼ガスによってpH1以下の酸性となり、未燃焼のままトラップされたB粒子が溶解する可能性である。これが生じると、時間と共にほう酸濃度が増加し、見かけ上燃焼効率が上昇することになる。予備実験によれば、燃焼ガスを洗った程度の酸性溶液ではBは溶解せず、王水でもBの溶解には数日要する。従って、この実験装置でのBの反応は、トラップ水面で凍結されると考えてよい。

## 付録2 金属粒子の速度と滞在時間

### 1. まえがき

推進薬での金属の燃焼効率を論じるには、燃焼ガス中での滞在時間が問題になる。そこで予備実験としてストランド試験片を大気圧で燃焼させ、金属粒子の軌跡を撮影する事により速度を求めた。この速度を求めれば各圧力下での滞在時間は、ガスの密度と推進薬の燃焼速度の圧力依存性から容易に算出できる。

### 2. 実験

8×8×20mmの試験片(A4)を大気圧で上方または下方点火し燃焼させた。試験片の周りにはレストリクタが塗布されているため、燃焼ガスは1次元的に流れる。それを16mm高速度カメラ(500FPS, 1/2000秒, F5.6)およびスチールカメラ(1/2000秒, F8)で撮影し、プリントした写真からBの粒子速度を求めた。なお、フィルムは高速度カメ

ラでは、Eastman-Kodak の 4-XN (100ft), 35 mm スチールカメラではネオパン SS と ASA 100 (21DIN) のネガカラーフィルムを用いた。

高速度カメラは定常性を考慮し、フィルムの 50 ft. 付近を 10 コマ程プリントし、各コマでの B 粒子の移動距離を測定して速度を求めた。粒子は重力の影響を受けるため、小さい粒子を選ぶのが望ましいが、判別が不可能なため、比較的大きな粒子が写っている 8 コマを選んだ。

スチール写真については、流れ方向の中心部の粒子痕の長さを測定した。カメラのシャッタースピードは 1/2000 秒 (シャッタースピードの誤差は  $\pm 20\%$  程度) であるから、シャッターが開いている時間は 0.5 ms である。この 0.5 ms の間に粒子痕がどの程度移動したかを写真より測定し B 粒子の速度を求めた。

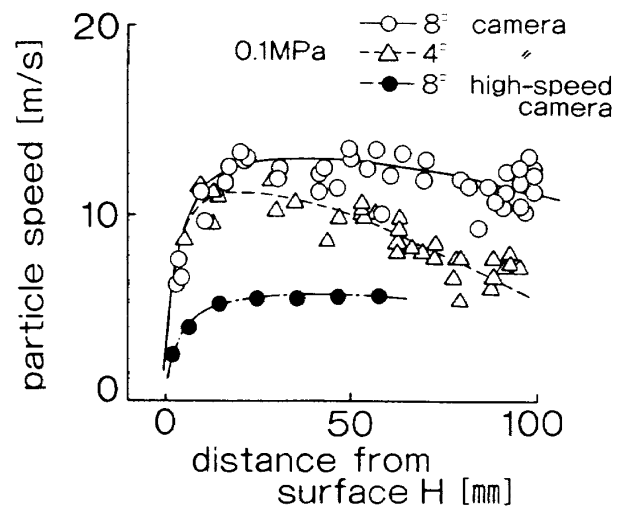
1/2000 秒でシャッターをきった時 (ニコン F 2 フォトミック), 先幕・後幕共にフィルム面を横切るのに 10 ms かかる。つまり、先幕がスタートした後 0.5 ms 後に後幕がスタートするため、1.8 mm (36 mm  $\times$  0.5 ms / 10 ms) のスリットが 10 ms の時間を要してフィルムの左端から右端 (36 mm) に移動し撮影を終了すると考えて良い。これは、動きの速い物体に対してシャッターの移動と平行に撮った場合、左端と右端では 10 msec の時間差が生じるので注意しなければならない。以上のようなことからカメラは燃焼ガスの流れに対してシャッターの移動が直角になるようにして撮影した。

### 3. 実験結果

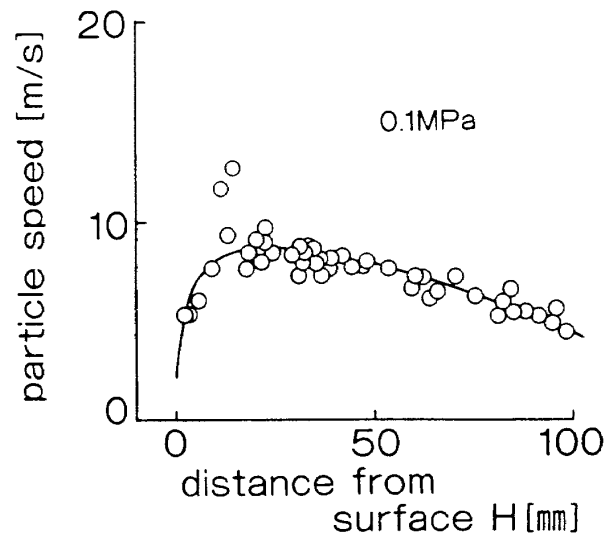
図 A2.1, A2.2 に写真から求めた燃焼面からの距離 (H) とボロン粒子速度  $V_p$  の関係を示す。H の定義は高速度写真の場合には対比する 2 枚の写真のうち時間の早いほうの位置であり、スチール写真の場合には粒子痕の下部の位置とした。また、高速度写真における各コマ間での燃焼面の移動は、10 コマ (500 FPS) で 0.02 mm なので考慮はしていない。

図 A2.1 は試験片の上端で点火した時の B 粒子速度である。スチール写真および高速度カメラから測定した実験結果をそれぞれ  $\bigcirc$  と  $\bullet$  で示す。ま

た、寸法効果を調べるために 4 mm  $\square$   $\times$  35 mm の結果を  $\triangle$  で表した。はじめに、寸法効果についてみれば、8 mm  $\square$ , 4 mm  $\square$  とともに約 H = 20 mm で  $V_p$  がそれぞれ 13 m/s, 11 m/s に達する。さらに H > 20 mm では、両者の差は徐々に広がり H = 100 mm において、 $V_p$  はそれぞれ 11 m/s, 5 m/s となる。このように 4 mm  $\square$  の方が急激に  $V_p$  が低下するのは、燃焼面が小さいため燃焼ガス流の中心部までストランド周りの空気が影響するためである。8 mm  $\square$  は H = 100 mm で  $V_p$  = 11 m/s と若干の速度低下が見られる。次に、高速度カメラとの比較であるが、カーブの傾向は似ているものの、測定値が約 1/2 と低い値である。この事については現在検討中である。



図A2.1 燃焼距離と粒子速度 (上方点火)



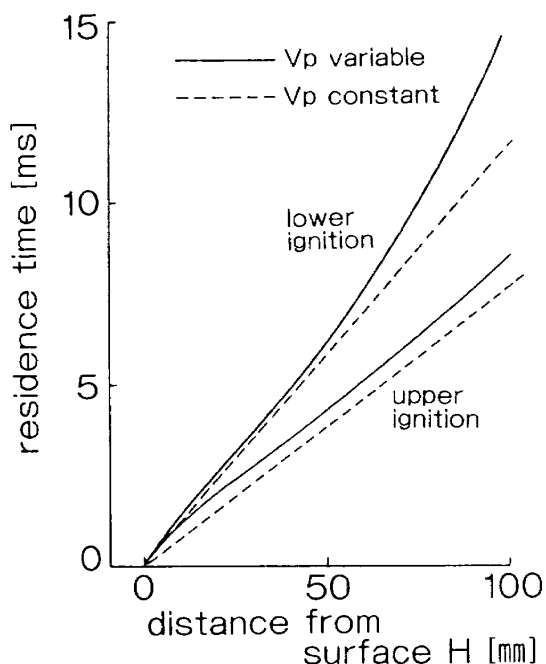
図A2.2 燃焼距離と粒子速度 (下方点火)



次に、試験片の下端で点火した時の結果を図A2.2に示す。図において、 $H=20\text{mm}$  で  $V_p=9\text{m/s}$ 、 $H=100\text{mm}$  で  $V_p=4.5\text{m/s}$  と図A2.1の○印に比べて最大速度や、 $H>20\text{mm}$  での速度低下率が高い。これは、上方点火の場合、燃焼ガスの流れ方向と雰囲気ガスの流れが順方向なのに対して、下方点火ではそれらが逆方向であるためと考えられる。このため、下方点火の場合時間が経つに従い試験片端部の燃焼速度が速くなり、ガスの流れを一次元に保てなくなる。

以上のような実験結果から密閉型ストランド燃焼実験におけるB粒子速度を推定する。密閉型ストランド燃焼実験では下方点火である。また、燃焼距離も42mmと制限されており、燃焼ガスは水面に衝突し急激に冷やされる。燃焼室内の雰囲気ガスも高温になる事が予想される。このようなことから、単純に上方点火・下方点火のどちらかの実験結果を採用するのは難しい。そこで、B粒子速度  $V_p$  は、上方点火と下方点火の実験結果との間に存在すると考え、 $8\text{m/s}\sim 13\text{m/s}$  と推定した。

また、実験値における滞在時間  $\tau_{tp}$  は  $H=40\text{mm}$  における  $V_p=13\text{m/s}$  (上方点火)  $\sim 8\text{m/s}$  (下方点火) を用いて単純に  $\tau_{tp}=H/V_p$  として計算すれば  $3\text{ms}\sim 5\text{ms}$  と見積もられる(図A2.3の破線)。しかし、正確には図A2.3の実線で示すように、それ



図A2.3 それぞれの燃焼距離における滞在時間

ぞれのHにおける  $V_p$  の変化を考慮した値でなければならない。

以上のことから、0.1MPaの実験では  $H=42\text{mm}$  の場合金属粒子の滞在時間は  $3.5\text{ms}\sim 5\text{ms}$  と見積もられる。

#### 4. 考察及び結論

ストランド燃焼器内での流れ場の様子は写真で一次的であることを確認している。そこで、ガス速度  $V_g$  は

$$V_g = \frac{\rho_p}{\rho_g} r \cdot \propto P^{n-1}$$

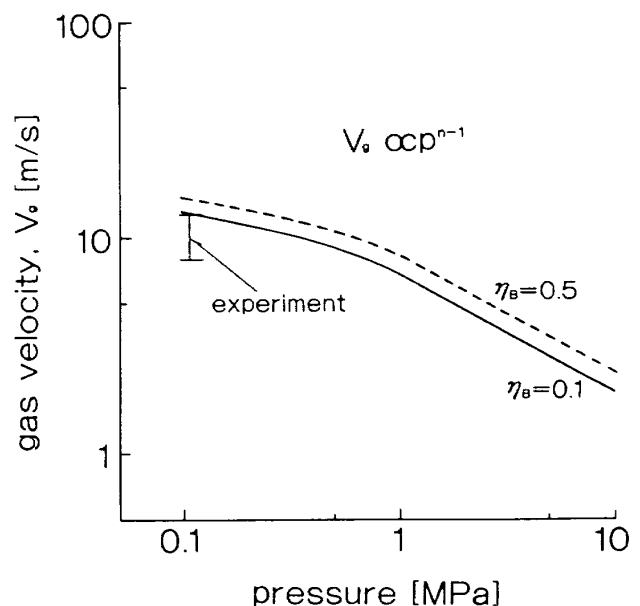
で表される。ここで、 $\rho_p$ : 推進薬の密度、 $\rho_g$ : 生成ガスの密度、 $r$ : 推進薬の燃焼速度 (mm)、 $P$ : 燃焼圧力 (MPa)、 $n$ : 圧力指数とする。

今、 $\rho_g$  をロケット性能計算で求めた燃焼時のガス密度、

$$r = 5.56P^{0.45} \quad (P > 1\text{MPa})$$

$$r = 1.11 \quad (\text{大気圧})$$

を用い、 $\rho_p=1.799\text{g/cm}^3$  として計算を行った(図A2.4)。ボロンの燃焼効率 ( $\eta_B$ ) 0.1と0.5は密閉型ストランド燃焼実験の0.1MPaと2MPaに相当し、それぞれ実線と破線で示した。また、 $H=40\text{mm}$  での  $V_p$  の実験結果も併せて示した。  $V_g$  は燃焼圧力が高くなるほど、 $\eta_B$  が小さいほど低くなる。また、 $\eta_B$  が0.1の場合、 $V_g$  は0.1MPaで13m/



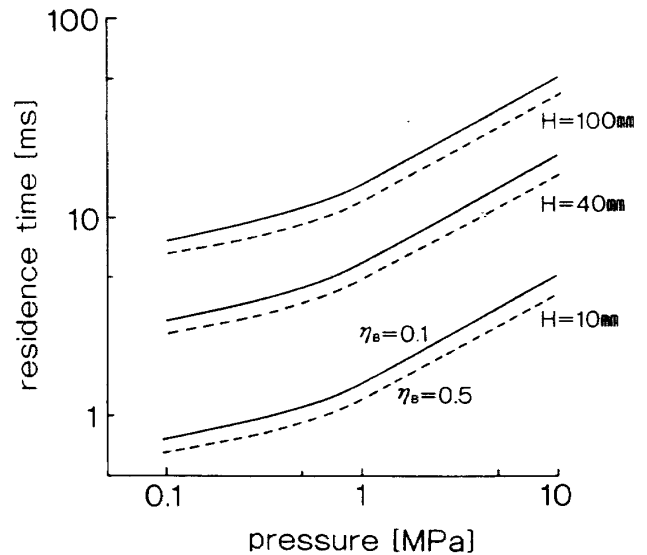
図A2.4 燃焼圧力と平衡ガス速度の変化

s と実験結果の  $V_p$  (上方点火) と非常によく一致する。図A2.5に燃焼距離  $H$  をパラメータとした燃焼圧力と滞在時間  $\tau_t$  の関係を示す。 $\eta_B$  は図A2.4と同様に0.1, 0.5とした。この図から燃焼圧力における滞在時間を推定できる。

以上の考察からボロンの粒子速度を、ストランド試験片の大気圧実験の写真と、計算の両面から求めた。上方点火においては、 $20\text{mm} \leq H \leq 50\text{mm}$  の範囲内で  $V_p = V_g = 13\text{m/s}$  と実験結果と計算値がよく一致し (0.1MPa), このことから  $H=20\text{mm}$  でボロンの粒子速度が平衡計算より推定されるガス速度に達している事がわかる。

8mm<sup>□</sup>上方点火において、 $H < 100\text{mm}$  ならば雰囲気ガスの冷却による影響は考えなくても良い。

密閉型ストランド燃焼器におけるボロン粒子の滞在時間は0.1MPaにおいて計算値で3ms, 実験値で3.5ms~5msと見積もられる。また、高圧での滞在時間は図A2.5から推定でき、4MPaでは10ms ( $H=40\text{mm}$ ) と見積もられる。



図A2.5 燃焼距離をパラメータとした時の燃焼圧力と滞在時間

---

## 航空宇宙技術研究所報告 998号

昭和63年9月発行

発行所 航空宇宙技術研究所  
東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1  
電話三鷹(0422) 47-5911(大代表) ㊦182

印刷所 株式会社 東京プレス  
東京都板橋区桜川 2 - 27 - 12

---

**Printed in Japan**