

ノズル試験のための端面燃焼固体 ロケット・モータの開発

霜田正隆・山谷寿夫・祖父江照雄*・
青柳鐘一郎・斉藤猛男・岩間 彬

Development of an End-Burning Solid Motor and the Application to Nozzle Insert Material Test

By

Masataka SHIMODA, Toshio YAMAYA, Teruo SOFUE,
Shoichiro AOYAGI, Takeo SAITO and Akira IWAMA

Abstract: An end-burning solid motor has been developed, using hard-type polyvinyl chloride restrictor. This polyvinyl chloride tube capable of being expanded remarkably in the radial direction by the internal stress relaxation due to heating, was proved to be feasible as a restrictor for end-burning motors.

The motors were applied for testing rocket nozzle insert materials: graphites, metal-oxide coating graphites, tungsten coating graphite, silicon-carbide coating graphite, sintered copper-tungsten, silicon nitride and miscellaneous fiber-reinforced plastics. Five propellants with widely different flame temperatures, contents of condensed combustion products, oxidation characteristics and firing durations were used. The material performing best with these propellant except in the case of oxygen-augmented motor was some graphites on which tungsten was deposited with the reduction of WF_6 . Simple graphite, refractory metal oxide and silicon carbide coating graphites, sintered copper-tungsten and silicon nitride indicated poor resistance to erosion or thermal cracking at severer conditions. Though fiber reinforced plastic nozzle inserts were the least erosion-resistant materials, they are promising for the application to giant rocket motors in view of good resistance to thermal stress, isotropic erosion rates and production feasibility.

* 宇宙開発事業団

1. はじめに

固体ロケット・モータの巨大化は必然的にノズルの大形化を伴う。しかし、慣用グラファイト材で単一ノズルに成形できるのは、直径1.4 m、推力75トンのミュー・ロケット級(ノズルスロート径430 mm)が限度で、近い将来国産で開発される直径2 mを越える固体ロケットには十分な機械的、熱的強度をもつノズルをグラファイトでつくる見通しはいまのところ立っていない。これに代わる材料として高強度繊維で補強したプラスチックを用いることが提案された。すなわち、高温燃焼生成物の熱と化学攻撃および機械的摩耗によるスロートの或る程度の広がりや断面形状の偏倚による軌道のゆらぎは推進剤グレインを含むモータの設計とスラストベクトル制御装置によって補完する技術にゆだね、靱性に富み、燃焼中にノズルが破壊するような事故を起こしにくい、いわゆるFRP(Fiber Reinforced Plastics)でノズルをつくろうというのである。この種のノズルは既に米国では直径160インチのタイタン3Cロケットで実用化されている。

FRPノズルの開発過程は次のように進行する。まず、ポリマの示差熱天秤、走査熱量計などによる熱測定に始まり、ついでFRP小試験片に対するアブレーション試験[1]、さらに機械的強度の測定などを行なう一次選択がなされる。ここに述べる小形ロケット・モータ実験は二次選択に相当し、一次選択を経た有望材料により、ノズルを試作し、実際のロケット・モータに準ずる条件における性能を評価するもので、一種のシュミレーション実験である。供試FRPノズルはポスト・ミューロケット計画における実用化を目指し、観測ロケット材料班が開発したものである。同時に、慣用グラファイトノズルのインサート部分に耐高温金属酸化物、炭化けい素、およびタングステンを被覆したもの、銅タングステン焼結合金およびセラミックス製ノズルインサートについても燃焼実験がなされた。

ノズル試験にあてるべき小形モータは燃焼時間を実機水準にさせるために、側面燃焼では不可能であり、端面燃焼モータにしばられる。しかし、慣用推進剤グレインを装填した端面燃焼モータは、径に自ずから制限がある以上、燃焼速度が足りずそのために供試ノズルスロート径は極端に小さくなる。たとえば、Johnston[2]やBartel[3]はそれぞれ7.0 mm ϕ と6.7 mm ϕ のスロート径をもつノズルインサートを各種材料で試作し、燃焼実験がなされているが、グレイン長さが短く、低燃焼速度の推進剤を用いているにもかかわらず燃焼時間が短か過ぎること、スロート径が実機の場合と比べて余りにも小さく、熱応力、浸食率、FRP材の場合には炭化層の生成速度、熱層の厚さなどのデータが実機応用への判断資料としてそのままでは使えないうらみがある。

このような寸法効果を排除するために、スロート径ができるだけ大きなノズルインサートを採用することを心掛け、そのために慣用推進剤より数倍高い燃焼速度をもつ推進剤を開発する目標を立てた。あわせて、安定な燃焼を得るために、新しい側面燃焼抑制方法を創案し、端面燃焼モータのアキレス腱といわれる問題点を解決した。以下、その端面燃焼モータの開発経過と地上燃焼実験の概要を述べる。

2. 端面燃焼モータの推進剤グレインの成形法

端面燃焼モータは質量比を高くすることができる——音響的振動燃焼を起こしにくい——などの長所を有する半面、推進剤の線燃焼速度を慣用のものより大幅に増加させないと、前述のようにノズルスロート径を極端に小さくしなければならない——点火システムと側面レストリクタに高度の技術が要求される——等の隘路がある。とくに、レストリクタの機能が不完全であると、側面へ燃焼ガスが侵入し燃焼面積が急激に増大することとなり、モータの爆発にもつながりかねない。したがって、レストリクタ技術は端面燃焼モータの要石といえよう。

筆者らは安価で処理、施行が簡単なレストリクタ材料として膨張性塩化ビニル〔4〕(表1)を見出した。これを用いたグレインの成形過程は図1に示す通りであるが、具体的に作業順序を述べると次のようになる。

(1) モータの内径に合わせて所定の肉厚をもつFRP製または合成樹脂ライナを用意する。

(2) ライナの内径より僅かにその外径が小さい膨張性塩化ビニルパイプ(三菱樹脂株式会社、ヒシパイプE)をライナに内挿、乾燥器に入れて110℃、30分間加熱し、膨張した塩ビパイプをライナ内側に密着させる。次に、ライナに合わせて塩ビパイプの一端を切りとる。これを底側とし、燃焼筒を立て、推進剤ドウを注形・硬化した後、もう一方の端をライナの長さに合わせて切りとると、カートリッジ結合または直填方式による推進剤グレインができる。

この塩ビレストリクタで、推進剤ドウの硬化過程における燃料結合剤成分の重合収縮によるグレインとレストリクタ間が剥離をするトラブルを防ぐことができる。何故ならば、燃焼筒とライナによって外周が拘束されているため、加熱過程においてレストリクタは、軸方向に伸びるとともに内側に向けて肉厚を増そうとするためグレインの体収縮はそれによ

って補なわれるからである。また、塩ビは幸いなことにポリウレタンやポリブタジエン系推進剤グレインとの接着力が非常に強く、レストリクタとして優れている。

半面、塩ビは二次転移点が高く低温でぜい化しやすい。しかし、絞り加工によってパイプ

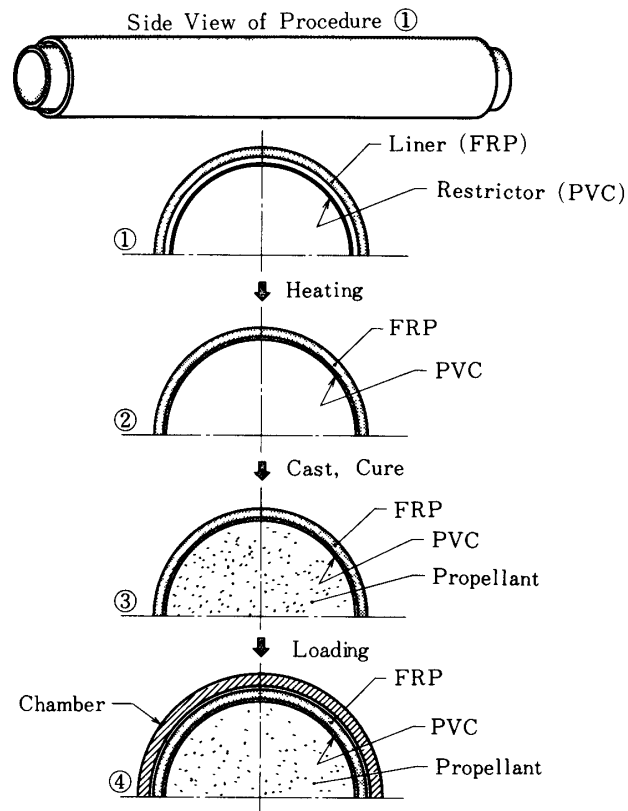


Fig. 1 Propellant Grain Production Process

表1 レストリクタの物理的性質（膨張性硬質塩化ビニル管）

比重	1.43
せん断応力	550 ~ 630 kg/cm ²
切断時伸び	50 ~ 150 %
圧縮弾性係数	2.5×10^4 kg/cm ²
ポアソン比	2.6 ~ 2.8
曲げ応力	~ 1000 kg/cm ²
圧縮応力	~ 1000 kg/cm ²
熱伝導係数	0.13 ~ 0.15 kcal/m · hr °C
比熱	0.2 ~ 0.3 cal/°C · gr
線膨張係数	$6 \sim 8 \times 10^{-5}$ °C ⁻¹
燃焼性	自己消火性

を製造し、内部に畜積された応力を、加熱することによって緩和・膨張させる特性は、塩ビに限らずポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネイトなどのパイプにも付与できるので、ロケットモータに課せられる環境条件に適ったプラスチックを選んでレストリクタをつくることができる。

3. 実験装置

3.1 モータ

図2に供試厚肉モータの略図が示されている。1900 mmLの推進剤グレインをフルサイズとし、それより短いグレインを使用する場合には余分のスペースを鋼製円壻で埋め、カートリッジ形の推進剤グレインを装填して100回におよぶ燃焼試験を端面燃焼モータで実施した。

表2にモータ諸元が示されている。燃焼中におけるノズル閉塞の危険を極力避けるために、ノズルスロートの初期径12~15mm^φ 推進剤グレイン有効径125mm^φと、端面燃焼モータとしてはかなり大きな値に採って、このモータ諸元に適う推進剤組成を開発した。

モータにはノズルスロートの上流側に圧力ピックアップ取付けのための孔と、ノズルインサート外面の温度を知る熱電対挿入用の孔がノズル保持金具にあげられている。

3.2 ライナ

燃焼室壁とノズル保持金具の過熱を避けるために、FRP製のライナを用いた。ライナはシリカ布EA502QCH（日本ガラス繊維）およびフェノール樹脂・プライオーヘン5900（大日本インキ）からなり、樹脂含有率37%（wt）である。成形は中子にポリプロピレンシートを巻き、フェノール樹脂含浸シリカ布を巻いて、外側金枠にて強く圧縮し、10 kg/cm²（gage）加圧炉で160°C、2時間硬化し、機械加工を施した。前述のようにFRPライナは推進剤グレインのレストリクタの径方向への膨張限界を設定する役割ももたせている。初期自由体積の部分にも同じFRPライナが使われグレインを固定している。

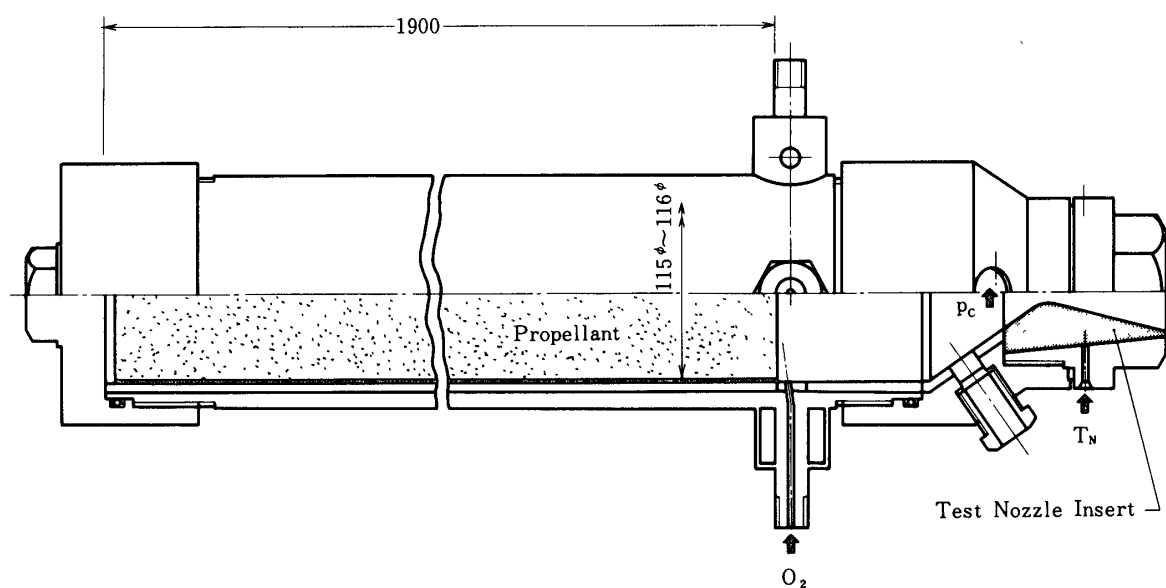


Fig. 2 End-Burning Type Test Motor

表2 供試端面燃焼モータ諸元

推進剤グレイン径	115.4 ~ 125.5 mm ϕ
長さ	56 ~ 1900 mm
重量	1000 ~ 36500 g
レストリクタ厚さ	2.0 mm
ライナ厚さ	5.5 mm
ノズルスロート径	13 ~ 15 mm ϕ
初期自由体積	1540 cm ³
点火薬	B-KNO ₃ , ポリブタジエン推進剤

3.3 ノズル

本実験に供したノズルはグラファイト、耐高温材料、耐高温材料で被覆したグラファイトおよびFRPの4種に分けて表3に掲げられている。これらのうち、FRPノズルについては材料部担当研究室が素材と加工条件を指示し、メーカーにつくらせたもので、詳細は本誌他ページに記述されている。

ノズルの寸法と形状は図3に示されているように、入口と出口角度がそれぞれ70°と29°の円錐形で膨張比は13~18、スロート径は13~15 mm ϕ である。

表3 ノズル材料

種類	材 料	成 形 法	供給メーカーおよび担当研究室
耐高温材料	窒化けい素(Si_3N_4) 銅タングステン(Cu(25)-W(75))	ホットプレス 焼結	日本電工, 小原研 住友電工, 山崎・岩間研
耐高温材料 被覆グラ ファイト	炭化けい素(SiC) / グラファイト (G108) タングステン / グラファイト(G 108) タングステン / グラファイト(P 2239) タングステン / グラファイト(P 5890)	プラズマ溶射 プラズマ溶射 WF ₆ 還元蒸着 "	東海電極, 仁木研 東京メタリコン, 東海電極, 岩間研 エアプロダクトアンドケミカルス, 東京ルロー, 岩間研
グラファイト	P 2239 GP 3025 G 108 G 116 ATJ	モールド モールド モールド モールド モールド	東京ルロー, 岩間研 東海電極, 岩間研 東海電極, 岩間研 東海電極, 岩間研 ナショナル・カーボン
FRP	ガラスクロス(EMH25CH) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	日本ガラス繊維, 大日本インキ 恒栄産業, 河田・小林研
	シリカクロス(EA 502 Q) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	日本ガラス繊維, 大日本インキ 恒栄産業, 河田・小林研, 小原研
	グラファイトクロス(EMH25AH) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	日本ガラス繊維, 大日本インキ 恒栄産業, 小原研
	カーボンクロス(GLCP6) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	日本化薬, 大日本インキ, 恒栄産 業, 河田・小林研, 小原研
	グラファイトクロス(KGF200) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	クレハ化学, 大日本インキ, 恒栄 産業, 河田・小林研, 小原研
	カーボンクロス(GF-20) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	日本カーボン, 大日本インキ 恒栄産業, 河田・小林研
	カーボンクロス(カーボンZ2-1) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	日本カーボン, 大日本インキ 恒栄産業, 河田・小林研
	カーボンクロス(GF-20) ポリイミド(HI400)	モールド	日立, 神戸・三田研
	カーボンクロス(GF-20) ポリイミド(トレニース#1500)	モールド	トーレ, 神戸・三田研
	カーボンクロス(GF-20) ポリイミド(イミダロイTVB2703)	モールド	東芝, 神戸・三田研
	カーボンクロス(GF-20) ポリイミド(ケルイミド601)	モールド	ローン・プラン, 神戸・三田研
	カーボンクロス(GF-20) イミダイト(2320)	モールド	富士電機, 三田研
カーボンクロス(トレカ#2002) フェノール樹脂(プライオーヘン5900)	モールド	トーレ, 河田・小林研	

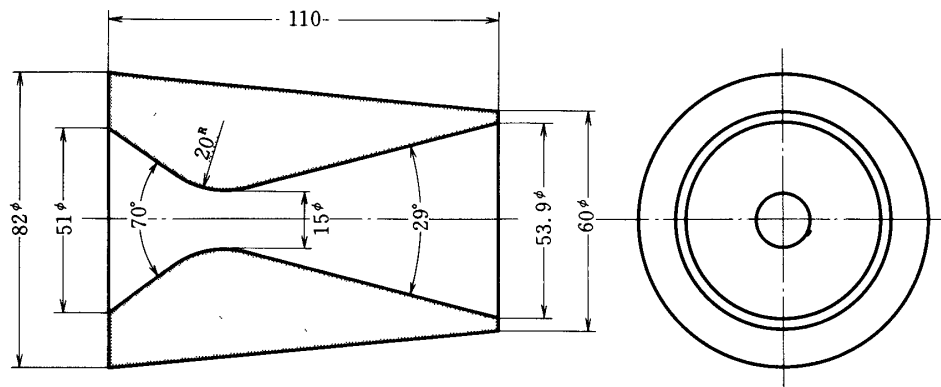


Fig. 3 Dimension of Test Nozzle Insert

ノズルの性能は燃焼前後におけるスロート面積の拡がりや形状の変化およびノズルインサートの重量変化で比較した。また、その一部については燃焼後に軸方向に切断し、炭化層の厚さの測定やX線マイクロアナライザによる線分析がなされた。

ノズルインサートはシリコングリースを塗布してノズル保持金具に挿入され、燃焼圧力による密着方式のため両部品間の接着はなされていない。

3.4 推進剤

表4に本実験に用いた推進剤を示す。準備した推進剤は、(A)高燃焼速度、低燃焼温度の予備実験用。(B)A推進剤グレインを装填したモータに酸素を吹きこみ高燃焼温度にし、燃焼ガスに少量の酸化成分が含まれるもの。(C)アルミニウム粉/亜クロム酸銅/過塩素酸アンモニウムからなるペレット(径5.14mm、厚さ3.35mm)を推進剤ドウ(バインダ推進剤と称する)に混入し、燃焼温度、機械的浸食率に関連する燃焼生成物に凝相金属酸化物の最も多い推進剤。(D)2700Kと中程度の燃焼温度をもつ推進剤。(E)燃焼温度が3000Kと慣用推進剤のそれと同水準にあるもの——以上5種類である。これらの線燃焼速度は図4に示されているように、モータの定常圧において15~50mm/secで、端面燃焼ロケットの要求にある程度応えている。

3.5 計測

燃焼室圧力・推力およびノズル温度——時間曲線はそれぞれひずみゲージ変換器および0.1mmφクロメル・アルメル熱電対を用い、増幅器を経てそれらの出力を電磁オシログラフに記録することによって得られた。酸素増強モータでは酸素流量はボンベ重量変化を直接秤量して求められた。

ノズル性能の量的評価はノズルインサートの燃焼前後における重量を精秤した差と、スロート面積の10倍投影器による相当直径の算出値と、形状のスケッチにもとづいてなされた。

スロートの浸食率(E_r)は燃焼後のスロート面積(A_{tb})から次式によって求められる。

表4. 供試推進剤の組成と理論性能

推進剤	A	B	C	D	E	
特長	高燃速, 低燃焼温度	高燃速, 酸素増強	高燃速, 高燃焼温度	高燃速, 中燃焼温度	高燃速, 高燃焼温度	
燃料結合剤成分	ポリブタジエン 20部 (重量)	ポリブタジエン 18.5	ポリウレタン 12.7	ポリブタジエン 16.4	ポリブタジエン 14.9	
酸化剤成分	過塩素酸アンモニウム 60	過塩素酸アンモニウム 55.6	過塩素酸アンモニウム 34.3	過塩素酸アンモニウム 65.6	過塩素酸アンモニウム 72.8	
金属燃料	アルミニウム粉 8	アルミニウム粉 7.4	アルミニウム粉 2.2	アルミニウム粉 8.2	アルミニウム粉 8.8	
燃焼触媒	銅クロマイト 4	銅クロマイト 3.7	銅クロマイト 0.8	銅クロマイト 1.6	銅クロマイト 1.8	
固体添加剤	0.1mmφ銅線 8	0.1mmφ銅線 7.4	ペレット* 50	0.1mmφ銅線 8.2	0.1mmφ銅線 1.8	
ガス添加剤	—	酸素 7.4	—	—	—	
燃焼圧力(atm)	50	40	40	50	40	
燃焼温度(K)	2330	3303	3450	2742	3024	
燃焼 ガス (mole%)	CO ₂	1.53×10^{-1}	4.41	4.25	1.35	2.74
	CO	33.18	28.08	14.07	27.93	24.31
	H ₂ O	1.09	22.29	29.46	10.41	19.50
	H ₂	41.62	18.13	12.25	31.96	23.59
	N ₂	5.86	5.67	8.72	6.86	7.73
	HCl	11.23	9.84	13.86	13.40	14.52
	Al ₂ O ₃ (l)	3.30	2.96	5.69	3.66	3.86
	O	$< 1 \times 10^{-4}$	9.62×10^{-2}	4.22×10^{-2}	5×10^{-4}	1.22×10^{-2}
	O ₂	$< 1 \times 10^{-4}$	4.68×10^{-2}	4.00×10^{-2}	1×10^{-4}	4.0×10^{-3}
	H	1.01×10^{-1}	2.39	2.82	5.54×10^{-1}	1.27
	OH	5×10^{-4}	1.24	3.14	4.63×10^{-2}	3.88×10^{-1}
	N	$< 1 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	8×10^{-4}	0	1×10^{-4}
	NO	$< 1 \times 10^{-4}$	8.72×10^{-2}	3.63×10^{-1}	1.8×10^{-3}	2.20×10^{-2}
	Cl	1.97×10^{-2}	8.71×10^{-1}	2.11	1.50×10^{-1}	5.33×10^{-1}
	Cl ₂	$< 1 \times 10^{-4}$	1.4×10^{-3}	5.4×10^{-3}	3×10^{-4}	1.2×10^{-3}
	Al ₂ O	$< 1 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	2.0×10^{-4}	0	$< 1 \times 10^{-4}$
	AlO	$< 1 \times 10^{-4}$	2.8×10^{-3}	6.1×10^{-3}	0	4×10^{-4}
	AlCl	3.65×10^{-2}	7.6×10^{-2}	8.7×10^{-2}	2.69×10^{-2}	9.83×10^{-2}
	AlCl ₃	1.37×10^{-1}	2.7×10^{-3}	5.5×10^{-3}	1.46×10^{-2}	8.6×10^{-3}
	AlClO	1.90×10^{-2}	6.27×10^{-1}	1.26	9.90×10^{-2}	3.37×10^{-1}
CuO	3.12	3.04	4.96×10^{-1}	3.426	9.65×10^{-1}	
Cr ₂ O ₃	1.21×10^{-1}	1.18×10^{-1}	2.59×10^{-1}	1.326×10^{-1}	1.44×10^{-1}	

* ペレットは過塩素酸アンモニウム76部, アルミニウム20部および銅クロマイト4部からなる。したがって, 推進剤グレインの組成としては, ポリウレタン12.7部, 過塩素酸アンモニウム72.3部, アルミニウム粉12.2部および銅クロマイト2.8部となる。

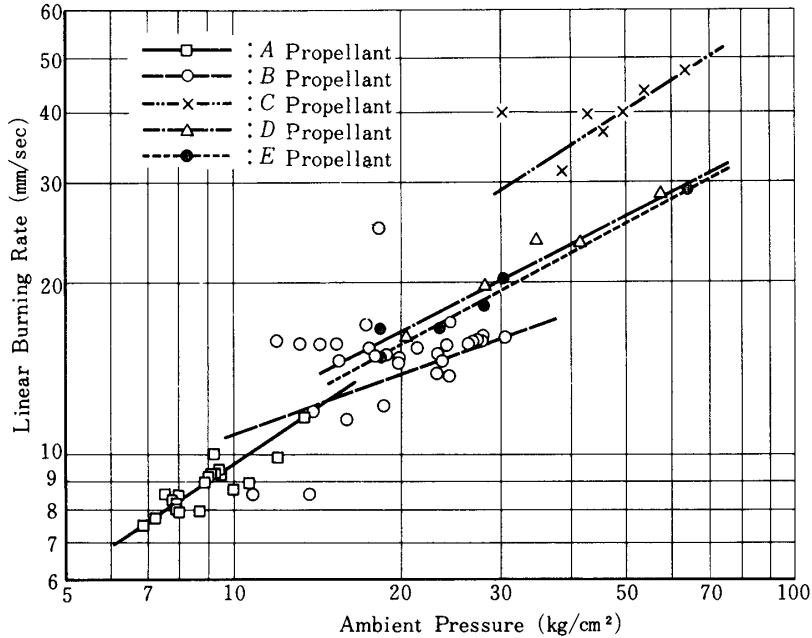


Fig. 4 Linear Burning Rates

$$E_r = (\sqrt{A_{t_b} / \pi} - r_{t_0}) / t_b$$

ここに、 r_{t_0} = 燃焼前のスロート半径

t_b = 燃焼時間

4. 実験結果

4.1 A推進剤グレインモータ

圧力-時間曲線は図5・1～5・21に示されているように、ポリイミドとポリベンゾイミダゾール系FRPノズルを除きすべて正常で、浸食の発生による圧力減少はなかった。端面燃焼モータは理論的には圧力・推力-時間曲線が、もしスロートに浸食がなければ中立形となる筈である。が、燃焼初期には被着火面全体に火炎が広がるのに時間がかかる——凝相金属酸化物がスロートから上流にかけてたまり、スロートの有効径が縮められる——自由空間部のライナが加熱されるに伴い放射の影響により線燃焼速度が増加する——燃焼面に凹凸ができ有効燃焼面積が若干増大した後に定常状態になる——などの理由で、着火後2～6秒は圧力・推力が漸増し、以後スロートの浸食がない場合でも、スロートを狭めていた凝相金属酸化物の推積層が逸散して漸減傾向を辿る。

燃焼温度が十分高いとき、あるいは凝相金属酸化物の燃焼生成物中に占める量が少なければ、スロートの有効径が燃焼初期に狭められる割合は小さくなるが、この推進剤は予備実験で燃焼温度が2330Kと低いために、分解ガスの発生によって表面の付着物が追い出される傾向が強いFRPノズルでさえ、凝相金属酸化物の推積量が多い。

Fig. 5 Combustion Chamber Pressure and Nozzle Temperature- Time Histories with A Propellant Grain Motors

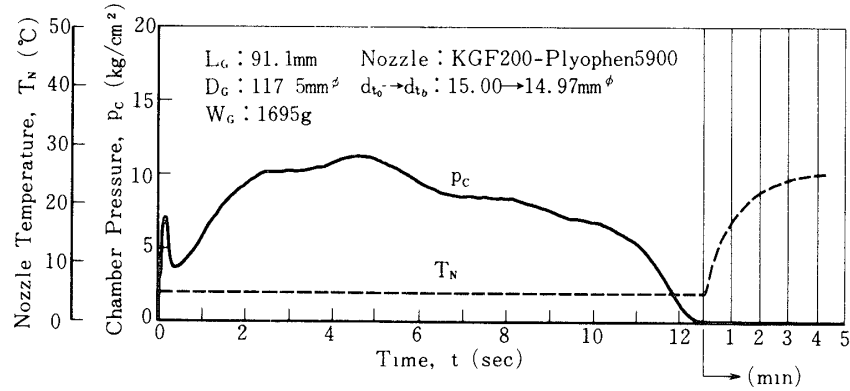


Fig. 5·1 (Run 12)

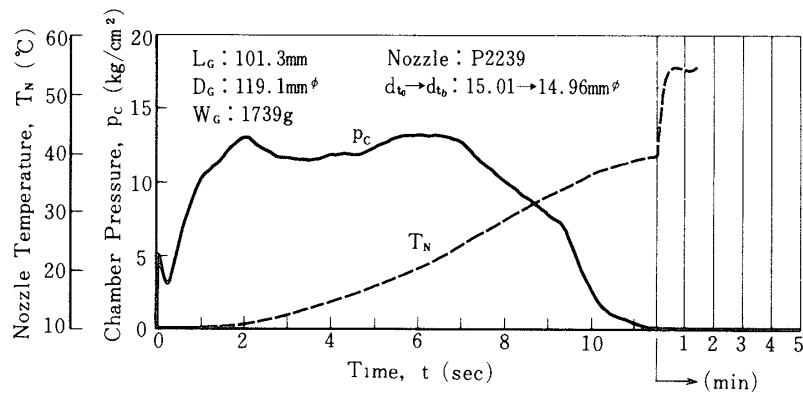


Fig. 5·2 (Run 14)

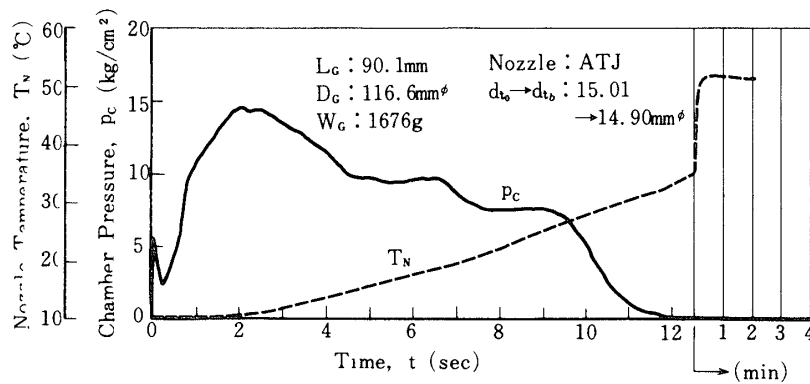


Fig. 5·3 (Run 15)

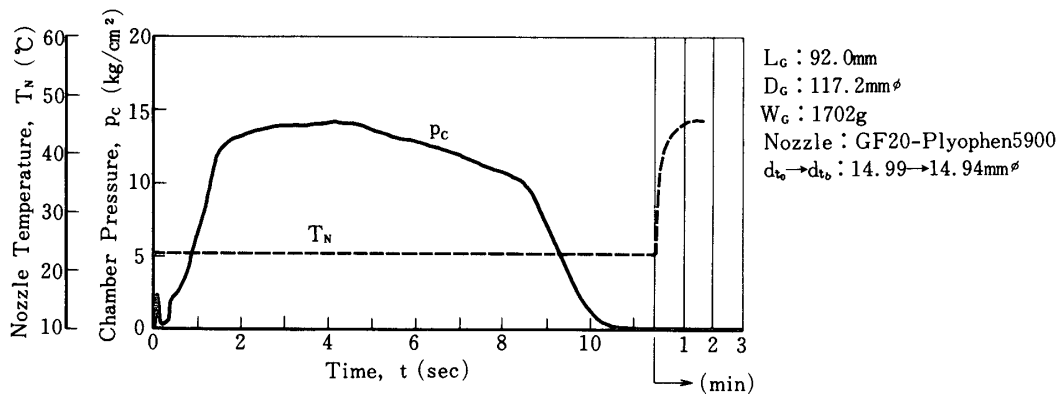
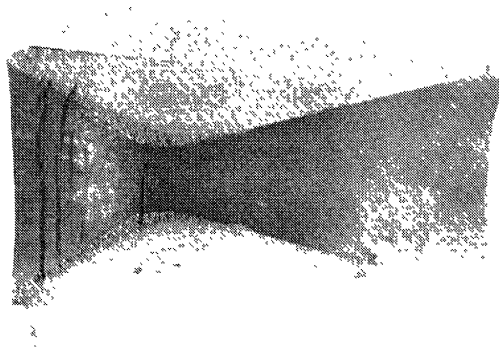
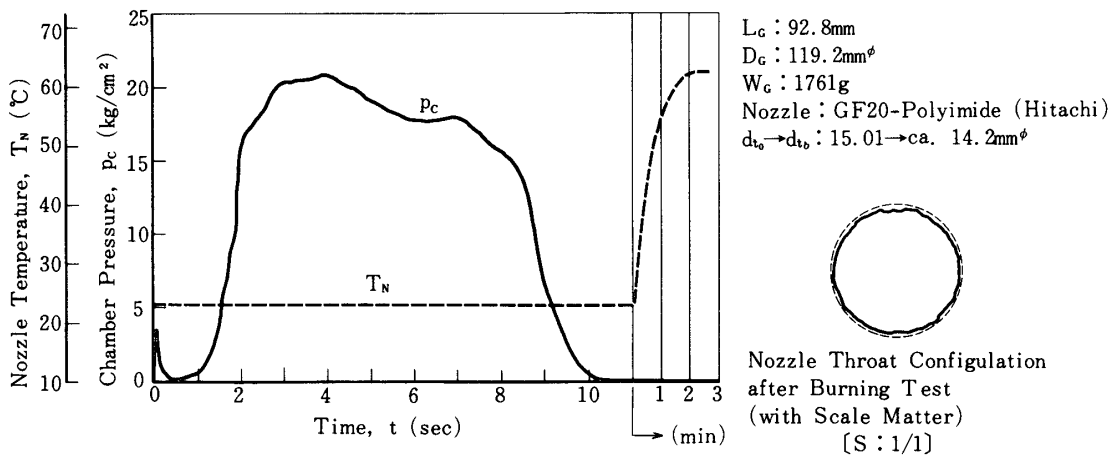


Fig. 5·4 (Run 16)



A Photo of Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert (scale : 1/2)

Fig. 5·5 (Run 17)

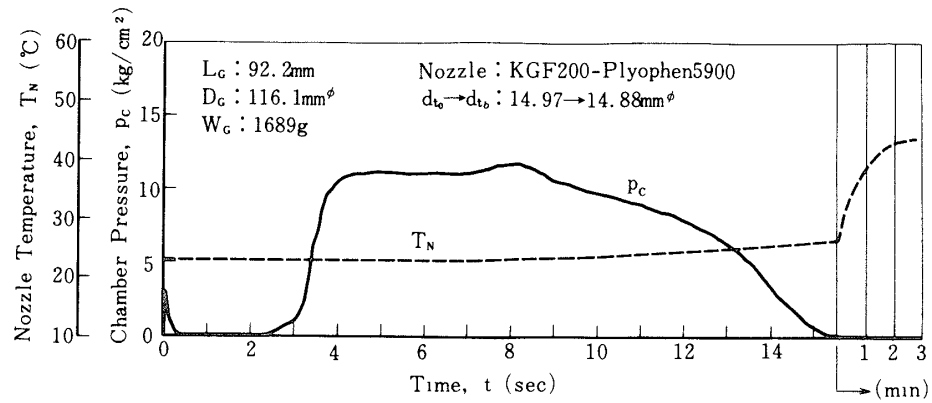


Fig. 5·6 (Run 18)

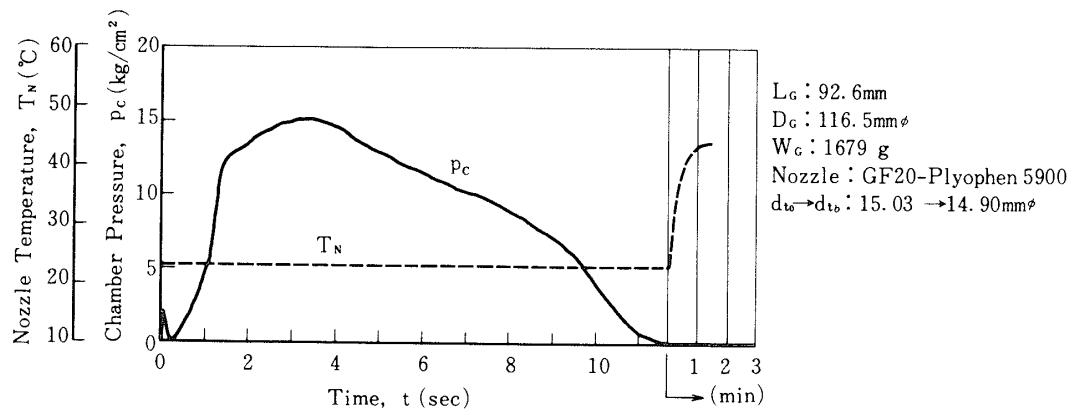
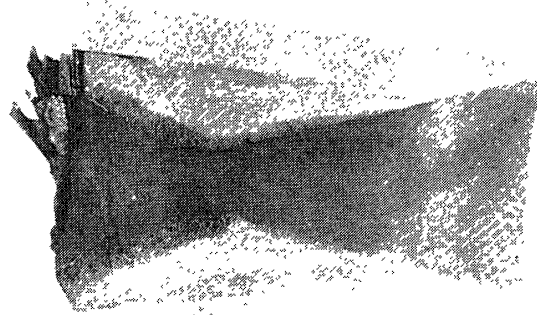
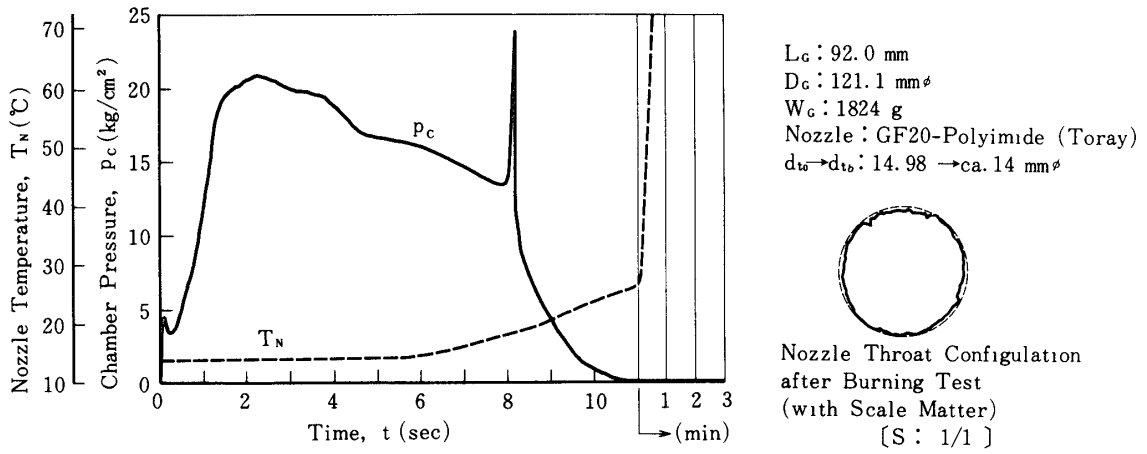


Fig. 5·7 (Run 19)



A Photo of Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert (scale : 1/2)

Fig. 5-8 (Run 20)

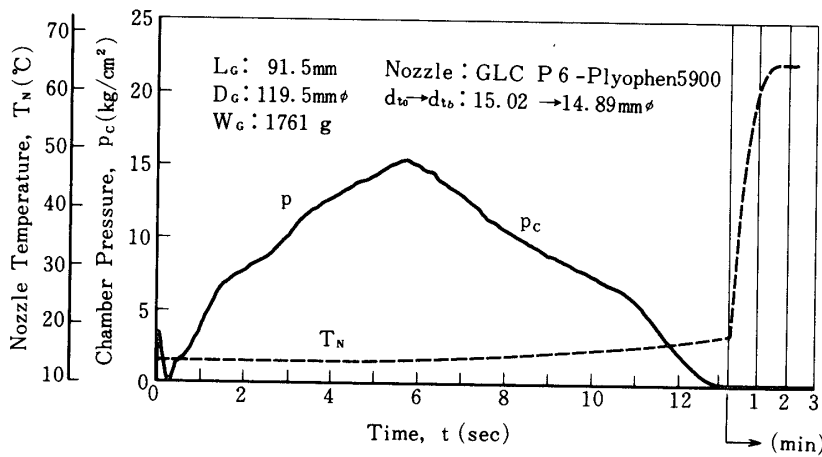


Fig. 5-9 (Run 21)

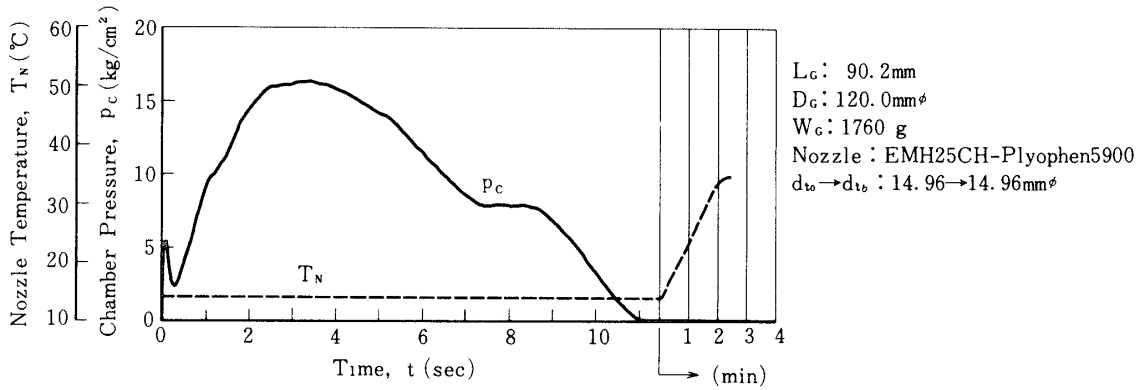


Fig. 5-10 (Run 22)

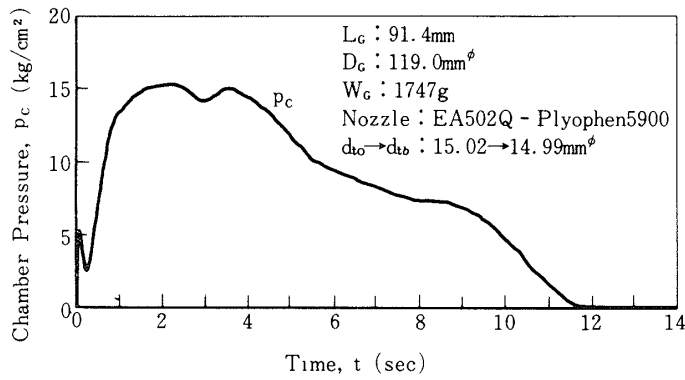
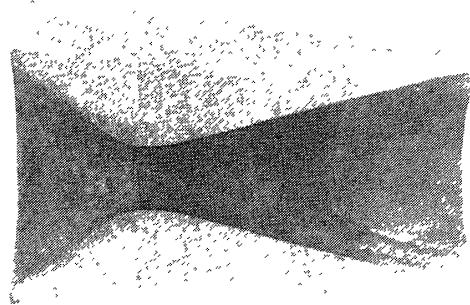
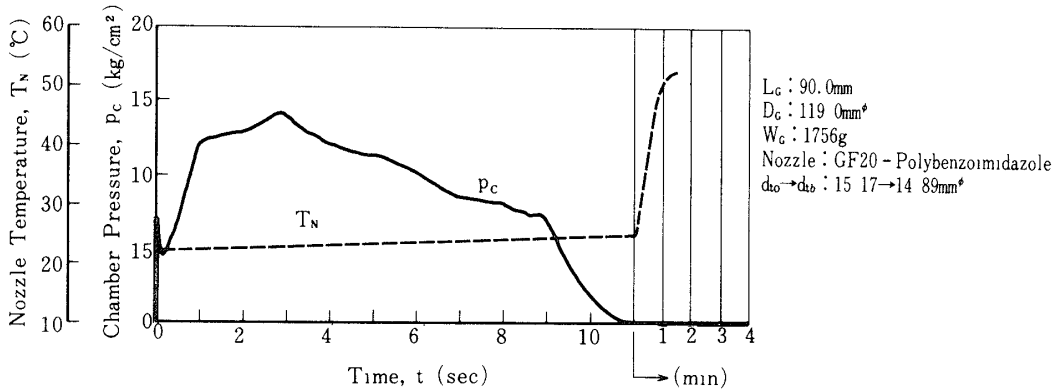


Fig. 5-11 (Run 23)



A Photo of Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert (scale: 1/2)

Fig. 5-12 (Run 24)

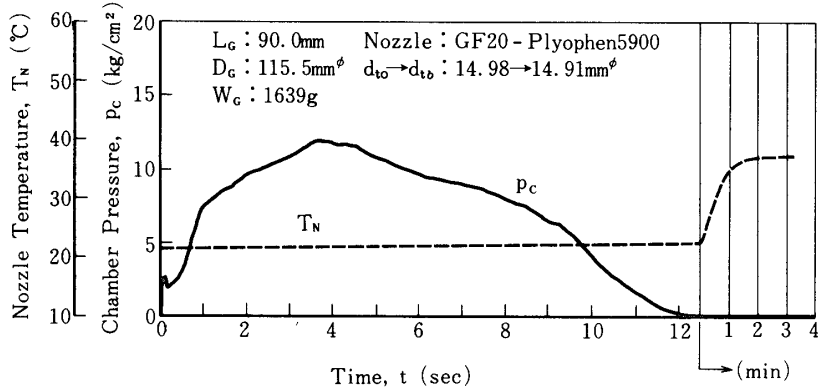


Fig. 5-13 (Run 25)

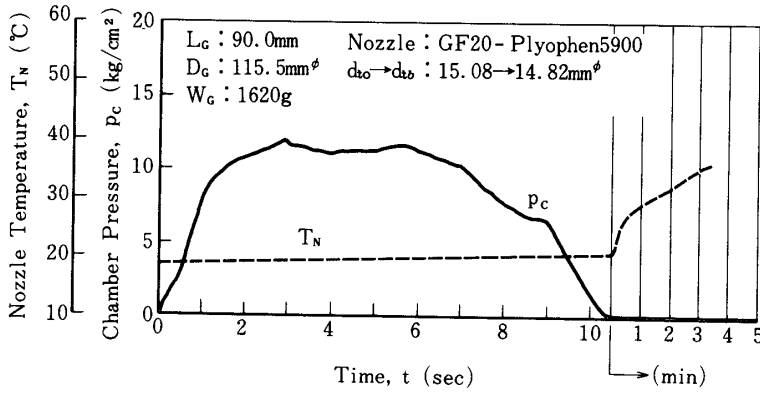


Fig. 5-14 (Run 26)

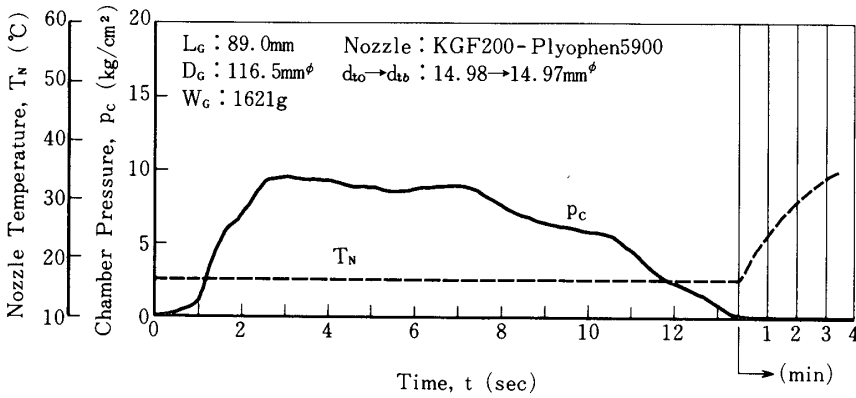


Fig. 5-15 (Run 27)

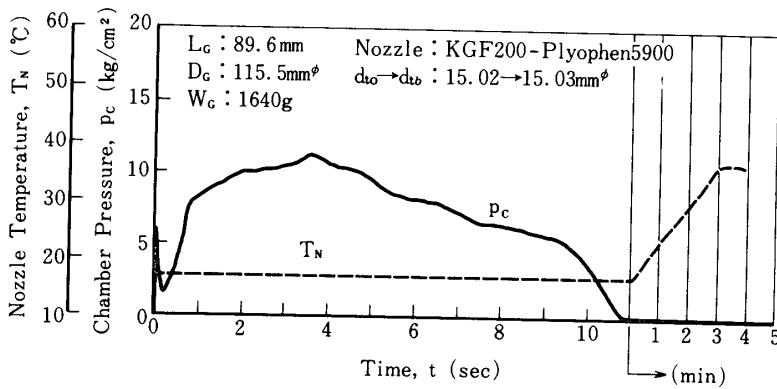


Fig. 5-16 (Run 28)

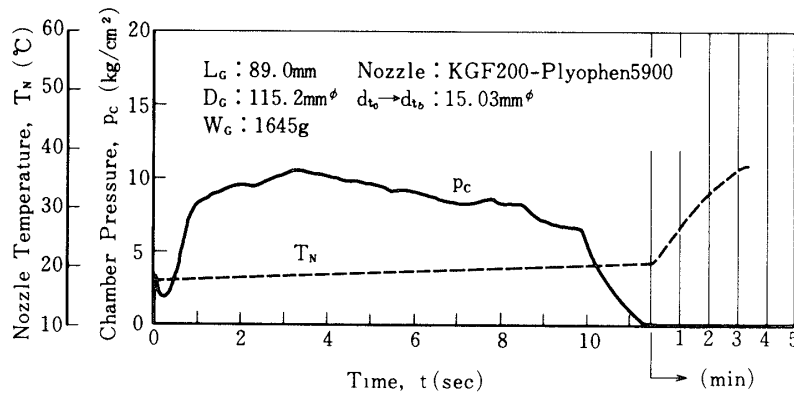


Fig. 5·17 (Run 29)

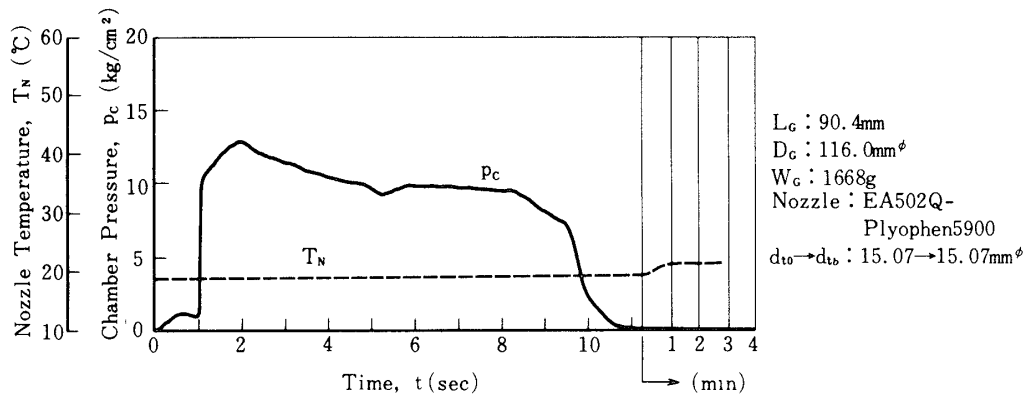


Fig. 5·18 (Run 30)

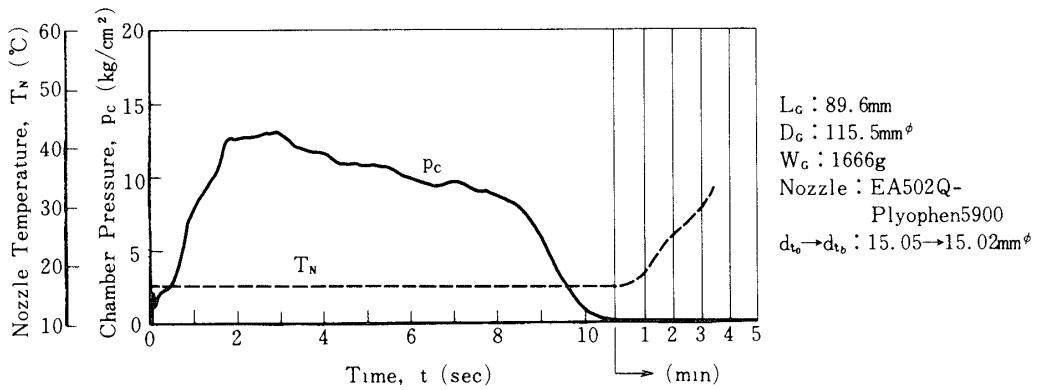


Fig. 5·19 (Run 31)

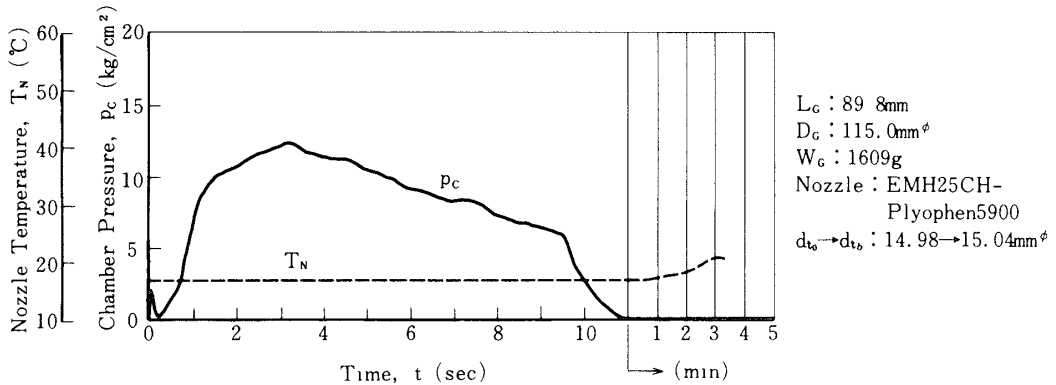


Fig. 5·20 (Run 32)

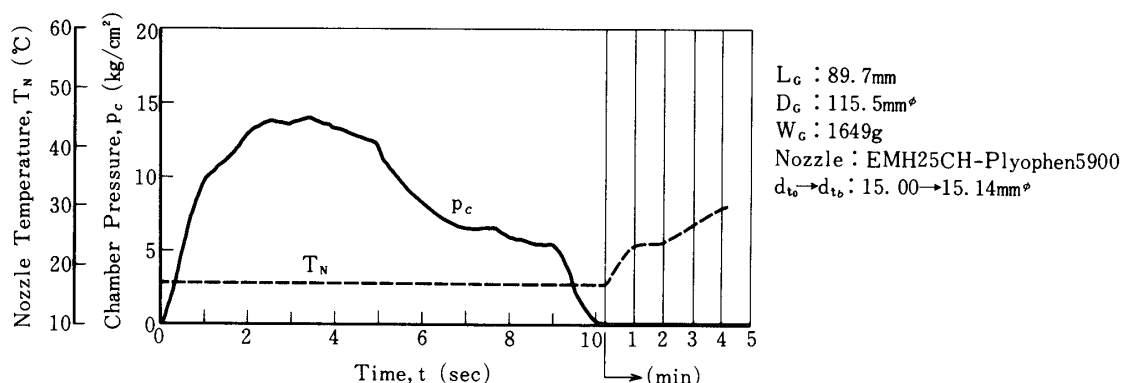


Fig. 5-21 (Run 33)

したがって、凝相生成物を含む燃焼ガス流による浸食はスロート表面にこれらの推積が存在する間は熱的因子の影響が支配的である。ポリイミド-CFRPノズルは成形条件が不良であったために、燃焼途中で膨潤を起こした。定常圧力の異常な増加(図5・5)や燃焼末期における圧カスパイク(図5・8)がそれを裏付けている。他のノズル材料では浸食がほとんどみられないのは、約10秒の燃焼時間ではノズル内面が直接高温ガスに触れないためで当然の結果である。

4.2 B 推進剤グレインモータ

ノズルの浸食は高温による熱分解や昇華、主として凝相燃焼生成物による機械的摩耗のほ

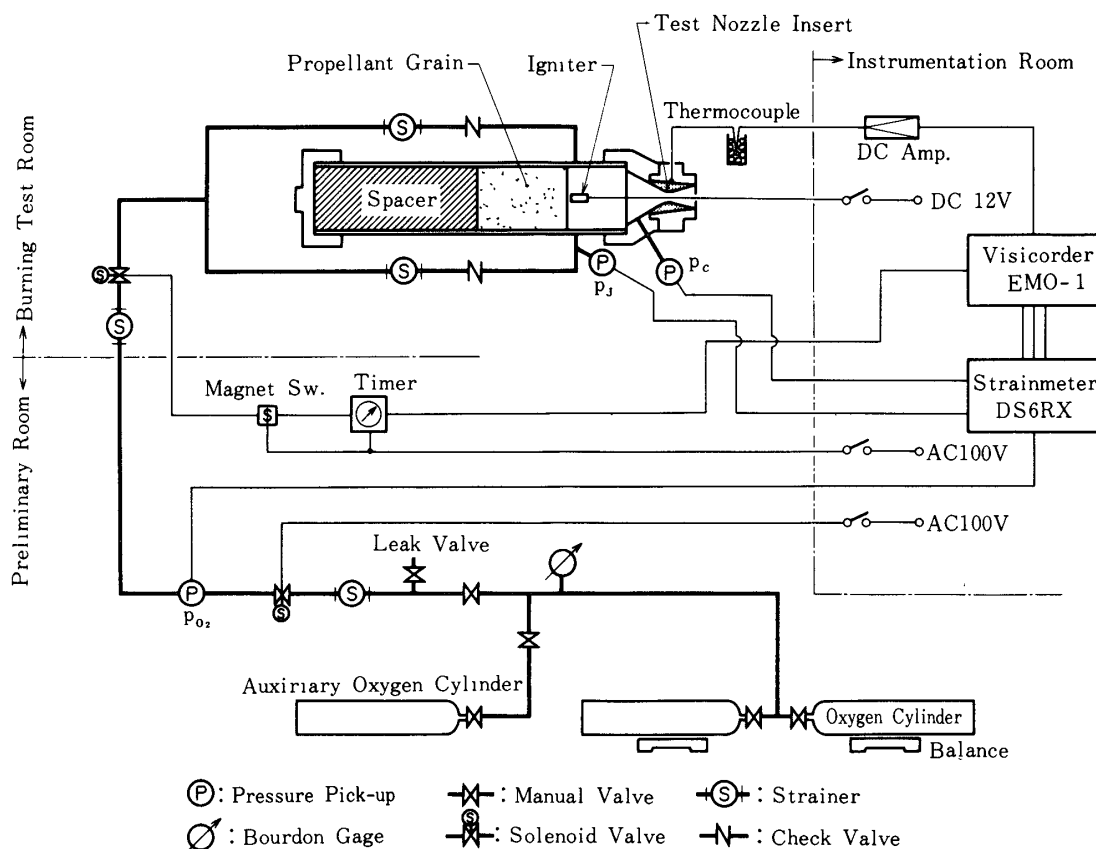


Fig. 6 Block Diagram of Oxygen-Augmented Solid Motor and Measurement System

かに、酸化性ガスによる化学攻撃を考慮しなければならない。この因子の影響を知るために、高圧酸素ガスを燃焼時間内に一定流量で一定時間噴射することを試み、図6に示されている装置を準備した。圧力-時間曲線が示されている図7・1~7・31から解るように、グラファイトノズルはごく僅かな浸食しかみられなかったが、FRPノズルはいずれも程度の差はあれ強い浸食が発生した。燃焼後のスロートの点検とガス分析の結果、互いに向かい合う2個の噴出口からモータ軸に直角に噴きこまれた酸素の、グレイン燃焼ガスとの混合と反応は均一ではないことが判った。何故ならば、図7・16の燃焼後のスロート写真に示されているように、モータ軸と噴射口を結ぶ線によって形成される平面と同位置の点でスロートに強い浸食がみられ、FRPノズルは微量の酸化性ガスが燃焼ガス中に存在すると、たちまち激しい浸食を起こすからである。FRPとグラファイトを軸と直角方向に各2mm厚ずつ積層したノズルにおいては浸食率が低いのは、FRPの分解ガスがグラファイトの表面酸化と熱劣化を防いでいるためであろう。

Fig. 7 Combustion Chamber Pressure, Oxygen Pressure and Nozzle Temperature-Time Histories with B Propellant Grain Motors
[Equivalent diameter is defined as $d_{tb} = 2 (A_{tb}/\pi)^{1/2}$]

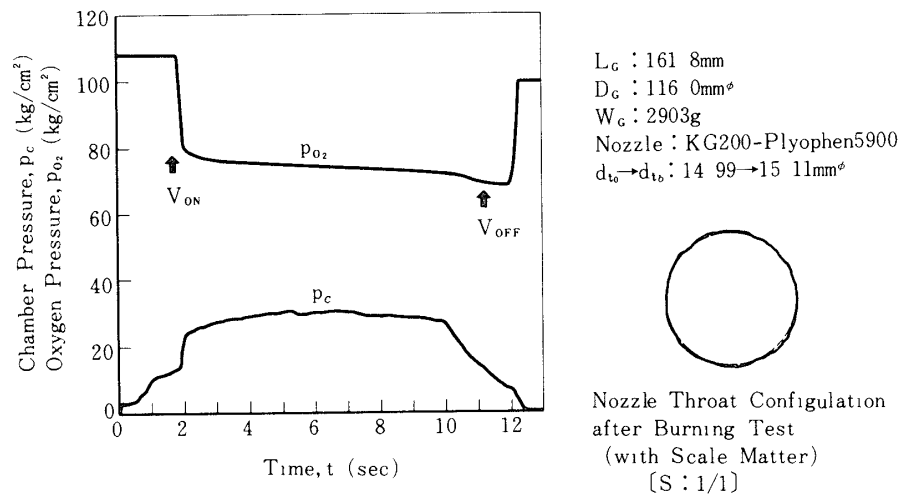


Fig. 7.1 (Run 35)

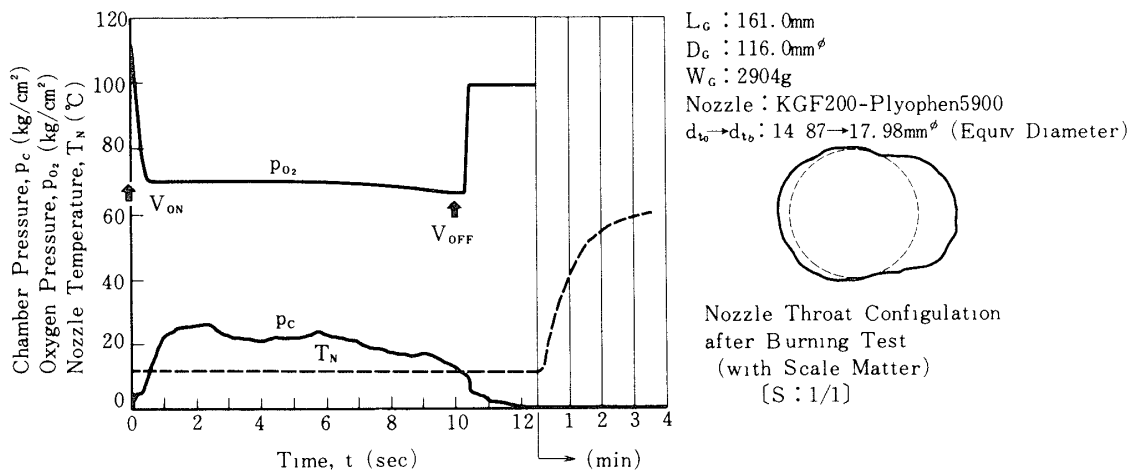


Fig. 7.2 (Run 37)

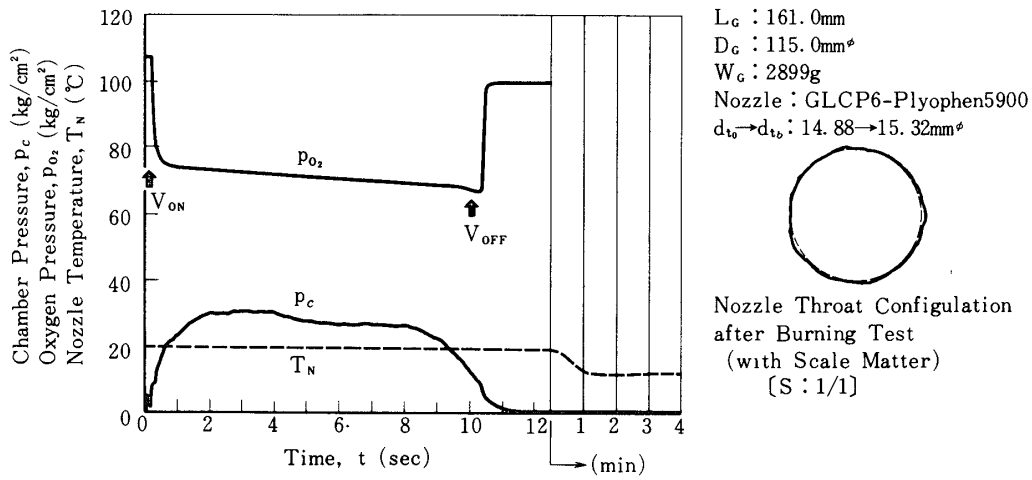


Fig. 7-3 (Run 39)

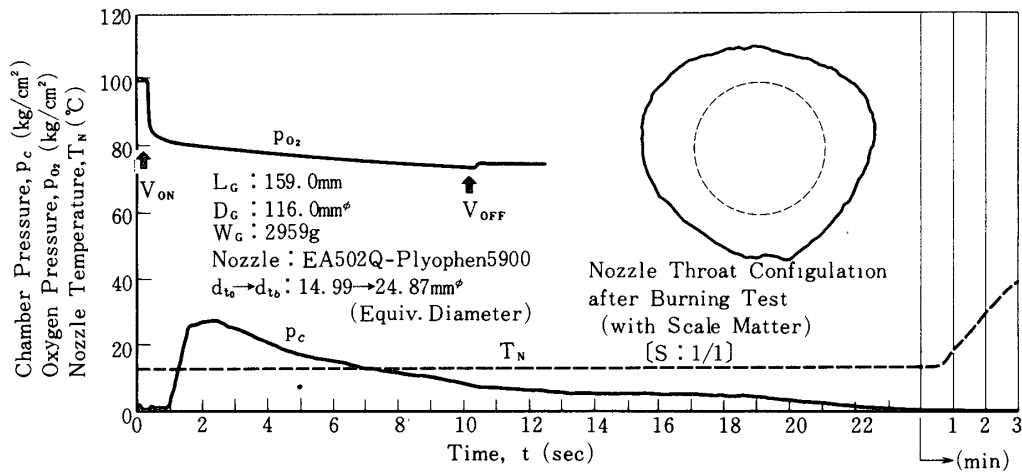


Fig. 7-4 (Run 41)

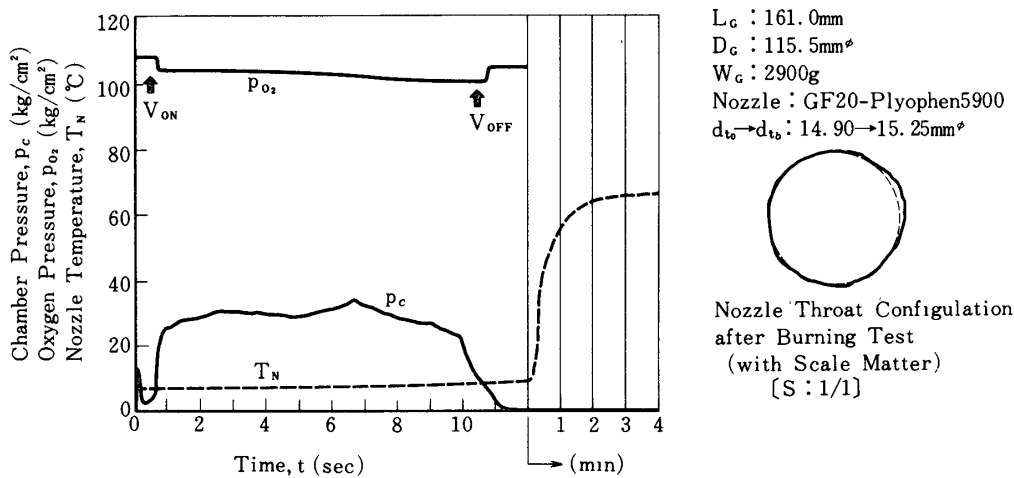


Fig. 7-5 (Run 42)

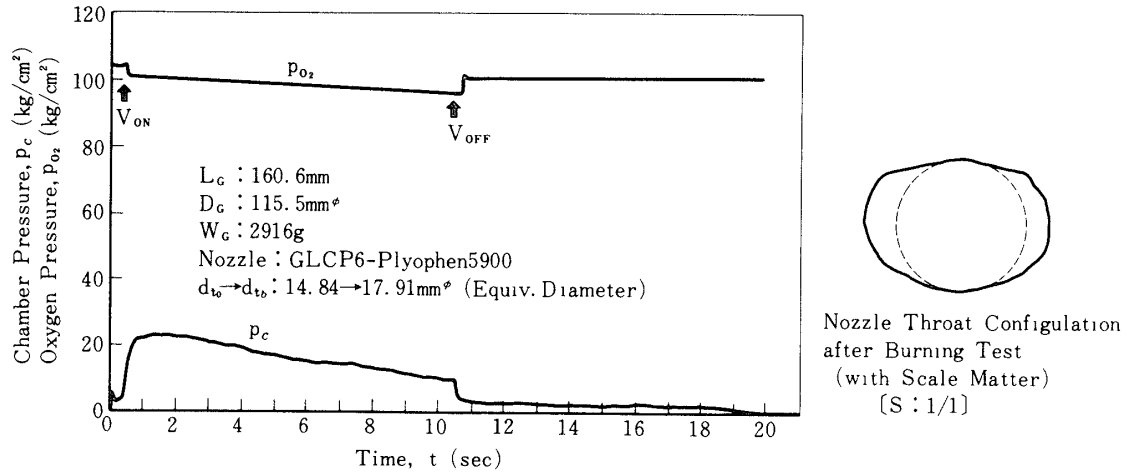


Fig. 7·6 (Run 43)

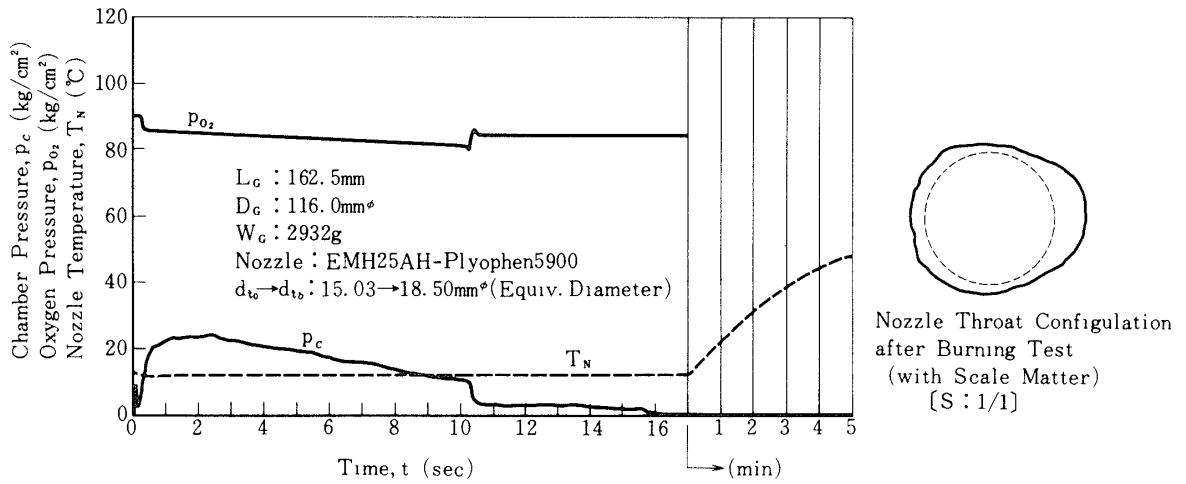


Fig. 7·7 (Run 44)

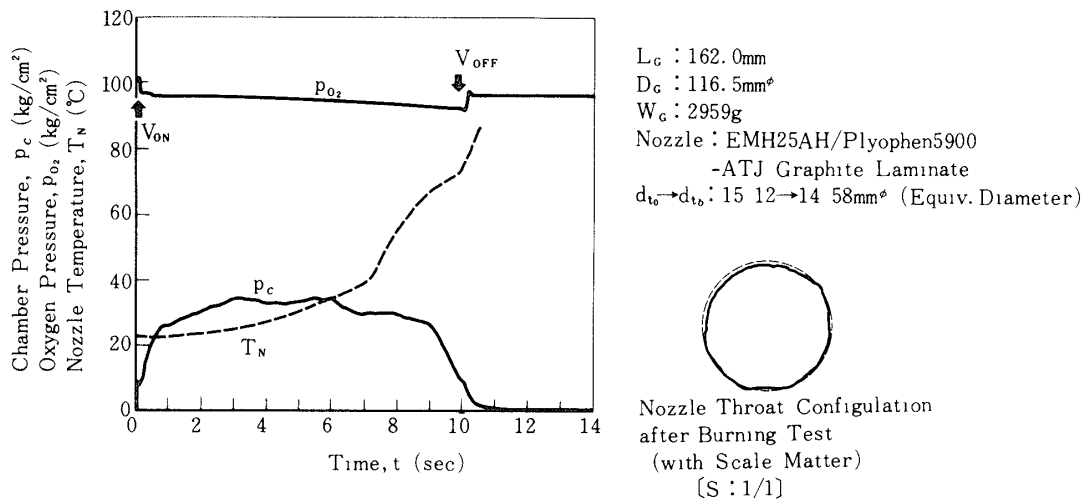


Fig. 7·8 (Run 45)

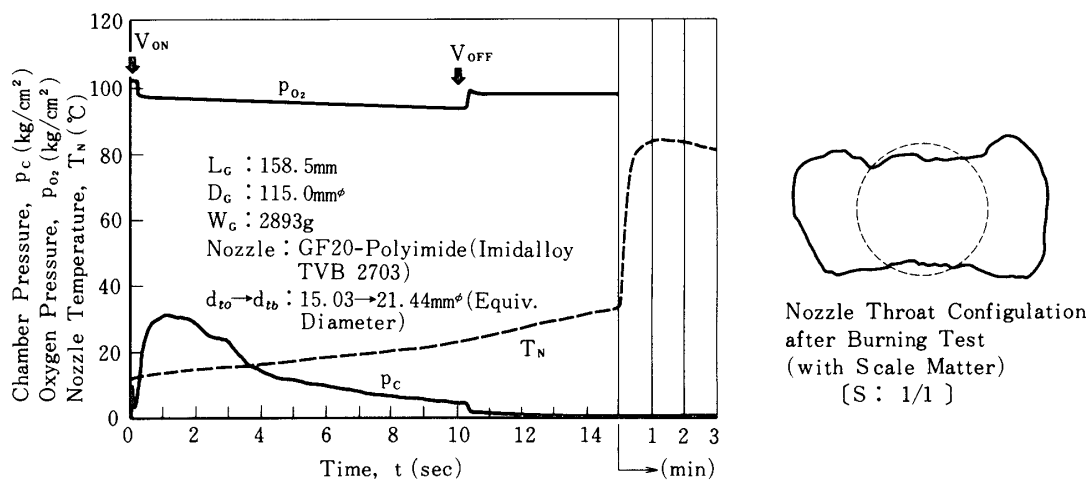


Fig. 7-9 (Run 46)

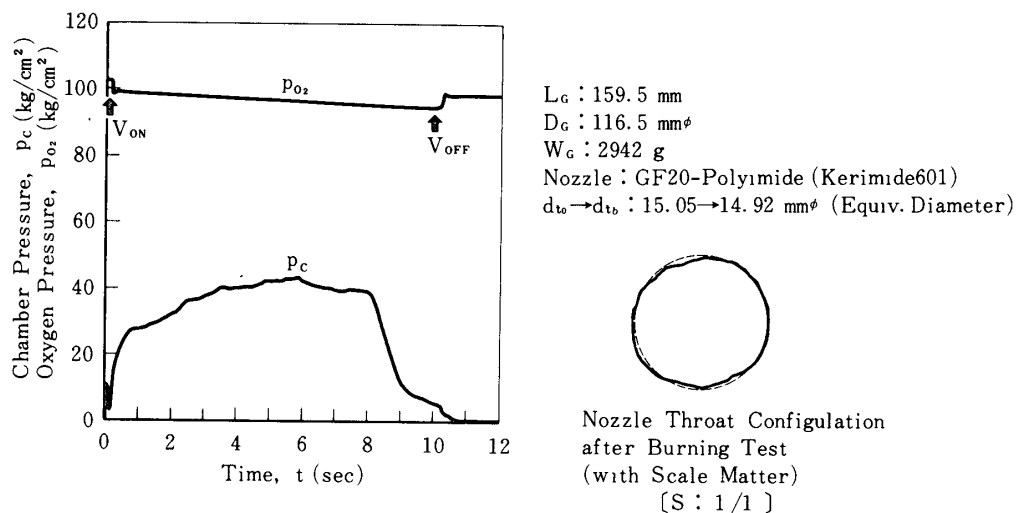


Fig. 7-10 (Run 47)

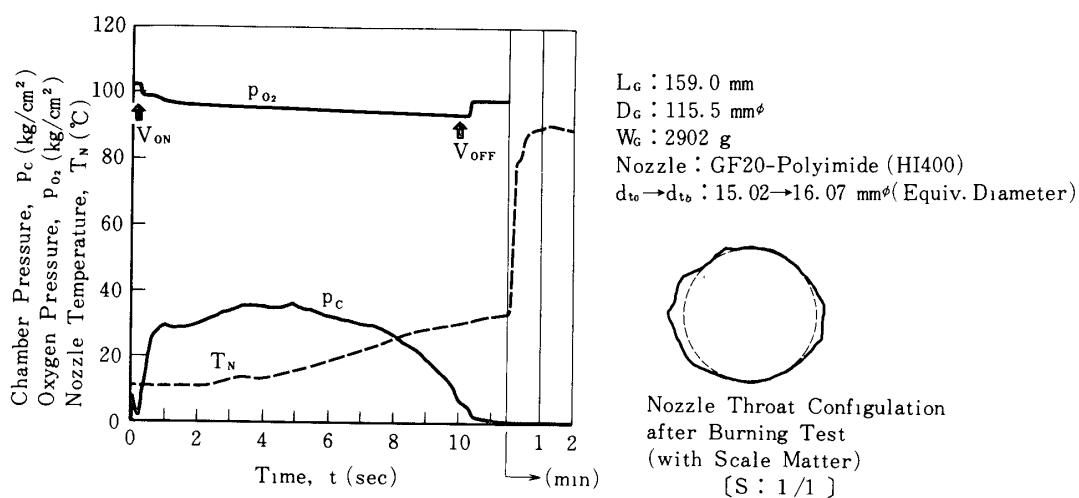
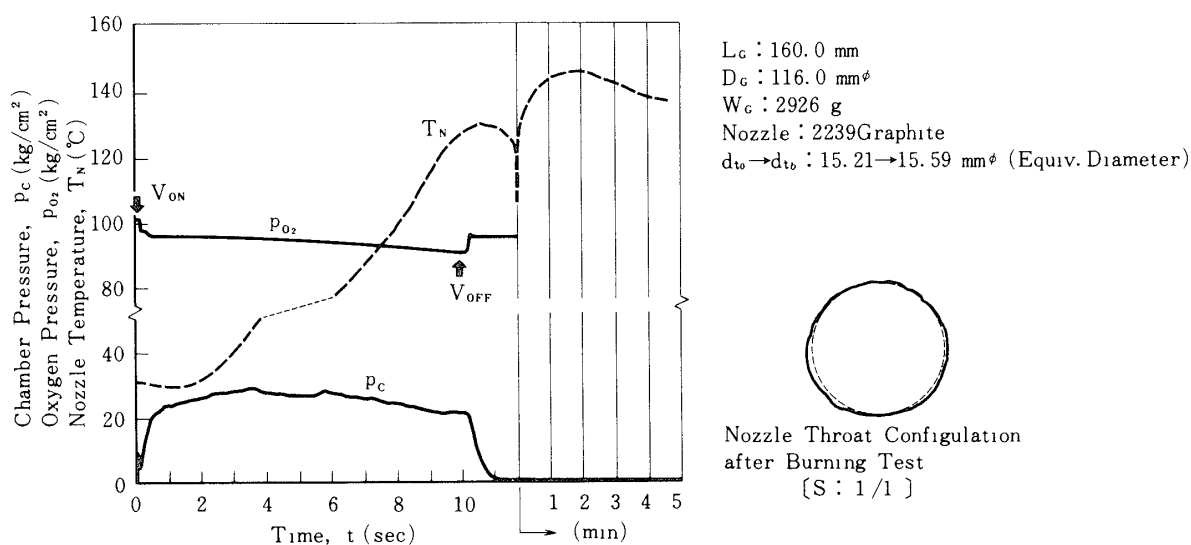
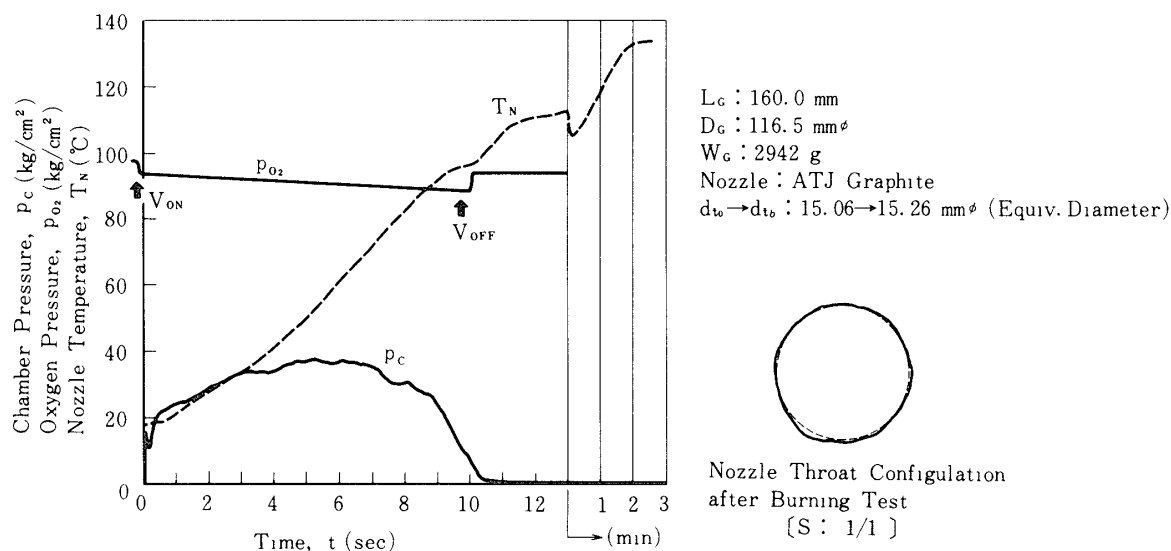
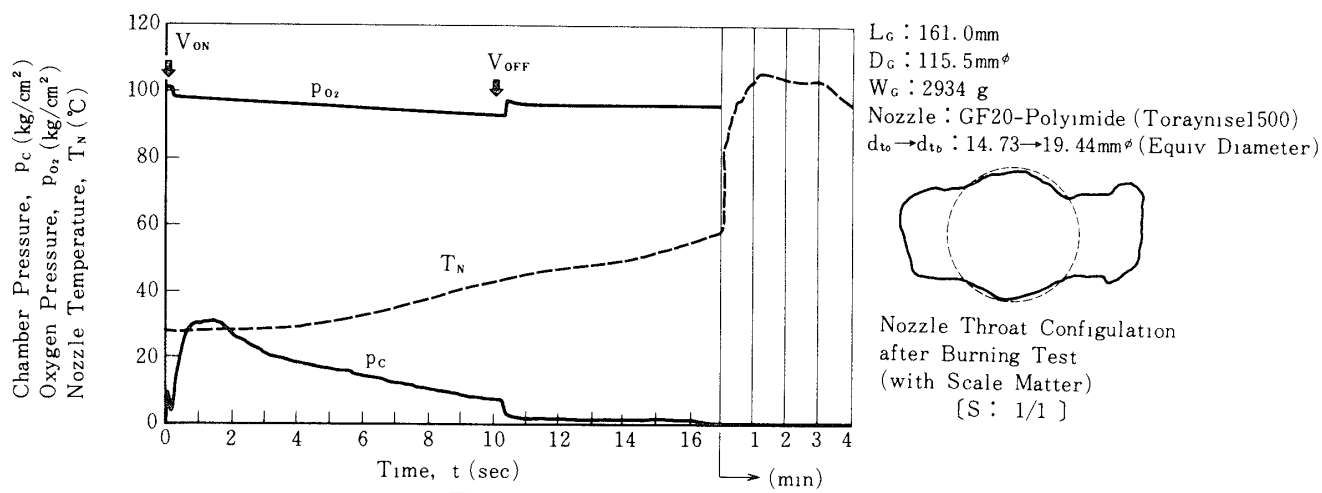


Fig. 7-11 (Run 48)



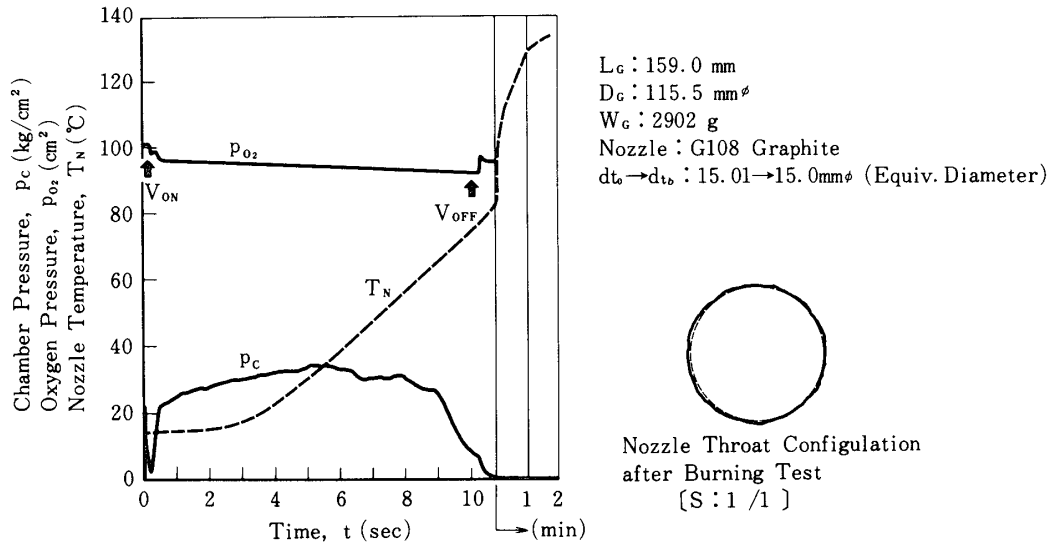


Fig. 7-15 (Run 52)

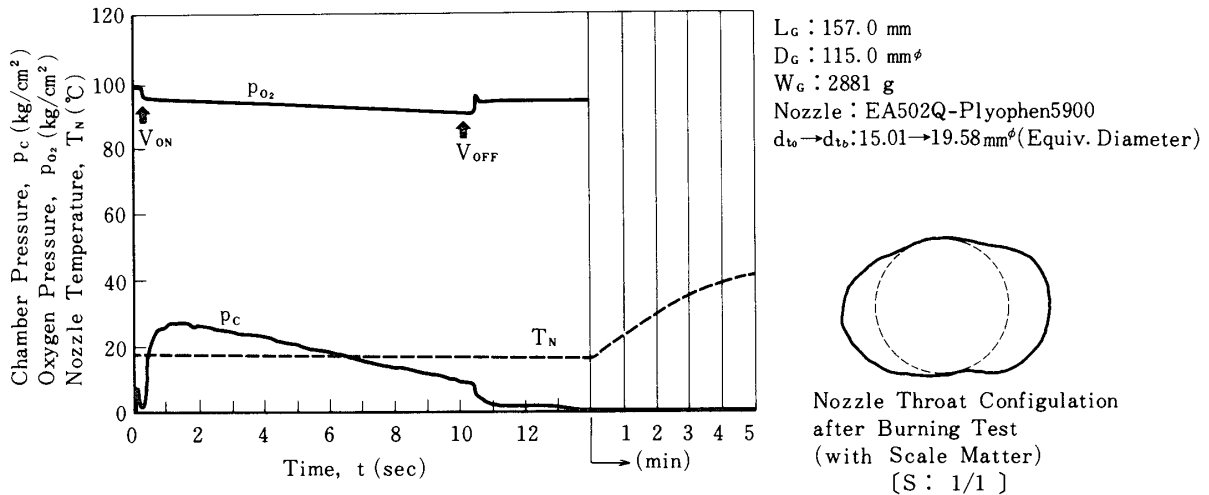


Fig. 7-16 (Run 53)

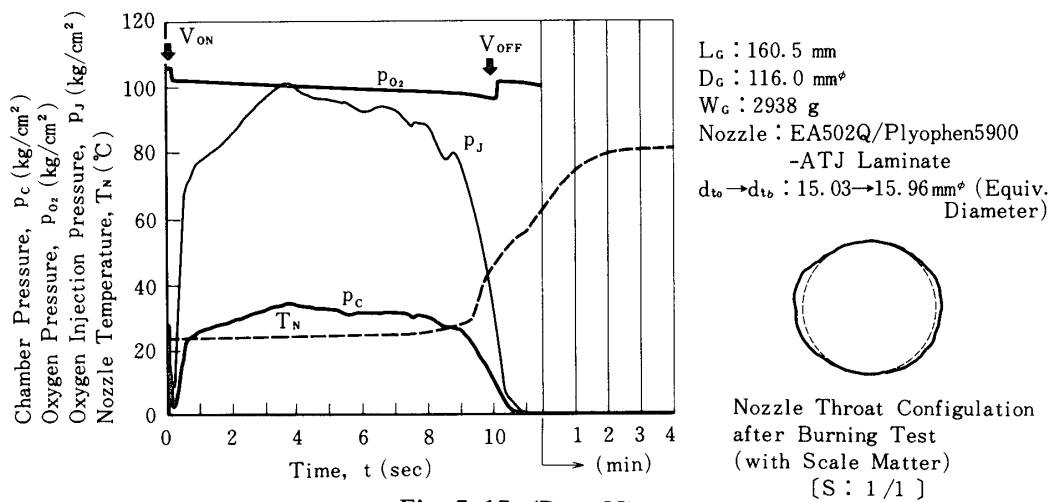


Fig. 7-17 (Run 55)

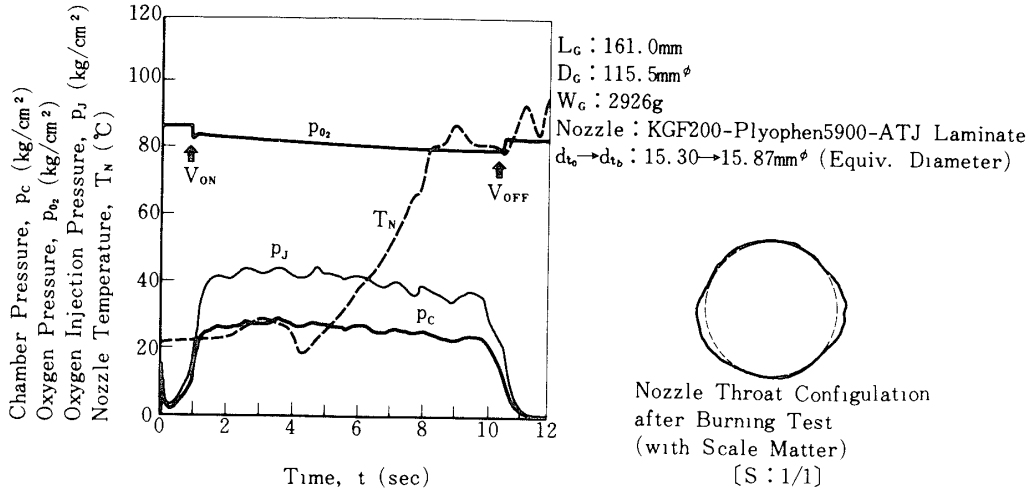


Fig. 7-18 (Run 56)

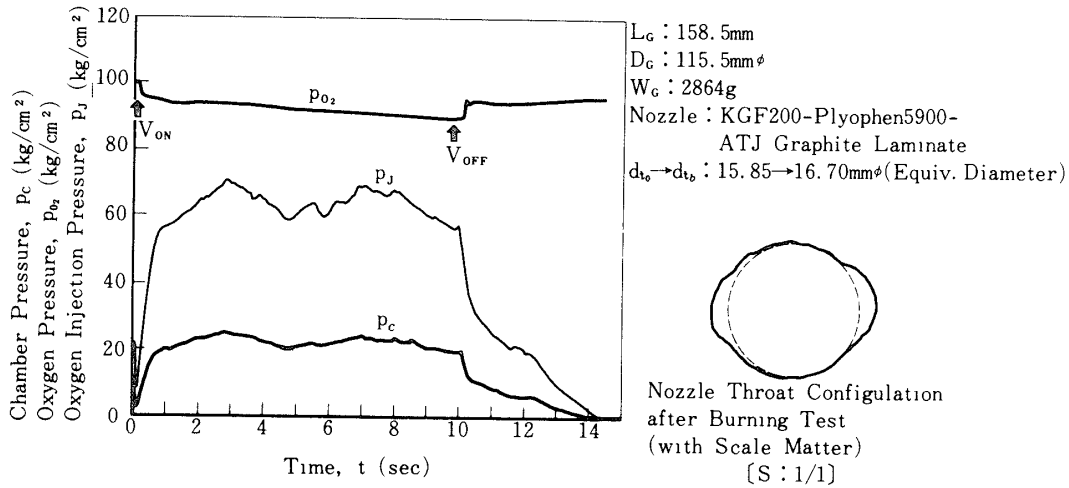


Fig. 7-19 (Run 57)

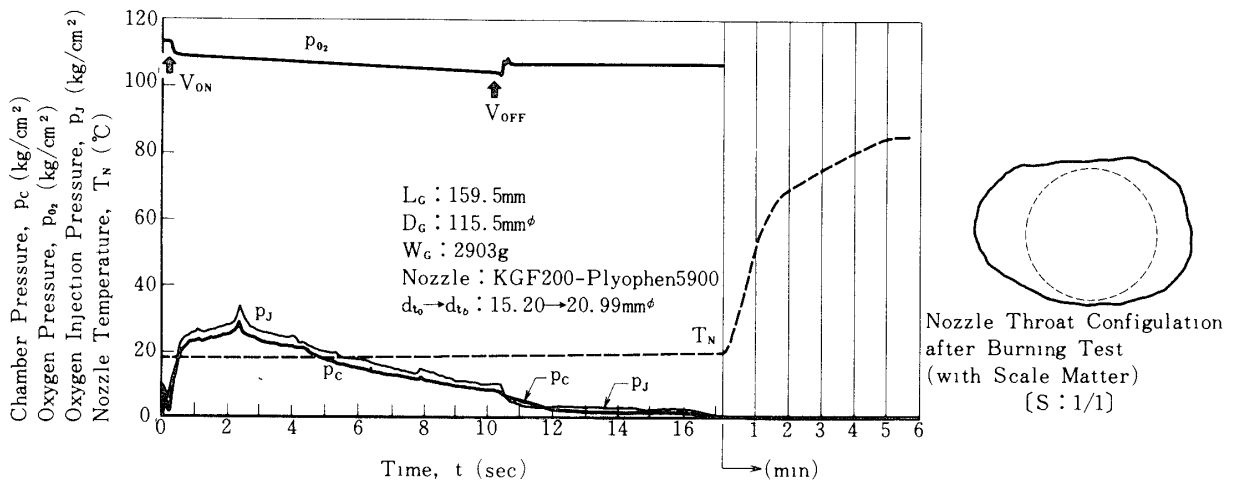


Fig. 7-20 (Run 58)

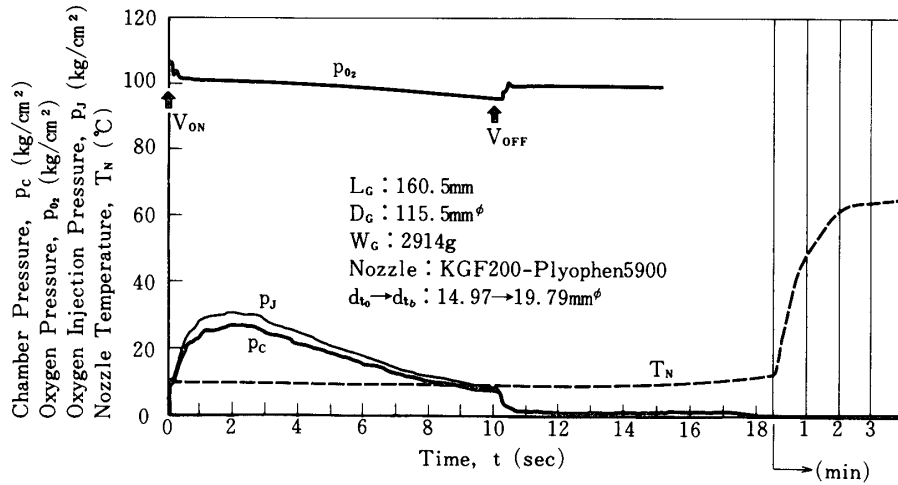


Fig. 7-21 (Run 59)

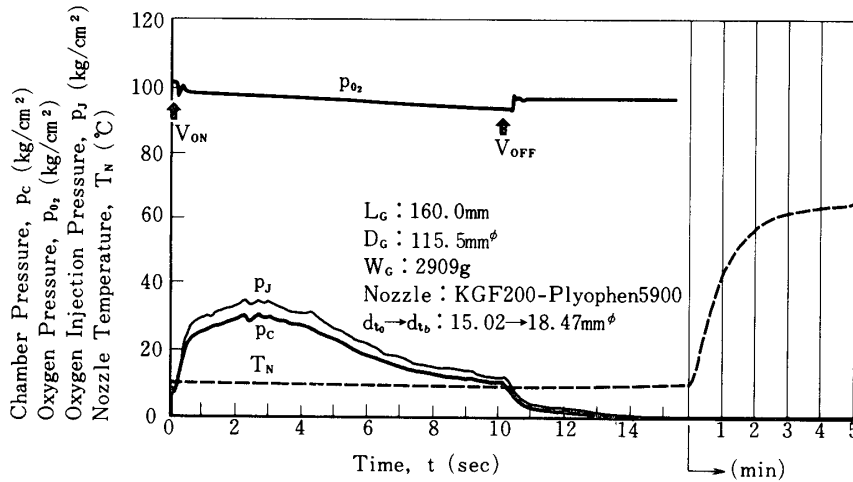


Fig. 7-22 (Run 60)

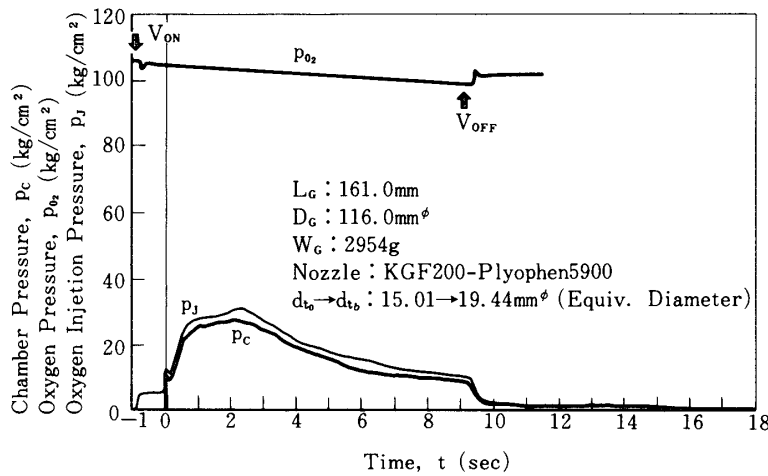


Fig. 7-23 (Run 61)

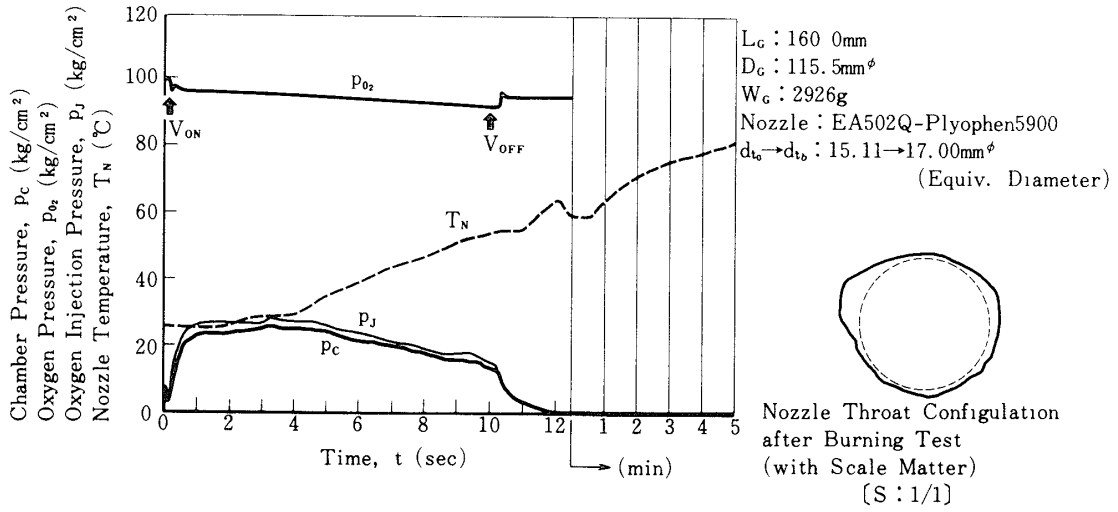


Fig. 7·24 (Run 62)

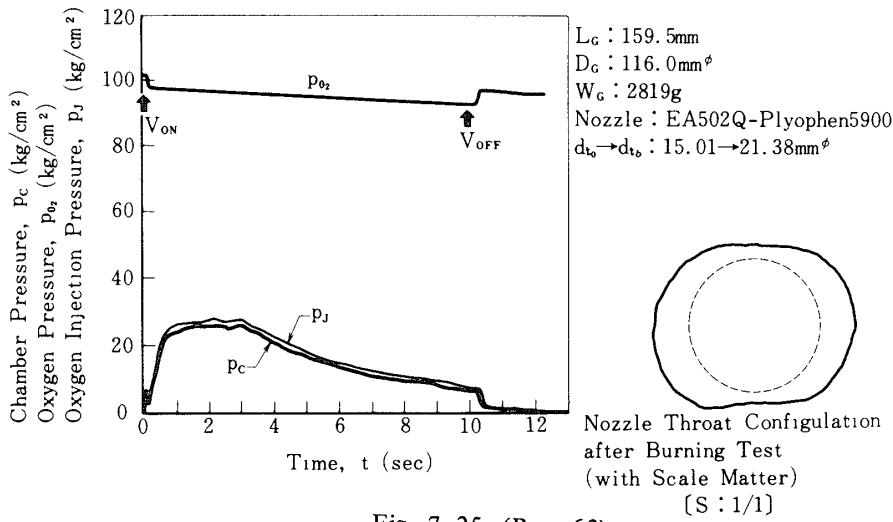


Fig. 7·25 (Run 63)

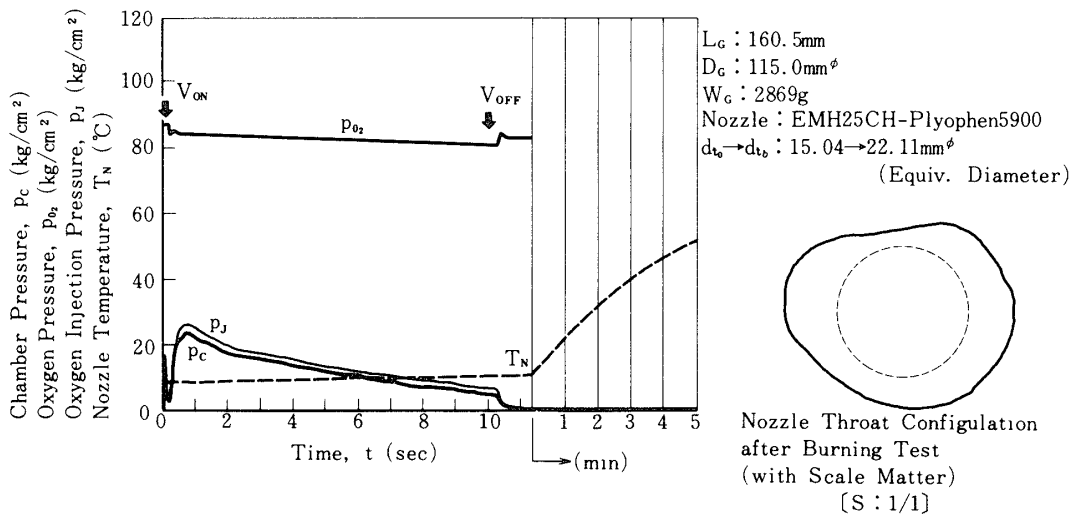


Fig. 7·26 (Run 64)

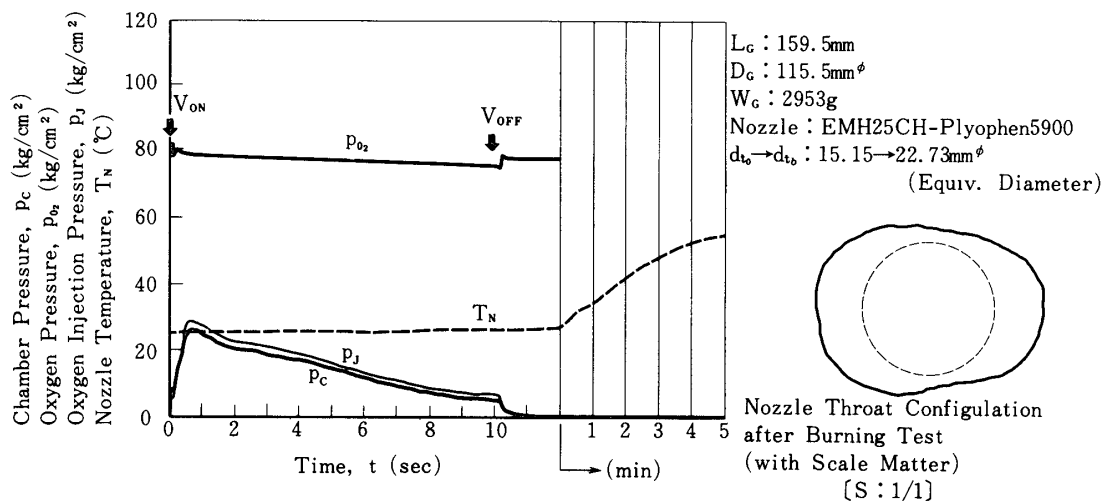


Fig. 7-27 (Run 65)

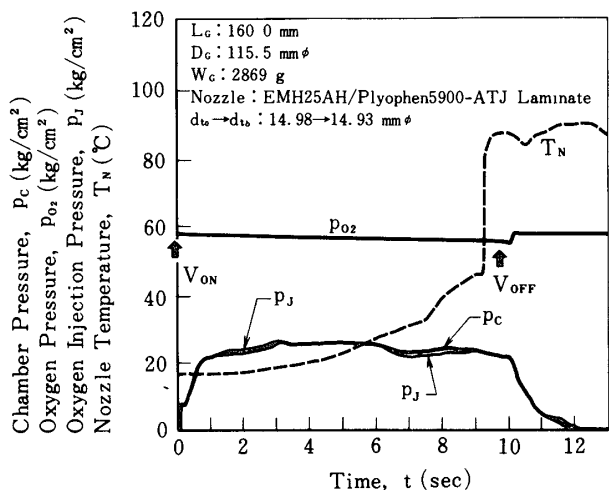


Fig. 7-28 (Run 66)

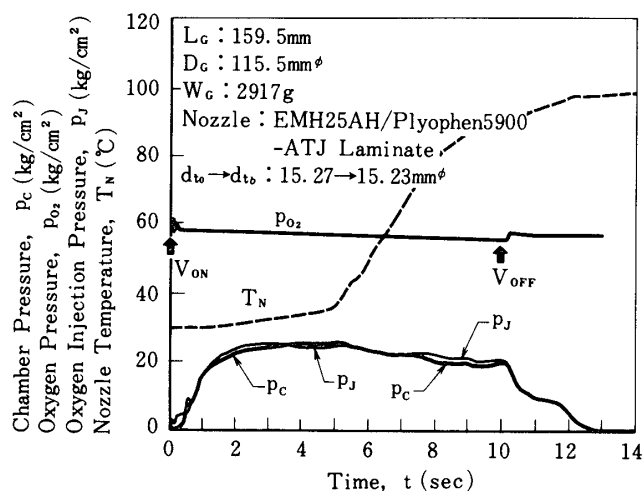


Fig. 7-29 (Run 67)

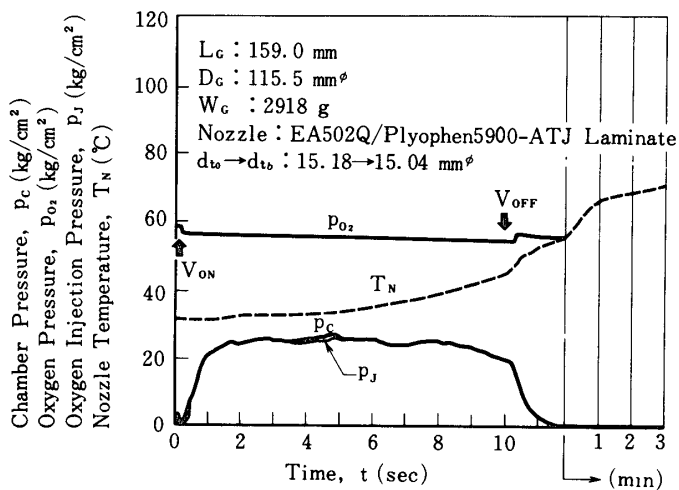


Fig. 7-30 (Run 68)

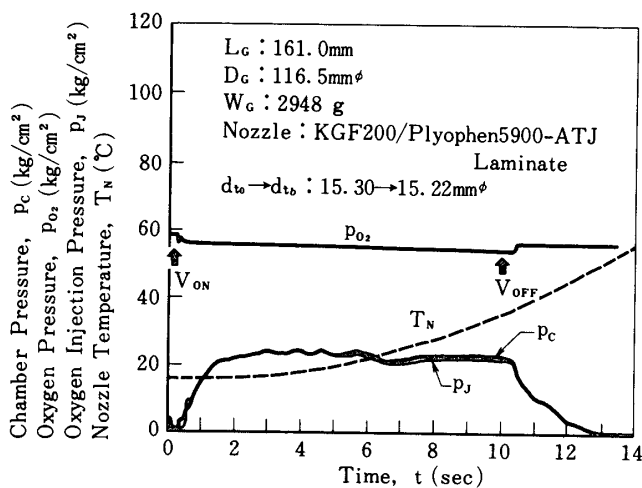


Fig. 7-31 (Run 69)

4.3 C推進剤グレインモータ

この推進剤グレインは混成固体推進剤の3要素である燃料結合剤成分（液体ポリマ）、金属粉燃料および固体粉末酸化成分が与られたとき、最高性能を発揮する混合比のドウは固体成分が多すぎるため例外なく注形不能に陥る。このような充填物が極端に多い推進剤をグレインに仕上げる方法として、燃料希薄混合比のペレットを燃料濃厚混合比の慣用推進剤（バインダ推進剤）ドウへ多量に混入することによって、オーバールの組成を化学量論比に近づけるアイデアが提案された[5][6]。図8にPellet Impregnated Propellant (PIP)と名付けられているこの推進剤グレインの写真が示されている。このグレインはミクロは無論のことマクロにみても不均一性が強く、端面燃焼モータでは線燃焼速度はバインダ推進剤の線燃速（ r_b ）とペレットの線燃速（ r_p ）との間に次の関係が成立つ。

$$r \doteq r_b r_p / \{ (1 - v_b) r_b + v_b r_p \}$$

ここに、 v_b = バインダ推進剤の体積分率である。図9に示すように線燃焼速度がバインダ推進剤とペレットについて個々に測定値が得られていると、グレインのオーバールの線

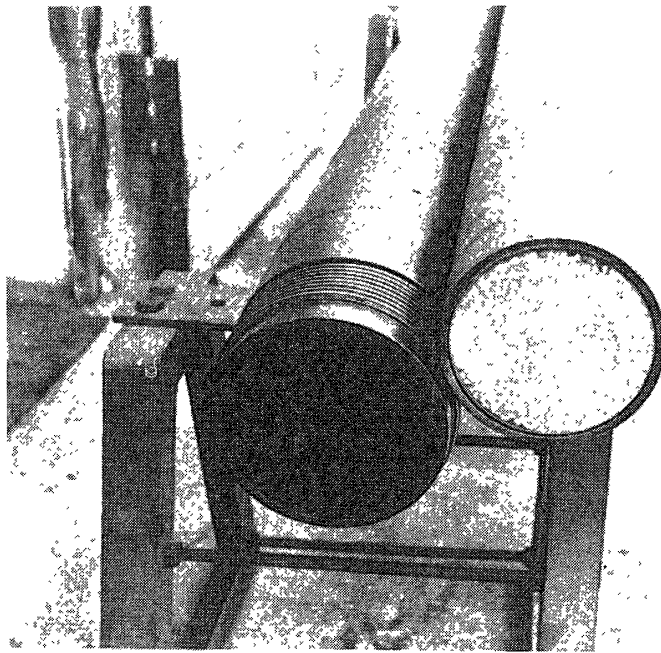


Fig. 8 Pellet Impregnated Propellant Grain

燃焼速度は両者が直列に連結された推進剤グレインを想定したときの平均値を意味する。この式は図4の実験値とよく一致する。

P I P 推進剤は金属燃料成分も多く、燃焼温度は 3450 K と物理的にも化学的にも厳しい浸食作用をノズルインサートに課している。図 10. 1 ~ 10. 19 に示されている圧力-時間曲

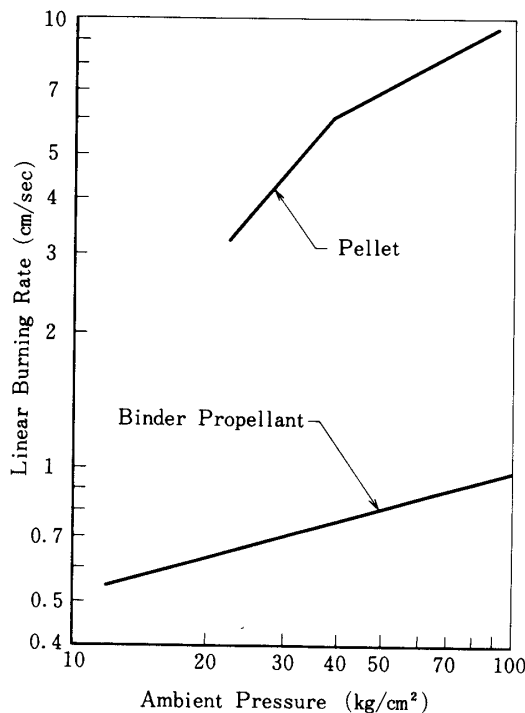


Fig. 9 Linear Burning Rate-Pressure Relation with Pellet and Binder Propellant

線に裏書きされるように、少量の試料（短い燃焼時間）でも一般に使われているノズルインサート材料では浸食が目立つ。

グラファイトG-3025とG-108に Al_2O_3 - ZrO_2 や SiC をプラズマ溶射したノズルインサートはいずれも浸食が甚しく、 Si_3N_4 をグラファイトに置換しても浸食率はほぼこれらと同じである。銅タングステンノズルインサートはCu 25%, W 75% からなる焼結金属で、それらは融点、沸点がそれぞれ $1083^\circ C$ および $2300^\circ C$ で、この推進剤の燃焼温度より遥かに低い、銅の蒸発と融出によって原形を保持する一種のアブレーションノズルである。したがって、一定燃焼時間のうちはほとんど浸食はみられないが（図 10. 3）、それを越えると急激に浸食が進行する（図 10. 14）。また、浸食がまだ顕著に進まない燃焼時間内にあっても、亀裂が発生する場合がある。

X線マイクロアナライザで、燃焼後のノズルインサートを軸と直角方向に線分析してみると Run P-9-1 では B 位置では表面から約 3 mm の深さまで、銅の残存量は 5 % 以下に落ちこんでおり、C 位置に至ってはインサートの厚さ全体にわたり 5 % 以下となっている（図 11）。また、Run P-4-N-1 では、スロート表面から 0.5 mm の深さまで銅の残存量 5 % 以下の領域となっており、銅の含有分布が階段状に変化し、その境界が燃焼とともに進み、銅が逸散した後に残ったタングステン海綿は極めて脆くなっている。

このように、タングステンの高融点を頼みにし、異なる金属と組合わせた焼結金属ノズルインサートは、長燃焼時間のモータには適していないと思われる。これに対し、プラズマ溶射によりタングステンを被覆したグラファイトノズルは図 10. 16 に示すように、燃焼時間 53.3 sec, 平均圧力 52.4 kg/cm^2 (gage) で、浸食は全くみられず、燃焼後に行なった線分析の結果によれば、タングステンの大部分はグラファイト表面に接着して残っており一部はグラファイト結晶格子のなかにとりこまれていた。

P I P 推進剤は供試ノズル材料に厳しい条件を課し、少量試料で能率的な判定ができる。が、この推進剤グレインモータによって得られた成績が、そのまま実機ノズル材料にあては

Fig. 10 Combustion Chamber Pressure and Nozzle Temperature-Time Histories with C Propellant Grain Motors

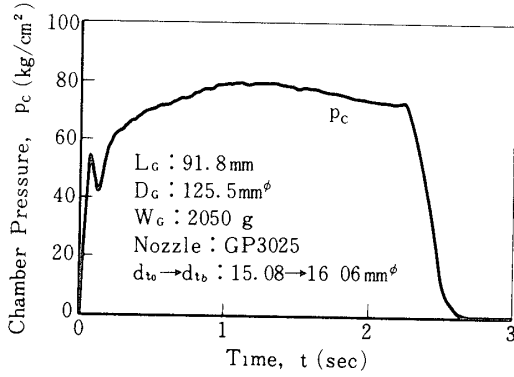


Fig. 10-1 (Run P-1)

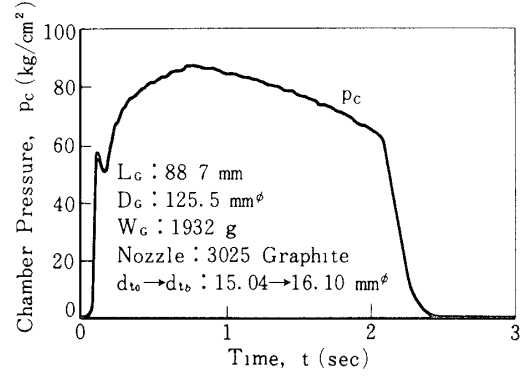
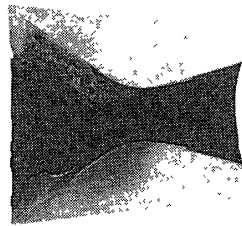
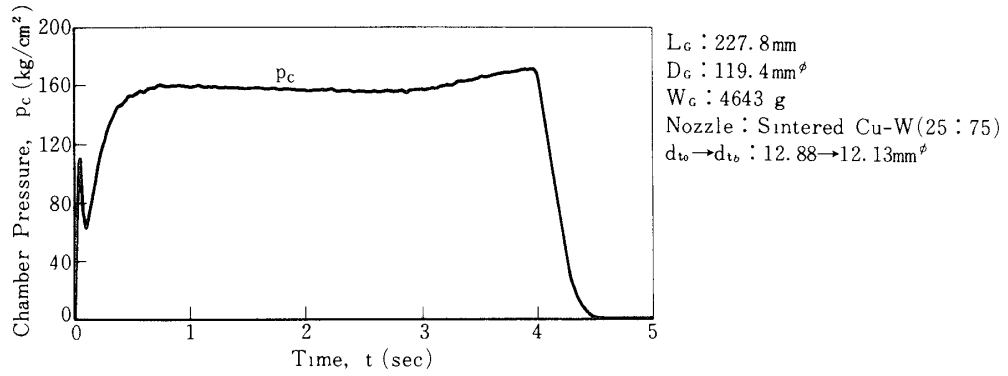


Fig. 10-2 (Run P-2)



Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert
(scale : 1/2)

Fig. 10-3 (Run P-4-N-1)

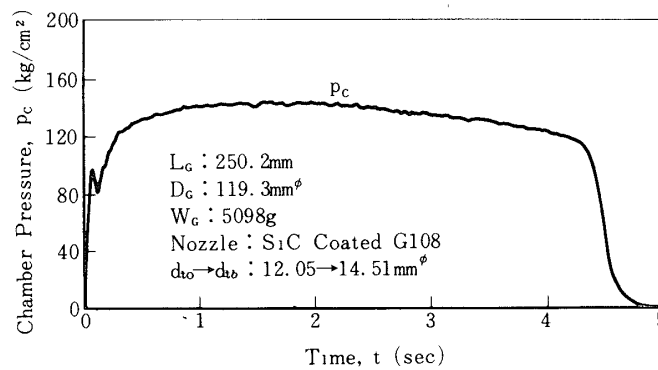
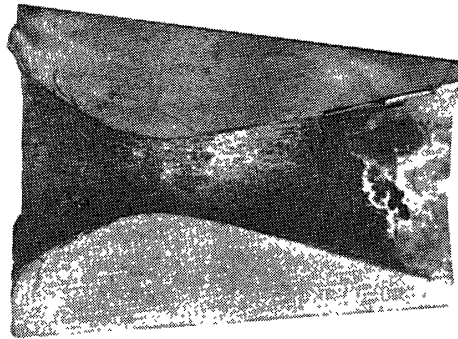
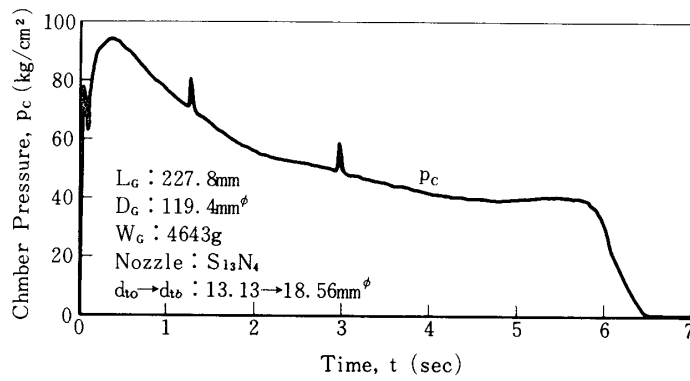


Fig. 10-4 (Run P-4-N-2)



A Photo of Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert (scale : 1/2)

Fig. 10·5 (Run P-4-N-3)

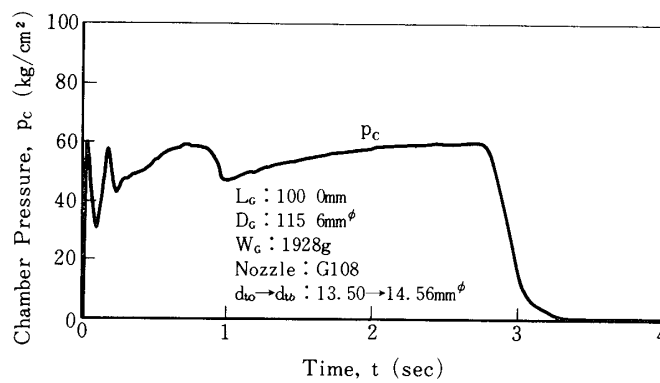


Fig. 10·6 (Run P-5-1)

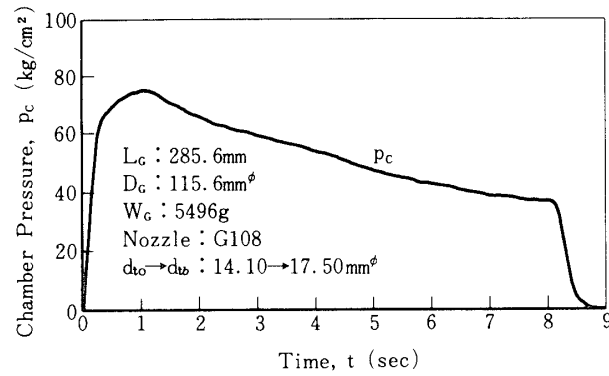


Fig. 10·7 (Run P-5-2)

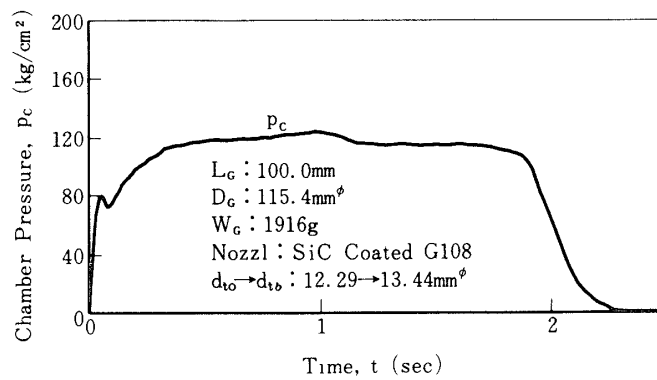


Fig. 10·8 (Run P-6)

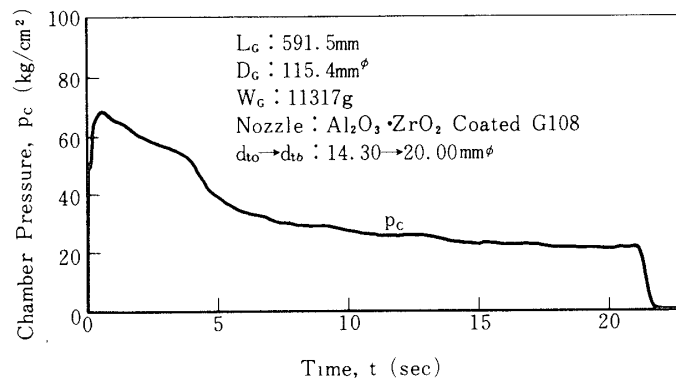


Fig. 10·9 (Run P-6-1)

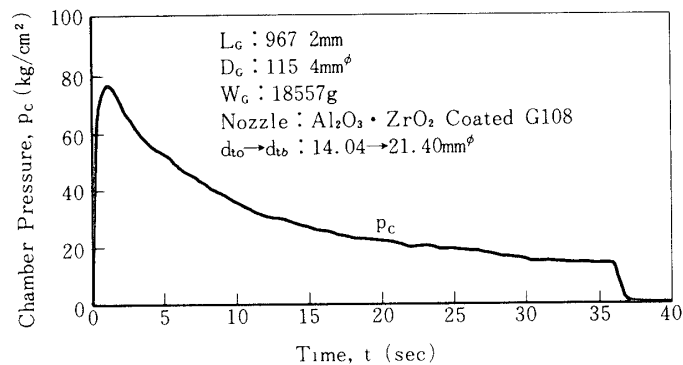


Fig. 10·10 (Run P-6-2)

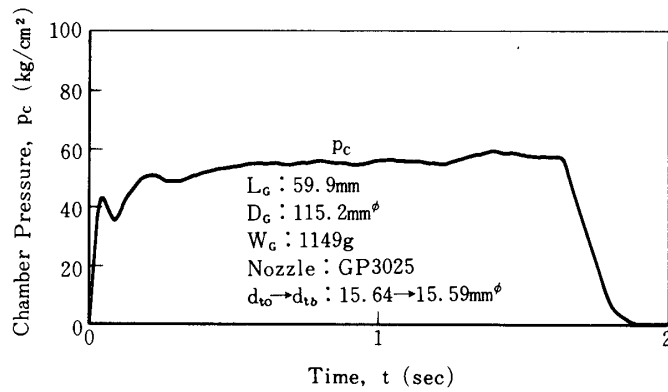
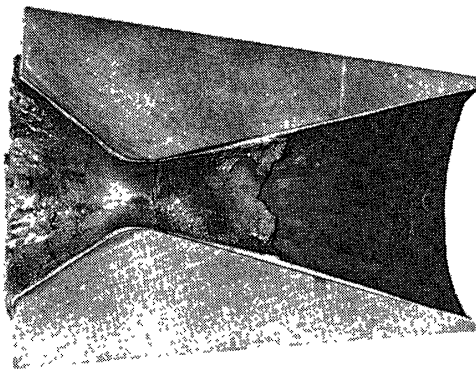
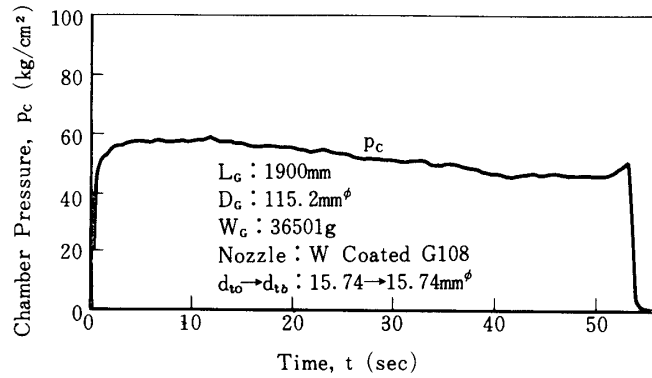


Fig. 10·11 (Run P-8)



A Photo of Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert (scale : 1/2)

Fig. 10·12 (Run P-8-1)

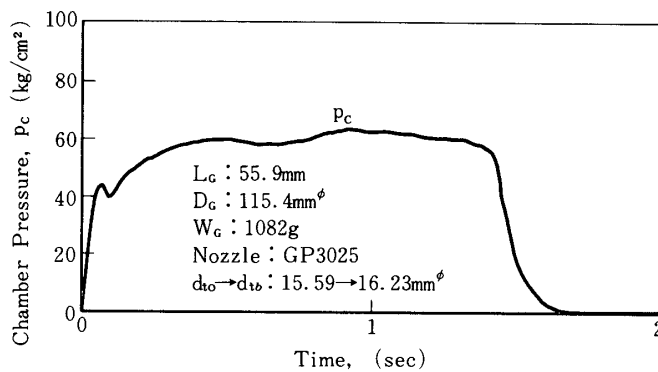
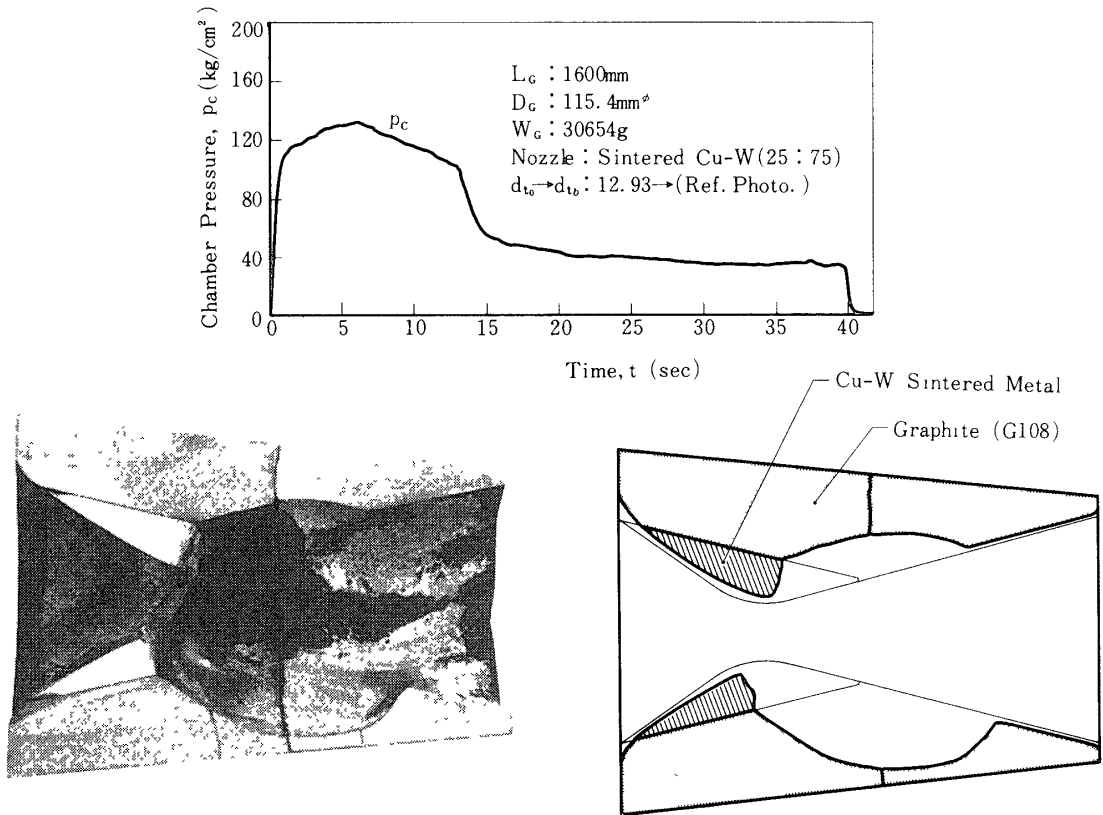


Fig. 10·13 (Run P-9)



Cross Section along the Central Axis of Nozzle Insert (scale : 1/2)

Fig. 10·14 (Run P-9-1)

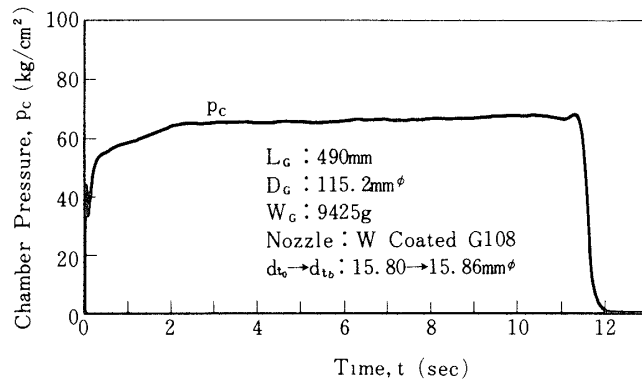


Fig. 10·15 (Run P-10-1)

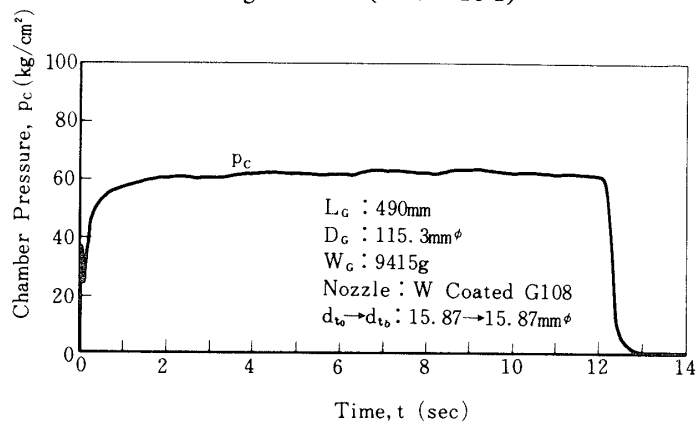


Fig. 10·16 (Run P-10-2)

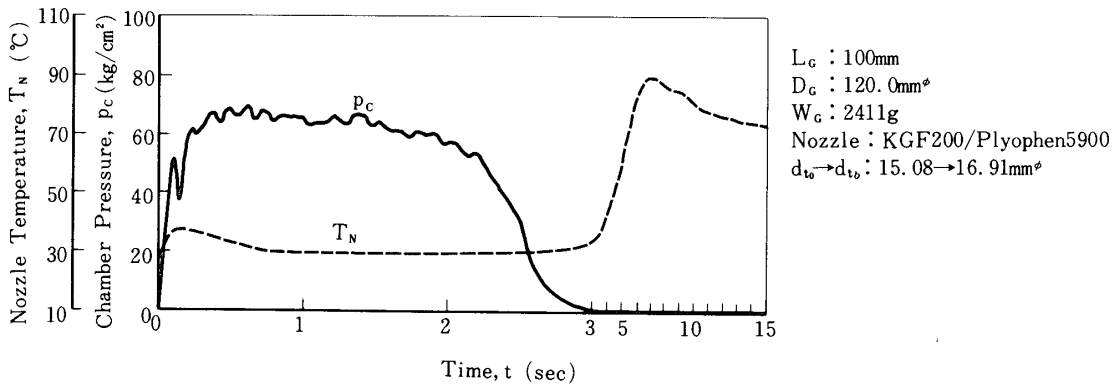


Fig. 10·17 (Run 1)

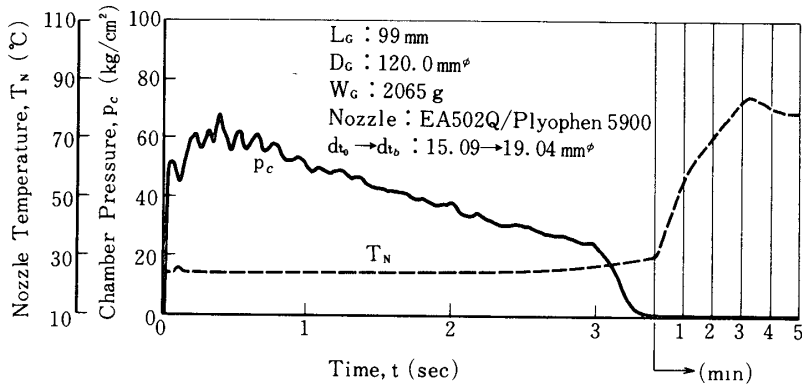


Fig. 10·18 (Run 2)

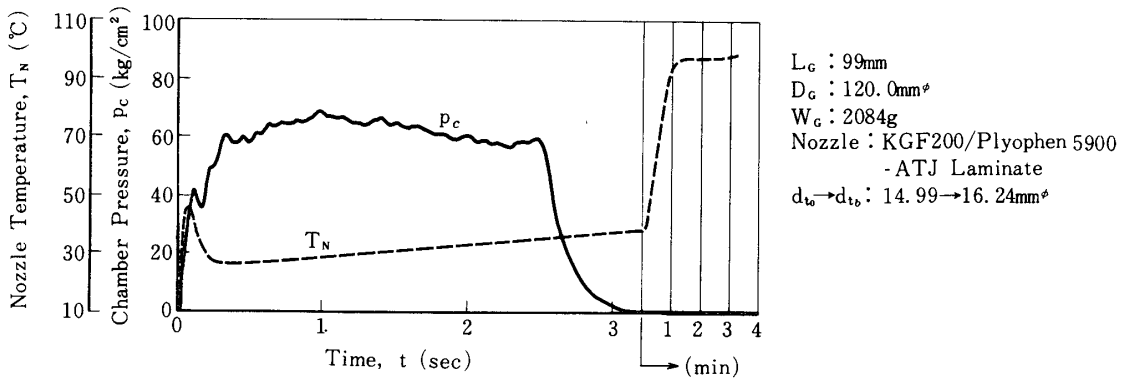


Fig. 10·19 (Run 4)

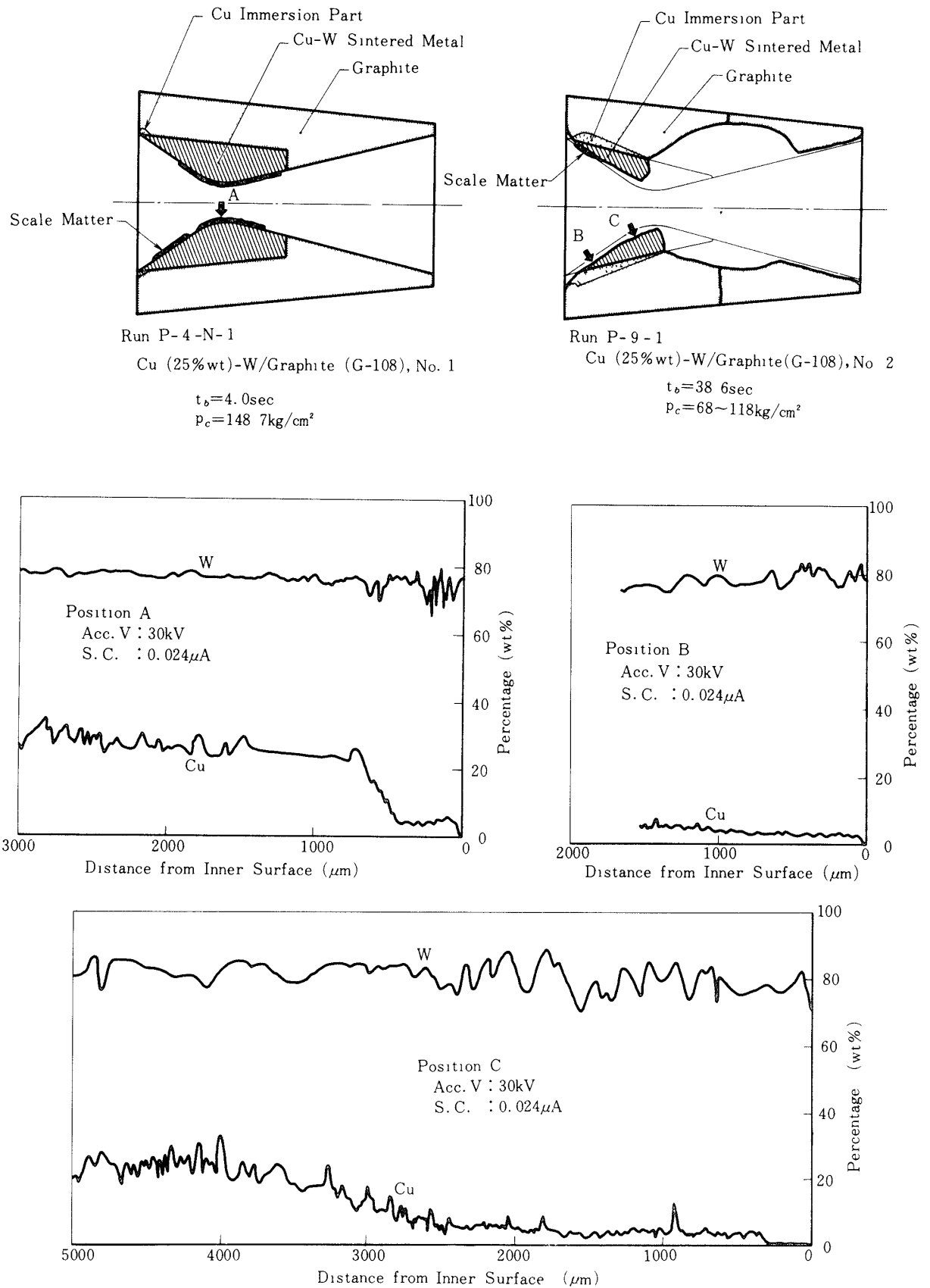


Fig. 11 Line Quantitative Analysis for the Cut Sections of Cu-W Sintered Nozzle Inserts

Fig. 12 Combustion Chamber Pressure and Nozzle Temperature-Time Histories with D Propellant Grain Motors

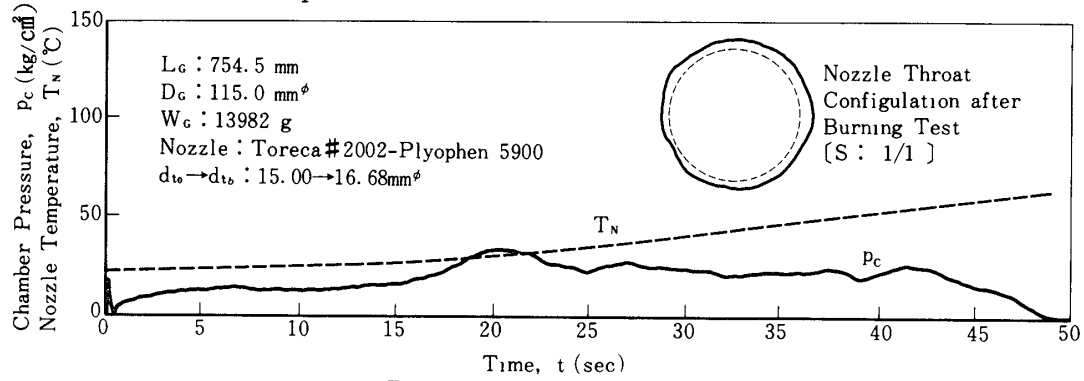


Fig. 12·1 (Run 71)

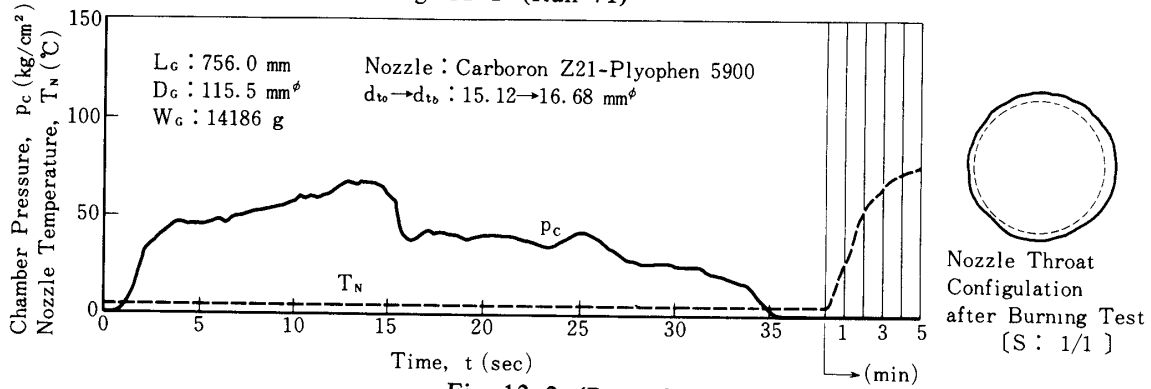


Fig. 12·2 (Run 72)

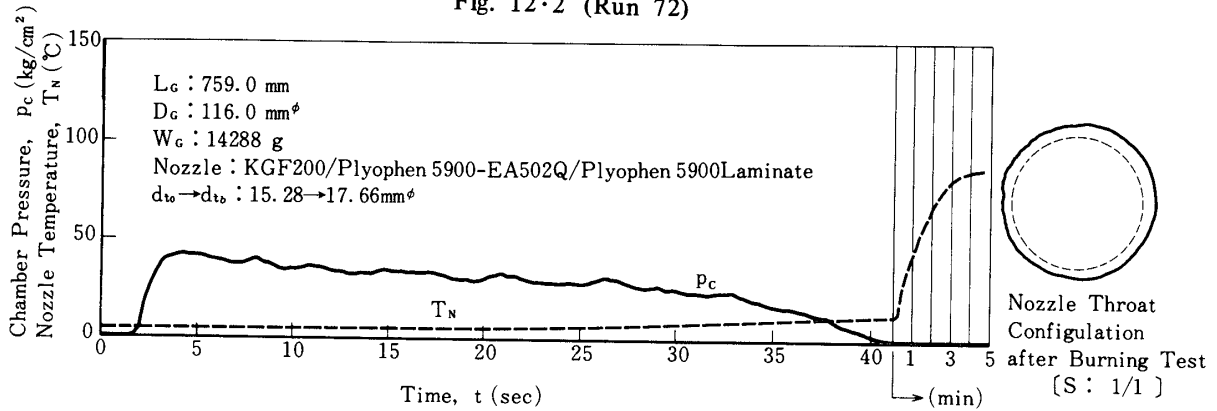


Fig. 12·3 (Run 73)

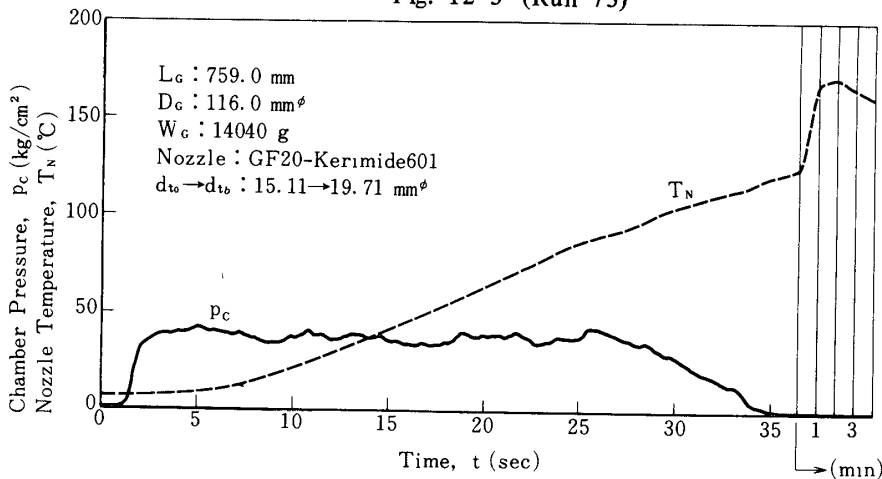


Fig. 12·4 (Run 74)

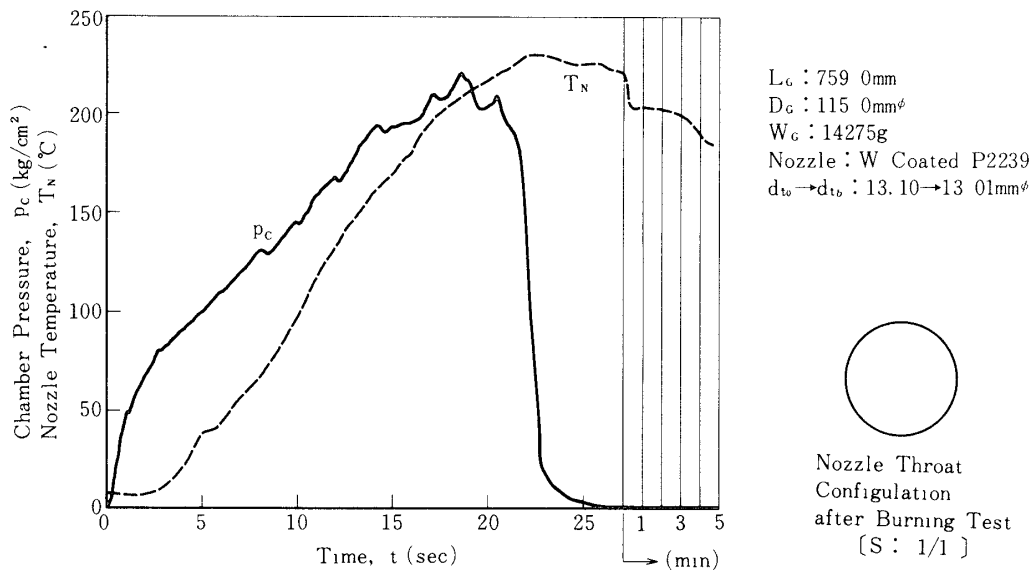


Fig. 12-5 (Run 75)

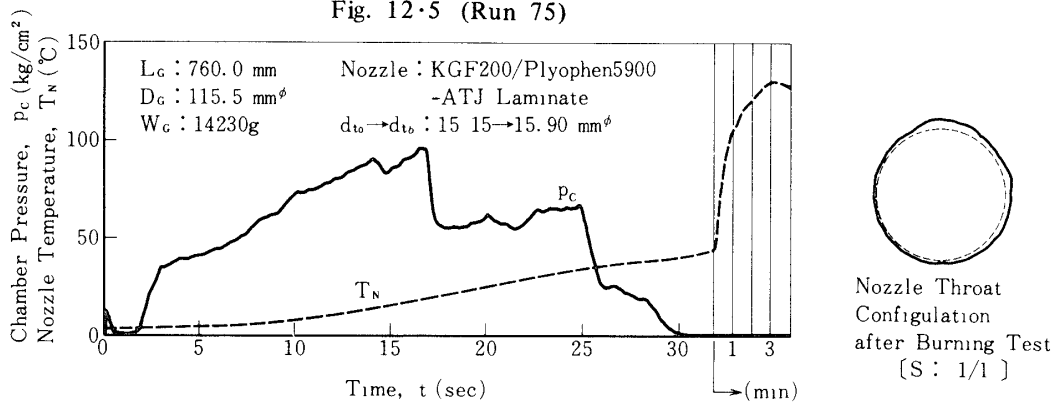


Fig. 12-6 (Run 76)

まるかどうか疑問である——振幅 2 ~ 5 kg/cm^2 、周波数 10 Hz の低周波圧力振動を生ずる——グレイン物性が劣り側面燃焼モータには使用できない——などに問題を有する。ペレットの寸法の適正化、グレイン製造能率の向上、物性の改良など今後研究すべき点が多い。

4.4 D進進剤グレインモータ

この推進剤は A と同系統で、酸化成分の比率を増して、燃焼温度を 2700 K と高められてはいるものの、慣用推進剤の燃焼温度よりはなお 300 ~ 500 K 低い。初期ノズルスロート径 15 mm ϕ 、圧力 50 kg/cm^2 (gage) にて、燃焼時間 30 sec 前後を目論み、図 12-1 ~ 12-6 の圧力-時間曲線に示されるように、一連の燃焼実験が行なわれた。

CFRP (トレカ# 2002, プライオーヘン 5900) ノズルインサートを装填したモータは、グレイン端面全体に火炎が広がるのに時間がかかったために、燃焼時間が大幅に延びたが (図 12-1)、スロートの平均浸食率は 0.021 mm/sec と好成績を収めた。カーボン Z 2-1 と プライオーヘン 5900 の組合わせからなる CFRP に対する燃焼実験では、着火後 16 sec でノズル収束部に推積した凝相金属酸化物がほぼ完全に剥離を起こし、以後、スロート表面は燃焼ガスに曝され急激な浸食率の上昇がみられ、結局、平均浸食率は 0.025 mm とややトレカ# 2002 より劣っている (図 12-2)。CFRP と SFRP の積層ノズルは、両者の後退速度に差があるために、凝相金属酸化物の付着が少なく、スロート表面はほぼ全燃焼時間にわたり燃焼ガスに曝され、圧力-時間曲線は着火当初より漸減形となる (図 12-3)。

ポリイミドをプラスチックに用いたCFRPは着火から約26sec後まで、スロート浸食は僅かであったが、以後急激に浸食が進行した(図12・4)。グラファイトとCFRPとの積層ノズルは、燃焼後の観察では、両層間にスロート付近で1~2mmの段差が認められるものの浸食は極めて少なかった(図12・6)。

タングステン被覆グラファイトは、D推進剤グレインモータでは全く浸食は起こさない。図12・5に示されているように、凝相金属酸化物がスロートを狭め、圧力-時間曲線は燃焼が進むにつれ増加し、 200 kg/cm^2 (gage) を越えている。多量の細銅線を含むこの推進剤は酸化銅と酸化アルミニウムがノズル収束部に推積して、表面を保護してしまうので、ガスの発生が少ない耐高温金属、セラミックス、グラファイト等のノズル材料の評価には不適當

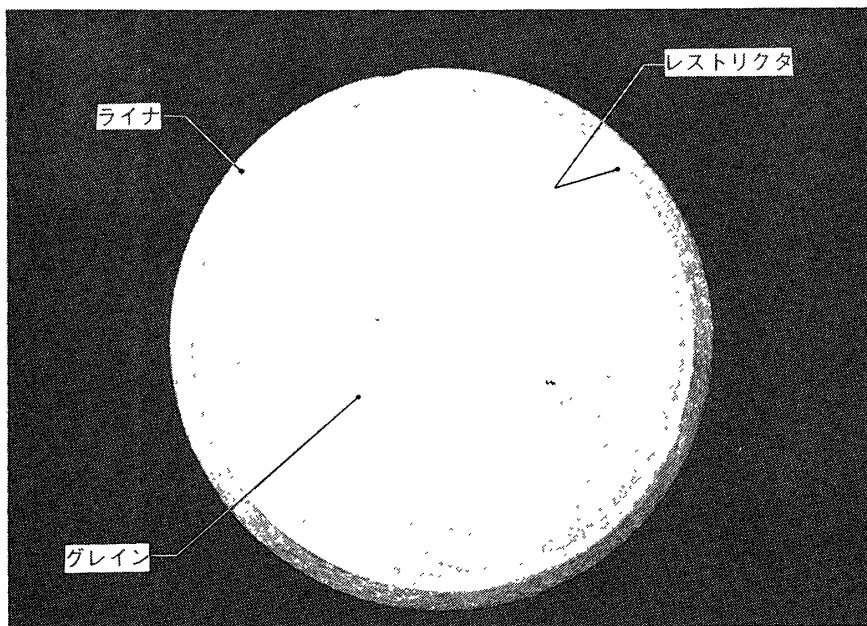


Fig. 13 E Propellant Grain

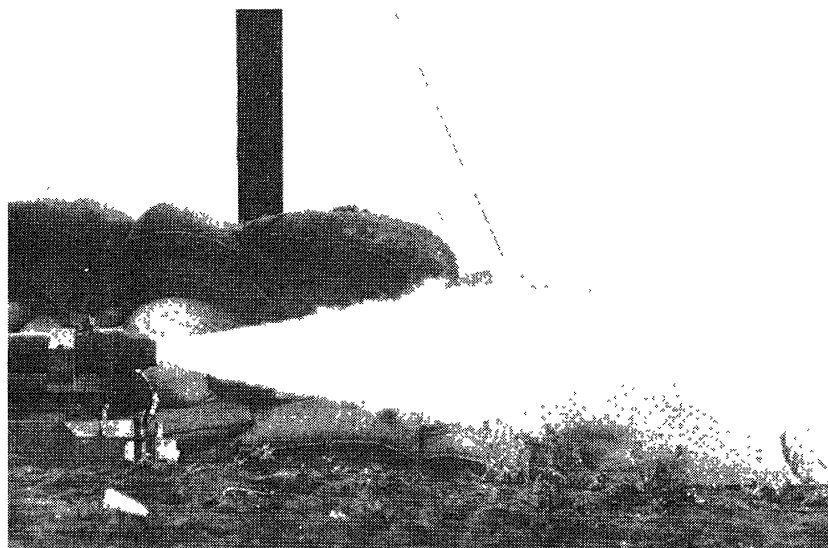


Fig. 14 A View of Static Firing (Run 84).
Nozzle Insert : Tungsten Coated Graphite

である。また、FRP ノズルインサートの場合でも、着火後 5～15 sec は金属酸化物が収束部を蔽い、その結果は、過大評価となりがちである。次の E 推進剤ではこの点の改善がなされている。

4.5 E 推進剤グレインモータ

E 推進剤は D 推進剤と比べると過塩素酸アンモニウムの含有量を増して、注形可能限界に近づけ、燃焼温度は 3 000 K と慣用推進剤の水準にある。細銅線の量は D 推進剤の 8.2% から 1.8% へと大幅に減らされている (図13)。したがって、スロートから上流に堆積する凝相金属酸化物の量も少なく、ノズル内面が直接燃焼ガスに接触する時間も格段に長く、圧力-時間曲線はスロートの拡がりに追従して変化する。図14は地上燃焼の一例の写真が示されている。

スロートの平均浸食率は Z 2-1 とプライオーヘン 5900 からなる CFRP ノズルインサートで、D 推進剤グレインモータに応用した場合より 2.9～3.5 倍、KGF 200 とプライオーヘン 5900 からなる CFRP と ATJ グラファイトとを 2 mm の厚さで交互に積層したノズルイン

Fig. 15 Combustion Chamber Pressure and Nozzle Temperature-Time Histories with E Propellant Grain Motors

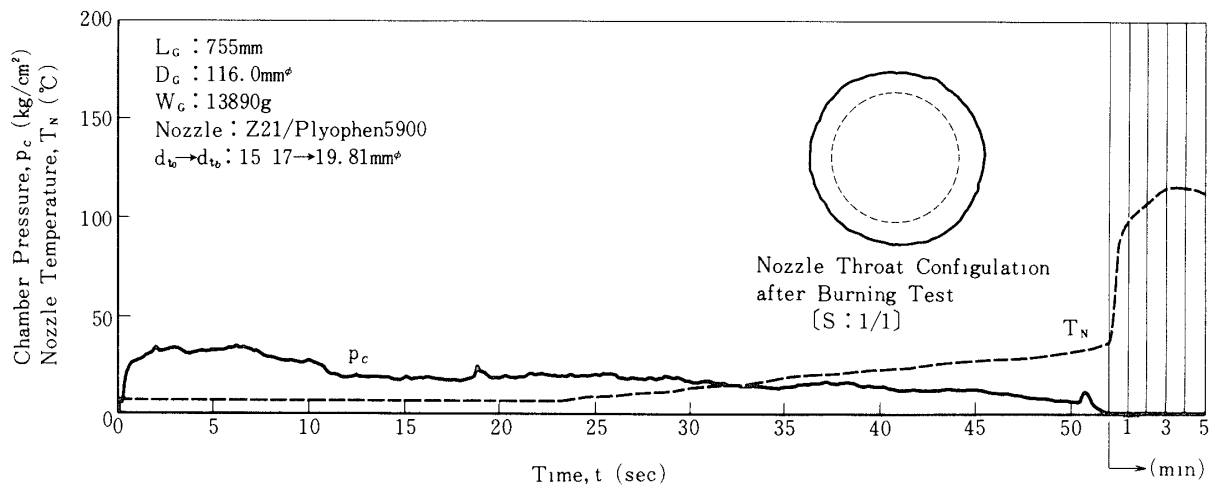


Fig. 15·1 (Run 80)

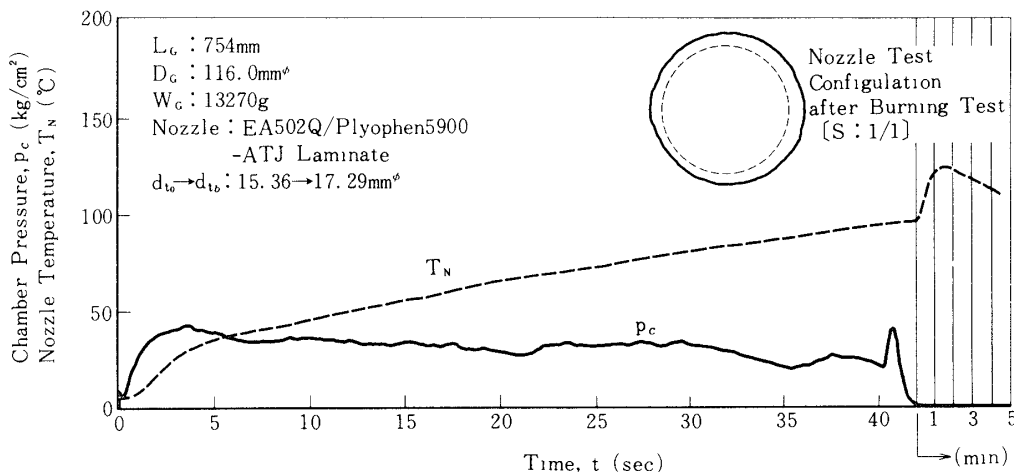


Fig. 15·2 (Run 81)

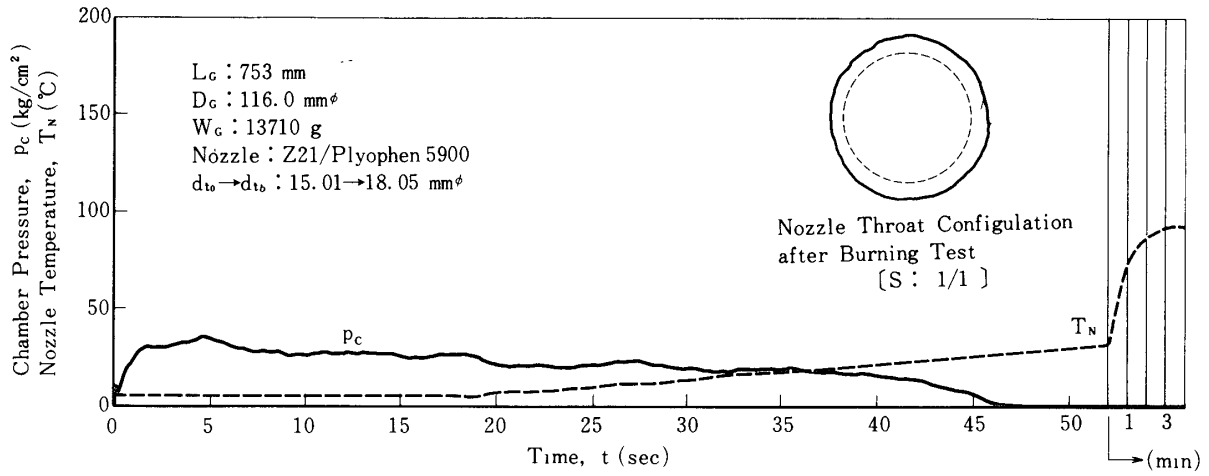


Fig. 15.3 (Run 82)

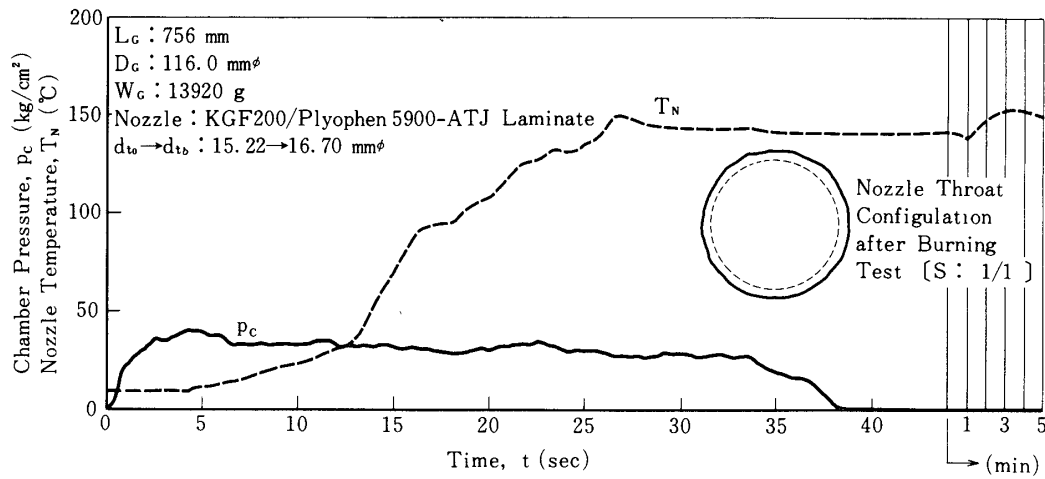


Fig. 15.4 (Run 83)

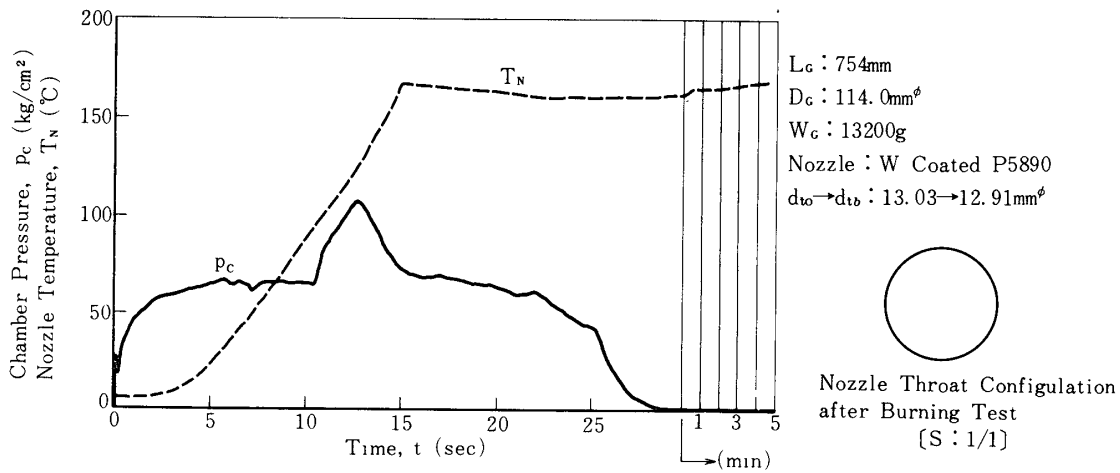


Fig. 15.5 (Run 84)

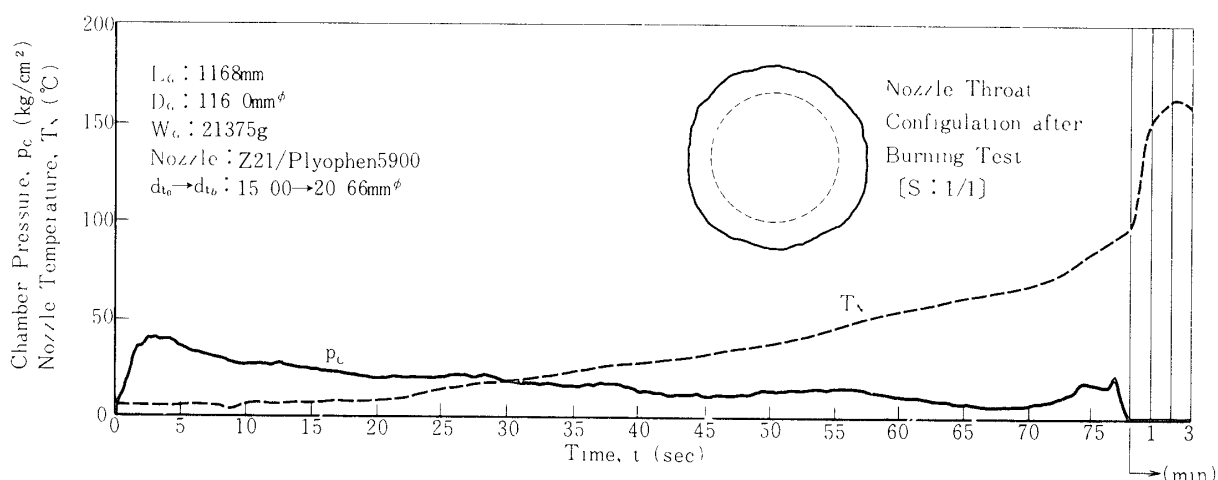


Fig. 15-6 (Run 85)

サートで2.4倍とそれぞれ高くなっている。また、タングステン被覆グラファイトノズルでも僅かながら浸食がみられる。このような浸食率の増加は燃焼温度の増加によることもさることながら、細銅線添加量の減少と酸化剤成分の増量による影響が大である。

図15・1～15・6に圧力・ノズル温度-時間曲線が示されている。着火後数秒を経ずして激しい浸食に見舞われるけれども、炭化層が十分発達した後ではかなりその速度は落ちる。FRPノズルで心配された、燃焼途中で炭化層がある幅でいきなり剥離し、スロートが急激に拡大する現象はみられなかった。CFRP/グラファイト積層ノズルスロートの浸食率はタングステン被覆グラファイトとCFRPノズルスロートの場合の中間に位置しているが、凝相金属酸化物によるスロートの初期狭隘とそれに続く初期浸食はCFRPノズルスロートと同様に発生している。

CFRPノズルインサートの温度-時間曲線の特性は温度上昇率と最高温度が低いことで、ノズルまわりの温度設計がしやすい。タングステン被覆グラファイト・ノズルインサートの温度は着火後15secで最高170°Cとなるのに対し、CFRPの場合は燃焼後1～2分を経過した後に最高値を示し、その温度は90～150°Cに過ぎない。燃焼後ノズルインサートを軸方向に切断してみると、25～78sec程度の燃焼時間ではCFRP表面の炭化層の厚さは定常値に達せず、熱的に薄いことが判っている。したがって、CFRPが破壊を起こすほど炭化層が生長するのは、本実験より遥かに長い2～3分といった燃焼時間を必要とするであろう。CFRPノズルインサートの実用化へ一歩進むためには、破壊のクライテリアを得るため、更にグレイン長さの大きいモータによって地上燃焼を続けることも計画すべきであろう。

5. 結 論

以上、5種類のコンポジット推進剤グレインを試作し、端面燃焼モータによる地上燃焼を数多く繰返して、FRP、耐高温材料、焼結金属、グラファイト、耐高温材料被覆グラファイトで作られたノズルインサートの性能評価を行なった。

用いられた推進剤はノズル材料の浸食を高燃焼温度、機械的、および化学的原因のいずれによるか究明したいときそれぞれ役に立っている。燃焼ガス中に残存する酸化成分の影響はB、燃焼温度と凝相燃焼生成物の影響はC、慣用推進剤の燃焼条件と大体同じならばE推進

剤が推賞できる。

一連の端面燃焼モータによる地上燃焼を通じて、ノズルインサート材料について次の評価を得た。

- (1) 最良の成績を収めたのはふっ化タングステンを還元蒸着したP 2239 およびP 5890 グラファイトである。
- (2) プラズマ溶射により表面に厚さ0.5 mm のタングステン被膜を形成させたG 108 グラファイトはC推進剤の苛酷な燃焼温度(3450 K)と凝相燃焼生成物の機械的浸食によく耐える。
- (3) 炭化けい素をプラズマ溶射によって被膜を形成させたG 108 グラファイトは浸食防止の効果はなかった。
- (4) 窒化けい素は慣用グラファイトと浸食率は大差がない。また、熱応力に弱くクラックを生成する。
- (5) 銅タングステン焼結金属は短燃焼時間のモータのノズルインサートとしては優れているが、長燃焼時間モータにはクラックの生成と急激な浸食の進行がみられるので適していない。
- (6) CFRP, SFRP, および積層ノズルについては、本誌の他ページに詳細に報告がなされているので、ここでは論評は差控えることとする。

1976年12月6日 材料部

参 考 文 献

- [1] 神戸博太郎編：「高分子の耐熱性」培風館（1970）
- [2] J. R. Johnstone, R. A. Signorelli, and J. C. Freche: NASA TN D-3428.
- [3] E. A. Bartel: NEVWEPS Report 8539 (AD 614260) (1965)
- [4] 岩間彬, 松本幸起：日特許 48-86300
- [5] 岸和男, 山崎毅六：工業火薬 30, 3, p131~137 (1969)
- [6] A. Iwama, K. Yamazaki, K. Matsumoto and K. Kishi: Proc. of 9th Int. Sym. on Space Technology and Science, p. 1-7 Tokyo, AGNE Pub. Co. (1971)