

UDC 661.491.097.3
: 629.76.036.54

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-202

過酸化水素分解ロケットの実験

清水昭紀・種村利春

1970年7月

航空宇宙技術研究所

NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

既 刊 報 告

- | | | | |
|---------|--|-----------|--|
| TR-181 | 振動翼における表面非定常圧力の測定
—失速フラッタの研究(III)—
Unsteady Surface Pressure on an Oscillating Aerofil at High Mean Angles of Attack with Special Reference to Stall Flutter | 1969年8月 | 中村泰治, 磯貝紘二
江尻 宏 |
| TR-182 | 点束縛のある板の振動について
On the Natural Vibration of Plates Restrained at Several Points | 1969年9月 | 塙 武敏, 多田保夫
泉 日出夫, 越出慎一 |
| TR-183 | 軸流圧縮機動翼取付部の強度についての実験的研究
—隙間のあるピン接合部—
Experimental Investigation of Strength of Axial Flow Compressor Blade Root
—Pin Joint Lug having Clearance between Pin and Pin Hole— | 1969年9月 | 池田為治, 山岸 崇 |
| TR-184T | An Improved Method of Designing and Calculating the Minimal Wave Drag Configuration by Supersonic and Moment of Area Rules | Oct. 1969 | Kenneth K. Yoshikawa |
| TR-185 | FRP ロケットノーズコーンの赤外線輻射による加熱実験
Thermal Characteristics of FRP Rocket Nosecone | 1969年11月 | 小川 鑛一, 遠藤修司 |
| TR-186 | ロケット搭載用伝送線路型アンテナの解析
The Analysis on Transmission-line Rocket Antennas | 1969年12月 | 田畑 浄治, 桜井善雄
三浦雅男, 松崎良継
塚本 憲男 |
| TR-187 | ホール効果を用いた地磁気式姿勢計の研究
A Magnetic Attitude Measuring Instrument Applying the Holl Effect | 1969年12月 | 木村 茂, 田畑 浄治
松崎良継 |
| TR-188 | 浮動型1自由度積分ジャイロの不等弾性誤差
Analysis of the Anisoeleastic Errors of a Floated Single Degree of Freedom Integrating | 1970年1月 | 大月正男, 新宮博 公雄
田畑 浄治, 鈴木孝雄
冨居 繁治 |
| TR-189 | 誘導制御を含んだロケットの運動のハイブリッドシミュレーション
The Hybrid Simulation of Guided and Controlled Flight of Rocket | 1970年1月 | 興石 肇, 中 正夫
森 英彦, 大石 晃造
冠 昭夫, 本間 幸造 |
| TR-190 | 超音速における鈍い物体の干渉
Interaction of Blunt Bodies in Superssonic Flow | 1970年2月 | 谷 喬, 河本 巖
榊原盛三, 野田順一 |
| TR-191 | Nearly-Free-Molecule-Flow の物体抵抗
Drag Measwemnt in Nearly-Free-Molecule-Flom Regime | 1970年2月 | 恩 地 瑛, 山本稀義 |
| TR-192T | Transient Couette Flow of Rarefied Binary Gas Mixtures | 1970年3月 | Katsuhisa Koura |
| TR-193 | サーボ弁の非線形流量特性を考慮した油圧サーボ系のシミュレーション研究
Simulation Study of Hydraulic Servo System with Consideration of non-linear flow Characteristic of Servo Valve | 1970年3月 | 興石 肇, 鈴木崇弘
中村光義 |
| TR-194 | 直接式誘導法を用いた誘導システムの誤差—観測および制御システムの誤差の影響—
Guidance Errons
—The Effects of the Navigation and Control Systems on the Guided Trajectories— | 1970年4月 | 松島弘一, 新田慶治
大坪孔治, 志甫 徹 |

過酸化水素分解ロケットの実験*

清水昭紀**・種村利春**

Experimental Investigation of Monopropellant Hydrogen Peroxide Reactor

By Shohki SHIMIZU and Toshiharu TANEMURA

An experimental investigation was made to determine the effect of catalyst on the decomposition efficiency, pressure loss, start transient and lifetime of monopropellant hydrogen peroxide reactor. The reactor produces 10 kg thrust at a chamber pressure of 20 kg/cm². Hydrogen peroxide, in a concentration of 90 percent decomposes through the catalyst bed with a diameter of 30 mm and lengths up to 75 mm. Various kinds of catalysts including silver screens, silver pellets, samarium oxide-coated silver screens and stainless-steel screens were tested.

The most important results can be summarized as follows: The samarium oxide as a promoter improves the decomposition efficiency and start transient. The initial temperature of the catalyst bed and the propellant have a very strong influence on the start transient. The use of stainless-steel screens enhances the thermal decomposition of hydrogen peroxide, although it causes some penalty in the whole system. In a reactor with silver pellet catalysts, ignition delay is extremely short, even at the cold bed start and the decomposition efficiency is considerably lowered.

1. ま え が き

ロケットの姿勢制御の方法として、いろいろ考えられるが、欧米では過酸化水素をモノプロペラントとした制御用モータを搭載する方法が広く用いられてきた。その理由としては、他のシステムに比べて技術上の問題点が比較的少なく、採用しやすいことにある。すなわち、過酸化水素分解ロケットモータが他のモータに比べてすぐれている点は、構造が簡単なこと、レスポンスタイムが短いこと、信頼性が高いことなどであろう。しかしその反面、比推力が比較的低いという欠点があるが、主推力に使われるのではないことから、一般にそれほど問題とならない。

このモータでは、過酸化水素を分解し、ガス化するための触媒の性能がモータ設計上比較的大きな比重を占めると思われる。たとえば、触媒の分解効率、圧力損失、強度、レスポンスタイム、寿命など触媒自体の性能が、制御系において重要となる。

われわれは、航空宇宙技術研究所団体ロケット地上

燃焼実験室において、これら触媒の性能について、実験的研究を行なったので、ここに報告する。

2. 記 号

A : 断面積
 a : 触媒の表面積
 C : 頻度係数
 C_F : 推力係数
 C^* : 特性排気速度
 E : 活性化エネルギー
 F : 推力
 g : 重力加速度
 I_{sp} : 比推力
 k : 速度定数
 L : 長さ
 M : 第三物質
 P : 圧力
 Q : 生成熱 (分解熱)
 R : 気体定数
 T : 温度
 t : 時間
 \dot{W} : 定常重量流量

* 昭和45年5月11日受付

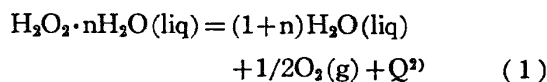
** 宇宙研究グループ

- γ : 比重量
 ΔP : 触媒層圧力損失
 η : 分解効率
 κ : 比熱比
 μ : 接触時間 (触媒層体積/過酸化水素の体積定常流量)
 ξ : 触媒層圧力損失率
 X : モル分率
 添字
 c : チャンバ (触媒層出口)
 cb : 触媒層
 e : ノズル出口部
 exp : 実験値
 f : 送り部 (触媒層入口)
 H_2O_2 : 過酸化水素
 r : レスポンス
 t : ノズルスロート部
 ta : 過酸化水素タンク内
 th : 理論値

3. 過酸化水素の分解反応とモータ性能

高濃度過酸化水素は、常温、常圧の下では安定剤により、きわめて安定な状態にある。参考までに温度による分解率を表1¹⁾に示す。これは、BECCOのShanleyとGreenspanが90% wtの過酸化水素を用いて実験的に求めたものである。

過酸化水素溶液の分解の化学反応式は、次式で表わされる。



過酸化水素が通常の状態では分解しないのは、反応系と生成系の間に高いポテンシャル障壁があるためである。すなわち、過酸化水素の化学結合エネルギーがあり、この結合をゆるめてやらねば分解を始めない。これに相当するエネルギーが活性化エネルギーであり、これを低下させるために触媒 (分解剤) を必要とする。また、上式で正反応の活性化エネルギーより逆反応の活

性化エネルギーの方が大である。すなわち、反応推進ポテンシャル (Gibbs の自由エネルギー) は、生成系よりも反応系の方が高いエネルギー準位にあるため、触媒を与えてやると、正反応の方向に反応が進む。すなわち、過酸化水素が分解し、水と酸素が生成される。この時、 $Q=615 \text{ Kcal/kg of solution}^2)$ (25°C, 1 atm, 90% wt H_2O_2) の生成熱を出す。この熱により 892°Cまで温度を高め、水蒸気と酸素になり、これがモータの推力になる。

制御用モータにおいては、レスポンスタイムを減少させることが最も重要なポイントの一つである。これは、機械的にはモータも含めて装置全体の改良にあり、化学的には過酸化水素の分解反応速度を増すことにある。ここでは後者について論ずる。

一般に化学反応において、「等温反応の速度は反応に関与する各分子の活量に比例する」ことが知られている。また、H.J. Baumgartner のグループは、濃度 90% wt の過酸化水素の純度 99.9% 銀網触媒による分解反応速度を調べた結果、低温度においては次式で表されるデータを得ている³⁾。

$$-d[H_2O_2]/dt = 1/2d[O_2]/dt = k[a][X_{H_2O_2}] \quad (2)$$

ここにおいて、 a は銀の表面積、 $X_{H_2O_2}$ は過酸化水素のモル分率、 k は速度定数 ($\text{gmol } (O_2) \text{ sec}^{-1}\text{cm}^{-2} X^{-1}$) である。しかしわれわれの実験では、過酸化水素の濃度はたえず 90% wt に限定されているため、過酸化水素の濃度を増すことにより、分解反応速度を増すことはできないが、触媒の量 (表面積) を増すことにより、分解反応速度を増すことはできる。

次に、一般に反応速度は温度の影響を受ける。すなわち速度定数 k が温度により影響される。これは次式に示すように、Arrhenius の式により表わされる。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (3)$$

ここに、 E は活性化エネルギー、 T は温度、 R は気体定数である。この式を積分し、指数関数に変形すると、

$$k = C \cdot e^{-E/RT^4} \quad (4)$$

ここに C は積分定数であるが、頻度係数とよばれるものである。

ゆえに、温度 T を高めると速度定数 k は大となり、分解反応速度は速くなる。

温度を上げることができない場合、すなわち低温状態の場合には、助触媒を用いることによりこれを補うことができる。これは、少量の添加により、触媒の

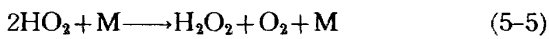
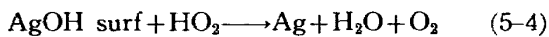
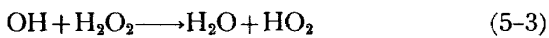
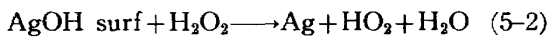
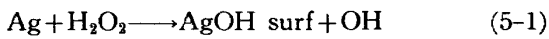
表 1 過酸化水素の分解率への温度の影響

温度 (°C)	分 解 率
30	1 年間で 1%
66	1 週間で 1%
100	24 時間で 2%
140	沸騰を伴いすばやく分解

活性を向上させる役目をはたすものである（助触媒自体は触媒活性がないか、きわめて低い）。これには、たとえば、銀網に酸化サマリウムをコーティングする方法があり、NASA の Langley や Lewis Research Centers ではよい結果を得ている^{5,6,7)}。

過酸化水素の分解反応のメカニズムは、接触分解反応および熱分解反応の二種が考えられる。

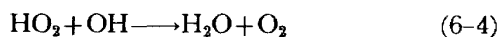
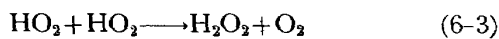
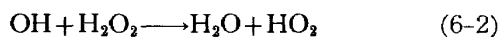
接触分解反応においては、触媒に銀を用いた場合、低温においては次に示すようなメカニズムで分解がおこなわれることが報告されている³⁾。



ただし、式中 M は第三物質を表わす。

高温においては、はっきりしていないが、上と同じようなメカニズムで分解がおこなわれると考えられている。銀網表面の温度が高いため、(5-1)、(5-2)、(5-4) の反応が速く、(5-3)、(5-5) では反応が溶液の中でおこなわれるため、温度の影響をあまり受けないと云われている⁸⁾。

熱分解反応においては、表1に示すごとく、約140°Cで沸騰を伴い急激に分解するが、非接触分解反応に対しては、次に示すようなメカニズムが考えられている⁹⁾。



モータの推力を理論値に近づけるには、モータのチャンバ内で過酸化水素の分解反応を完全に終らせなければならない。これは過酸化水素の分解反応速度によって影響される。一般にモータの性能を計る目安になる値としては、特性排気速度 C^* 、比推力 I_{SP} などがあるが、この実験では、次のような理論式で表わされる特性排気速度を用いることにした。

$$C^*_{th} = \sqrt{\frac{1}{\kappa} \left(\frac{\kappa+1}{2} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} gRT_c} \quad (7)$$

ここに、 κ は分解ガスの比熱比、 g は重力加速度、 R は分解ガスのガス定数、 T_c はチャンバ内での分解ガス温度である。

濃度 90% wt の過酸化水素の場合、 $r=1.254$ 、 $R=38.35\text{kg}\cdot\text{m}/\text{kg}\cdot^\circ\text{K}$ 、 $T_c=1165^\circ\text{K}$ であり、チャンバ圧 P_c

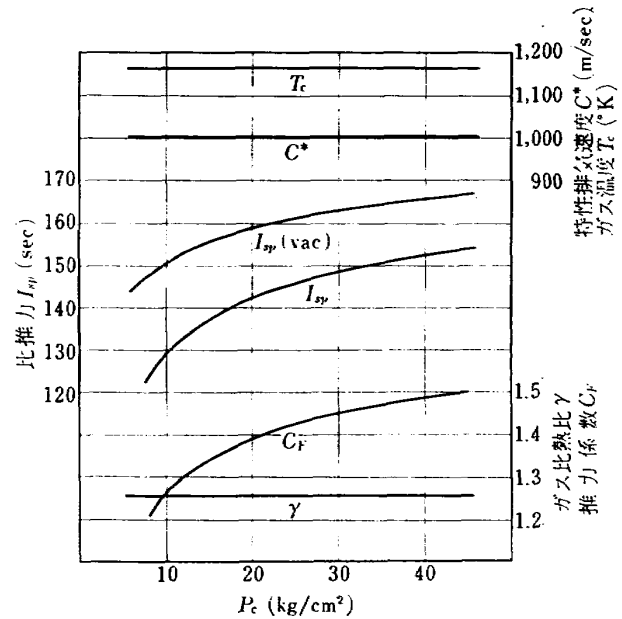


図1 90% wt H₂O₂ の各理論性能値 ($P_e=1.0\text{ atm}$, $T_{\text{H}_2\text{O}_2}=298.15^\circ\text{K}$)

=20kg/cm²、ノズル出口圧 $P_e=1\text{ atm}$ の場合の性能の各理論値を次に示す。

$$C^*_{th} = 1003\text{m/sec}$$

$$I_{SP\ th} = 142.0\text{ sec}$$

$$C_{F\ th} = 1.388$$

$$T_{c\ th} = 1165^\circ\text{K}$$

なお、チャンバ圧に対する各理論値を図1に示す。これらは、凍結流として計算された値である。

4. 実 験

4.1 目的

過酸化水素分解ロケットモータでは、過酸化水素を分解し、ガス化するための触媒の性能が、モータ設計上比較的大きな比重を占められると思われるため、触媒の分解効率、圧力損失、強度、レスポンスタイム、最適量など触媒自体の性能を調べることを目的とした。

4.2 実験装置

4.2.1 モータ

触媒の実験的研究のため、次の点を考慮し、モータを製作した。

- 触媒の出し入れが容易な形状とすること、また、予熱室を設けない。
- 触媒室は過酸化水素を分解するのに十分と思われる触媒を収納できる容積を有すること。
- 触媒の量を調節する場合は、触媒室内部に輪状のスペーサを入れることにより触媒層の長さを調節することによって、触媒の量を調節できること。

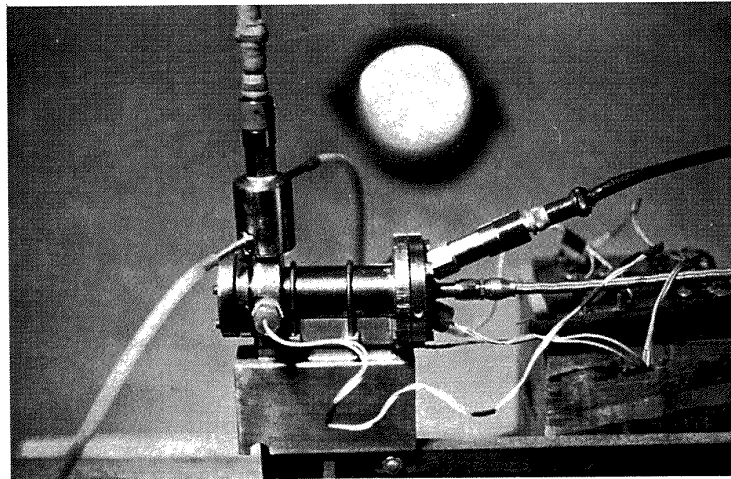


図 2 モーター

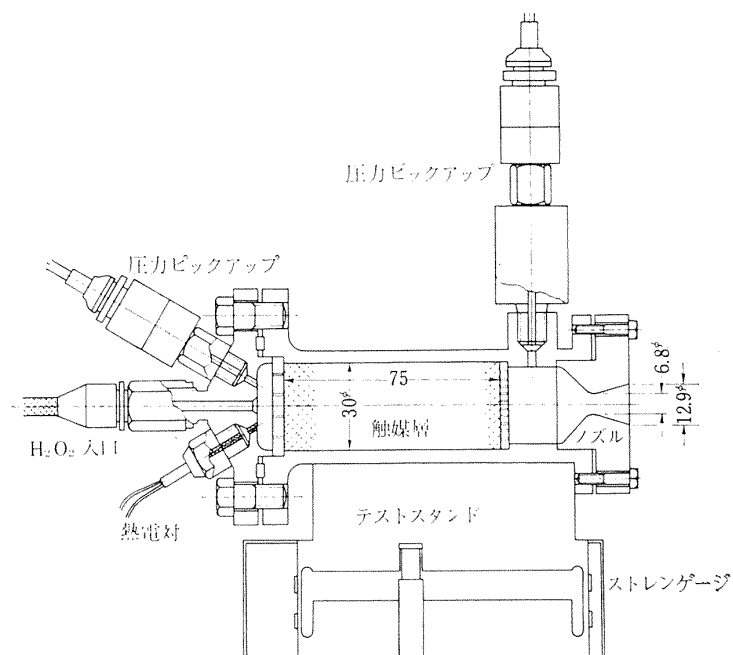


図 3 モーターおよびテストスタンドの組立図

モーターの外観写真を図 2 に、構造を図 3 に示す。

モーターの仕様は次の通りである。

推 力	10kg
チャンバ圧	20kg/cm ²
触媒層直径	30φ
触媒層最大長さ	75mm
ローディングファクタ (触媒層の単位断面積当りの 過酸化水素の重量流量)	10gr/sec/cm ²
ノズルスロート径	6.8mm
インジェクタ孔径	0.7φ 12個
材 質	sus 27

4. 2. 2 テストスタンド

テストスタンドの構造を図 3 に示す。モーターは治具

およびボルトによりモーター取り付け台に取り付けられ、この台が二枚の板バネにより支えられている。この板バネの表裏に 4 個の電気抵抗線ひずみゲージが取り付けられている。このゲージにより板バネのひずみを電気信号に変えることによって、モーターの推力を測定する。材質はすべて sus 27 である。

4. 2. 3 供給系統

供給系統を図 4 に、供給設備の写真を図 5 に示す。大別すると窒素ガス系統と過酸化水素系統に分けられる。

窒素ガス系統は、過酸化水素を過酸化水素タンクからモーターまで圧送するためのもので、窒素ポンペから調圧弁、蓄圧器を介して過酸化水素タンクまでの部分である。窒素ポンペ圧力の 150 kg/cm² を調圧弁によ

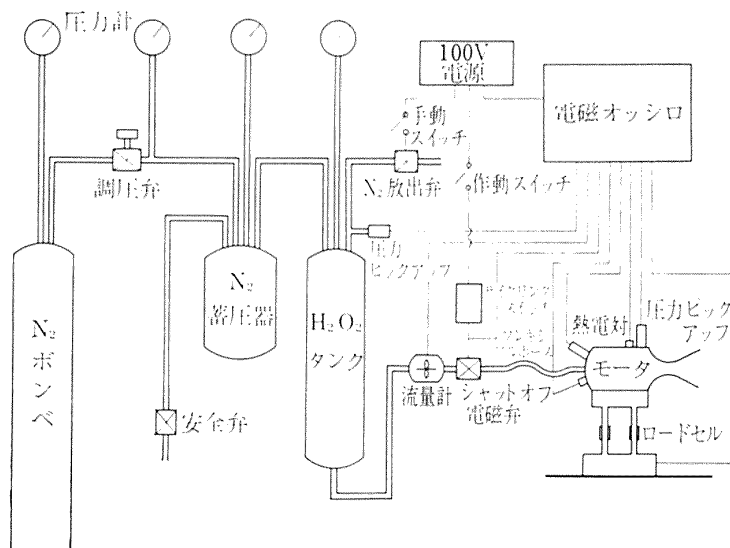


図4 供給系統図

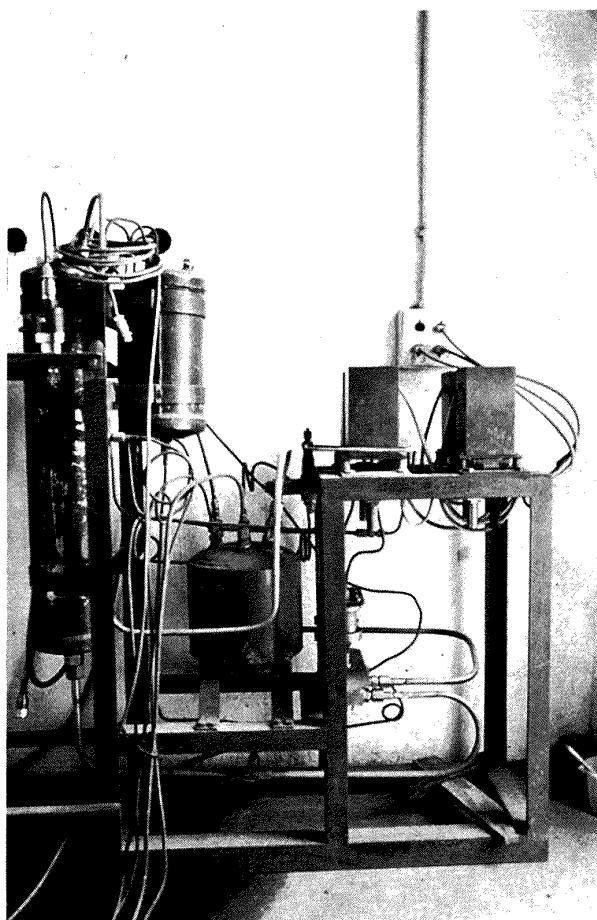


図5 供給系統

り 30kg/cm^2 まで減圧し、窒素ガスを蓄圧器にいったん蓄圧した後、過酸化水素タンクに送り込み、過酸化水素をタンクから押し出す。材質は、蓄圧器はSC材、パイプは銅である。

過酸化水素系統は、過酸化水素タンクからタービン式流量計、シャットオフ電磁弁を介してモータまでの部分である。シャットオフ電磁弁は、低速電動機によ

って作動されるサイクリング装置、あるいは手動により操作される。これにより過酸化水素の流れをシャットオフする。材質はタンク、パイプともにsus 27である。なお、シャットオフ電磁弁とモータとは、推力測定に支障をきたさぬよう、フレキシブルパイプで連結されている。

4.3 触媒

4.3.1 触媒の条件

過酸化水素分解ロケットモータにおいては、触媒がモータの性能上、大きな比重を占めるので、十分な考慮の下に、触媒を選定しなければならない。まず第一に、制御用モータは構造、操作ともに簡単であることが要求されるから、触媒は液体、気体であるよりも固体の方が望ましい。次に固体触媒の場合の条件をいくつか上げると、

(1) 過酸化水素の分解反応速度が大きいこと。これは触媒の量を一定にした場合、 C^* を向上させることになり、また制御用モータとして最も重要なレスポンスタイムを短くすることにもなる。

(2) 触媒の単位重量、単位体積あたりの表面積が大きいこと。これは、より少量の触媒で上に述べた C^* 、タイムレスポンスを良くすることになる。

(3) 物理的強度が大きいこと。すなわち、分解反応始めの圧力衝撃、圧力による触媒の振動、触媒と触媒との摩擦などに対して十分な強度を持つことである。また、熱サイクルによる変形、損傷がないこと。さらに触媒の融点が過酸化水素の分解ガス温度よりも高いことが必要である。これらは、触媒の耐久性、すなわち寿命につながることになる。

表 2 触媒の仕様

	形状寸法	組成
銀系ペレット (江戸川化学製)	4φ×6mm	Ag+Al ₂ O ₃ (活性) =3:1 C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ Na 極少量
銀 鋼 (一般市販品)	直径 30φ 線径 0.25φ あらさ 25 mesh	Ag 100%
ステンレス網* (一般市販品)	直径 30φ 線径 0.25φ あらさ 20 mesh	SUS 27 (JIS)

(注) * ステンレス網自体は触媒として作用しないが、過酸化水素が高温のステンレス網に触れると熱分解し、触媒としての作用が考えられる。

(4) 触媒中を通過する際の圧力損失が小さいこと。圧力損失が大きいことは、供給系統設備重量の増大をもたらす。あるいは、触媒層の単位断面積あたりの流量の減少をもたらすことになる。

(5) 分解反応性能の再現性があること。これは、モータの信頼性を増すことになる。

さて、過酸化水素の触媒は、KMnO₄, Mn₂O₃, Ag, Ag₂O, PbO, Co, CoO, Co₂O₃¹³⁾ などいろいろあるが、以上述べた点を考慮し、さらに入手のしやすさ、成形のしやすさなども考えて、われわれの実験では、銀網を選び、さらにタイムレスポンスを向上させるた

めに、これに酸化サマリウムをコーティングすることにし、従来わが国において試験に供されていた三菱・江戸川化学製の銀ペレットとも、その性能を比較検討することにした。この実験に使われた触媒の形状寸法などを表 2 に示す。また銀ペレットおよび成形された銀網の写真をおのおの図 6, 図 7 に示す。

4. 3. 2 銀網の成形

次の順序に従って触媒である銀網の成形を行なった。

- (1) 銀網をカッタにより直径 30φ に打ち抜く。
- (2) トリクレンで洗浄する。
- (3) 酸化サマリウムのコーティングを行なう。
- (4) これらを 5 枚重ね、その両端にステンレス網 ((1), (2) の順序を径たもの) を 1 枚ずつ重ね、軸方向に約 150 kg/cm² の圧力で圧縮し、1 ブロックとする。なお成形の結果、1 ブロックの厚さは約 2.2 mm となった。

5 枚の銀網の両端にステンレス網を 1 枚ずつ重ねた理由は、銀網が触媒室の中で熱のために 1 塊となり、取り扱いにくくなるのを防ぐためである。

また軸方向に圧縮した理由は、単位体積あたりの触媒の量を増すためであり、また触媒層の長さが短くなるために過酸化水素がインジェクタに入ってから分解生成ガスがノズルに達するまでの時間を短くして、タイムレスポンスを良くするためでもある。さらに、触媒層のラフな充填を解消することにもなり、これが再

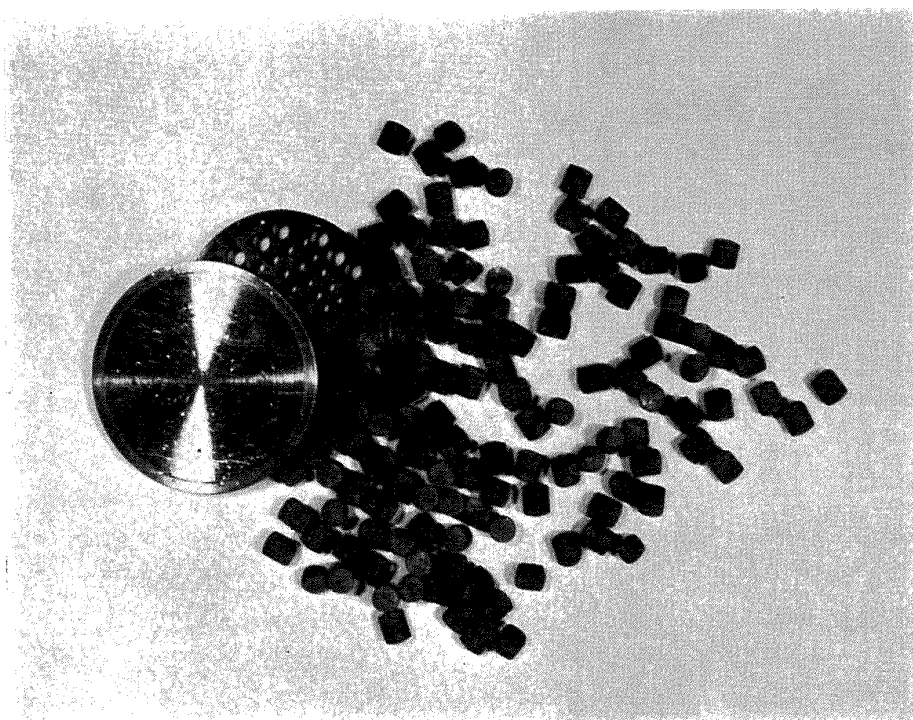


図 6 銀ペレット触媒

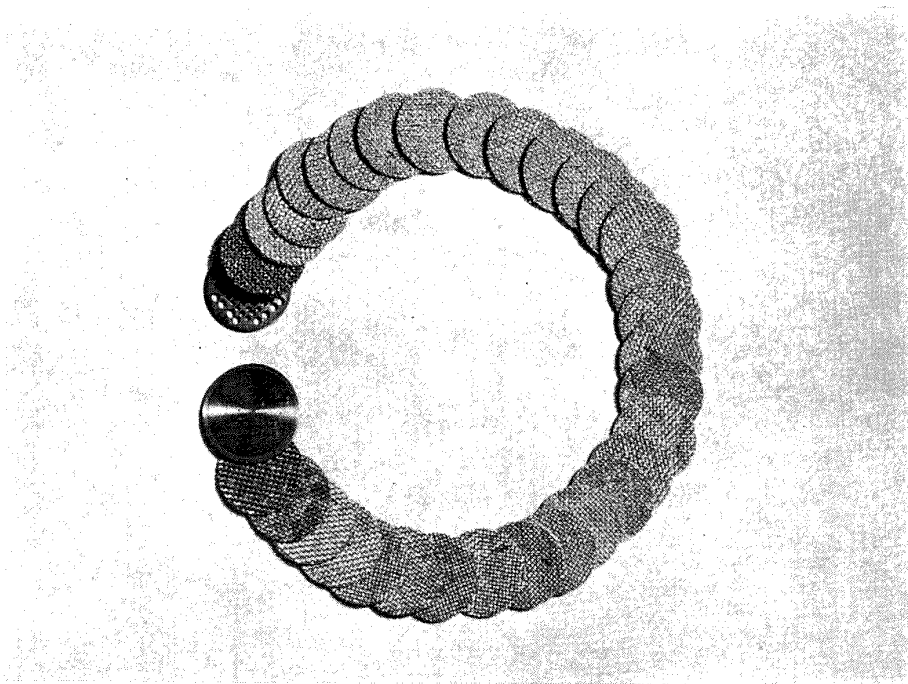


図 7 成形された銀網触媒

現性を向上することの一つにもなると思われる。

4. 3. 3 銀網の酸化サマリウムコーティング

硝酸サマリウム溶液中のアマリウムを電気メッキ法によりコーティングする方法を採用した。

溶液は硝酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 60.0gr をエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.5% vol) 950cc で溶解したものである。硝酸サマリウム中のサマリウムの含有率は、33.8%であるから、硝酸サマリウム、エタノール溶液中のサマリウムの含有率は、2.53%である。

陽極には炭素棒を用い、陰極に触媒である銀網を用いて、1枚ずつメッキを行なった。両極に4V (6~8mA) を約15分間、負荷した結果、銀網1枚あたり平均約2.5mgr の酸化サマリウムがコーティングされ

た。これは、銀網の約0.5% wt の酸化サマリウムがコーティングされたことになる。

図8は酸化サマリウムをコーティングした銀網の顕微鏡写真である。中央部分が銀網表面であり、縦横不規則に白く光ってみえるのが、コーティングされた酸化サマリウムのクラックである。

4. 4 計測項目

実験の際に計測した項目とその方法を次に示す (図3, 図4参照)。

推 力	電気抵抗線ひずみゲージ
チャンバ圧 (触媒層出口圧)	CEC 製ピックアップ
送り圧 (触媒層入口圧)	CEC 製ピックアップ

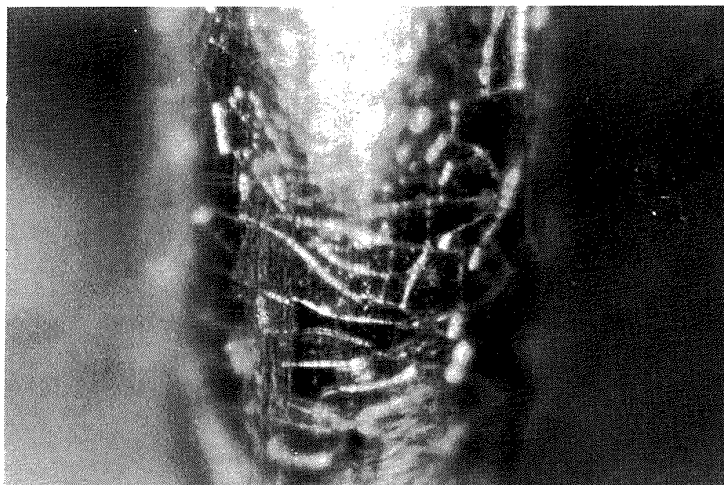


図 8 酸化サマリウムコーティングを施した銀網の顕微鏡写真
倍率約260倍 (4V, 6~8mA 60分間負荷)

タンク圧	新興通信製ピックアップ
チャンバ内ガス温度	A-C 熱電対
触媒層入口過酸化水素温度	A-C 熱電対
過酸化水素定常流量	トキコ製タービン式流量計

なお、触媒層温度は実験直前に水銀温度計により計測したが、次項に記す断続試験のホットスタートの場合には、A-C 熱電対を用いた。

4.5 実験方法

過酸化水素をモータに圧送するガスとしては市販の窒素ガスを用い、これを調圧弁で 30kg/cm^2 に減圧し、たえず一定に保った。

レスポンスタイムが温度の影響を受けることは過去の文献で報告されている^{6,7)} ので、温度による影響を少なくするために恒温槽によりモータおよび過酸化水素をできるだけ一定の温度に保った。

大別して下記の(1)、(2)の項目について実験を行なった。

(1) 分解効率、レスポンスタイム、触媒層の圧力損失、触媒の損傷状態などを調べるため、以下に示す各触媒について、断続噴射（2秒噴射7秒停止）によるモータ試験を行なった。

(イ) 銀ペレット

触媒層長さ（ペレットの量）を変えることにより上記の各性能値を求める。

(ロ) 酸化サマリウムコーティングを施こした銀網

銀ペレットと同様に実験を行なうことにより、銀ペレットと性能を比較する。

(ハ) 酸化サマリウムコーティングを施こした銀網とステンレス網の組合せ

酸化サマリウムコーティングを施こした銀網の下流にステンレス網を、触媒層長さが合計75mmになるように配置することにより、ステンレス網の効果を調べる。酸化サマリウムコーティングを施こした銀網が50、100および150枚である3種類について行なう。

(ニ) 銀網とステンレス網の組合わせ

銀網50枚の下流にステンレス網を、触媒層長さが合計75mmになるように配置することにより(ハ)と比較し、酸化サマリウムコーティングの効果を調べる。

(2) (1)の実験結果を参考にして、触媒として最も適当と思われる種類配列についてレスポンスタイムおよび分解効率を求め、その経時変化を調べる。

5. 解析および結果

触媒の分解効率を与える値として、特性排気速度の実験値と理論値との比 η をとることにした。

$$\eta = \frac{C^*_{\text{exp}}}{C^*_{\text{th}}}$$

ただし、実験値は次式をもって算出した。

$$C^*_{\text{exp}} = \frac{g \cdot A_t \cdot P_c}{\dot{W}} \quad (\text{m/sec}, P_c = 1 \text{ atm})$$

ここに A_t はノズルのスロート断面積 (cm^2)、 P_c はチャンバ圧力 (kg/cm^2)、 \dot{W} は過酸化水素の定常重量流量 (kg/sec)、 g は重力加速度 (9.80 m/sec^2) である。

触媒層の圧力損失 ΔP は触媒層入口における圧力（送り圧、 P_f ）と触媒層出口における圧力（チャンバ圧、 P_c ）を計測し、その差 $P_f - P_c$ をとった。そして $\Delta P / P_f$ を触媒層の圧力損失率とした。すなわち

$$\xi = \frac{\Delta P}{P_f} = 1 - \frac{P_c}{P_f}$$

により算出した。

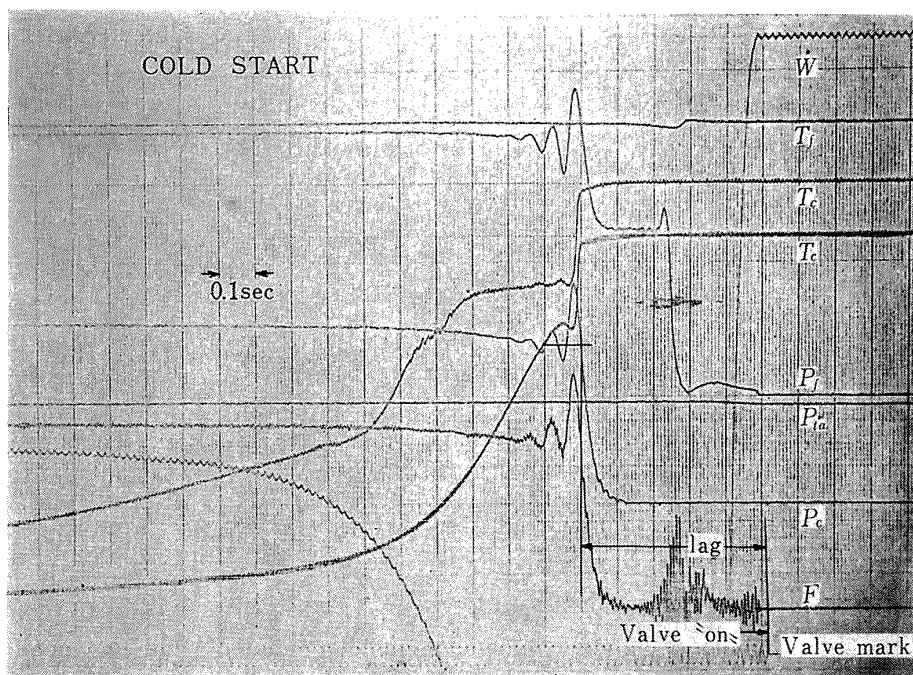
レスポンスタイムのとり方としては、シャットオフ電磁弁の“ON”の電気信号から、チャンバ圧が定常状態の90%に達するまでの時間をレスポンスタイムとした。4.5 実験方法(1)における断続噴射の場合、第一サイクルは、触媒層の温度が常温に近い設定温度の状態で行ない、第二サイクル以後は、触媒層の温度が第一サイクルにより、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ に上昇している状態で噴射を行なうため、第一サイクルをコールドスタートと呼び、第二サイクル以後をホットスタートと呼ぶことにより、レスポンスタイムをこの二種に分けた。なお、電磁弁の“ON”電気信号から、電磁弁が全開するまでに要する時間は、タンク圧 30kg/cm^2 において約18m secであり、ここで述べるレスポンスタイムには、この18m secが含まれている。

さらに、過酸化水素の流量に対する最適な触媒量を見出す一つの方法として、触媒層体積と過酸化水素の体積定常流量との比 μ をもって接触時間と定めた。すなわち

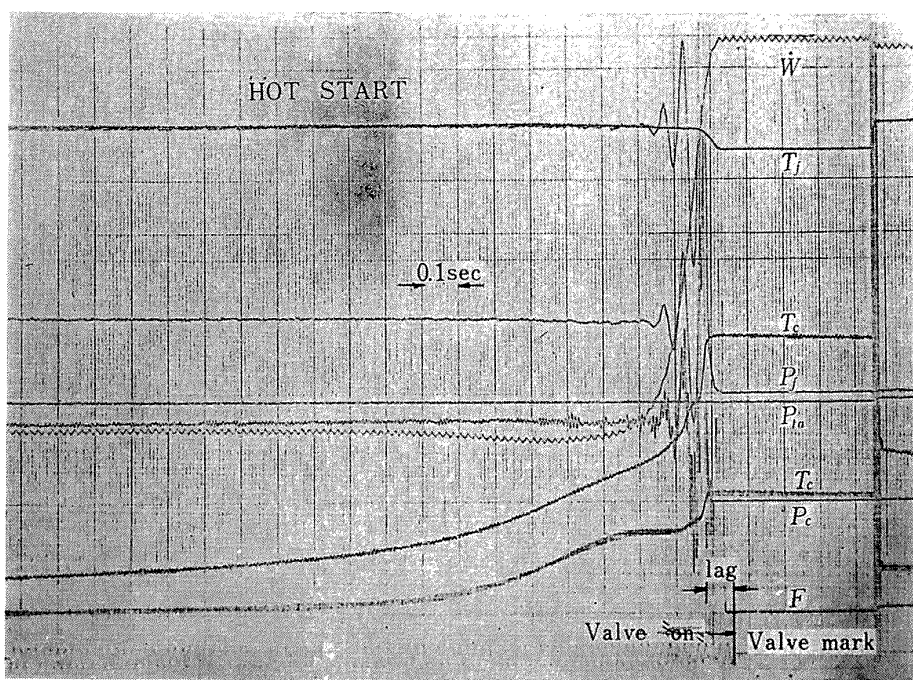
$$\mu = \frac{A_{cb} \cdot L_{cb}}{\dot{W} / \gamma}$$

ただし、これは過酸化水素が触媒に接している時間という意味を持つものであるが、実際には過酸化水素が触媒層を通過中にガスとなるため、真に過酸化水素が触媒に接した時間を表わすものではない。

図9は、電磁オシログラフに記録されたチャンバ



(i) コールドスタート



(ii) ホットスタート

図9 電磁オシロに記録された各曲線

圧上昇時の推力 F , チャンバ圧 P_c , 送り圧 P_f , タンク圧 P_{ta} , チャンバ内ガス温度 T_c などの各曲線を示したものである。これらより読み取ったデータの一部を表3 (i), (ii) に示す。

図10は、触媒に銀ペレットを用いた場合の上記の接触時間 μ に対して得られた触媒の分解効率 η および触媒層の圧力損失率 ξ の各値をプロットしたものであ

る。図11は、同様に銀ペレットの場合の接触時間 μ に対して得られたコールドスタートおよびホットスタートにおけるレスポンスタイムの各値をプロットしたものである。

図12, 図13は、触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網を用いた場合に得られたデータを銀ペレットの場合と同様にグラフにしたものである。

表 3 (i) 触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網を用いた場合の各実験値

実験番号	4091			4102				4112				
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	5
L_{cb} (mm)	65			31				27				
T_{cb} (°C)	19.5	530	610	20.7	540	633	652	20.0	488	565	615	647
T_{f, H_2O_2} (°C)	19.5	21.0	21.8	19.0	22.3	20.0	20.6	14.7	19.8	19.9	20.2	21.0
P_{1a} (kg/cm ²)	29.4	30.0	29.8	28.5	28.9	28.9	29.2	28.9	29.5	29.7	29.7	28.9
P_f (kg/cm ²)	27.9	28.3	28.3	26.3	27.3	27.3	27.4	25.2	26.7	27.3	27.3	27.3
P_c (kg/cm ²)	20.7	20.7	20.2	22.8	23.3	23.3	23.5	19.8	21.5	22.1	21.6	21.5
T_c (°C)	742	755	—	743	747	7.48	755	733	731	737	725	738
F (kg)	9.70	9.57	9.60	10.6	10.9	11.0	10.9	9.29	10.0	10.4	10.1	10.1
t_r (sec)	0.317	0.072	0.073	0.221	0.060	0.055	0.057	0.182	0.057	0.054	0.051	0.052
\dot{W} (gr/sec)	84.5	848	87.8	92.8	94.0	93.8	93.5	117	108	106	108	109
ΔP (kg/cm ²)	7.2	7.6	8.1	3.6	4.0	4.0	4.0	5.4	5.3	5.2	5.8	5.8
C^* (m/sec)	873	870	820	872	881	884	892	603	707	742	710	701
I_{sp} (sec)	114	113	109	114	116	117	116	80.0	92.7	97.9	93.9	92.8
C_F	1.29	1.27	1.31	1.29	1.29	1.29	1.28	1.29	1.28	1.29	1.30	1.30

表 3 (ii) 触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網とステンレス網との組合せ触媒を用いた場合の各実験値 (但し L_{cb} にはステンレス網の部分は含まれていない。)

実験番号	3261				3262		3263				3272	
	1	2	3	4	1	2	1	2	3	4	1	2
L_{cb} (mm)	63				42		21				42	
T_{cb} (°C)	19.8	565	610	635	19.4	582	19.4	552	596	620	20.7	556
T_{f, H_2O_2} (°C)	17.8	21.6	22.0	22.5	15.9	18.6	17.7	21.0	21.5	21.6	18.6	23.0
P_{1a} (kg/cm ²)	29.1	29.4	29.4	29.5	29.6	29.9	29.7	30.1	30.1	30.4	29.6	30.1
P_f (kg/cm ²)	26.5	27.2	27.5	27.6	27.5	21.6	27.6	28.3	28.6	28.9	27.4	27.8
P_c (kg/cm ²)	20.9	21.2	21.3	21.3	22.3	17.2	22.9	23.5	23.7	23.7	22.2	22.5
T_c (°C)	740	765	780	780	747	760	746	773	780	785	736	768
F (kg)	10.5	10.7	10.7	10.7	11.1	8.28	11.4	11.8	11.9	11.9	11.2	11.4
t_r (sec)	0.149	0.067	0.061	0.057	0.185	0.090	0.226	0.056	0.058	0.057	0.167	0.063
\dot{W} (gr/sec)	86.5	86.0	85.4	85.7	90.9	70.4	93.3	93.0	72.8	93.1	91.6	93.9
ΔP (kg/cm ²)	5.6	6.0	6.2	6.3	5.2	4.4	4.7	4.8	4.9	5.2	5.2	5.3
C^* (m/sec)	860	876	887	885	874	867	873	899	907	904	860	851
I_{sp} (sec)	121	124	125	125	122	118	122	127	128	128	122	121
C_F	1.38	1.39	1.39	1.38	1.37	1.33	1.37	1.39	1.38	1.39	1.39	1.40

注 (i) (ii) 共 T_{cb} , T_{f, H_2O_2} はバルブ “ON” 直前の計測値である。

図14, 図15は, 酸化サマリウムコーティングを施した銀網の下流にステンレス網を配置し, 触媒層長さが合計75mm になるようにした場合の結果である。た

だし, この場合の接触時間 μ は, 銀網の部分の体積だけを計算に入れた値を示す。

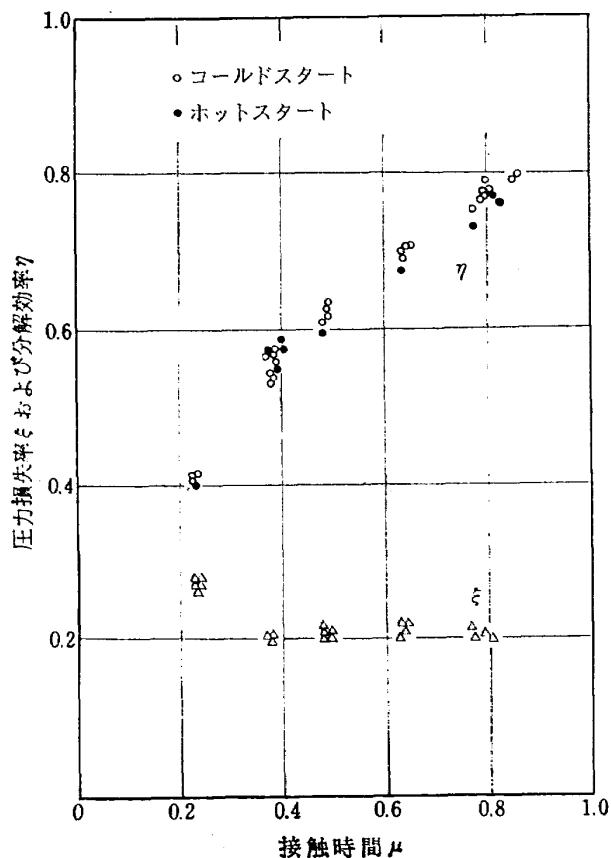


図 10 触媒に銀ペレットを用いた場合の接触時間に対する分解効率と圧力損失率

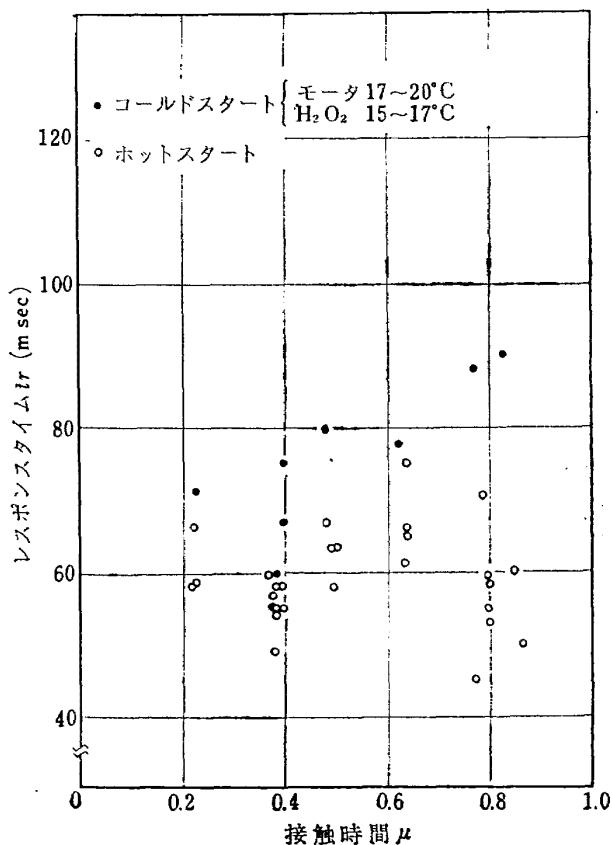


図 11 触媒に銀ペレットを用いた場合の接触時間に対するレスポンスタイム

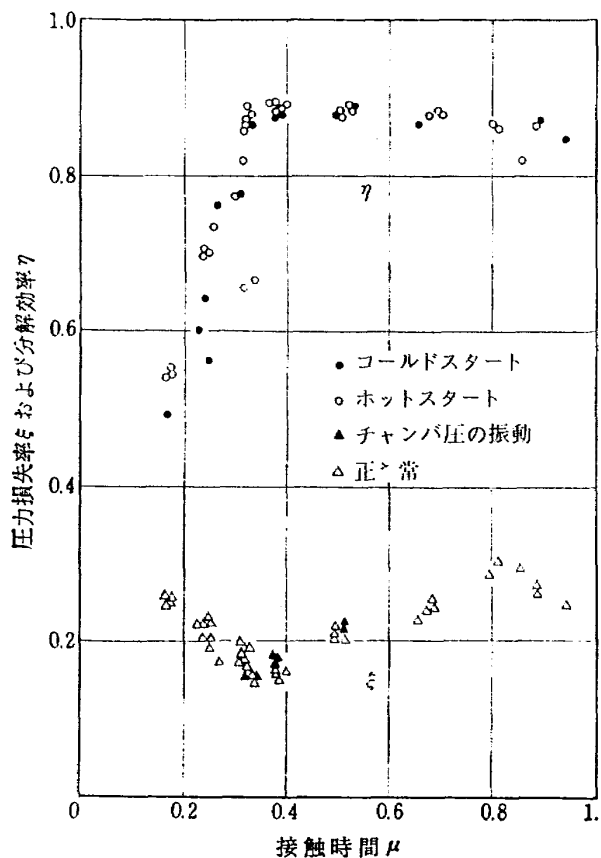


図 12 触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網を用いた場合の接触時間に対する分解効率と圧力損失率

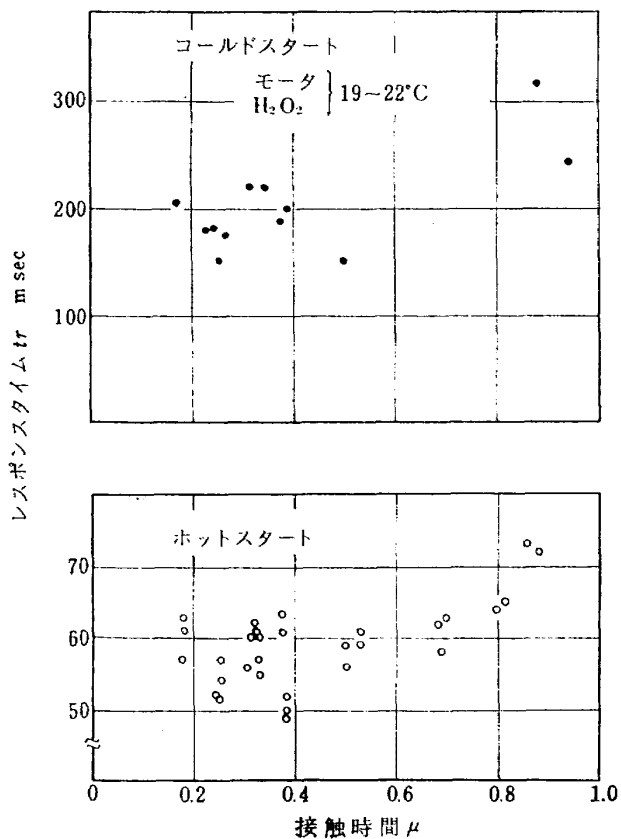


図 13 触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網を用いた場合の接触時間に対するレスポンスタイム

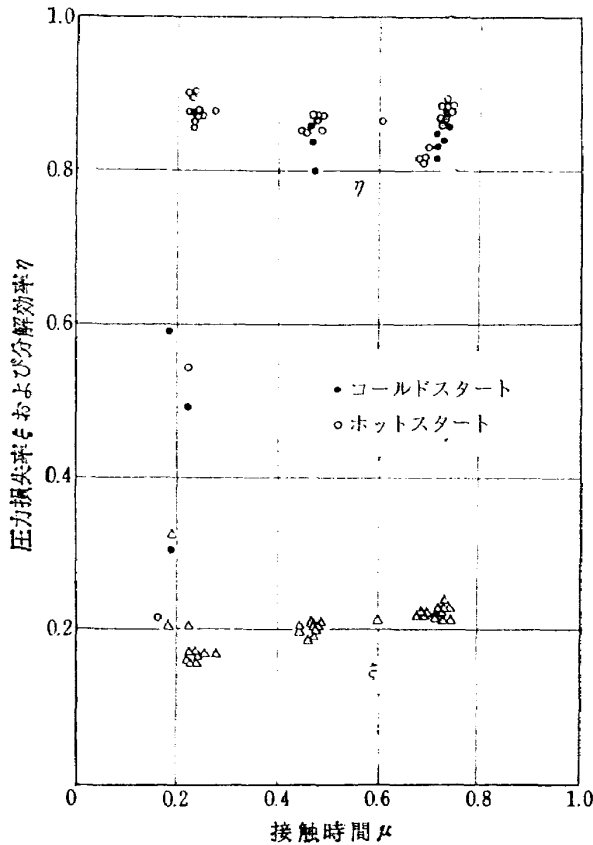


図 14 触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網とステンレス網との組合せ触媒を用いた場合の接触時間に対する分解効率と圧力損失率

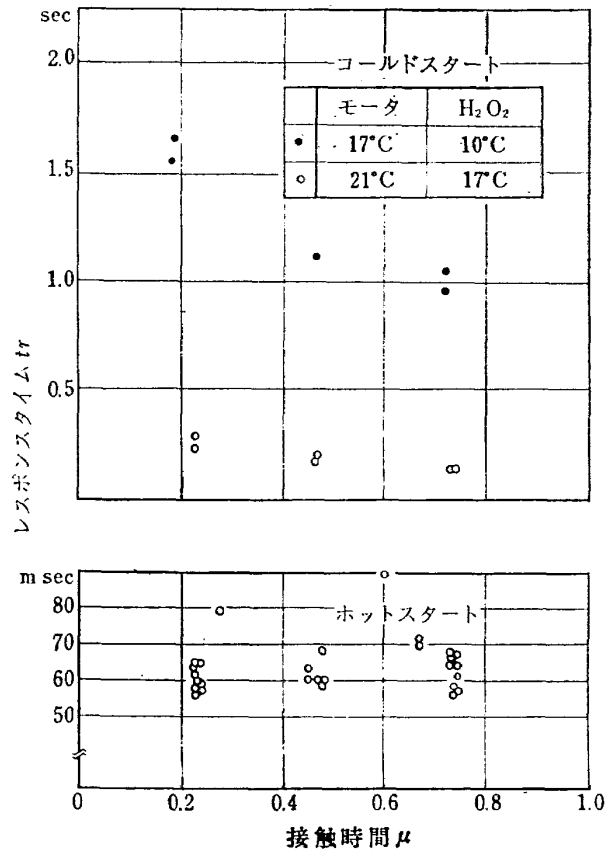


図 15 触媒に酸化サマリウムコーティングを施した銀網とステンレス網との組合せ触媒を用いた場合の接触時間に対するレスポンスタイム

6. 討 論

(1) 銀ペレットと酸化サマリウムコーティングを施した銀網との比較

分解効率 η においては、図10と図12を比較すると明らかなように、接触時間 μ のすべての値に対して、銀ペレットよりも酸化サマリウムコーティングを施した銀網の方が、高い値を示し、銀ペレットは $\mu \geq 1$ でなければ、酸化サマリウムコーティングを施した銀網とほぼ同じ値に達しないが、酸化サマリウムコーティングを施した銀網は、 $\mu \approx 0.35$ 近辺で、分解効率の最大値 $\eta_{max} \approx 0.90$ という高い値を示した。これは、式(2)に示されるごとく、触媒反応の速度は触媒の表面積に左右されるため、ペレットと網の表面積の違いにも起因するものと思われるが、銀ペレットの場合、過酸化水素を完全に分解させるには、 $\mu \leq 1$ では触媒の量がたりず、酸化サマリウムコーティングを施した銀網の場合は、 $\mu \approx 0.35$ に相当する触媒の量で十分であることを示す。接触時間 $\mu \geq 0.35$ の範囲では、真の分解効率は低下していないが、余分な銀網

触媒による熱損失を伴うために μ の値が増すに従い、かえって η が低下したものと思われる。

触媒層の圧力損失率については、酸化サマリウムコーティングを施した銀網を用いた場合、分解効率の最大値で最も低い値を示したが、銀ペレットを用いた場合は最小値を示さず、 μ の値に関係なくほぼ一定の値を示した。これは、 μ が小さくなるに従い、触媒層長さが短くなることと、これによって銀ペレットの場合は分解効率が悪くなり、チャンバ圧力が低くなるために、過酸化水素の流量が増すこととの両者が作用しあって、圧力損失率の値を一定にしたものと推察される。

図11、図13は、レスポンスタイムを示したものであるが、コールドスタートの場合、分解反応が低温において始まるため反応が不安定であるためか、両者ともばらつきが大きく、再現性はない。しかし、銀ペレットの方がはるかに良く、酸化サマリウムコーティングを施した銀網の半分以下の値を示した。また両者とも、 μ が小さくなるに従い、良い値を示す傾向がある。ホットスタートの場合には、酸化サマリウムコー

ティングを施こした銀網は、 $\mu=0.35$ 近辺で50~60m sec と最も良い値を示し、圧力損失と良く似た曲線を示した。これは、 μ が小さくなるに従い、触媒層の抵抗が小さくなるために、分解ガスノズルに達するまでの時間が短くなるためと思われる。銀ペレットは、不完全分解のためか(η の値が低い)、少しばらつきがある。

(2) ステンレス網の効果

酸化サマリウムコーティングを施こした銀網の下流にステンレス網を、触媒層長さが合計75mmになるように、配置することによりステンレス網の効果を調べたものであるが、 η については、図12と図14を比較すれば明らかなように、ステンレス網を配置していない場合は、 $\mu \leq 0.35$ では、高い値を示さなかったが、ステンレス網を配置した場合には、 $\mu=0.25$ 近辺まで高い値を示したことは、 $\mu=0.25 \sim 0.35$ においてステンレス網の効果が認められたことを示す。これは、ステンレス網が熱くなり、不完全分解の過酸化水素が高温のステンレス網に触れることにより熱分解を起したものである。

レスポンスタイムについては、ホットスタートの場合、図13、図15に示すごとく、 μ の比較的低い範囲では、ステンレス網を配置したモータの方が少し悪い値を示した。これは、ステンレス網が分解ガスの流れを妨げるため、ガスのノズルに達するまでの時間が長くなったものと思われる。コールドスタートの場合、図15では図11、図13とは逆に μ が小さくなるに従い、レスポンスタイムは悪くなる。これは、 μ が小さくなるに従い、ステンレス網の枚数が増えているためステンレス網の部分の熱容量が大きくなり、ステンレス網が熱くなるのに時間を要したものである。

(3) 酸化サマリウムの効果

銀網50枚の下流にステンレス網を、触媒層の長さが合計75mmになるように配置した配列において、酸化サマリウムコーティングを施こした銀網50枚と、施こしていない銀網50枚とを別々に用い、比較実験を行なった結果、酸化サマリウムが助触媒として大きな効果を示すことを確認できた。

酸化サマリウムコーティングを施こしていない銀網は、触媒作用が不十分なため、チャンバ圧が所定の圧力まで上らず、過酸化水素が未分解のままノズルより流れ出たため、流量計がスケールオーバーし、そのため、確かなデータは得られず、 C^* は非常に悪く、 $\eta \leq 0.2$ と推定された。レスポンスタイムは、コールドスタートの場合、3sec以上もあり、ばらつきも大

きい。ホットスタートの場合でも、60~150m secであった。これらは酸化サマリウムコーティングを施こした銀網のコールドスタート時200m sec、ホットスタート時60m sec(図15の $\mu=0.22$ 近辺の値を参照)と比べて、かなり悪い値である。

(4) レスポンスタイムへの影響因子

図11, 13, 15によると、レスポンスタイムへの影響因子として、温度、ステンレス網、触媒層長さが考えられる。

温度の影響が最も大きく、ホットスタートのレスポンスタイムはコールドスタートよりもはるかによいことは、これらのグラフから明らかである。また、ホットスタートにおいては、触媒層の温度が数百度に達しているため、少々の温度変化では、レスポンスタイムに大きな変化はもたらされないが、コールドスタートにおいては、すなわち 10°C 付近では、図15からわかるように数度の温度変化でレスポンスタイムに1秒以上の変化が生じ、温度影響の大きさが推察できる。

ステンレス網の影響に関しては、(2)の項ですでに述べたように、分解効率の点ではプラスの効果はあるが、コールドスタートの場合、とくに、温度が低くなるほど著しくマイナスの影響があらわれる。

触媒層長さの影響に関しては、(1)、(2)の項ですでに述べたように、これらの三つのグラフを比較すると明らかである。図11, 13では、 μ の増大すなわち触媒層が長くなるに従い、コールドスタート、ホットスタートともに、レスポンスタイムは悪くなり、図15では、触媒層長さが一定のため(ステンレス網を含めて75mm)、コールドスタートの場合はステンレス網の温度が低いいためか、図11, 13と逆の傾向を示したが、ホットスタートの場合、レスポンスタイムはほぼ一定の値であった。これらのことは、触媒がガスの流れを妨げ、ガスがノズルに達するまでの時間を触媒が長びかせていることを示す。すなわち、ホットスタートでは、多少の温度変化よりも触媒層長さの影響がよくあらわれ、この点からは、過酸化水素を完全に分解させるに必要な触媒量以上の余分な触媒は収納せず、触媒層長さをなるべく短くした方がよい。しかし、あまり短くすると分解効率の点から当然断面積を大きくせねばならず、構造重量がかさむ結果にもなる。触媒層の負荷の点からは、普通の大きさのモータの場合、触媒層の単位断面積当りに流れる過酸化水素の流量の最適値として、約 $23 \text{ gr/cm}^2/\text{sec}$ が報告されている¹³⁾。

(5) 実験後の触媒の所見

実験後にモータから触媒を取り出して観察してみる

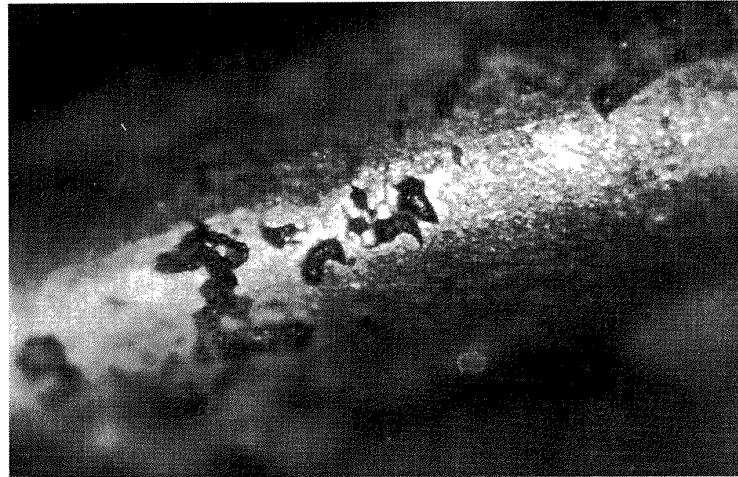


図 16 酸化サマリウムコーティングを施した銀網の実験後の顕微鏡写真，倍率約 260 倍

と，銀網触媒の場合，触媒層の上流側から30～50枚目あたりに位置した銀網は，他の位置にあった銀網に比べて，銀網表面の色に差が認められ，この近辺で分解反応が最も激しく，温度が最も高くなったためと思われる。さらに長時間の実験あるいはタンク圧を 30kg/cm^2 以上にした場合は，この近辺の銀網に損傷をきたした。これは，銀の融点が約 960°C であり，90 % wt 過酸化水素の分解ガスが $P_c=20\text{kg/cm}^2$ の環境下における銀の融点は約 800°C であるため，ガス流れによる圧力と熱とにより破損したためと思われる。

ペレットは，全体に多少変色をきたし，壊れやすく，銀網よりも強度の点で劣る。約 20 秒の実験後では，1/4～1/3のペレットが何らかの損傷を受けているばかりか粉化したものがノズルより噴出し，2 % 前後

減量している。またペレットが互いに融着し，一塊となりがちである。

実験後の銀網表面の顕微鏡写真を図16に示す。中央部分ななめ横が銀網表面であり，図8（実験前）のように酸化サマリウムのクラックは見あらず，熱で焼きつけられたようである。

(6) チャンバ圧の振動

触媒に銀網を用い，触媒層の長さを短くした場合に，チャンバ圧に振動が起った。これは，触媒層の長さを短くしたために，触媒層内の圧力差が小さくなり，そのために供給系統による圧力振動が起ったものと思われる。振動は定常的であり，振動数は約 30 Hz である。電磁オッシロに記録された振動の成長の状況を図17に示す。

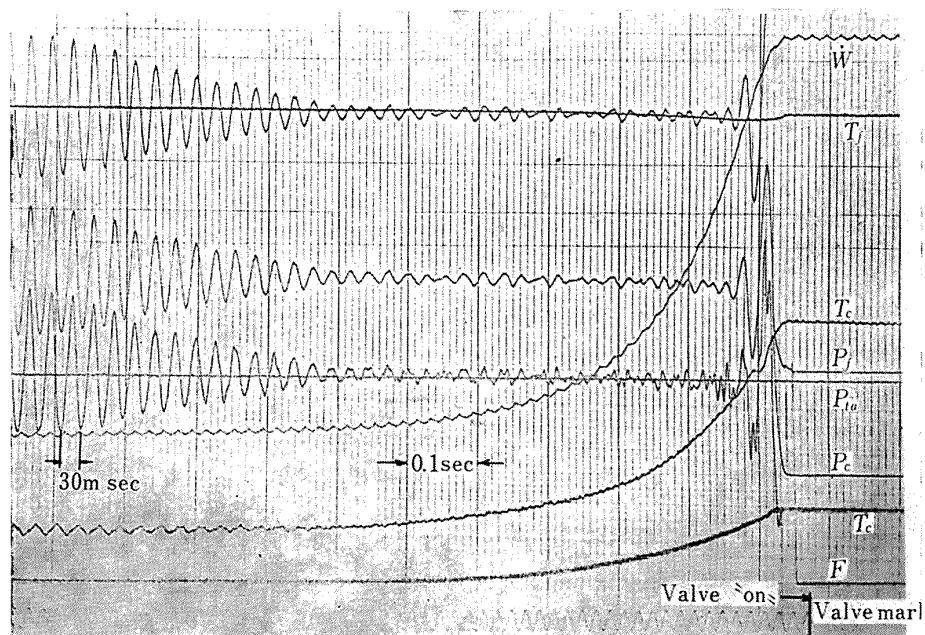


図 17 電磁オッシロに記録された圧力振動

(7) 触媒効果の経済変化

レスポンスタイムは温度の影響を大きく受けるため、ホットスタートのレスポンスタイムはコールドスタートに比べると非常に良く、これをさらに向上させるには、触媒自身の持つ要素よりもモータ、供給系統などの機構的な要素の方が大きな比重を占めると思われる。コールドスタート特性については、触媒効果が重要と思われるので、コールドスタートのみ実験をくり返し、回を重ねるごとにレスポンスタイムがどのように変わるかを調べたが、ばらつきが大きく、傾向をつかむには困難であった。分解効率は多少のばらつきはあったが、急激な変化は認められず、だいたい一定した値を示した。

7. む す び

(1) 助触媒としての酸化サマリウムの効果は大きく、分解効率、レスポンスタイムを向上させる。

(2) レスポンスタイムは触媒層、過酸化水素の温度の影響を最も大きく受けるが、高温ではモータの構造の効果が他に比べて大きく現われる。ゆえに、過酸化水素を完全に分解させるに十分な触媒量は必要であるが、余分な触媒を収納せず、触媒層長さをなるべく短くした方がよい。ただしあまり短くすると、当然断面積を大きくせねばならず、構造重量、分解効率に及ぼす影響も考慮せねばならない。

(3) この実験の範囲内では、酸化サマリウムコーティングを施した銀網が、 $\mu=0.35$ 近辺で、制御用モータとして、最もすぐれた値を示した。

(4) 銀網の下流にステンレス網を配置した場合は、過酸化水素を熱分解させる効果は有するが、触媒層の圧力損失、レスポンスタイム、モータ重量の点では、損失をとまらう。

(5) 銀ペレットは、とくにコールドスタートの場合のレスポンスタイムは良いが分解効率の点でかなり劣る。したがって銀ペレットと酸化サマリウムコーティングの銀網と組合せると性能が向上することも考えられる。

最後に、本実験研究を行なうにあたり、終始ご指導を賜った当所宇宙研究グループ第二研究グループ五代富文グループリーダ、第三研究グループ毛呂明夫技官、および宇宙開発事業団望月昌氏に深く感謝の意を表わします。

文 献

1) Walter C. Schumb; Stability of Concentrated

Hydrogen Peroxide Solution, Ind. & Eng. Chem. Vol. 41, No. 5 (1949/5) pp. 992-1003.

- 2) Becco Chem. Div; Hydrogen Peroxide Physical Properties Data Book, Bulletin No. 67.
- 3) H.J. Baumgartner, G.C. Hood, J.M. Monger R.M. Roberts & C.E. Sanborn; Decomposition of Concentrated Hydrogen Peroxide on Silver I. Low Temperature Reaction and Kinetics, J. Catalysis, Vol. 2 (1963) pp. 405-414.
- 4) 浅岡忠知; 応用触媒化学 (昭和42年) pp. 12 三共出版
- 5) John P. Wanhainen, Phil S. Ross & Richard L. Dewitt; Effect of Propellant and Catalyst Bed Temperature on Thrust Buildup in Several Hydrogen Peroxide Reaction Control Rockets, NASA T.N. D-480 (1960/10).
- 6) Conrad M. Willis; The Effect of Catalyst-Bed Arrangement on Thrust Buildup and Decay Time for a 90 Percent Hydrogen Peroxide Control Rocket, NASA T.N. D-516 (1960/9).
- 7) Jack F. Runckel, Conrad M. Willis & Leland B. Salters, Jr; Investigation of Catalyst Beds for 98-Percent-Concentration Hydrogen Peroxide, NASA T.N. D-1808 (1963/6).
- 8) H.J. Baumgartner, G.C. Hood, J.M. Monger & C.E. Sanborn; Decomposition of Concentrated Hydrogen Peroxide on Silver II. High Temperature Decomposition, J. Catalysis, Vol. 2 (1963) pp. 415-420.
- 9) Paul A. Giguere & I.D. Liu; Kinetics of the Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor. Canadian J. of Chem. Vol. 35 (1957) No. 4 pp. 283-293.
- 10) George P. Sutton; Rocket Propulsion, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc.,
- 11) Becco Chem. Div.; High Strength Hydrogen Peroxide Monopropellant and Bipropellant Performance Data, Bulletin No. 107.
- 12) A.B. Hart, J. McFadyen & R.A. Ross; Solid-Oxide-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapour.
- 13) N.S. Davis, Jr. & James C. McCormick; Design of Catalyst Packs for the Decomposition of Hydrogen Peroxide, ARS Journal (1960/7) pp. 1246/1260.
- 14) J.G. Fisher & E. J. Zeilberger; Catalyst Design Keeps up with H₂O₂ Progress, Space & Aeronautics, Vol. 35, No. 5 (1961/5) pp. 84-87.
- 15) パンチェンコフ/レベデフ; 反応速度と触媒 (昭和40年) 第X章 朝倉書店
- 16) Handbook, Field Handling of Concentrated Hydrogen Peroxide, Director of the Chief of the Bureau of Aeronautics (1957/1)

- | | | | |
|---------|--|-----------|---|
| TR-195 | 箱型主翼構造模型のひずみ分布とたわみに関する計算と実験
Results of Strain and Deflection Measurements Carried out on Model wings and their Comparison with Calculated Results | 1970年5月 | 久能和夫 |
| TR-196 | 回転式動安定測定装置による遷音速試験
Dynamic Stability Test in Transonic Wind Tunnel Rotary System | 1970年5月 | 小橋安次郎, 河野長正
西武徳, 宮沢政文 |
| TR-197T | Wind Tunnel Investigations of the STOL Airplane, with Attention to the Relations between the Aerodynamic Characteristics and their Wake Structure | May, 1970 | Norio Inumaru
Kiyomi Kitamura
Nagakatsu Kawahara
Hitoshi Takohashi
Tomoaki Suzuki |
| TR-198 | 低マッハ数における翼型抗力の計算
A Calculation of the Profile Drag of Airfoils at Low Mach Numbers | 1970年5月 | 河崎俊夫, 石田洋治 |
| TR-199 | 鈍い頭部を有する円筒物体まわりの超音速流れ
Supersonic Flow Fields Cylindrical Bodies with Blunt Nose | 1970年6月 | 河本 巖 |
| TR-200 | フライングテストベッドの高度制御システムの検討
II シミュレーションによる二, 三の問題点の検討 | | |
| TR-201 | FA-200 改機の風洞試験 (III) 地面効果
Low Speed Wind Tunnel Tests of the FA-200-XS Airplane Model Influenced with Ground Effects | 1970年3月 | 広末健一, 高橋 宏 |

航空宇宙技術研究所報告202号

昭和45年7月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺町1880
電話武蔵野三鷹(0422)44-9171(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
