

UDC 621.454.03.052

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-316

推力中断型固体ロケット用プロペラントの 組成と圧力指数の関係

五代富文・清水盛生・伊藤克弥
西村久男・種村利春・藤原勉

1973年4月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

既 刊 報 告

- | | | | |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| T R-294 | ジェットフラップを持つ高揚力機の地面効果
Effect of Ground Proximity on the Longitudinal Aerodynamic Characteristics of an Airplane with a Jet-Flapped High Lift Wing | 1972年 8 月 | 遠藤 浩, 高橋 宏
中谷 輝臣, 綿貫 忠晴 |
| T R-295 | 自機搭載型軌道保持システムのための軌道決定と制御
Orbit Determination and Control Method for Self-Contained Station-Keeping System | 1972年 8 月 | 松島 弘一 |
| T R-296 | 航空用ガスタービン燃焼器のライナ壁面の冷却
Liner Cooling of the Aeronautical Gas Turbine Combustor | 1972年 8 月 | 相波 哲朗 |
| T R-297 | Green 関数を二次元ラプラス方程式に適用した解法による冷却タービン翼の温度分布の計算 (境界条件として温度勾配を与える場合)
A Calculation of Temperature Distribution by Applying Green's Function to a Two-Dimensional Laplace's Equations. (The Case in which the Temperature Gradients on the Boundary are Given) | 1972年 8 月 | 西村 英明, 白井 弘 |
| TR-255T | The Study on the Motion of an Artificial Satellite in the Earth's Gravitational Field | Aug. 1972 | Sumio TAKEUCHI,
Koichi MATSUSHIMA |
| T R-298 | 航空機用対気速度計の位置誤差について
Experiment on Airspeed Calibration Procedure | 1972年12月 | 幸尾 治朗, 岡 達一
塚野 雄吉, 矢沢 健司
小野 孝次 |
| T R-299 | 遷音速における二次元翼の抵抗発散
On the Drag Divergence of Two Dimensional Airfoils at Transonic Speeds | 1973年 1 月 | 神谷 信彦 |
| T R-300 | そり角の小さい遷音速二重円弧二次元翼列実験
Experimental Investigation of Two-Dimensional Cascade Performance with Thin and Low-Cambered Double-Circular-Arc Blade Sections at Transonic Inlet Mach Number Range | 1972年10月 | 坂口 一, 近藤 博
高森 晋, 岩下 敬吾 |
| T R-301 | 観測系の評価に関するひとつの数学的理論
A Mathematical Theory on Evaluation of Observation Systems | 1972年 9 月 | 木村 武雄 |
| T R-302 | Kalman-Bucy フィルターによる誘導誤差の推定
Estimation of Guidance Errors by Kalman-Bucy Filtering Technique | 1972年10月 | 村田 正秋 |
| T R-303 | ジンバルエンジン駆動用油圧制御系に適した IDPF サーボバルブの研究
Studies of IDPF Servovalve Appropriate for Gimbaled Engine Positioning Hydraulic Control Systems | 1972年11月 | 畑山 茂樹 |
| T R-304 | ドラッグカップ型ジャイロモータの同期化制御の研究
Study on a Synchronizing Control of a Drag-Cup Gyro Motor | 1972年11月 | 山田 博 |
| T R-305 | オイラー角表示による座標変換のアルゴリズム
Coordinate Transformation Algorithm by the Eulerian Angles Representation | 1972年11月 | 狼 嘉彰 |

推力中断型固体ロケット用プロペラントの組成と 圧力指数の関係*

五代 富 文**・清水 盛 生**・伊 藤 克 弥**
西 村 久 男**・種 村 利 春**・藤 原 勉**

Relation between the compositional variables and the pressure exponent of controllable solid rocket propellants

By Tomifumi GODAI, Morio SHIMIZU, Katsuya ITO, Hisao NISHIMURA,
Toshiharu TANEMURA and Tsutomu FUJIWARA

Abstract

Experimental investigation of the pressure exponent in burning rate rule was conducted in order to find desirable propellants for controllable solid rockets. In strand and motor firings, partial replacement of ammonium perchlorate with potassium perchlorate, unimodal size distribution and finer particle size of oxidizers, lower loading fraction of binder, polybutadiene binder, and limited addition of aluminium were effective in obtaining higher pressure exponent of the composite propellants.

The compositional effect on pressure exponent was explained by combustion mechanism considerations and granular diffusion flame theory.

1. はじめに

推力を任意に中断・再着火し、さらに推力レベルも変更しうる固体ロケットを TMC 固体ロケットと称している。TMC とは推力大きさ制御 (Thrust Magnitude Control) の略である。TMC 固体ロケットは従来の固体ロケットに対して最も望まれていた燃焼中断性を解決するものであり、比推力の向上とあいまって、宇宙ロケットへの応用¹⁾を目指して研究開発が行なわれている。すなわち、固体ロケットの特長である簡単な構造と小型ロケットにおける高質量比の特性を生かし、かつ、ドッキング、軌道修正、宇宙船の増あるいは減速などのための宇宙空間における推力制御能力を備えれば、この固体ロケットを用いることによってペイロードを増大させることが出来る。

航空宇宙技術研究所において研究試作を行なっている TMC 固体ロケット^{1,2)}は、特殊な燃焼特性を有する固体プロペラントを充填した固体ロケット・モータ内

に流体を噴射して、推力大きさ制御を行なうものである。噴射流体の流量を変化させることにより、固体ロケット・モータ部の燃焼室圧力ひいては推力を変え、また、条件を適切に選ぶことによって流体を噴射した時には燃焼室圧力を設定値に保持し、噴射を中止することによって固体プロペラントの燃焼を中断させることができる。噴射する流体としては、理論的には酸化剤、燃料、不活性流体のいずれでもよく、現在の実験においては、過酸化水素 (H_2O_2 , 濃度 90%) を分解触媒³⁾に通して得られる高温水蒸気と酸素の混合ガスを用いている。

TMC 固体ロケットに流量 w_i の流体を噴射した場合の燃焼室圧力を P , その時の TMC 固体ロケットの特性排気速度を C^* とし、さらに、流体噴射を止めて固体ロケット単独で燃焼する際の固体プロペラント消費率を w_p , その時の燃焼室圧力を P_0 , 特性排気速度を C_0^* とすると、次式が成立する^{1,2)}。

$$W \equiv w_i / w_p = \frac{C_0^*}{C^*} \left(\frac{P}{P_0} \right) - \left(\frac{P}{P_0} \right)^n \quad (1)$$

ここ、で n は燃焼速度式の圧力指数と呼ばれるもの

*昭和48年2月15日受付

**宇宙研究グループ

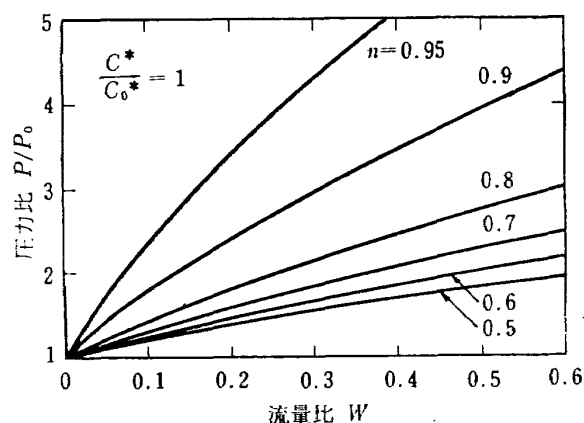


図1 圧力指数 n をパラメータとした場合の
流量比と圧力比との関係

で、プロペラントの組成によってほとんど定まる。また、一般に C^* は流量比 W の関数である。図1は(1)式をグラフ化したものであり、流量比をあまり高い値にとらなくて圧力比 P/P_0 を上げるためには(典型的な例として $W=0.30$, $P/P_0=2\sim3$)、圧力指数はかなり1に近い値で、 $n>0.8$ という値が望ましいことがわかる。我々はこのような特性を有するコンポジット固体プロペラントの試作研究を行っており、その実験的解析をここに報告する。

2. TMC 固体ロケット用プロペラントのもつべき性質

本報告は TMC 固体ロケット用プロペラントとして持つべき特性の中で最も重要な圧力指数に関する実験結果と解析のみに限定するが、TMC 固体ロケットに対して最適なプロペラント組成を選択するには、その他の特性についても十分に知識を得ておく必要がある。宇宙ロケットを目指した液体噴射型 TMC 固体ロケットに使用されるプロペラントとしては、以下に示す特性が必要あるいは望ましい。

(1) 高い圧力指数

TMC 固体ロケットモータの作動する 10~30 atm の圧力範囲において前記の如く圧力指数が 0.8 以上であることが必要である。さらにこれ以上の圧力においては、圧力指数が低下して燃焼速度があまり圧力に敏感でないことが TMC 固体ロケットの燃焼室圧力の安定化のために望まれる。なお、この極端な例がいわゆるプラトー燃焼と呼ばれている。

(2) 燃焼中断性

TMC 固体ロケットの推力中断、すなわち燃焼中断のためには、流体の噴射を停止したときの平衡燃焼室圧力 P_0 がロケット・モータの燃焼が不安定となる限界

燃焼室圧力 P_{cr} よりも低いことが必要である。従って、 P_{cr} は 5~10 atm の間にあることが望ましく、また、 P_{cr} が固体ロケット・モータの特性長さ L^* にあまり影響されないことが要求される。これは P_{cr} の L^* への強い依存性があると、TMC 固体ロケット・モータの大型化の際に燃焼中断が困難となるからである。

(3) 高い比推力

TMC 固体ロケットは一般の固体ロケットに比べると噴射流体の貯蔵タンク、弁、配管などの供給系統が付加されるため、システムの構造重量が増え質量比が低下する。この失点をおぎなうために、一般固体ロケットよりも比推力が高いことが望まれる。したがって、噴射流体と固体プロペラントの組み合わせ状態における比推力の値が、固体プロペラント単体での比推力よりも TMC 固体ロケットにおいては重要である。噴射流体として水素以外の燃料は比推力を低下させるに反して、酸化剤を用いると比推力は向上する。

(4) 低い燃焼速度

宇宙ロケットを想定すると、加速されるペイロードのうける加速度を低くすることが望まれるので、TMC 固体ロケットも低い燃焼速度を有する固体プロペラントを用いて、比較的小さい推力で長燃焼時間を実現することが望ましい。

(5) 成形性と物性のよいこと

一般の固体ロケットと同様、プロペラントを注入成形する際にスラリーの流動性がよく、また、プロペラント内に気泡などの混入、欠陥の発生がないことが必要である。さらに、成形されたプロペラントの引張強度などの物性が優れていなければならない。

(6) 宇宙貯蔵性のよいこと

TMC 固体ロケットの用途を考えると、長期にわたる宇宙空間での貯蔵、推力中断後の宇宙空間における長い休止期間の存在が問題となり、プロペラントの物性、着火特性、燃焼特性の宇宙環境下における変化の少ないことが望まれる。噴射流体についても長期にわたる宇宙貯蔵性が問題となる。

(7) 特性排気速度比の大きいこと

流体を噴射した時と無噴射時の TMC 固体ロケットの特性排気速度の比 C^*/C_0^* は高いことが望ましい。これは図1に示した圧力比・流量比の関係において、流量比、圧力指数が同じ場合に C^*/C_0^* の大きい方が高い圧力比を得られるからである。この点からも比推力を向上させる噴射流体が望ましい。

(8) 燃焼中断後のガス放出の少ないこと

推力中断は宇宙ロケットの精密な速度制御を目的と

して行なうものであるから、燃焼中断後に消火した固体プロペラント表面からのガス放出が大きく、かつ長く続くと、いわゆる残留推力が発生し宇宙ロケットの速度制御を不正確にする。従って、消火した固体プロペラントからのガス放出が少ないことが望ましい。

(9) 高い消火圧力⁴⁾

固体プロペラントがある圧力以下では絶対に燃焼を持続しえないという圧力を消火圧力 P_{ai} と呼ぶ。宇宙ロケットにおいては環境は超真空であるから、一旦燃焼が中断した後に TMC 固体ロケットが自発再着火する怖れはないから P_{ai} は必ずしも高くなくともよいが、大気圧状態で作動するブースタ・ロケットの場合、あるいは TMC 固体ロケットを大気圧状態で地上燃焼実験をする場合には、消火圧力 P_{ai} を 760 torr 以上として自発再着火を防ぐことが必要となる。

このように多くの望ましい、あるいは必要な特性を全て備えたプロペラント組成は考えられないが、これらをコンプロマイズすることが最適組成の選択に必要であり、そのためには、各々のパラメータと組成などの関係を知っておかなければならない。

3. 燃焼速度式

固体プロペラントの燃焼速度 r は、組成、初期温度、環境圧力の関数である。圧力と燃焼速度の関係を表わす式として、(2) の実験式が広く用いられている。

$$r = c p^n \quad (2)$$

n を圧力指数と呼び、ロケット・モータの安定燃焼のためには $n < 1$ の条件がある。 c は定数である。

この燃焼速度式は物理的意味のない実験式であるが、ある圧力範囲においては、よく実験データを表わすのが一般である。圧力指数が高いということは、燃焼速度が圧力に敏感であるということと同義であり、このためには、低圧においては、燃焼機構を支配する拡散混合と化学反応を抑えて燃焼速度を低く保ち、高圧においては、逆にこれらを促進して、燃焼速度を上げることが有効であることがわかる。

コンジョット固体プロペラントの燃焼速度と圧力の関係を理論的に取扱い、物理化学の意味をもたすことに成功したのは、Summerfield の粒状拡散火炎理論⁵⁾ (Granular Diffusion Flame Theory) であろう。この理論式は実験データの傾向を広い圧力範囲にわたって表わすことが知られている。

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{P} + \frac{b}{P^{1/3}} \quad (3)$$

ここで、 a, b は定数であり、 a は反応時間パラメータ、 b は拡散時間パラメータと呼ばれる。そして、その有している意味も言葉の示す通りである。両者共にプロペラントの化学的、熱的性質に依存している。Summerfield の燃焼モデルでは、燃料の気相分解生成物の小さな「粒」(Pocket) が、燃料分解中の局所的な表面の非均質性によって生じ (その大きさは酸化剤の粒径と関係がある)、それが表面を離れて周囲の酸化剤分解生成物の気相と拡散混合、化学反応を行なって「粒」が消費されるのを律速であるとしている。反応時間パラメータは二次の化学反応速度に逆比であり次式で表わされる。

$$a \approx \frac{\rho_s R T_g}{\bar{M}_g} \frac{[C_s(T_s - T_0) - Q_s]^{1/2} [\lambda_g(T_1 - T_s)]^{1/2}}{A \exp[-E/RT_g]} \quad (4)$$

拡散時間パラメータ b は「粒」の大きさ、拡散係数を含んでいる。

$$b \approx \mu^{1/3} \rho_s \left(\frac{RT_g}{\bar{M}_g} \right)^{5/6} \frac{[C_s(T_s - T_0) - Q_s]^{1/2} [\lambda_g(T_1 - T_s)]^{1/2}}{(PD_{g1})^{1/2}} \quad (5)$$

なお、記号の詳細は巻末に説明されているが、 T_g はガス温度、 E は活性化エネルギー、 μ は「粒」の平均質量である。粒状拡散火炎理論は酸化剤粒度、酸化剤・燃料混合比の燃焼速度への影響を説明できたが⁵⁾、固体プロペラントの他の性質は説明できず、また、酸化剤の極小粒、極大粒では理論と実験のずれが生ずるなど、ある程度その成立範囲が限られている⁶⁾。一方、この理論は、均質系固体プロペラント (ダブルベース系) の実験データを傾向的には満足するともいわれている。 a, b 両パラメータの極端な例、すなわち、 $a = 0$ 、あるいは、 $b = 0$ では、 $a, b > 0$ という制約から、圧力指数になおして、 $1 \geq n \geq 1/3$ の範囲しか説明しえ

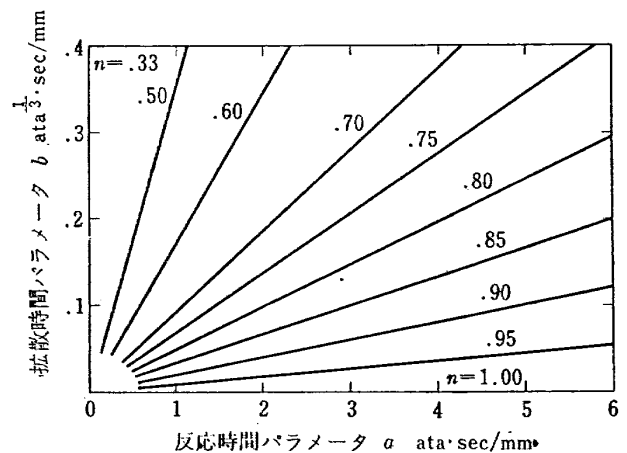


図 2 圧力指数 n とパラメータ a, b の関係
(n は圧力範囲 16~43 ata の平均値)

ないが、本報告で取扱う圧力指数はこの範囲に入るので、本理論を適用して圧力指数と組成の関係の一部を説明することを試みた。

圧力指数 n とパラメータ a , b は、そのまま対応はしないが、圧力 16 ata から 43 ata の間の平均的な n の値と a , b の関係を図 2 に示す。 n を大きくするためには、 a を大きく、 b を小さくすることが必要である。

4. 実験方法

圧力指数を求めるには、圧力と燃焼速度の関係をを用いる方法と、ロケット・モータの外部制約係数 K_n と燃焼室圧力の関係を用いる方法の二つがある。前者はストランド試験片または固体ロケット・モータの燃焼速度を異なる圧力条件下で求めて、(2)式で実験データを整理して n を求める方法である。ストランド試験とは、直径 5~6 mm、長さ 120 mm の棒状プロペラントの周辺に燃料成分を塗布して、プロペラントの燃焼を紙巻煙草の如く一次元的に行なわせるものである。試験片を窒素ガスで所定の圧力に加圧した容器内に垂直にセットし、その上端から点火玉で着火し、互いに 100 mm の間隔に離してプロペラントを貫通している 2 本のヒューズ線の燃焼表面による溶断の時間差から平均燃焼速度を求める。ストランド試験中、窒素ガスの供給は行なわないがプロペラント燃焼ガスが発生するため、容器内の圧力を一定に保つよう排気弁の開度を調節する。一つの設定圧力に対して 5 回のストランド試験を行なうのが一般であり、不正確なデータを除去し $\log r$ と $\log P$ グラフ上で最小自乗法により直線近似して、その勾配を n とする。設定圧力の誤差は 0.2 kg/cm² 以下、燃焼速度の偏差は特別な場合を除いて $\pm 2\%$ の範囲に入る。

固体ロケット・モータの燃焼試験から得られる r と P の関係から n を求める方法はストランド試験の場合と同様であるが、ストランド試験の様に窒素ガスで加圧される訳ではなく、プロペラント燃焼ガス自体によって平衡燃焼室圧力で加圧されている。

本試験においては圧力指数はほとんど全てストランド試験によって求められたが、ごく一部はグレイン直径 80 mm および 100 mm のモータによっても得られている。これらのグレインにおいては燃焼室圧力・時間曲線を可能な限り平坦にするために燃焼面積の変化が最小なグレイン形状を選んである⁷⁾。

圧力指数を求める他の一つの方法は、ロケット・モータの有効平均燃焼室圧力 P_e とモータの外部制約係

数 K_n の関係から求めるものであるが、1 に近いような高い値の圧力指数をもつプロペラントの実験の場合には、 K_n の僅かな変化によって P_e が大幅に変わるので、 $K_n \sim P_e$ の関係から n を求めると誤差が入りやすく、前者の $P \sim r$ の関係から求めた方に、より正確な n の値が期待できる。

5. プロペラント

プロペラント組成の圧力指数への影響を調べるために用いたプロペラントは全てコンボジット系である。

コンボジット・プロペラントにおいて変化させた組成パラメータは、(1)酸化剤の種類と混合比、(2)酸化剤の平均粒径と粒度分布、(3)酸化剤・燃料混合比、(4)燃料の種類、(5)アルミニウム添加率、大きさと形状、(6) HMX 添加率である。

表 1 組成パラメータの実験範囲

項 目	記 号	実 験 範 囲
酸化剤 AP と PP の混合比	AP/PP	100/0 ~ 30/70
酸化剤 AP の粒径	\bar{d}_{AP}	4 ~ 200 μ
酸化剤 PP の粒径	\bar{d}_{PP}	4 ~ 200 μ
酸化剤粒度分布	—	1 および 2 モード
酸化剤・燃料混合比	O/F	65/35 ~ 80/20
燃 料 の 種 類	—	CTPB および PU
アルミニウム添加率	Al	0 ~ 15%
HMX 添 加 率	HMX	0 ~ 20%

これら組成パラメータについて我々の実験した範囲を表 1 に示す。そして、この実験範囲の全てをカバーすることはプロペラント種類が膨大な数になるため、実験の大部分は他のパラメータを一定に保った状態で一つのパラメータを変化させるという方法をとっている。実験に供した 96 種類のプロペラント名称とその組成の詳細を表 2 に示す。

酸化剤の種類については、一般の固体プロペラントに広く用いられている過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4 , 略して AP) と、過去に広く使用された過塩素酸カリウム (KClO_4 , 略して PP) の二種を用い、多くの実験ではこれを混合して圧力指数を高めている。AP のみを酸化剤とする固体プロペラントを PP 系プロペラントと比較すると、前者はガス温度は低く発煙度は少なく、比推力は高い。すなわち、AP を酸化剤に用いると燃焼ガス温度は 10% 低いにもかかわらず、比推力は 20% 程高く⁸⁾、プロペラントの一般性能上は AP が遙かに優れている。従って PP を AP に混入する際にも PP 混入率は可能な限り低い水準に抑え

表 2 供試プロペラント記号と組成

プロペラ ント名称	バインダ 種類	酸化剤 混合比 AP/PP	AP 粒径 と 粒度分布	PP 粒 径	酸化剤燃 料混合比 O/F	アルミニウ ム添加率 (part)*	H M X 添 加 率 (part)*	備 考
RS- 1	CTPB	80/20	大粒	中粒	80/20			
- 3	"	50/50	"	大粒	78/22			
- 4	"	"	小粒	"	"			
- 5	"	"	大粒	中粒	"			
- 6	"	"	小粒	"	"			
- 7	"	"	大粒	微粒	"			
- 8	"	"	小粒	"	"			
- 9	"	60/40	"	"	"			
- 10	"	70/30	"	"	"			
- 11	"	80/20	"	"	"			
- 12	"	90/10	"	"	"			
- 13	"	70/30	大粒	"	"			
- 14	"	60/40	"	"	"			
- 15	"	40/60	"	"	"			
- 16	"	30/70	"	"	"			
- 17	"	80/20	小粒	"	75/25			
- 18	"	"	"	"	77/23			
- 19	"	"	"	"	79/21			
- 20	"	"	"	"	80/20			
- 21	"	"	"	"	82/18			
- 22	"	"	"	"	78/22	5		RS-121 と同一
- 23	"	"	"	"	"	7		
- 24	"	"	"	"	"	10		RS-122 と同一
- 25	"	"	"	"	"	12		
- 26	"	"	"	"	"	15		RS-123 と同一
-111	"	"	"	"	80/20	5		
-112	"	"	"	"	"	10		
-113	"	"	"	"	"	15		
-121	"	"	"	"	78/22	5		
-122	"	"	"	"	"	10		
-123	"	"	"	"	"	15		
-131	"	"	"	"	76/24	5		
-132	"	"	"	"	"	10		
-133	"	"	"	"	"	15		
-211	"	82/18	"	"	80/20	5		
-212	"	"	"	"	"	10		
-213	"	"	"	"	"	15		
-221	"	"	"	"	78/22	5		
-222	"	"	"	"	"	10		
-223	"	"	"	"	"	15		
-231	"	"	"	"	76/24	5		
-232	"	"	"	"	"	10		
-233	"	"	"	"	"	15		
-311	"	84/16	"	"	80/20	5		
-312	"	"	"	"	"	10		
-313	"	"	"	"	"	15		

表 2 供試プロペラント記号と組成 (その 2)

プロペラ ント名称	バインダ 種類	酸化剤 混合比 AP/PP	AP 粒径 と 粒度分布	PP 粒径	酸化剤燃 料混合比 O/F	アルミニウ ム添加率 (part)*	H M X 添 加 率 (part)*	備 考
R S -321	CTPB	84/16	小粒	微粒	78/22	5		RS-313F と同一
-322	"	"	"	"	"	10		
-323	"	"	"	"	"	15		
-331	"	"	"	"	76/24	5		
-332	"	"	"	"	"	10		
-333	"	"	"	"	"	15		
R S X- 0	"	100/0	"		78/22	11		
- 1	"	"	"		"	"	5	
- 2	"	"	"		"	"	10	
- 3	"	"	"		"	"	15	
- 4	"	"	"		"	"	20	
- 5	"	"	大粒70 /小粒30		"	"	10	
- 6	"	"	大40/小60		"	"	"	
- 7	"	"	大30/小70		"	"	"	
- 8	"	90/10	大55/小45	微粒	"	"	"	
- 9	"	80/20	大63/小37	"	"	"	"	
- 10	"	70/30	大70/小30	"	"	"	"	
- 11	"	100/0	大50/小50		"		"	
- 12	"	"	"		"	5.5	"	
- 13	"	"	"		"	16.5	"	
- 14	"	"	"		"	22.2	"	
R S -313A	"	84/16	小粒	微粒	80/20			
-313B	"	100/0	"		"	15		
-313C	"	"	"		"			
-313D	"	84/16	大粒	微粒	"	15		
-313E	PU	"	小粒	"	70/30	"		
-313F	CTPB	"	"	"	78/22	"		
-110.5	"	80/20	"	"	80/20	2.5		
-120.5	"	"	"	"	78/22	"		
-310.5	"	84/16	"	"	80/20	"		
R S A-021	"	100/0	微粒(6.5 μ)	"	78/22	5		
- 0	"	"	"	"	"	11		
- 1	"	95/5	"	"	"	"		
- 2	"	90/10	"	"	"	"		
- 3	"	80/20	"	"	"	"		
-313	"	84/16	微粒(3.5 μ)	"	80/20	15		
R S L- 1	"	70/30	微粒(5 μ)	小粒	78/22	11		
- 2	"	"	微粒(3.5 μ)	"	"	"		
R S F- 0	"	"	小粒	"	70/30	"		
- 1	"	"	"	"	"	"		
- 2	"	"	"	"	"	"		
R S U- 1	PU	"	微粒(3.5 μ)	"	"	5		
- 2	"	80/20	"	"	"	"		
- 3	"	"	"	"	68/32	"		
- 4	"	"	"	"	65/35	"		
R S -401	CTPB	70/30	微粒(5 μ)	"	70/30	10		Al 球状40 μ

表 2 供試プロペラント記号と組成 (その 3)

プロペラント名称	バインダ 種 類	酸化剤 混 合 比 AP/PP	AP 粒径 と 粒度分布	PP 粒 径	酸化剤燃 料混合比 O/F	アルミニウ ム添加率 (part)*	H M X 添 加 率 (part)*	備 考
R S -402	CTPB	70/30	微粒(5 μ)	小粒	70/30	10		Al 球状20 μ
-403	"	"	"	"	"	"		Al 球状10 μ
-404	"	"	"	"	"	"		Al 片状 2 μ
-405	"	"	"	"	"	"		Al 片状 0.7 μ

*part は混合時の外割状態を示す

ることが望ましい。

酸化剤の平均粒径と粒度分布は圧力指数に対して重要な因子の一つである。酸化剤粒子の大きさは、製造、粉碎、あるいは篩分けされた状態において、平均粒径のまわりに分布している。粒度分布は、この平均粒径まわりの分布の意味に用いられることが多いが、ここでは、モードの意味に使っている。すなわち、平均粒径の異なる二群の酸化剤粒子を混合すると全体の粒度分布に二つの山が現われるが、このような混合を二モード分布と呼ぶ。これに対して一つの粒子群からなるものを一モード分布と称する。酸化剤の多モード分布は通常のコンポジット・プロペラントの場合には、燃焼に対する酸化剤充填率の向上、硬化前のプロペラントであるスラリーの粘度の低減、安定な燃焼性などを目的として採用されている。

コンポジット・プロペラントにおいては、固体粒子である酸化剤とアルミニウムを燃料兼結合剤である液状高分子物質と混合し加温硬化させる。化学量論比の点からは、現状の酸化剤・燃料混合比よりも酸化剤を多く混入した方が比推力は向上するが、そのような配合においては液体である燃料結合剤が少なすぎて、プロペラント・スラリーの流動性が低くすぎて成形不可能となる。また、成形できたとしても、欠陥の発生および強度上の問題がおこる。一方、燃料結合剤を増すとプロペラントはただでさえ燃料過剰であるから、比推力が減少する。従って、酸化剤・燃料混合比の適当な範囲というのはかなり狭い。

燃料結合剤の種類としては歴史的には数多くの高分子物質が使われてきた⁹⁾。現在は末端カルボキシ基ポリブタジエン (CTPB) が全盛を続けており、一部には以前使用頻度の高かったポリウレタン (PU) 等が使われている。本研究においても、CTPB を主に燃料結合剤として用いている。PU を燃料結合剤とするコンポジット・プロペラントは、CTPB 系プロペラントよりも若干低い比推力と低い圧力指数 ($n=0\sim0.3$) で知られているが、消火しやすい特性と低い燃焼速度を有

しているため、CTPB と比較して一部実験を行なった。

酸化剤と燃料結合剤のみでは比推力は十分に高くないので、金属燃料として作用し、高い燃焼ガス温度によって高い比推力を得られるアルミニウム粉末の添加が一般に行なわれており、通常の固体プロペラントでは 10~15% も含まれている。本研究においてもアルミニウム添加の圧力指数への影響を調べている。

圧力指数を高める効果を有する添加物を見つけるために、添加物の圧力指数への影響を調べた。HMX は高融点爆薬であり¹⁰⁾、我々の実験ではニトラミンの一種である HMX に類似の RDX (ヘキソゲン) を均質系プロペラントに混入してその圧力指数を増大させているので、コンポジット・プロペラントにも同じような効果が存在すをかを試みた。

ここで報告する実験の期間は数年にわたっているために、同一種のプロペラントについても、構成要素の原料が若干異なるために実験データが異なる例が見られた。従って系統的に組成パラメータの圧力指数への影響を調べるために、同一原料ロット、同一成形条件を保つよう注意した。しかし、特に平均直径が数 μ の AP 微粒の場合、成形に際してケーキング (湿気によって AP 結晶の溶解が起こり、それが再び凝結して小さい結晶が凝集固化する現象) が発生するため、必ずしも規定の AP 粒度が得られていたか疑問が残り、微粒 AP を含むプロペラントのデータの信頼性はやや低いものと考えられる。なおこれらのコンポジット・プロペラントは RS プロペラントと総称している。

6. 実験結果と討論

6.1 n , a および b

コンポジット・プロペラントの中で TMC 固体ロケット・モータに最も多く使われていた RS-313 プロペラントのストランド試験の結果の例を図 3 に示す。対数目盛の圧力・燃焼速度グラフ上にプロットした実験データに対して最小自乗法による最適近似の直線を求

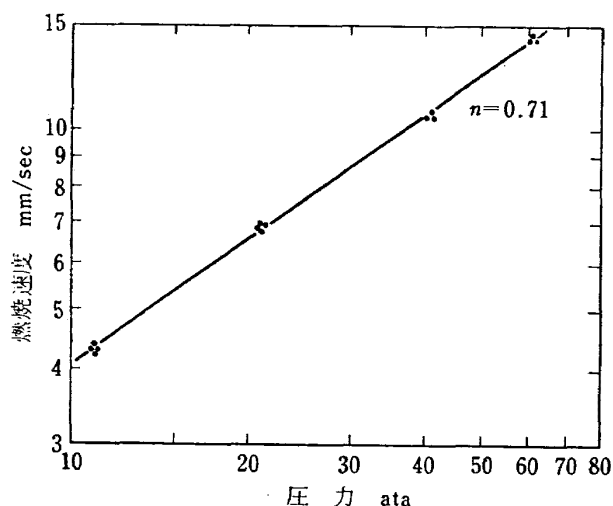


図 3 RS-313 プロペラントのストランド試験における圧力・燃焼速度の関係

め、その勾配から圧力指数 $n=0.71$ が得られる。この場合、11 ata から 61 ata の圧力範囲で良好な直線近似がなされているが、一般にはこれ丈広い圧力範囲を一つの直線で近似させることは難しい。TMC 固体ロケットの作動圧力を考えると 15~35 ata, 出来れば 10~50 ata の範囲で直線近似が得られればよいとしている。図 4 は同じデータを P/r 対 $P^{2/3}$ の関係でプロットし直したものである。矢張、直線近似を行なって Y 軸との交点がパラメータ a , 直線の勾配がパラメータ b となる。11 ata から 41 ata までのデータへの最適近似直線から $a=1.7 \text{ ata} \cdot \text{sec}/\text{mm}$, $b=0.18 \text{ ata}^{1/3} \cdot \text{sec}/\text{mm}$ が得られる。一般に各種プロペラントにおいて、直線性はかなり良好であるが、プロペラントの種類によっては、狭い圧力範囲においても折線や S 字曲線をなすものがあり、また、低圧側ではストランド試験片が立ち消えてしまうため高圧側の狭い圧力範囲のみ実験データが得られるものなどあり、必ずしも全て、良好な直線近似が得られていない。これら近似の程度の悪いデータは解析に用いていない。また、ロケット・モ-

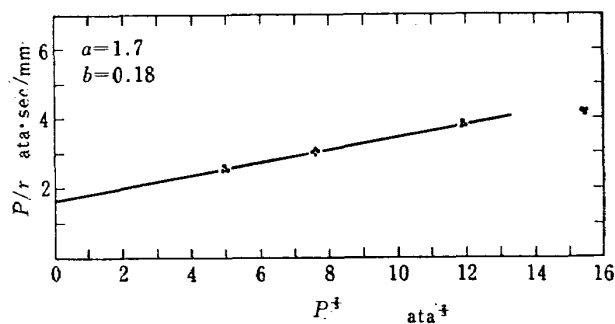


図 4 RS-313 プロペラントのストランド試験による $P/r \sim P^{2/3}$ の関係

タの実験においては、燃焼室圧力が 20 ata 以下では着火不能、チャフing現象、あるいは、低周波不安定燃焼をおこすことが多く、一般に 20 ata 以上のデータしか得られない。

6.2 酸化剤 AP と PP の混合比

過塩素酸アンモニウム AP と過塩素酸カリウム PP の両者を混合してプロペラントの酸化剤として用いているが、その重量比である混合率 AP/PP の圧力指数 n への影響についての実験結果を図 5~7 に示す。これらの実験結果から PP の AP への混入は n に対して、かなりの影響をもっていることがわかる。図 5 は CTPB, AP 小粒, PP 微粒 (4 μ), O/F=78/22, Al=0 の条件は一定に保って, AP/PP のみを 90/10~50/50 と変化させた場合の燃焼速度と圧力の関係を示したものである。50 ata 附近の高圧では燃焼速度は PP 混入率の効果をあまり受けていないが、低圧域においては AP/PP=90/10 の組成のプロペラントの燃焼速度が非常に高く、その結果、圧力指数が急減している。AP/PP=50/50~80/20 の範囲については AP/PP=70/30 において n が最大となり、それ以上でも以下でも n が減る傾向が見られる。図 6 は、Al を 10 部 (重量比でアルミニウムを除いたプロペラント 100 に対してアルミニウム外割 10 の割合のこと) 添加して他の条件は図と同じプロペラント・シリーズについての実験結果であり、アルミニウムを含まない場合と同様に 50 atm 附近の高圧では、AP/PP によらずほぼ燃焼速度が不変であるにもかかわらず、低圧においては、AP/PP=84/16~80/20 という狭い範囲ではあるが、燃焼速度が

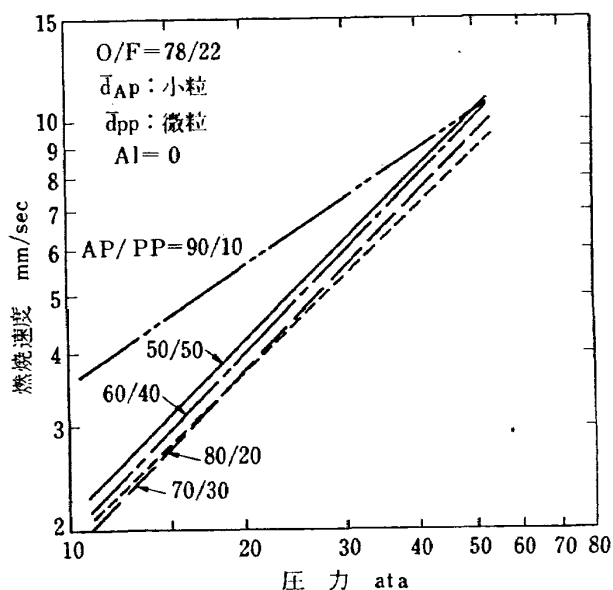


図 5 PP 添加による燃焼速度の変化 (その 1, AP 小粒, Al=0 の場合)

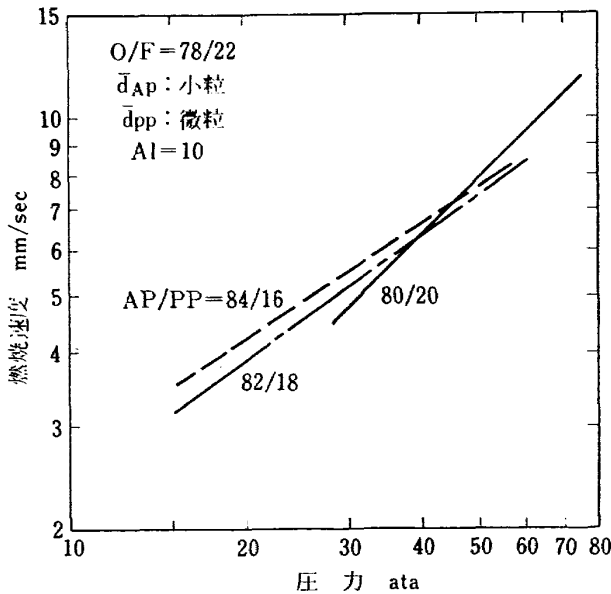


図 6 PP 添加による燃焼速度の変化
(その 2, AP 小粒, Al 10 部の場合)

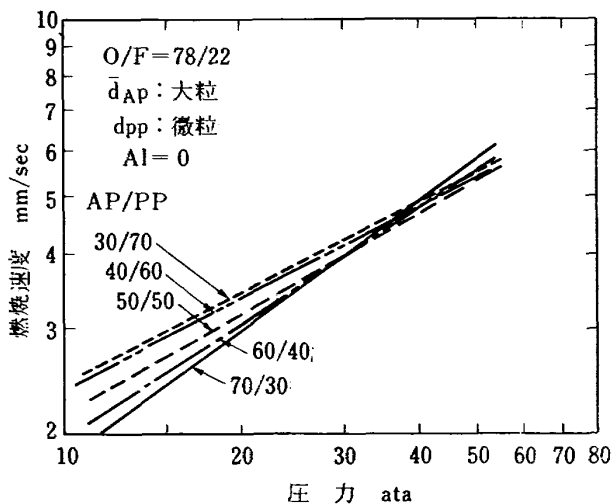


図 7 PP 添加による燃焼速度の変化
(その 3, AP 大粒, Al=0 の場合)

PP の混入率増大と共に減少して、その結果、AP/PP の増大と共に圧力指数が低下している。なお、AP/PP = 84/16~80/20 の範囲において O/F と Al 添加率を変化させた実験シリーズにおいては、全て図 6 と同様傾向を有しているが、その状況は図 8 に示されている。

図 7 は、図 6 と比べると組成的には、AP 粒度のみを小粒から大粒としたものであり、50 ata の高圧側においては、AP 小粒の場合と同様に燃焼速度がほとんど一定であるに比して、低圧側においては AP/PP の増大すなわち、PP 混入率の減少に伴って燃焼速度が減少している。従って、AP/PP=70/30 から 30/70 の

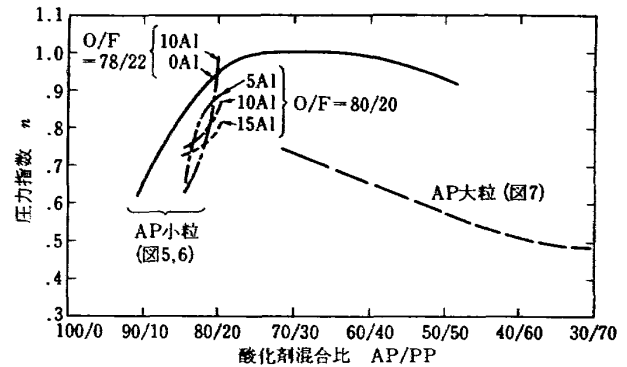
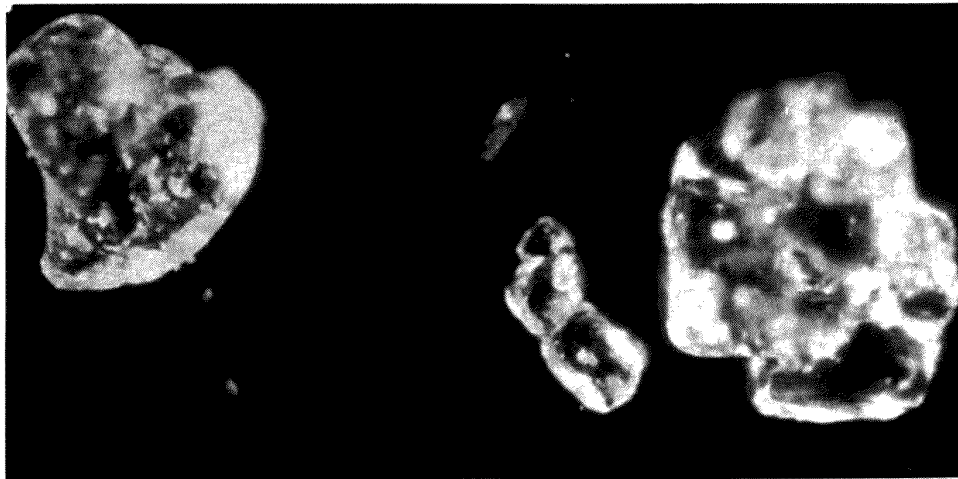


図 8 PP 添加の圧力指数への影響

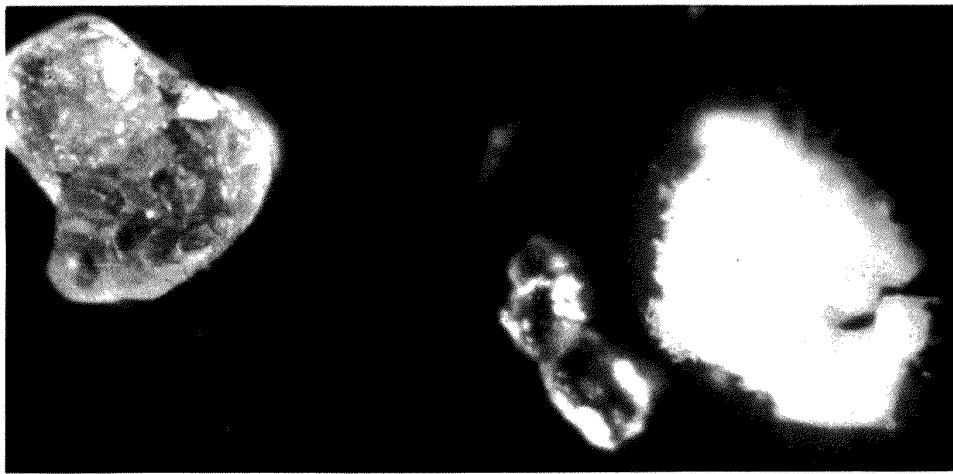
範囲においては圧力指数も AP/PP の増加するにつれて増加しているが、AP/PP > 70/30 の範囲は実験データがないので、その傾向を知ることができない。

これらの結果全てを AP/PP と n の関係でまとめて表わしたのが図 8 であり、実験曲線は AP の粒径によって二群に分かれる。前述の如く、AP が小粒の場合、AP の代りに微粒の PP の混入を行なう、すなわち、AP/PP の内の PP 成分を増して行くと、AP/PP \approx 75/25 までは圧力指数は急激に上昇し、以後はあまり変化せず、それ以上の PP の混入は逆に圧力指数を低下させる。この傾向は Rumbel の実験結果⁸⁾と一致している。そして、AP/PP = 84/16~80/20 の範囲の実験においてはアルミニウムの添加によって曲線が右、すなわち、AP/PP の小さい方へずれるが、傾向としては同じである。AP が大粒の場合は、小粒の場合と比較してかなり異なる挙動を示しているが、実験範囲と実験数が限定されているために、その傾向が全体的に小粒 AP の場合と異なっているかは明らかでない。従って、AP/PP の圧力指数への影響について検討する際に、図 8 のデータには酸化剤の粒度分布（モード数）とアルミニウム添加の影響の両者も含まれているので、この影響の少ない小粒 AP、微粒 PP、Al=0 の曲線（図 5 と同一）について検討を進める。

プロペラントの燃焼機構に関するプロペラント成分である AP, PP, CTPB の熱分解の挙動を調べると、AP 結晶^{11,12)}は温度を高めると 240°C において結晶構造が変化し、300°C 以下の低温分解はその一部の反応にとどまる。その主な熱分解は、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ であるとされ、いわゆる高温反応は 400~440°C でおこり NH_3 と HClO_4 に分解する昇華現象が融解よりも早くおこることが特徴である。PP は、AP における二段式反応は見られず、300°C の結晶変化につづいての 530~580°C の温度における分解が生じ、この分解の律速反応は固相でおこる。分解反応は Rodgers-



(1) 20~240°C
原型のまま



(2) 340~400°C
PP は原型のまま，一方，AP は昇華により
粒径減少中

写真 1 AP と PP 酸化剤の熱分解の顕微鏡写真

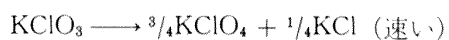
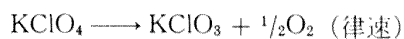
試料の大きさ：約200 μ

試料の種類：AP（右）とPP（左）

温度：20~400°C

撮影条件：ニコン顕微鏡，対物 $\times 10$ ，眼接 $\times 5$
ストロボ使用フジカラー N100

によると¹²⁾次の通りである。



プロペラントの燃焼時の表面状態については，AP プロペラントは燃料結合剤の種類にもよるが，AP が昇華するために液相でおおわれることなく乾いており，一方 PP プロペラントでは 500°C 前後で KCl が低粘度の液状に溶けてから熱分解するために，表面は液相でおおわれ発泡現象を生じている⁵⁾。写真 1 には AP と PP 結晶の熱分解の状況が示されているが，特に AP の昇華現象が明らかである。

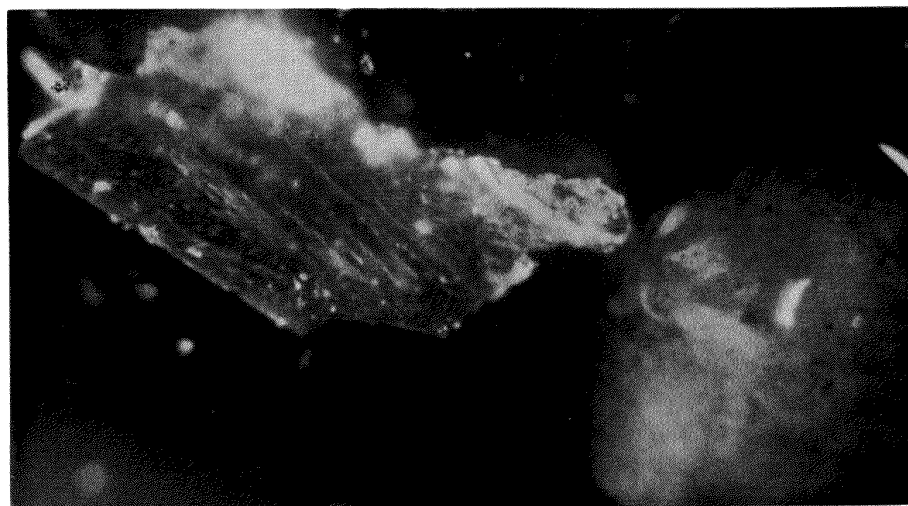
燃料である CTPB の熱分解¹³⁾については，340°C からゆっくりとガス放出を始め 420°C で高粘度の流体となり，460°C では分解が激しく沸騰現象が盛んであるが 520°C では熱分解は終了する。この状況を写真 2 に示す。

これらの熱分解状況から PP 混入プロペラントの圧力指数の向上，すなわち，この種のプロペラントの低圧における燃焼速度の低下を推察してみる。

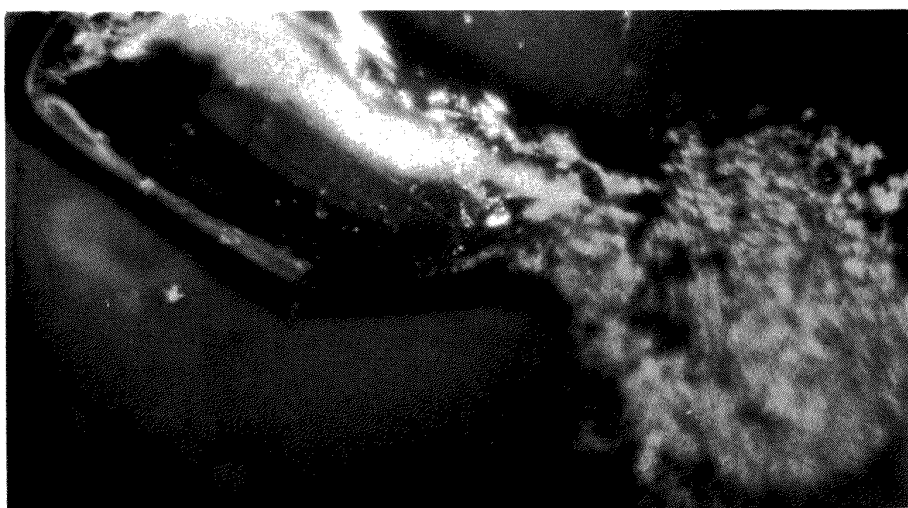
小粒 AP と CTPB からなるコンポジット・プロペラントにおいては，10 ata 附近の燃焼状況と多少は違うが，圧力が 1 ata 以下における燃焼面の顕微鏡テレビによる観察では，粘度の高い泡立つ CTPB に小粒 AP は覆われて AP 粒はその谷間や割れ目内に見られる。AP が低圧において燃料の内に陥没しているのは Bastress の観察⁶⁾とは異なっているが，これは RS プロペラントにおいては CTPB の凹凸の大きさが数 10 μ の程度で小粒 AP 粒径の数倍以上の大きさであるためであろう。また，AP は熱分解に際して昇華するために，AP のみを酸化剤とするプロペラントではいわゆる乾いた表面状態を示している。このような状態の下で AP の代りに PP がある分量（図 8 から類推すると



(1) 20~200°C
原型のまま



(2) 200~250°C
PU は溶融して低粘度液体
となる



(3) CTPBは高粘度液体にな
り，一方PUは熱分解は完
了し，残滓が見られる

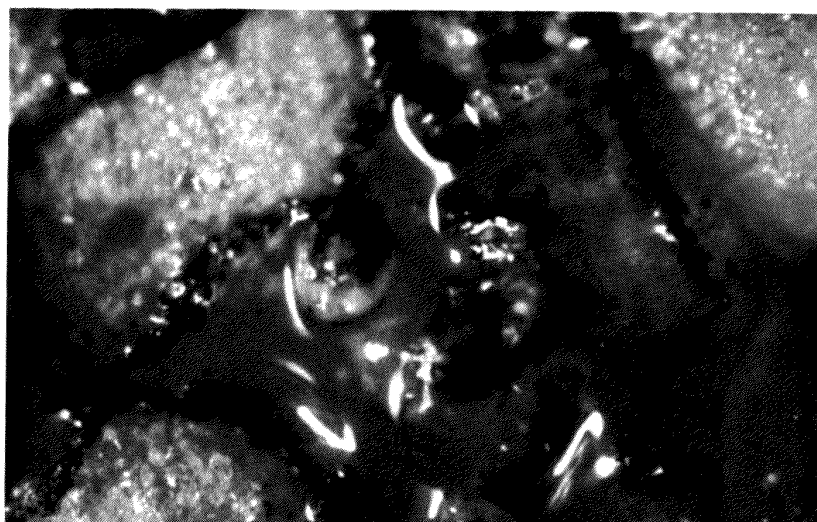
写真 2 CTPB と PU 燃料の熱分解の顕微鏡写真

試料の大きさ：約1mm

試料の種類：CTPB（左）とPU（右）

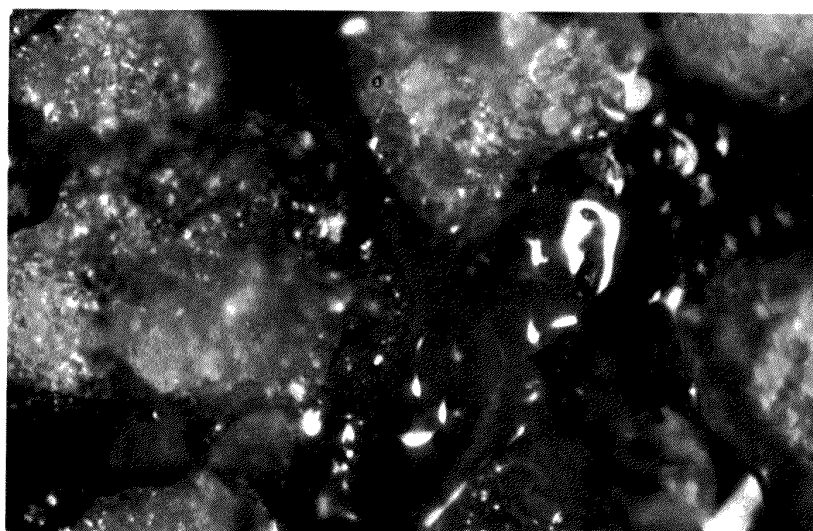
温度：20~430°C

撮影条件：ニコン顕微鏡，対物，接眼共に ×5，スト
ロボ使用，フジカラーN100

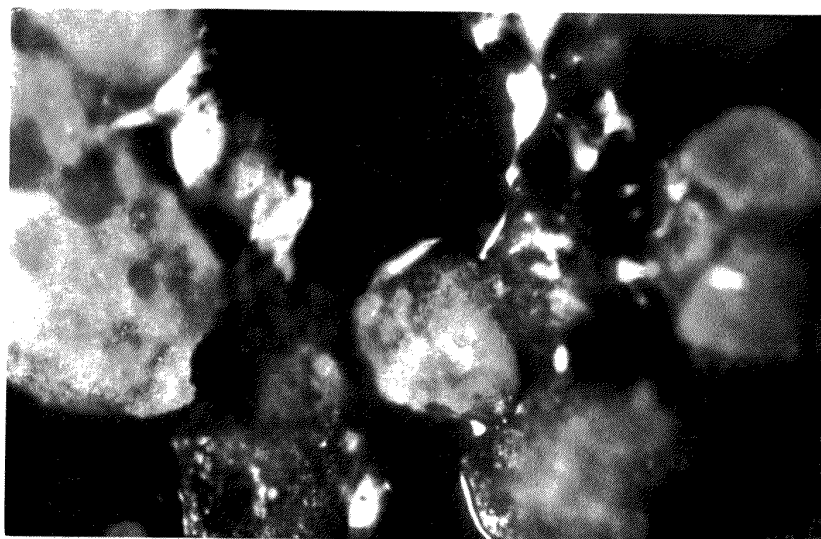


- (1) AP/PP=100/0
 燃料は溶けて高粘度を呈す
 AP 結晶まわりの黒い縁は燃料の内
 で特に加熱された部分である

100 μ



- (2) AP/PP=50/50
 燃料は水状に溶けている
 AP 結晶まわりの黒い縁が見られる



- (3) AP/PP=0/100
 燃料は水状に溶けている

写真 3 酸化剤の異なるプロペラントの消火面の顕微鏡写真

燃焼条件: 大気圧

プロペラント組成: CTPT, 大粒 Al=0

20~25%) 以上混入されると、表面における低粘度液相の存在が多くなり CTPB の泡まわりの断層を埋めて AP の昇華分解を妨げる効果によって、燃焼律速は PP と CTPB からなるプロペラントの燃焼機構に近いものになるのであろう。さらに、この限界量以上の PP を混入しても、上記の効果は基本的には変わらないので燃焼速度もそれ以上はあまり変化しないと考えられる。Rumbel¹⁰⁾によると、AP を酸化剤とするプロペラントと PP を酸化剤とするプロペラントを比較すると、50 ata 附近では燃焼速度は殆ど同程度であるが、10 ata 附近では PP 系プロペラントの燃焼速度が AP 系プロペラントよりも低いという結果が得られている。従って PP のある量以上の AP への添加によって燃焼表面の機構が、AP 系プロペラントのそれから、PP 系プロペラントのそれへと移行すれば、低圧における燃焼速度が低下し、結果的に、圧力指数が増加する。

燃焼表面の微細機構の AP への PP 添加による遷移の状況は、AP が大粒の場合の写真 3 ではあまり明確ではないが、AP/PP=50/50 のプロペラントの消火表面の性状が AP 系プロペラントよりも遙かに、PP 系プロペラントのそれに似ていることから裏付けられる。

これらの現象はアルミニウムの存在で特に大きな影響を受けるとは思われない。何故ならば、アルミニウムは燃焼表面上に散在し熔融しても球状になっており、燃焼表面上を広くおおおうことはなく、プロペラントの燃焼律速を大きく変えることはないからである。AP が小粒の場合は上記の如き推論が出来るが、一方 AP が大粒の場合には、CTPB の凹凸の大きさよりもその粒径が数倍も大きいため、燃焼表面には AP 粒子が突出して CTPB の泡の中に埋もれることもなければ、また、PP 分解物の液相に覆われることもないことが推察される。大気圧下で燃焼しているプロペラントに注水消火して得られた表面の観察によると大粒 AP は少くとも陥没せず PP 分解物に覆われてはいない。しかし、AP 大粒のプロペラントのデータが前述の如く少ないため、この表面状況と圧力指数の関係を明らかにすることが出来ない。

6.3 酸化剤粒度分布と粒径

酸化剤として用いる AP と PP には平均粒径によって幾つかの粒子群がある。AP については、大粒 ($\bar{d}_{AP} \approx 200\mu$)、小粒 ($\bar{d}_{AP} \approx 12\mu$)、微粒 (さらに、 $\bar{d}_{AP} \approx 6.5, 5, 3.5\mu$ の三群に区分されるが、あまり差がないので一群として取扱う) の 3 種、PP については、大粒

表 3 AP, PP 粒度分布の圧力指数への影響
(CTPB, AP/PP=50/50, O/F=78/22, Al=0)

酸化剤	粒径	AP	
		大 粒	小 粒
PP	大 粒	0.78	0.68
	中 粒	0.69	0.96
	微 粒	0.61 & 0.57	0.90 & 0.97

($\bar{d}_{PP} \approx 200\mu$)、中粒 ($\bar{d}_{PP} \approx 40\mu$)、小粒 ($\bar{d}_{PP} \approx 10\mu$)、微粒 ($\bar{d}_{PP} \approx 4\mu$) の 4 種を用意し、これらを混合して酸化剤として使用した。

粒度分布 (モード数) の圧力指数への影響は表 3 に示されている。このプロペラント・シリーズにおいては、CTPB, O/F=78/22, AP/PP=50/50, Al=0 の条件は一定に保って AP および PP の粒径のみを変化させたものである。AP, PP の小粒、微粒は大粒と比較すれば大差なく、これらをまとめて一つの群、すなわち、細粒と呼ぶことができる。大粒・細粒の組合せである二モード分布では全て圧力指数が低く 0.6 程度、AP と PP の大粒同志である一モード分布では圧力指数が向上し 0.78 となり、最高の圧力指数は AP, PP の細粒同志の組合せである一モード分布の場合に約 0.9 が得られている。図 9 は、これらプロペラント組成の圧力と燃焼速度の関係を示したものであり、PP 細粒の場合で二モード分布、すなわち PP 細粒、AP 大粒のプロペラントでは、高圧における燃焼速度が一モード分布すなわち PP 細粒、AP 細粒のプロペラン

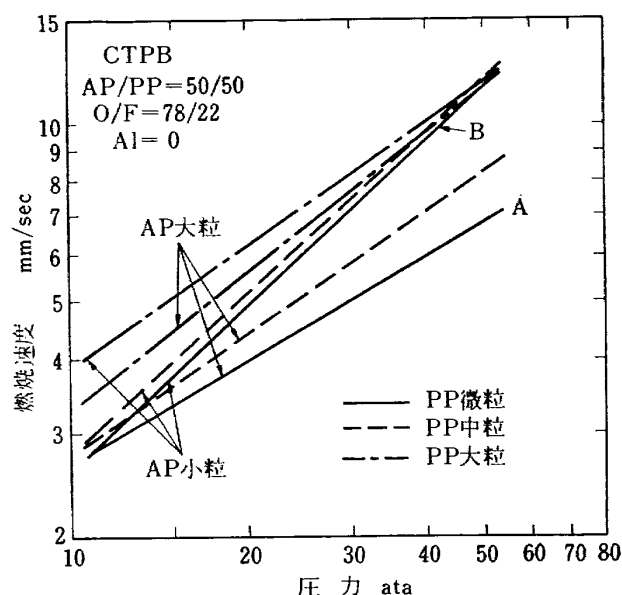


図 9 AP, PP 粒度分布の異なる各種プロペラントの圧力・燃焼速度の関係

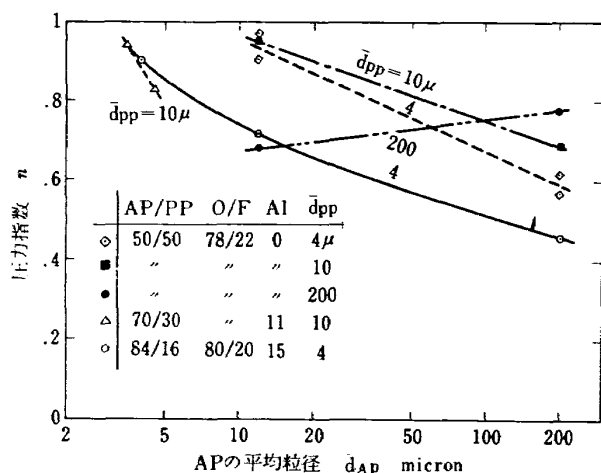


図 10 AP 平均粒径の圧力指数への影響

トに比して低いために圧力指数が低下すること、PP 大粒の場合には、二モード分布すなわち PP 大粒、AP 細粒のプロペラントでは、低圧における燃焼速度が一モード分布、すなわち PP および AP 大粒のプロペラントに比較して高いために圧力指数が低下することが示されている。

AP のみを酸化剤とするプロペラントについては、広い粒度分布の範囲にわたる実験がなされていないが、大粒・小粒の混合率 70:30 から 30:70 の範囲においては 60:40 において n は最低値を示し、これよりも大粒優勢側、小粒優勢側共に n は増大するという結果が得られている。

粒度分布と同じように圧力指数へ大きな影響を与える酸化剤 AP 粒径の圧力指数への影響を図 10 に示す。しかし、これらのプロペラントには全て、圧力指数を高めるために大粒あるいは微粒の PP が混入されているため AP 粒径ばかりでなく、PP 混入率とモード数の効果も重畳して現われており、純粋に AP 粒径のみの圧力指数への影響についての実験データではない。一モード分布において AP 粒径の効果のみを示すデータとしては図 10 において、 $\bar{d}_{AP} < 12\mu$ の範囲にある二つの曲線が、細粒という一モード分布における粒径の減少による圧力指数の増加の様相を示している。酸化剤粒径の燃焼速度への影響については Backhman¹⁴⁾ のデータが豊富であり、これを(3)式で整理し直して得られたパラメータ、 a 、 b と AP 粒径 \bar{d}_{AP} の関係を調べると、 b が \bar{d}_{AP} の増加につれて激増し、 a はほぼ \bar{d}_{AP} によらず一定であることがわかる。Bastress⁶⁾ によっても一モード分布の AP で 10~140 μ の範囲において b は \bar{d}_{AP} に比例、 a がやや AP 粒径減少と共に変化する状況が得られている。

RS プロペラントについてはデータ数が少ないが、

b は \bar{d}_{AP} によって増加する率が大きく、 a は若干 \bar{d}_{AP} の増加につれて減少している。AP 粒径減少による圧力指数の向上は b の減少によるものであることが示されたが、この傾向は粒状拡散火災理論によって説明できる。すなわち、(4)、(5)式において、AP 粒径に関する変数としては「粒」の大きさ μ のみで、 μ を AP の容積と関係づけると、 $\bar{d}_{AP}^3 \propto \mu$ とみなせるから(4')、(5')式となる。

$$a \approx \text{const} \quad (4')$$

$$b \propto \mu^{1/3} \propto \bar{d}_{AP} \quad (5')$$

この関係は初め Summerfield⁵⁾ が見出したものであり、Backhman、Bastress のデータと RS プロペラントのデータを説明することができる。

燃焼機構から AP 粒径の減少による圧力指数増加の現象を調べると、細粒の PP が混入されているが、図 9 の如く、低圧においては AP が小粒、大粒のプロペラント共に燃焼速度に差がなく、高圧では AP 小粒のプロペラント (図 9 の直線 B) が遙かに大粒のもの (図 9 の直線 A) よりも燃焼速度が大きい。これは、低圧においては AP の気相分解生成物と燃料結合剤の分解生成物間の化学反応速度が遅く、拡散混合がこれに比べて十分に早く反応が律速であるため、AP 粒径による燃焼速度の差が現われないが、高圧においては反応時間が短くなり拡散混合が燃焼機構の律速となる。従って、小粒 AP では大粒 AP よりも拡散混合が早い燃焼速度も早いと解釈できる。

粒度分布の影響、すなわち、一モード分布プロペラントが二モード分布のものよりも圧力指数が高いという点に関しては、酸化剤が AP のみの場合には次のように考えられよう。燃焼している火炎帯の厚さは圧力の高い程薄くなり、高圧では 100 μ の程度で、大粒の粒径と同程度となる。低圧においては火炎帯は離れて燃焼表面への熱流束は小さく、二モード分布のプロペラントにおいてはその内の大粒は特に燃焼しにくく、細粒と燃料結合剤のマトリックスが予混合火炎を形成するため、燃焼速度は比較的速い。高圧においては火炎帯が燃焼面に近ずき、大粒が細粒に比して熱流束を多く受け大粒の燃焼が全体を支配し、プロペラントの燃焼速度は比較的遅くなる。この結果として二モード分布のプロペラントにおいては圧力指数は低下する。これに反して大粒のみ、あるいは、細粒のみからなる一モード分布プロペラントの燃焼機構は二モード分布プロペラントのような燃焼律速の粒度による遷移がなく、燃焼速度の圧力による変化が二モード分布の場合ほど激しくないため、圧力指数が高いのであろう。

PP が混入されて、AP と PP からなる二モード分布の場合にも一モード分布の場合より圧力指数が低下するが、この理由は明らかでない。

6.4 酸化剤・燃料混合比

酸化剤・燃料の重量比である混合比 O/F が上げれば、全圧力範囲にわたってプロペラントの燃焼速度が増加する。これは O/F が上って化学量論比に接近し、火炎温度が高くなるのが主な原因である。圧力指数 n の O/F による変化を図 11 に示すが、 O/F の狭い範囲内の実験データではあるが、 O/F の増大すなわち酸化剤混入率の高いほど n が増しており、この傾向はストランド、モータ試験の区別なく現われていることがわかる。図 12 は O/F に対するパラメータ a, b の変化を示したものであり、 O/F の増加につれてストランド、モータ試験共に、 a, b 両者が減少している。 a の減少率に比べて b の減少率の方がやや大きいために、圧力指数が O/F と共に増加するのであろう。反応時間パラメータ a が O/F の増加につれて減少することは、火炎温度の上昇に伴って反応速度が早まることによって説明できるし、事実、粒状拡散火炎理論の(4)式において、指数の形で含まれている T_0 の利きが大きいから、 O/F 増加に伴う T_0 上昇によって a が減少

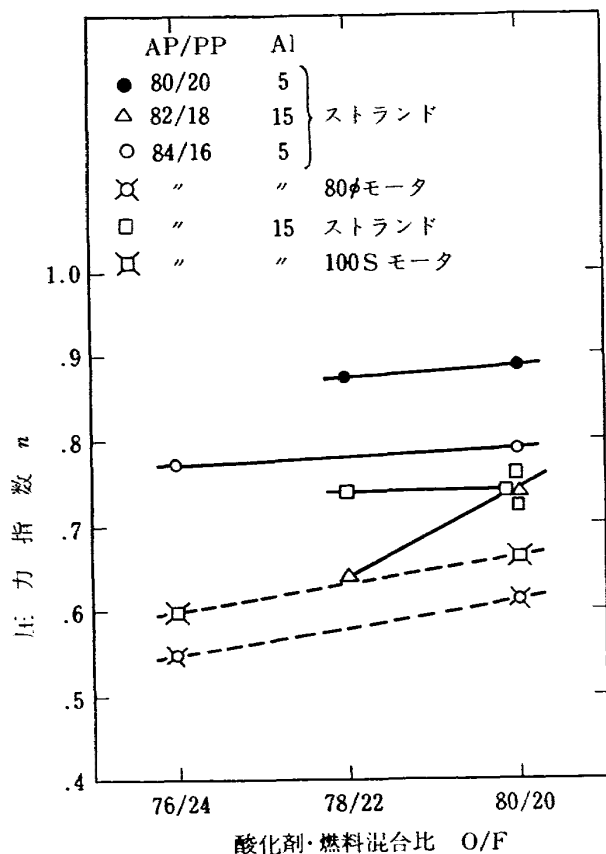


図 11 酸化剤・燃料混合比の圧力指数への影響 (CTPB, AP 小粒, PP 微粒)

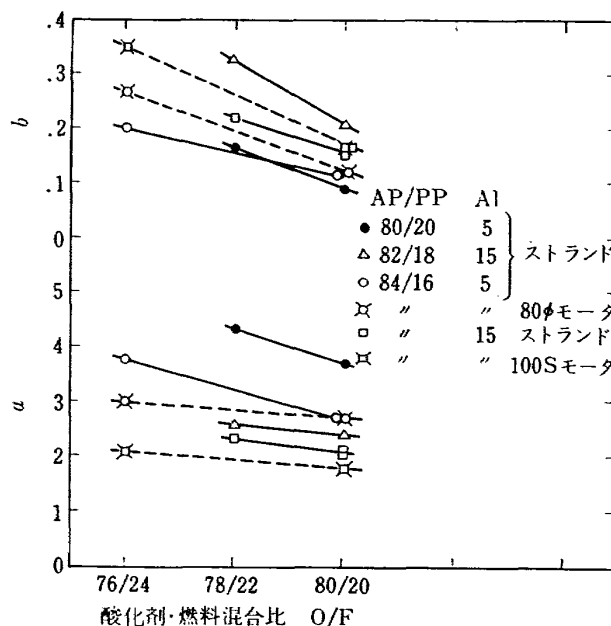


図 12 酸化剤・燃料混合比のパラメータ a, b への影響 (CTPB, AP 小粒, PP 微粒)

することが見出される。一方、 b の値が O/F の増加につれて減少する理由は温度上昇による拡散係数の増加によるものかも知れないが、McAlevy の固体プロペラントを類似させた燃焼器の実験¹⁵⁾によると、 b は O/F によって増加することが知られている。

6.5 燃料結合剤の種類

高い圧力指数を得るために燃料結合剤としては、末端カルボキシ基ポリブタジエン (CTPB) を用いてプロペラントの試作を進めてきたが、低い燃焼速度と高い消火圧力を保ったまま圧力指数を高めたいという要求があるため、燃料結合剤としてポリウレタン (PU) を用いたプロペラントについての実験を一部行なった。CTPB を同量の PU でとって代えることは成形上も不可能であったため O/F が 70/30 以下となった PU 系プロペラントを、 O/F が 76/24 以上の CTPB 系プロペラントと直接比較することはできなかった。しかしながら、CTPB 系プロペラントの実験によって得られた圧力指数向上の手法を全て採用、すなわち (1)PP を 20 部以上 AP に混入、(2)AP, PP の大きさを細粒化、(3)アルミニウム添加率を 5 部とする、の三つの手段を併用することによって、PU 系プロペラントとしては最高の圧力指数が得られることを期待した。ストランド試験の結果としては、測定圧力範囲にわたって、特に高圧において燃焼速度が低いこと、40 ata 以下では燃焼が持続しえず立ち消えを起こすこと、圧力指数は 40~70 ata の圧力範囲において 0.3~0.5 の値が得られたこと等である。この圧力指数の値は一般の

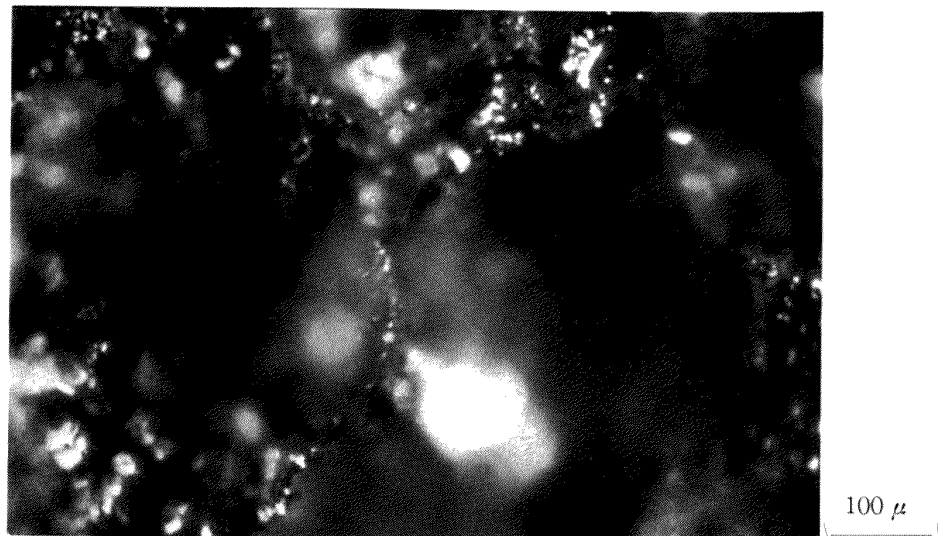


写真 4 AP・CTPB 系プロペラントの高圧からの急速減圧によって得られた消火面の顕微鏡写真

プロペラント組成: AP 大粒, AP/PP=100/0, Al=0, CTPB

不鮮明な部分は, AP 結晶が昇華した後に出来たクレーター状の陥没部である。

PU系プロペラントの0~0.1という低い値よりはかなり高くなっているが、同種のCTPB系プロペラントでは圧力指数が0.8以上の高い値が得られていることと比較すると、PUは圧力指数を低下させる効果を有していることがわかる。

CTPB と PU 燃料の熱分解特性¹³⁾を比較して、この燃料種類による圧力指数の変化を検討する。6.2で既に記したように、CTPBは高粘度液体から発泡現象を伴う熱分解が特徴である。写真2は、CTPB と PU 燃料の熱分解顕微鏡写真であるが、二者の比較が明らかである。CTPB と比較すると、PU 単体の場合はより低温で熱分解が起こるのが特徴で、215°Cで熔融し、ゆっくりとガス放出で行ない、340°C付近で極めて流動的な水状の液体となり、400°C前後では熱分解が激しく行なわれ沸騰現象を呈す。そして、420°C付近では熱分解は完了する。また、PU 熱分解に際してPU は CTPB に比して活性化エネルギーが大きく、熱分解を起こすには大きなエネルギーを要し、また、燃焼した際に生ずる燃焼熱は低い。

PU系プロペラントにおいて圧力指数が低い理由は、低圧においてはそれ程差はないが、高圧における燃焼速度が CTPB 系プロペラントのそれと比して、半分位と非常に低いからである。何故にPU系プロペラントでは高圧において燃焼速度があまり増加しないかの理由は、燃焼面の状況の差によるものと考えられる。低温においては酸化剤 AP よりも燃料が分解速度が早

く、高温になると、この逆に AP の熱分解は燃料よりも早くなる⁶⁾。高圧では燃焼表面温度は高くなるから(一例¹⁶⁾では低圧と比べて 100°C 程度)、AP の熱分解が燃料より早く、AP 粒子は燃料が CTPB の如く固体状態に近い場合には燃料表面よりもひっこんで、陥没現象を起こす。事実、大粒 AP を酸化剤とする CTPB 系プロペラントの 50ata 以上の高圧燃焼を急速減圧によって停止させて得られた表面顕微鏡観察によると、写真4に示す如く AP が昇華したためにあいた鉢状の孔が散見される。CTPB ではなくて PU が燃料の場合には、燃焼表面は液状物質で覆われて、高圧において表面よりへこむ傾向をもつ AP 粒子は燃料成分で覆われて燃焼が抑制されよう。この結果として高圧においては燃焼速度が増加せず、圧力指数を低く保つことになるのであろう。

RS 系プロペラントでなくて、一般の PU 系プロペラントの場合に、高圧において燃焼速度が増加せず、逆にある圧力以上では低下し、時には消火することが知られているが、この現象も上記の類推と一致するものである。

6.6 添加物としてのアルミニウムおよび HMX の効果

6.6.1 アルミニウム

多くの RS 系プロペラントには金属燃料としてアルミニウム粉 (Al) を混入しており、その添加率、形状、大きさの圧力指数への影響を調べた。本研究において

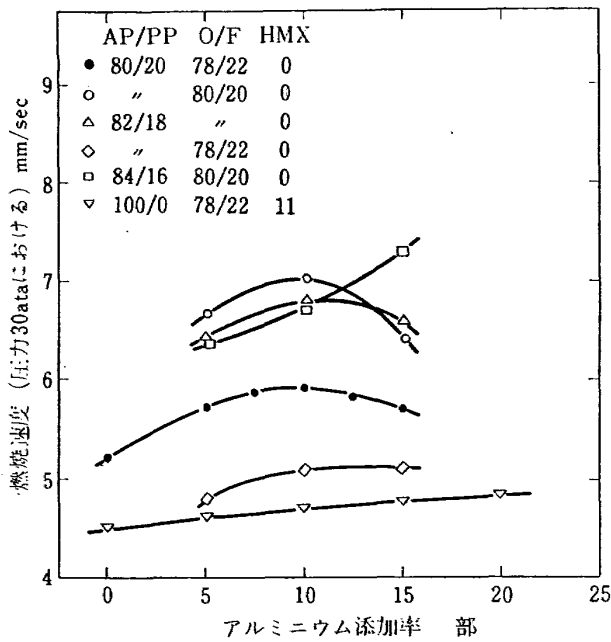


図 13 アルミニウム添加率の燃焼速度への影響
(CTPB, AP 小粒, PP 微粒, Al₂₀μ球状)

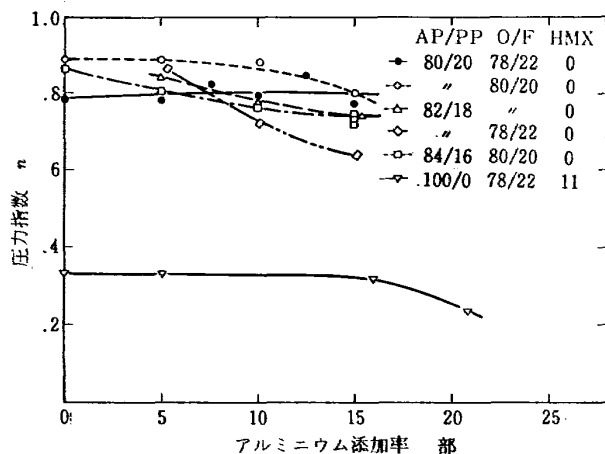


図 14 アルミニウム添加率の圧力指数への影響
(CTPB, AP 小粒, PP 微粒)

標準として用いた 20μ 程度の粒状のアルミニウムの添加率の燃焼速度への影響を図 13 に示す。ここでは、代表的な燃焼速度として圧力 30 ata における値をとっている。一般に Al 添加によって燃焼速度はあまり変化せず 10% 位の添加の状態において最高の燃焼速度が得られている。この傾向は RS 系プロペラントのみの特徴ではなく、一般のプロペラントにおいても同様の挙動を呈す。図 14 は Al 添加による圧力指数の変化を示したものである。添加率が 5 部以上になっても圧力指数はあまり変化しないこと、しかしながら量を増して 10 ~ 20 部添加すると圧力指数は若干低下することが示されている。Al 形状と粒径の影響についての実

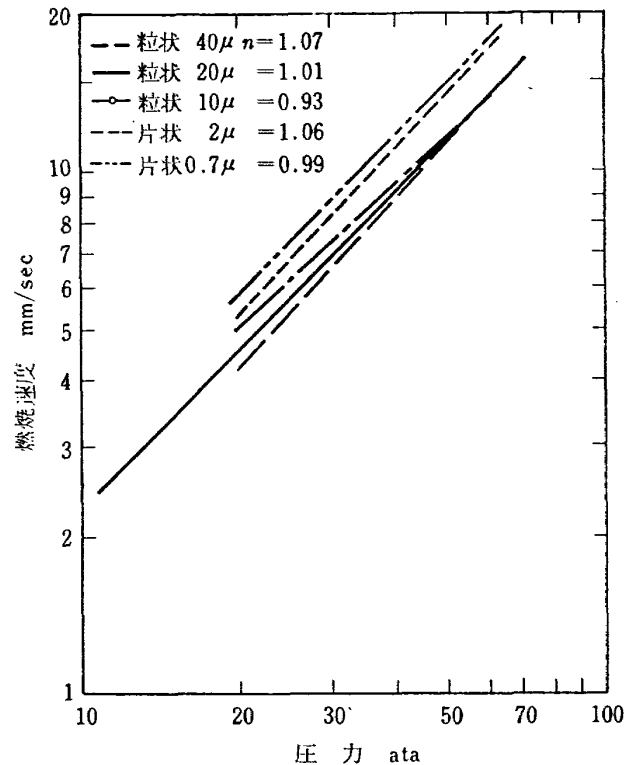


図 15 アルミニウム粉末の形状、大きさによる
燃焼速度の変化
(CTPB, AP 微粒, PP 小粒,
AP/PP=70/30, O/F=70/30, Al=10)

験では図 15 に示すように、粒状でアルミニウム 40μ 粒径のプロペラントが最も高い圧力指数を示した。このアルミニウムの形状、寸法の効果は明らかでないが、アルミニウム添加の圧力指数への影響について、燃焼機構の点から考察してみる。

RS 系プロペラントにおいては AP が細粒であるために、Al の燃焼表面における集塊化は殆ど生じないと考えられる。すなわち、AP 粒度変化による RS 系プロペラントの消火圧力の実験⁽⁴⁾や Povinelli の実験⁽⁷⁾によると、このような粒径の小さい AP からなるプロペラントでは、プロペラント表面で燃焼する Al 粒子は近接する粒子同志が集合して大粒化する傾向は弱い、従って、一般の RS 系プロペラントの燃焼表面では小粒の Al 自体が小さな球状のままでアルミナの球殻を通しての拡散燃焼を行なって、次第に粒径が小さくなり燃焼表面で消滅するか、あるいは気流で持ち去られる。Al の燃焼として、燃焼表面における集塊化と、それによる熱流の燃焼表面への影響が少ないと考えられるから、拡散を律速とする燃焼を考慮すると、アルミニウムの燃焼によって支配されるプロペラントの燃焼速度は圧力の 1/3 乗に比例する⁽⁸⁾。しかしながら、少量の Al が添加されても AP/PP 酸化剤と CTPB

の燃焼機構には大きな影響は与えず、圧力指数も余り変化しないであろうが、多量に含まれれば Al の燃焼効果によって圧力指数が低下するのであろう。

粒状拡散火炎理論は Al を含まないプロペラント・モデルについて立てられているが、Al 添加によって本質的には燃焼機構が上記の如く変らないとすると、Al 添加による燃焼ガスの特性の変化を理論に当てはめれば、一応推論には役立つであろう。(4)(5)式において ρ_s , \bar{M}_g , C_s , T_s , Q_s , λ_g , E 等のパラメータも多少変化するであろうが Al 添加によって最も影響を受けるのは火炎温度 T_g であろう。 T_g は Al 無添加のプロペラントに比して、5, 10, 15% 添加の場合に、それぞれ約 200, 400, および 600°C 上昇するから、パラメータ a は Al 添加率の増加と共に減少することが予測され、事実、実験結果もそれと一致している。

6.6.2 HMX

HMX (High Melting Point Explosive の略語) は爆薬の一種であり、分子構造、特性の類似している RDX が均質系プロペラントの圧力指数向上に有効であったため、コンボジット・プロペラントにも応用したものである。HMX の粒度は篩目 44 μ を通過した細粒であり最高 20 部まで添加され、多量に添加した際にはプロペラントが硬化しない例も起こった。表 4 は HMX 添加率の効果についての実験結果を示したものである。燃焼速度は低圧、高圧側共に HMX 添加率増加につれて僅かに上昇しているが、圧力指数 n , 反応時間パラメータ a , 拡散時間パラメータ b のいずれも HMX 添加の影響を受けず一定値を示している。HMX によってコンボジット・プロペラントの燃焼機構は変化しないようで、圧力指数向上への効果は全く無いことがわかった。

表 4 HMX の燃焼特性への影響

(CTPB, AP/PP=100/0, O/F=78/22,
Al=11, AP 小粒)

HMX 含有率	燃焼速度 mm/sec		圧力指数 n	a	b
	11 ata	51 ata			
0 部	2.95	5.60	0.40	0.7	0.61
5	3.03	5.70	0.40	0.5	0.62
10	3.04	5.72	0.42	0.8	0.59
15	3.10	5.86	0.40	0.7	0.58
20	3.23	6.00	0.41	0.6	0.57

7. ま と め

推力大きき制御可能な固体ロケット用プロペラント

として持つべき特性の一つである高い圧力指数を得るために、AP, PP を酸化剤とするコンボジット・プロペラントの組成と圧力指数の関係を実験的に求めこれを解析した。主な結果は次の通りである。

(1) 圧力指数を高める効果的手法としては、酸化剤として AP 20% 程度以上を PP によっておきかえること、酸化剤粒度を一モード分布とすること、酸化剤粒径を小さくすること、酸化剤・燃料混合比を上げること、燃料として CPBT を用いること、アルミニウムの添加量を制限することである。そして、これらの手法を併用することにより、望ましい圧力指数 0.8 以上を得ることができた。

(2) これら組成と圧力指数の関係について燃焼機構上の検討と、粒状拡散火炎理論によってその挙動を明らかにした。

おわりに、RS 系プロペラントの試作、実験を数年にわたってして頂いた日本油脂株式会社川越工場の笠間恒雄、藤山熙、日産自動車株式会社の城田賢正の諸氏に心から感謝する次第です。

記 号

- A: アレニウス式の定数
- a : 反応時間パラメータ
- b : 拡散時間パラメータ
- C^* : 液体噴射時のモータ特性排気速度
- C_g^* : 固体ロケット・モータのみの特性排気速度
- c : 燃焼速度式の定数
- c_s : プロペラントの比熱
- D_{g1} : 標準圧力における拡散炎の拡散係数
- \bar{d}_{AP} : 過塩素酸アンモニウムの平均粒径
- \bar{d}_{PP} : 過塩素酸カリウムの平均粒径
- E : 活性化エネルギー
- K_n : 外部制約係数
- L^* : ロケット・モータの特性長さ
- \bar{M}_g : 燃焼ガスの平均分子量
- n : 圧力指数
- P : 圧力
- P_{gr} : 限界燃焼室圧力
- P_{at} : 消火圧力
- P_0 : 流体を噴射しない時の圧力
- P_1 : 標準圧力
- P_c : 有効燃焼室圧力
- Q_g : プロペラント気化時の発生熱量
- R : ガス定数
- r : プロペラントの燃焼速度

T_g : 火炎温度 (気知反応帯の温度)
 T_0 : プロペラントの初期温度
 T_s : プロペラント燃焼表面の温度
 T_i : 火炎帯外域の温度
 W : 流量比
 w_i : 噴射流体の流量
 w_p : 固体プロペラントの消費流量
 λ_g : 燃焼ガスの熱伝導率
 μ : 「粒」の平均質量
 ρ_s : プロペラントの密度

参 考 文 献

- 1) 五代富文: 固体ロケットの推力中断と大きさ制御, 日本航空宇宙学会誌, 18 巻 199 号 (1970 年 8 月)
- 2) 五代富文ほか: 固体ロケット・モータの推力大きさ制御の研究—特性と小型モータによる実験, 航技研報告, NAL-TR-177 (1969 年 7 月)
- 3) 清水昭紀ほか: 過酸化水素分解ロケットの実験, 航技研報告, NAL-TR-202 (1970 年 7 月)
- 4) 五代富文: 固体プロペラントの緩減圧による消火, 第 9 回燃焼シンポジウム (1971 年 12 月)
- 5) M. Summerfield et al: Burning mechanism of ammonium perchlorate propellants, Solid Propellant Rocket Research pp. 141-182, Academic Press (1960)
- 6) E. K. Bastress: Modification of the burning rates of ammonium perchlorate solid propellants by particle size control, Ph D thesis, Princeton University (1961)
- 7) 五代富文ほか: 固体ロケットの比推力測定の標準化, 航技研資料, NAL-TM-203 (1971 年 6 月)
- 8) K. E. Rumbel: Poly (vinyl chloride) Plastisol Propellants, Chemical Society, pp. 36-66 (1969)
- 9) 山内正男, 五代富文: ロケット・プロペラント, 内燃機関, 10 巻 7 号 (1971 年 7 月)
- 10) 木村清茂: HMX, 工業火薬協会誌, 29 巻 5 号 (1968 年)
- 11) 伊藤功一, 疋田強: 過塩素酸アンモニウムの研究, II 熱分解に関する研究, 工業火薬協会誌, Vol. 26, No. 3 (1965)
- 12) J. C. Shumacher: Perchlorates, Manufacture and Uses, Reinhold Publishing Corp. (1960)
- 13) M. Varney and W. C. Strahle: Thermal Decomposition Studies of Some Solid Propellant Binders, Combustion and Flame 16. p. 1-8, (1971)
- 14) N. N. Backhman: Dependence of Burning Rate on Oxidizer Particle Size, Combustion and Flame 17. p. 383-389, (1971)
- 15) R. F. McAlevy III, S. Y. Lee, R. B. Cole, F. A. Lastina and N. A. Samurin: Investigation of AP Composite Propellant Deflagration Mechanism by Means of Experimental Analog Techniques, AIAA J. Vol. 6, No. 7 (July 1968)
- 16) P. F. Pokhli, V. M. Maltsev, V. A. Selezner and N. K. Mamina: Optical Method of Determining Propellant Surface Temperature, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 3. No. 3 (1967) p. 204-209
- 17) L. A. Povinelli: Effect of Oxidizer Particle Size on Additive Agglomeration, NASA TN D-1438, 1962
- 18) A. Iwama, S. Aoyagi, T. Sofue and K. Yamazaki: Metal Wire Reinforced Propellant, Proceedings of the Seventh International Symposium on Space Technology and Science, (1967) p. 87-93

TR-306	フライングテストベッド用付帯設備の計画 System Design of Facilities for VTOL Flying Test Bed at National Aerospace Laboratory	1972年11月	滝沢直人, 洪谷昭義, 小川敏雄, 藤枝郭俊一, 甲斐忠夫, 宮本義幸, 田辺義一, 小野幸一, 竹内和之
TR-307	プラズマ風洞アーク加熱器, ノズル流およ びノズル噴流に対する諸考察 Some Characteristics of the Arc-Heater Nozzle Flow and the Underexpanded Jet in NAL 60 kW Plasma Wind Tunnel	1972年12月	松崎利一, 平林則明
TR-308	固体ロケット推進薬の超音波探傷 On the Ultrasonic Inspection of Separation in Solid Propellant Rocket Motors	1972年12月	清水盛生, 野口義男, 植村利春
TR-309	複数翼をすぎると二次元, 非圧縮, ポテンシ ャル流れの緩和法による計算 A Numerical Calculation of a Two-Dimen- sional Incompressible Potential Flow Around a Set of Airfoils Applying the Relaxation Method	1973年1月	中村正義
TR-310	圧縮流体の Navier-Stokes 方程式に対する 数種の差分法とその評価 An Evaluation of Several Difference Methods for Compressible Navier-Stokes Equations	1973年3月	石黒登美子
TR-311	界面最大引張り応力基準での固体推進薬での 降伏曲面 (三次元) について On a Failure Criterion of a Solid Propel- lant under Tri-axial Stress Fields	1973年3月	遠藤修司, 河田幸三
TR-312	最適制御理論を応用したフレア制御系につ いて Simulation Study on Flare Control System by Optimization Theory	1973年3月	渡辺 顕, 堀川勇壮
TR-313	BTE翼型の遷音速二次元翼列についての 一実験 Experimental Investigation of Two-Dimen- sional Cascade Performances with Blunt Trailing Edge Blade Sections at Tran- sonic Inlet Mach Number Range	1973年3月	坂口 一, 近藤 博, 高森 晋, 岩下敬吾
TR-314	低アスペクト比後退角平板翼の遷音速フラ ッタ特性におよぼす翼端付加質量の重心 位置の影響 Some Effects of Center of Gravity Loca- tions of Added Mass on Transonic Flutter Characteristics of Low Aspect Ratio and Sweptback Thin Cantilever Wing	1973年3月	中井嘆一, 森田甫之, 菊地孝男, 東久保正年, 高橋 美
TR-315T	Natural vibration and Flutter of Cylindri- cally Curved Panels	1973年4月	Yuji MATSUZAKI

航空宇宙技術研究所報告316号

昭和48年4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)47-5911(大代表)☎182
印刷所 有限会社啓文堂松本印刷
東京都文京区水道2-7-5

