

UDC 621.454.3.052:

661.492:

662.6

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-461

推力中断型固体ロケット用プロペラント組成と 急速減圧燃焼中断性との関係

五代 富文 ・ 藤原 勉 ・ 清水 盛生

種村 利春 ・ 伊藤 克弥

1976 年 7 月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

1. まえがき	2
2. 実験装置	2
3. 供試プロペラント	3
4. 実験結果と討論	6
4.1 RS-1105 プロペラントの燃焼中断性	6
4.2 酸化剤配合比AP/PPの燃焼中断性への影響	7
4.3 圧力減少率と燃焼中断表面状態との関係	13
4.4 AP平均粒径の燃焼中断性への影響	15
4.5 PP平均粒径の燃焼中断性への影響	17
4.6 燃料種類の影響	18
4.7 酸化剤・燃料混合比O/Fの燃焼中断性への影響	20
4.8 アルミニウム含有率の燃焼中断性への影響	20
5. 結 論	21
6. 謝 辞	21
参考文献	21

推力中断型固体ロケット用プロペラント組成と 急速減圧燃焼中断性との関係*

五代 富文**・藤原 勉**・清水 盛生**
種村 利春**・伊藤 克弥**

Relationship between depressurization extinction and composition of fluid-controlled solid rocket propellants

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

ABSTRACT

The high pressure exponent in the burning rate rule, easy extinction by rapid depressurization and high specific impulse are primary factors in the propellants of fluid-controlled solid rocket motor. The composite propellant currently employed for the fluid-controlled solid rocket and designated RS-1105 has the following formulation: blend ammonium perchlorate (AP) to potassium perchlorate (PP) at a ratio of 80 to 20, fine oxidizers with a unimodal particle size distribution, polybutadiene binder (CTPB) and restricted concentration of aluminium powder. Experimental investigation to improve the extinction characteristics of the standard propellant and clarify the mechanism of extinction by rapid depressurization, was conducted in order to study the effect of propellant composition on depressurization extinction. The composition parameters were: oxidizer type, oxidizer blend ratio, oxidizer particle size, fuel binder type, oxidizer-fuel mixture ratio and aluminium concentration.

The principal measurements were the initial pressure level P , and the initial depressurization rate, $(dP/dt)_{\max}$. Flame luminosity measurement during pressure drop and observation of the surface structure of extinguished propellants utilizing a scanning electron microscope were also conducted.

The main results obtained:

- (1) Extinction and nonextinction regimes were determined on the P versus $(dP/dt)_{\max}$ plane. The slope of the straight threshold line was found to be useful as a measure of extinction characteristics.
- (2) The threshold depressurization rate of RS-1105 propellant at a pressure level of 290 N/cm² (30 kg/cm²) was 3400 N/cm² sec (350 kg/cm² sec) which was extremely below that of conventional composite propellants with AP oxidizers.
- (3) Partial addition of PP to AP was effective in easing combustion termination. However, further addition of PP to AP exceeding 20 percent had less influence on extinction characteristics.

* 昭和51年5月13日 受付

** 宇宙研究グループ

- (4) The oxidizer blend ratio effect on depressurization extinction was due to a change in the propellant surface structure.
- (5) The extinction characteristics were not affected by the oxidizer particles size of AP propellants, although PP propellant with fine oxidizer ceased combustion much easier than the coarse PP propellant by a factor of 100.
- (6) AP particles on the propellant surface were consumed during slow depressurization.
- (7) Polyurethane propellant and fuel-rich propellant exhibited easier extinction characteristics compared with CTPB propellants and nearly stoichiometric propellants.
- (8) Combustion of aluminized propellants was difficult to stop by rapid pressure drop and tended to reignite automatically a few seconds after temporary extinction.

1. ま え が き

推力中断・再着火・推力レベル制御可能な、いわゆる TMC (Thrust Magnitude Control, 推力大きさ制御) 固体ロケット用プロペラントとして持つべき重要な性質としては、(1) 燃焼速度に対する圧力指数 n が大きく限界値の 1 に近いこと、(2) 急速に圧力を減少させることにより、定常燃焼しているプロペラントが燃焼中断を起こし易いこと、(3) 推力大きさ制御のために燃焼室内に噴射される 2 次流体と、固体プロペラントの組合せにおいて比推力が高いこと、の 3 点がある。(1) の高圧力指数は 2 次流体噴射によっておこる燃焼室圧力の増巾の割合を高めるために必要であり¹⁾、(2) の特性は、2 次流体噴射効果によって保たれている高い燃焼室圧力の状態で燃焼しているプロペラントが、2 次流体の噴射が停止されたことによっておこる燃焼室圧力の急降下によって燃焼が中断するために必要な性質である。(3) の性質は TMC 固体ロケットを人工衛星、宇宙探査機の推進機関に応用するためには当然もつべきものであり、一般固体プロペラントではその組成のみで定まる比推力が TMC 固体ロケットでは 2 次流体の種類と流量にも依存するため比推力の向上が期待できる。²⁾

固体プロペラントの燃焼中断現象には次の 3 つのタイプがある。すなわち、(1) プロペラントの固相燃焼において燃焼速度の圧力変動に対する遅れと、燃焼ガスがノズルを通して排出される際の遅れとの干渉によって生ずるとされていて、ロケット・モータの特性長さ L^* (燃焼室容積とノズル・スロート面積の比) と密接な関係がある L^* 不安定燃焼によるもの、(2) 燃焼室圧力が急速に降下することによって燃焼火炎の厚さが増大し火炎帯から固相への熱流束が短時間の内に減少し、一方、固相燃焼は緩和時間が長い燃焼表面からプロペラント内部への熱流束は定常高圧燃焼中と同程度であるため、その非平衡によって起こる急速減圧燃焼中断 (dP/dt 燃焼

中断)、および、(3) 定常燃焼室圧力が十分に低い場合に火炎から燃焼表面への熱流束が、プロペラントの固相温度上昇と熱分解に要する熱量よりも不足することによって起こる P_{dl} (低圧燃焼限界あるいは消火圧力) 燃焼中断³⁾ である。そして、TMC 固体ロケットにおいて、2 次流体である過酸化水素分解ガスの噴射を停止した直後におこる燃焼中断が、主に dP/dt 燃焼中断によることが明らかになっている。本報告の目的は急速減圧による燃焼中断の機構を探り、プロペラント組成と燃焼中断性との関係を実験的に求め、TMC 固体ロケット用プロペラントとして適当な組成を知ることにある。

2. 実験装置

図 1 に示すように内径 50 mm、長さ 160 mm、容量約 400 cm³ の耐圧燃焼容器には、圧力ピックアップ取付孔、定常圧力用ノズル、フォト・トランジスタ取付窓、着火用リード線コネクタおよび、上流にノズル (減圧燃焼用ノズル) を持つ破裂板がついている。供試プロペラントは直径 30 mm、長さ 20 mm の端面燃焼型グレインであり、着火、燃焼面を除いてはガラス繊維テープとエポキシ樹脂からなるレストリクタ (燃焼抑制材) 処理が施されている。燃焼室内に固定されたプロペラントは、点火玉とプロペラント表面につけられた着火薬の燃焼によって燃焼を開始し、定常圧力用ノズルのスロート径によって定まる燃焼室圧力まで上昇する。そして、この準定常燃焼中に破裂板を作動させて燃焼室圧力を急激に降下させ、その後起こるプロペラント燃焼状態の変化を調べる。破裂板作動後の圧力降下特性、すなわち、圧力減少率と最終到達圧力は、定常圧力用ノズルと減圧燃焼用ノズルの合計スロート面積によって定まり、この圧力減少率を変化させるために減圧燃焼用ノズルのスロート径を 1.0 から 35.0 mm と大巾に変化させている。破裂板の作動には 2 通りの方式があり、火薬作動のピストンにつけられた突棒により破裂板を外から強制的に破る方法が実験初

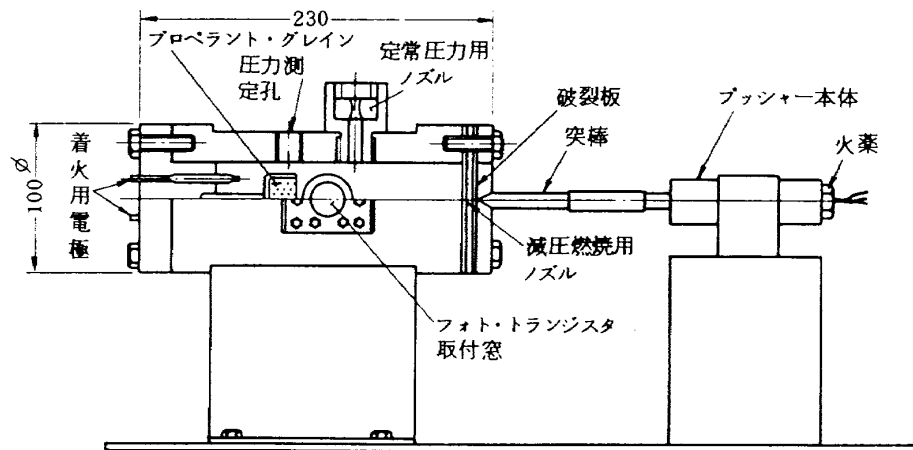
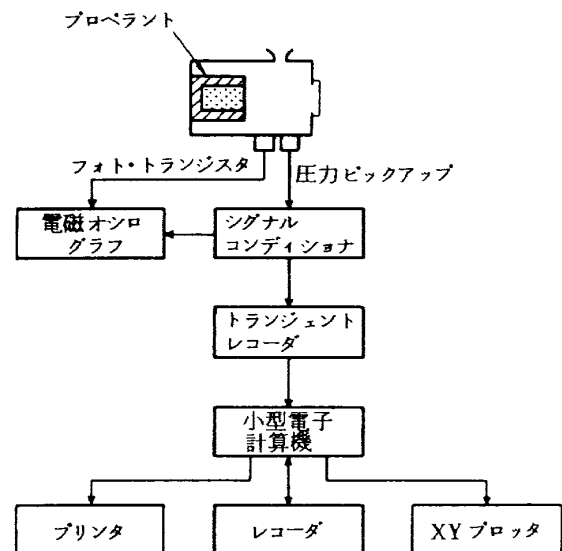


図1 急速減圧によるプロペラントの燃焼中断試験装置

期には用いられたが、破裂板が破れる瞬間の燃焼室圧力が一定化しにくい、大部分の実験においては燃焼室圧力の緩やかな増加と破裂板の温度上昇による自然破裂によった。破裂板は内径 35mm の孔のあいた押え板で周辺を固定され、材質はアルミニウムである。板厚が 0.4, 0.5 および 0.7mm の場合の破壊圧力はそれぞれ 200, 310 および 490 N/cm² (約 20, 32 および 50 kg/cm²) であり数 10 N/cm² の圧力変動範囲内で一定している。フォト・トランジスタはプロペラント火炎の横に位置するアクリル樹脂窓の外部に取付けられ、窓内面にはすすの附着を防ぎ、また、附着したすすの除去を容易にするために薄くグリースを塗布してある。なお、この実験装置は大気圧環境下に置かれている。圧力ピックアップは水冷式ストレンゲージ型でその固有振動数は約 30 KHz である。圧力ピックアップには直流が印加され増巾器の周波数特性は 7 KHz まで平坦であり、圧力出力と火炎明るさを検知するフォト・トランジスタからの出力は電磁オシログラフに記録される。使用されたガルバノメータの固有振動数は 1 KHz で紙送り速度は 1 m/sec である。図 2 に計測システムを示すが、破裂板作動直前の定常圧力 P と破裂板作動直後の圧力減少率 $(dP/dt)_{max}$ を正確に求めるために、デジタル記録と処理を行なっている。すなわち、ナック電子製トランジェント・レコーダにより圧力信号をサンプルレート 500 μ s, 8 ビットで記録する。特に、 $(dP/dt)_{max}$ の値を電磁オシログラフ記録紙上から読みとることは精度上好ましくない、記録されたデジタル圧力信号の内、圧力降下開始直後から 19 ないし 38 個のデータ列を用い、小型電子計算機によって $P = C_1 + C_2 e^{-C_3 t}$ 式に最小自乗近似を行ない、その $t = 0$ における dP/dt を $(dP/dt)_{max}$ とすることにより正確にその値を求めることができた。


 図2 dP/dT 燃焼中断実験の計測システム

3. 供試プロペラント

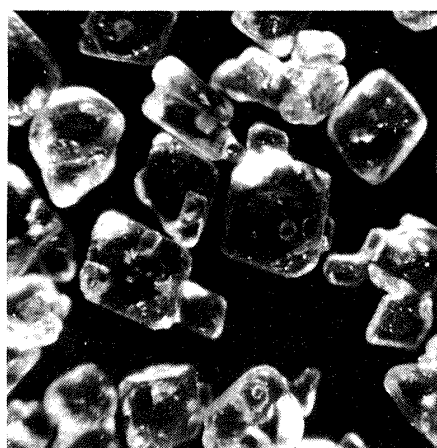
TMC 固体ロケット用プロペラントとして開発され現在使用されているものはコンポジット系であり、RS-1105 と称されている。このプロペラントは燃焼特性として一般固体プロペラントと異なる点は圧力指数が 0.925 (ストランド試験の場合) と高いことであり、このために組成としても一般固体プロペラントと若干異なっている。すなわち、酸化剤として過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4 , 以下 AP と略称する) と過塩素酸カリウム ($KClO_4$, PP) を 80 : 20 の重量比で配合したものを用いており、また、その酸化剤は細い粒子のみで平均粒径が約 10 μ m と小さい、すなわち、微粒 1 モード分布である。燃料はポリブタジェン (CTPB) を用い酸化剤・燃料混合比 O/F は 80/20 である。アルミニウム粉末

含有率は 2.4 % と低く抑えられている。⁵⁾ このプロペラントは急速減圧燃焼中断性も 4.1 に記す如くすぐれているが、さらに燃焼中断性を改善し、また、急速減圧燃焼中断の機構を探ることを目的として、酸化剤 AP と PP の重量配合比の AP/PP、酸化剤が AP のみのプロペラントにおける AP 粒子の平均直径、酸化剤が PP のみのプロペラントにおける PP 粒子の平均直径、燃料の種類、および、アルミニウム粒子の含有率等の組成変数を変化させて実験を行なった。表 1 は供試プロペラントの組成を示すが、いずれも日本油脂(株)川越工場で製造されたものである。ただし、この表 1 とは別個に酸化剤種類の影響を見るための大粒酸化剤を用いたプロペラントについては当所内で試作したものを用いている。図 3 は、プロペラントに用いている酸化剤 AP と PP、および、アルミニウム粒子の光学および走査型電子顕微鏡による写真である。大粒酸化剤は生原料のままであるためにかなり立方体に近い形状とも見られるが、それを粉砕、篩分けして得られた微粒あるいは小粒の酸化剤は球状とはいえない難い形状を呈している。アルミニウム粒子は粉砕によって得られたものではないが、これもいわゆる球状とはほど遠い形状である。これら粒子の平均直径は、AP の場合およそ、微粒が 5 μm 、小粒が 12 μm 、中粒が 40 μm 、大粒が 290 μm であり、PP の場合は微粒が 4 μm 、

小粒が 10 μm 、大粒が 400 μm 、アルミニウムの場合は約 20 μm である。これらの内で小粒 AP の沈降法による粒度分布のデータ例を図 4 に示す。この場合、平均粒径は $\bar{d}_{AP} = 14 \mu\text{m}$ であるが、同一原料を同一日に同一粉砕機により加工した場合にバッチ間の差によってこの平均粒径が 11 ないし 15 μm にばらつくというデータもあり、この点、異なる製造条件ではこれら酸化剤の平均粒径、粒度分布を狭い範囲におさめることにはかなりの困難がある。また、小粒 AP の場合には取扱に注意を払っているとはいえ、微少な水分がもとの結晶の溶解と再結晶により凝結現象が結晶粒子間でおこり、見かけ上平均粒径が増大し、また、その複雑な形状の故に燃料モノマと粒子との混合過程において、微少な混合不均一部(まま粉)を生ずる怖れもある。このように細い酸化剤を用いた場合にはプロペラントの組成、ひいては燃焼特性を規制することには困難があり、特に少量のプロペラントを製造する際にこれらの問題が現われることが多い。従って本実験においては、プロペラント組成パラメータを多少変化させるシリーズ実験の場合において、その全体に用いる酸化剤、燃料、アルミニウム等の原料は同一のものを用いて、このような影響を最小限にとどめるよう努めた。

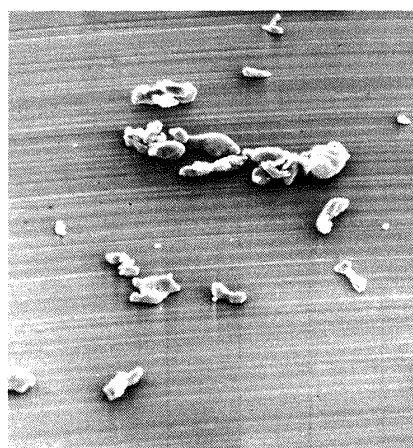
表 1 供試プロペラント組成

薬種	組 成						燃 焼 特 性		
	酸化剤 配合比 AP/PP	AP 粒径	PP 粒径	燃料 種類	酸化剤燃料 混合比 O/F	アルミニ ウム含有 率 %	燃焼中断限界 線の勾配 (I/s)	300 N/cm ² にお ける燃焼速度 (mm/s)	圧力指数 (200~500 N/cm ² において)
RS-1105	80/20	小粒	微粒	CTPB	80/20	2.4	-10.6, -11.8	8.2	0.925
" a	100/0	微粒	—	"	78/22	0	-85.5	13.2	0.55
" b	"	小粒	—	"	"	"	-73.8	9.2	0.38
" c	"	中粒	—	"	"	"	-85.0	7.2	0.53
" d	"	大粒	—	"	"	"	-84.0	4.3	0.59
" e	0/100	—	小粒	"	"	"	-7.6	11.2	1.04
" f	"	—	大粒	"	"	"	-465~-1230	10.5	0.71
" D	100/0	小粒	—	"	80/20	2.4	-72.5, -99.0	12.2	0.41
" E	60/40	"	微粒	"	"	"	-13.0	—	—
" F	30/70	"	"	"	"	"	-18.5	—	—
" G	80/20	"	"	"	70/30	"	-1.3	—	—
" H	"	"	"	"	80/20	0	-10.3	—	—
" I	"	"	"	"	"	4.8	-13.0	—	—
" J	"	"	"	PU	70/30	2.4	-0.80	—	—



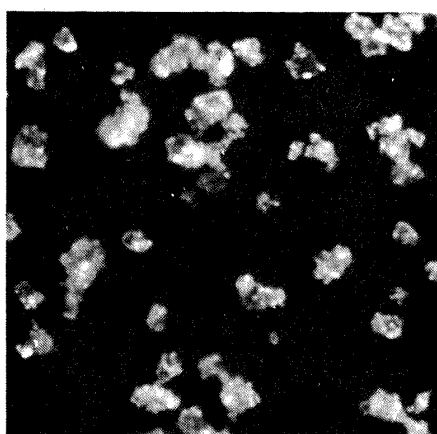
大粒AP (光学顕微鏡)

0 200 μm



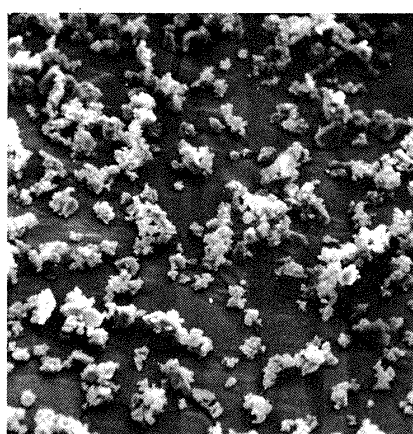
アルミニウム (電子顕微鏡)

0 100 μm



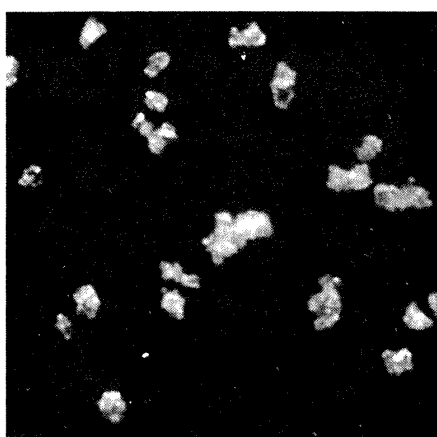
小粒AP (光学顕微鏡)

0 100 μm



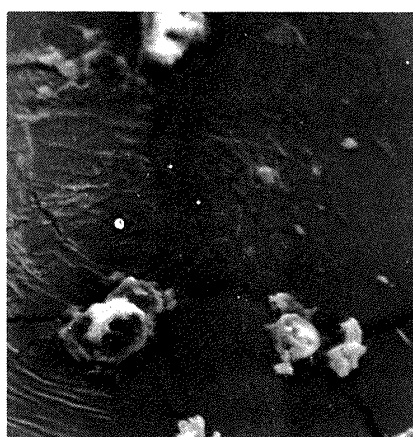
小粒AP (電子顕微鏡)

0 100 μm



微粒PP (光学顕微鏡)

0 100 μm



微粒PP (電子顕微鏡)

0 20 μm

図3 酸化剤等粒子の顕微鏡写真

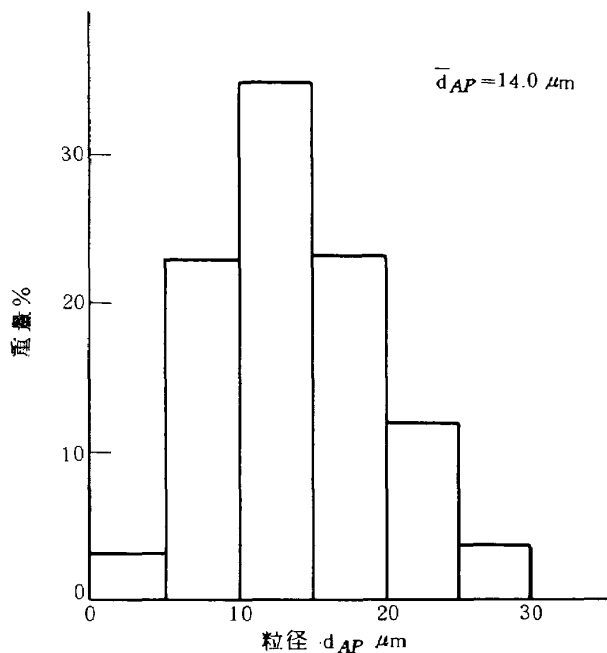


図4 AP小粒の粒度分布例

4. 実験結果と討論

4.1 RS-1105 プロペラントの燃焼中断性

図5, 6および7は基準プロペラントとして用いられているRS-1105の急速減圧燃焼中断実験時の圧力と火炎明るさの時間変化を示したものである。いずれも定常燃焼用ノズルのスロート径は2.3 mmで燃焼室圧力が約290 N/cm² (約30 kg/cm²)に達した時に破裂板が作動して減圧が開始している例である。この内図5は減圧燃焼用ノズル直径が4.5 mmの場合で破裂板作動後約

200 msで圧力は0に降下している。火炎明るさは減圧開始直後数msから急激に降下し約20 ms後には0となっている。この場合プロペラントは完全に燃焼が中断されており、減圧開始直後の圧力減少率 $(dP/dt)_{max} = -7110 \text{ N/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ($-725 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{sec}$)が求められている。図6は減圧燃焼用ノズル直径のみ3.3 mmと若干小さくした例で、減圧開始後、数100 msで圧力は0に達しているが、その数秒後に一旦燃焼が中断したプロペラント表面が自然と再着火し、燃焼が再開されプロペラントは燃え尽きてしまう。この時に圧力減少開始直後の火炎明るさ出力は図5の完全燃焼中断時と同じ挙動を示しており、プロペラントは一旦は燃焼が中断したものであると思われる。事実、この現象は背圧を大気圧以下に保つことにより完全燃焼中断となることが実験的に明らかになっている。しかし、ここでは実験装置が大気圧下に置かれているため、プロペラントの消火圧力 P_{dl} が環境圧力より低く、このため完全な燃焼中断には至っておらず、プロペラント表面自体あるいは表面附近の小さな熱源（燃焼表面上のアルミニウムかアルミナ、レストリクタ自体、あるいは、レストリクタとプロペラントの接合点附近に存在するホット・スポットのいずれであるかは現在明らかでない）が着火源となって再度燃焼を始めたものと考えられる。なお、図6の場合は $(dP/dt)_{max} = -3000 \text{ N/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ($-306 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{sec}$)である。図7はさらに減圧燃焼用ノズル直径を小さく2.5 mmとした場合であり、破裂板作動直後から圧力はゆっくり減少しているがプロペラントの燃焼は持続し、両ノズルのスロート面積和で定まる低い定常圧力の状態で燃焼が続きプロペラントは全て消費される。この場合 $(dP/dt)_{max} =$

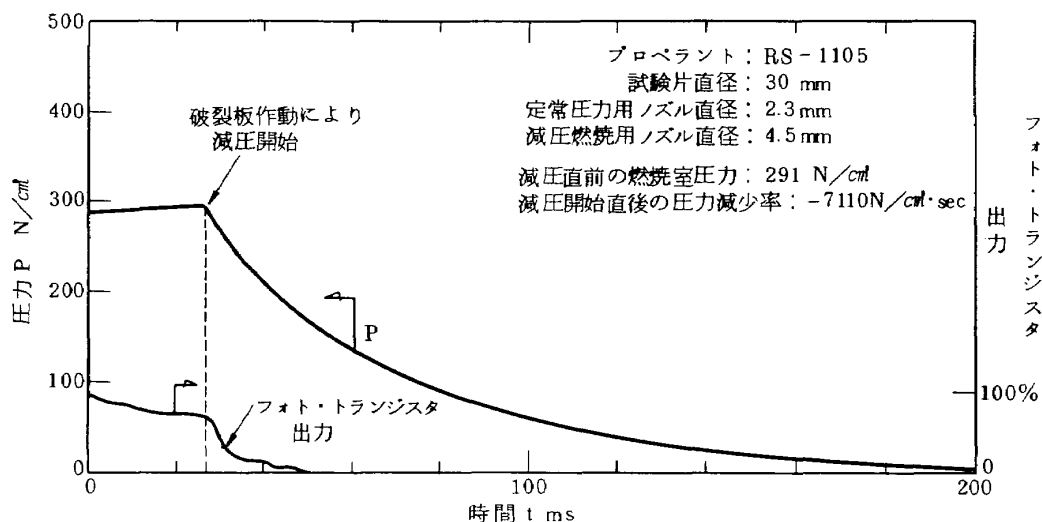


図5 プロペラントの急速減圧時の圧力と火炎明るさの時間変化（完全燃焼中断の場合）

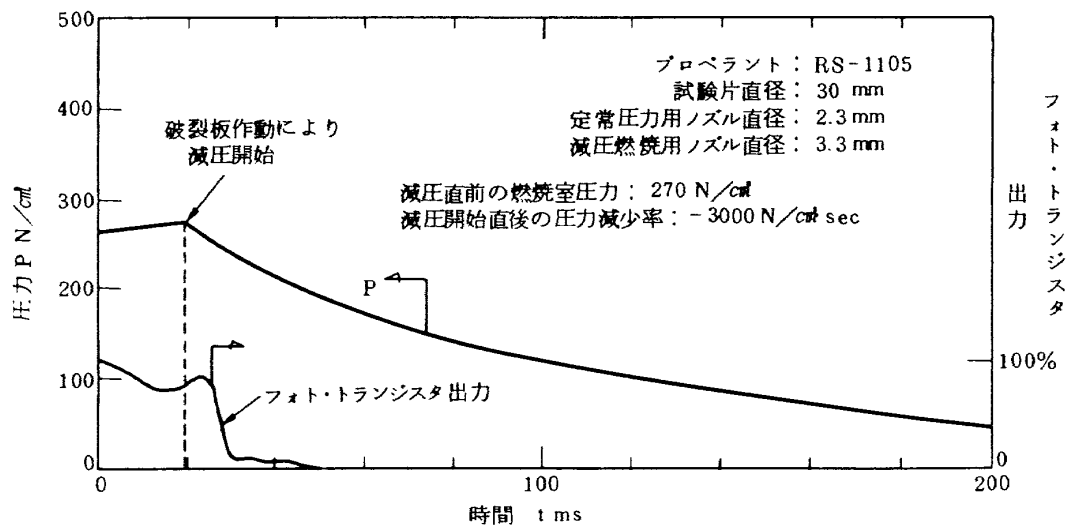


図6 プロペラントの急速減圧時の圧力と火炎明るさの時間変化（燃焼中断後、自発再着火の場合）

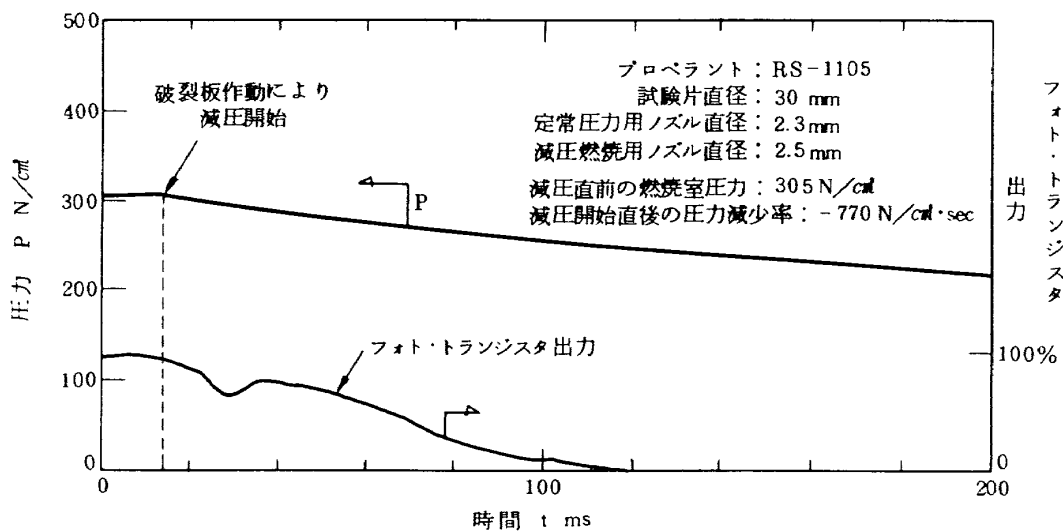


図7 プロペラントの急速減圧時の圧力と火炎明るさの時間変化（燃焼継続の場合）

-770 N/cm²·sec (-78 kg/cm²·sec)である。火炎明るさは破裂板作動により生じた膨脹波のプロペラント燃焼表面への干渉によって若干一時的に低下し火炎が乱れたが、すぐ安定な状態に戻ったと考えられる。なお、フォト・トランジスタ出力がその後減少し0となっているのは燃焼が中断したためではなく、この場合はフォト・トランジスタ用窓がすすによって汚染されたためである。このように減圧燃焼用ノズル径を変化させることによって、プロペラントの燃焼は、完全燃焼中断、燃焼中断後自発再着火、燃焼継続の3つに分類される。そして前記の如く燃焼中断後自発再着火の例はプロペラントとしては燃焼は中断したものと見られるから、結局、燃焼中断

と燃焼継続の2例に分かれることになる。

図8は減圧直前の燃焼室圧力 P 対、減圧直後の圧力減少率 $(dP/dt)_{max}$ のグラフ上にこれらの実験データをプロットしたものである。燃焼中断の限界線が原点を通る直線としてひかれ、限界線より上側では燃焼は中断、下の領域では燃焼は持続される。この限界線の傾斜がゆるやかである程急速減圧燃焼中断がおき易いことになり、従って、限界線の勾配をもって燃焼中断性の尺度とすることができる。RS-1105プロペラントの場合には、その勾配は-11.8 1/sである。

4.2 酸化剤配合比AP/PPの燃焼中断性への影響

図8より燃焼中断限界線は原点を通る直線であること

が明らかになったので、以後の実験においては減圧直前の燃焼室圧力が200 ないし 290 N/cm^2 (20 ないし 30 kg/cm^2) の附近においてのみ、減圧燃焼用ノズル径、ひいては、 $(dP/dt)_{\max}$ を変化させて燃焼中断と持続の範囲を定め、燃焼中断限界線は原点を通る直線として引き勾配を求めることとした。図9はRS-1105プロペラントからPPを除き酸化剤はAPのみの組成であるプロペラント(RS-1105D)の実験結果であり、燃焼中断限界線の勾配は $-72.51/\text{s}$ と、PPを20%含んでいるRS-1105プロペラントに比べると約6倍大きくなり燃焼中断が困難になることが明らかとなった。また、図10お

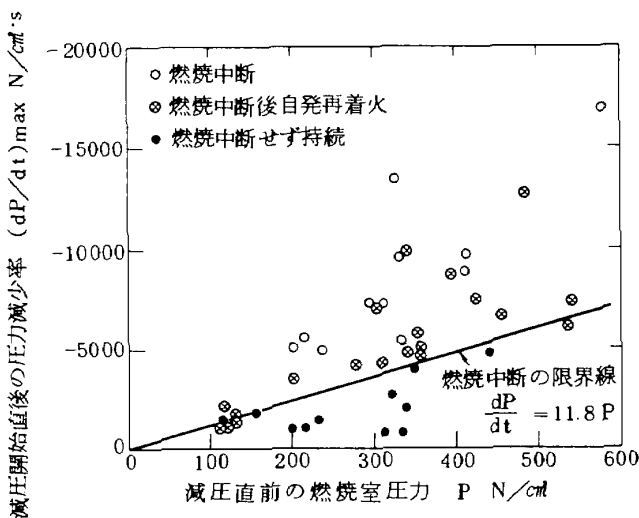


図8 急速減圧によるプロペラントの燃焼中断
プロペラント：RS-1105
背 圧：大 気 圧

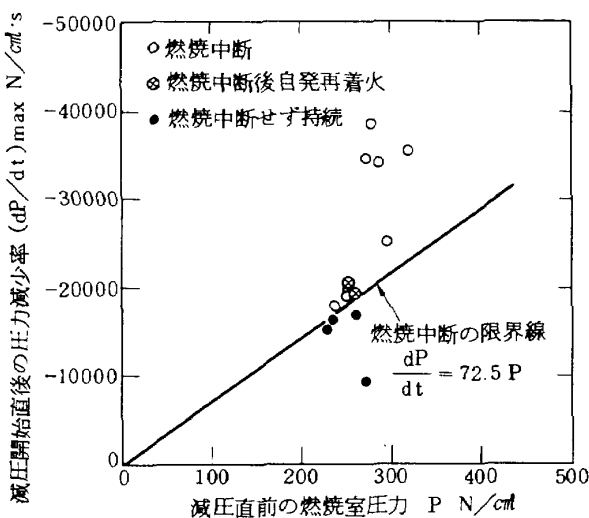


図9 PPを含まないプロペラントの急速減圧による燃焼中断
プロペラント：RS-1105 D
背 圧：大 気 圧

よび図11に示すように酸化剤配合比AP/PP=60/40 (RS-1105 E)と30/70 (RS-1105 F) の場合には、燃焼中断限界線の勾配が、それぞれ、 -13.0 と -18.5 $1/\text{s}$ になる。これらAP/PPの異なる各種プロペラントの実験結果を図12に示すように、酸化剤配合比AP/PP対、限界線勾配のグラフ上にプロットすると、APのみ(AP/PP=100/0)とPPを20%配合した場合において急激に燃焼中断性が変化し、また、PPを20%以上配合しても燃焼中断性はそれ以上改善されないことが示されている。さらにPPを増してPPのみが酸化剤の場合(AP/PP=0/100)のデータでは、他の組成条件、すなわち、O/Fとアルミニウム含有率が若干異なっているため、このデータを合わせて1曲線として実験データをむすぶことはできないが、それらの組成条件を補正してみるとほぼAP/PP=80/20から0/100の間は1つの曲線でつながると見てさしつかえない。

PPをAPへ20%配合した場合に燃焼中断が非常に容易になることと、それ以上PPを配合しても燃焼中断性がほとんど変化しないという2つの点について、プロ

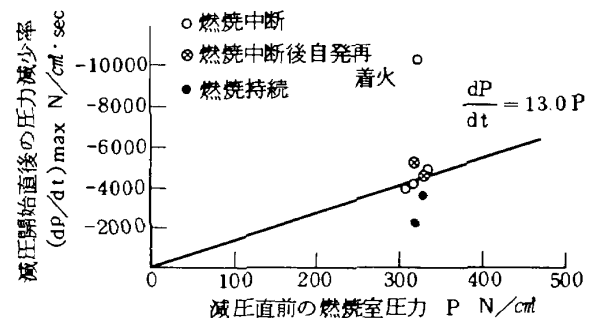


図10 AP/PP=60/40のプロペラントの急速減圧による燃焼中断
プロペラント：RS-1105 E

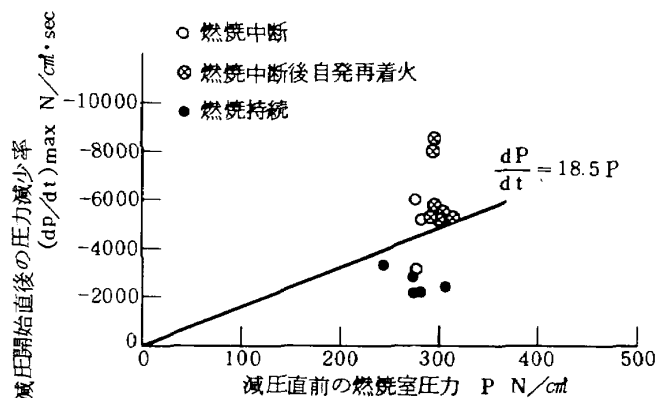


図11 AP/PP=30/70のプロペラントの急速減圧による燃焼中断
プロペラント：RS-1105 F

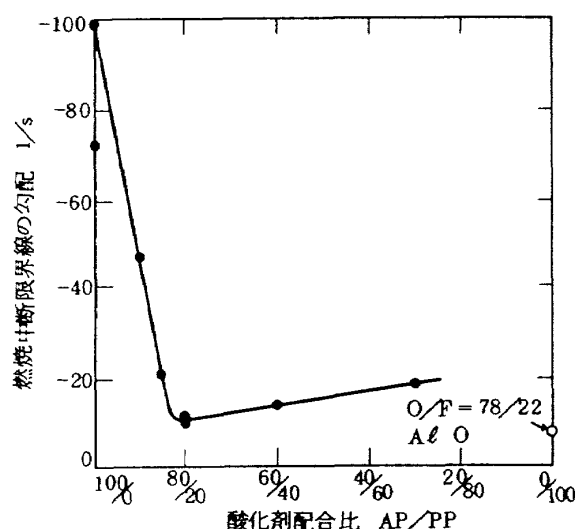


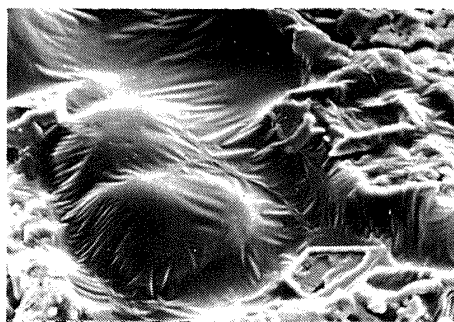
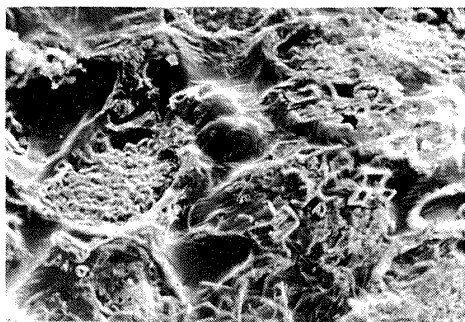
図 12 PP 添加の急速減圧燃焼中断性への影響

AP 粒度：小粒
 PP 粒度：微粒
 O/F：80/20
 燃料：CTPB
 Al：2.4%

ペラントの燃焼機構から説明することを試みた。酸化剤 AP と PP とではその熱分解挙動は著しく異なりその詳細は前報⁵⁾に示したが、AP は熱分解時に昇華現象を呈し、一方、PP は熔融すると同時に KCl へ分解する。従って PP の場合は熱分解時に極めて流動性に富む液相となる。これらの酸化剤を含むプロペラントにおける燃焼機構の内でも様相の異なるのは表面状態であるが、その燃焼表面状態を観察するためには酸化剤粒子が細く、また特に、アルミニウム粒子も含んだ場合にはその構造が微細であり、かつ、形状の類似な粒子を各種含むため燃焼中断面を観察してその機構を推察するには困難がある。そのため、大粒 AP と燃料のみからなるプロペラント、大粒 PP と燃料のみからなるプロペラント、大粒 AP と大粒 PP と重量比で 50% づつ混ぜた酸化剤と燃料のみからなるプロペラントの 3 種類を当所で試作し、大気圧から 490 N/cm^2 (50 kg/cm^2) までの圧力範囲で燃焼させ、 $(dp/dt)_{max} = -130,000 \sim -340,000 \text{ N/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と十分に圧力減少率の高い状態で急速減圧により燃焼を中断させ、その表面を光学および走査型電子顕微鏡により観察した。図 13, 14 および 15 は、それぞれ上記の AP 系、PP 系、AP/PP 系プロペラントの急速減圧燃焼中断面の電子顕微鏡写真であり、日立・明石 MS M-4 型走査型電子顕微鏡により金を蒸着したプロペラント燃焼中断面を撮影したものである。AP 系プロペラントの場合には図 13 から明らかなように、燃焼室圧力

が大気圧から増大するにつれて燃料面よりもやや突出していた AP 分解面が低下し、高压では AP が急速分解したために生じたクレータの存在が認められ、そのクレータの深さも圧力の増す程深くなっている。この原因は AP と CTPB の熱分解の温度依存性の差のためと考えられる。なお、 $P = 105 \text{ N/cm}^2$ (10.7 kg/cm^2) の圧力からの燃焼中断面で明らかなように AP は昇華熱分解のみでなく、表面は熔融していることも知られる。また、圧力が高くなるにつれてクレータ周辺に燃料の燃焼生成物である炭化物が多く見られるようになっているのは、AP 粒子と燃料との境界附近に強い拡散火炎が存在するためであろう。図 14 は PP 系プロペラントの燃焼中断面であり、圧力が大気圧から 490 N/cm^2 (50 kg/cm^2) の範囲内ではその表面状態にはあまり変化が見られない。なお、 $P = 222 \text{ N/cm}^2$ (22.6 kg/cm^2) の場合にはプロペラント表面をすすが覆ったために表面状況に異常が認められるが、それは多分レストリクタの不完全燃焼によるものであって本質的な差異ではない。PP は熱分解して島状の偏平な塊となり、その表面は液相 PP よりも軽い熔融した KCl によって覆われ、熱分解している PP から発生する分解ガスはその表面層を突き破り噴出すると同時に、その側下面からも強く放出されるため、酸化剤と燃料の間には空隙を生じている。いずれにしても PP とその分解物である KCl は熔融し表面を広く覆っているのが特徴である。図 15 は AP/PP 系プロペラントの場合であり、AP と PP を同量宛含むにもかかわらず、その燃焼表面構造は AP 系よりも遙かに PP 系プロペラントのそれに類似している。これは AP は殆ど熔融することなくその結晶の存在していた位置で昇華熱分解するのみであるのに比べると、PP は熔融し表面上を広く流れるためであろう。このため、PP をある分量以上含むプロペラントでは燃焼表面構造が PP 系プロペラントに類似のものとなり、従って燃焼機構そのものも AP 系よりも PP 系へ近づくものと考えられる。なお、図 13, 14, 15 において 9.8 N/cm^2 の場合には急速減圧による燃焼中断は困難であるため、水を急激に燃焼面上に注ぐことにより燃焼を中断させている。従って、AP, PP および KCl のいずれもが水に溶けるため、燃焼中断面の酸化剤上には微細な再結晶粒が散見されている。これらの電子顕微鏡写真を基にして、AP 系および PP 系プロペラントの燃焼表面構造を模式的に示したものが図 16 である。

これらは大粒酸化剤の場合であるが、小粒酸化剤においても酸化剤種類による表面機構の移行が同じように起こると考えられるから、PP を若干 AP に代えたプロペ


 $P = 9.8 \text{ N/cm}^2$

水噴射

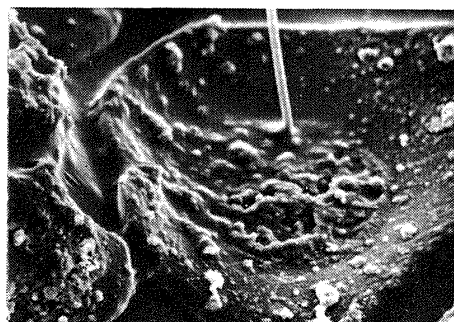
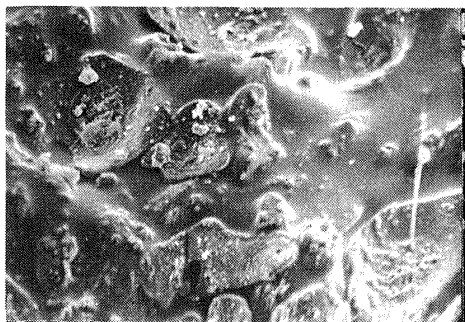
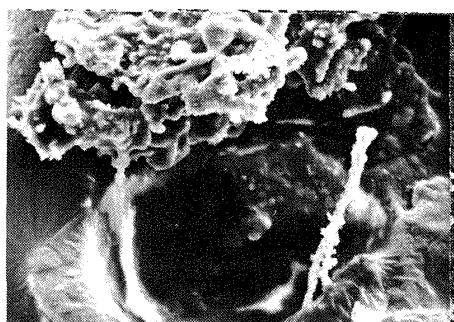
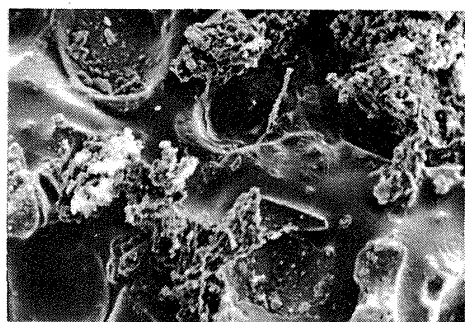
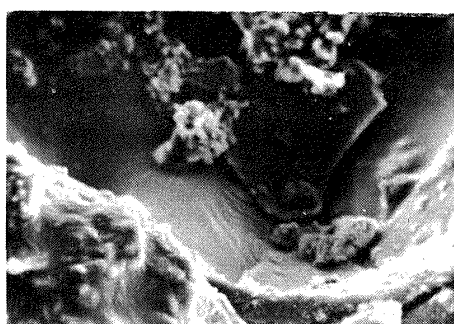
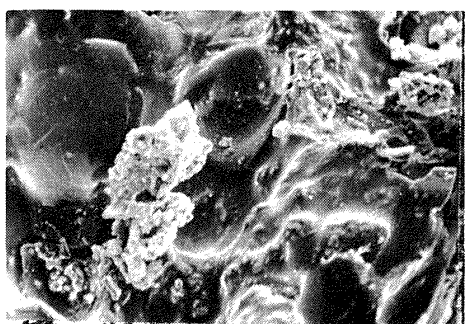
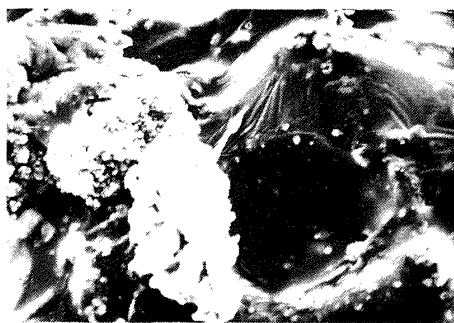
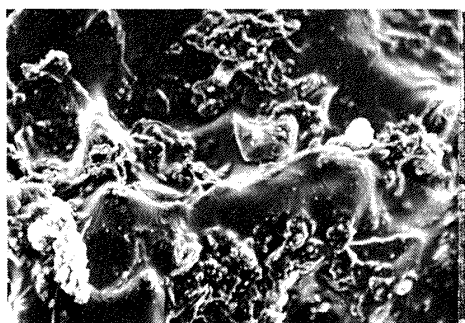
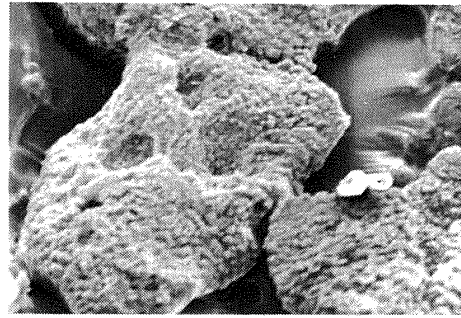
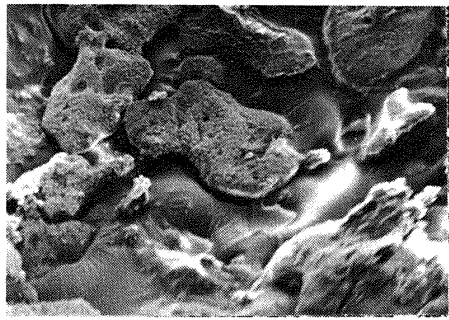
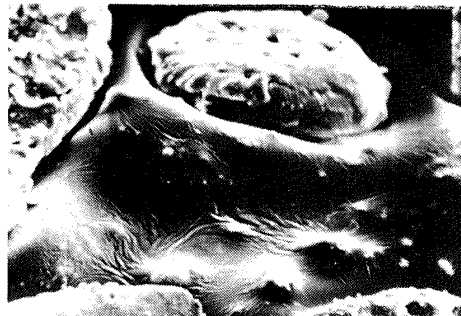
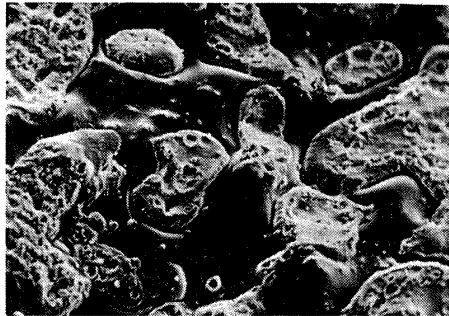

 $P = 105$
 $\frac{dp}{dt} = -1.58 \times 10^5$
 $\text{N/cm}^2 \cdot \text{sec}$

 $P = 222$
 $\frac{dp}{dt} = -1.28 \times 10^5$

 $P = 358$
 $\frac{dp}{dt} = -2.69 \times 10^5$

 $P = 497$
 $\frac{dp}{dt} = -3.30 \times 10^5$
0 200 μm 0 100 μm

図 13 AP 系プロペラントの燃焼中断面の電子顕微鏡写真



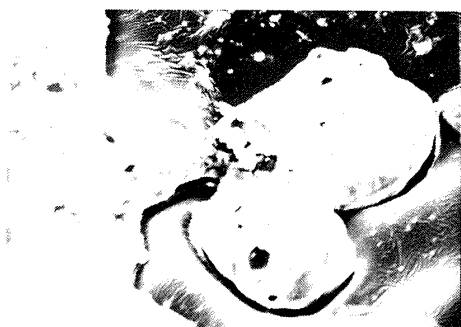
$P = 9.8 \text{ N/cm}^2$
水噴射



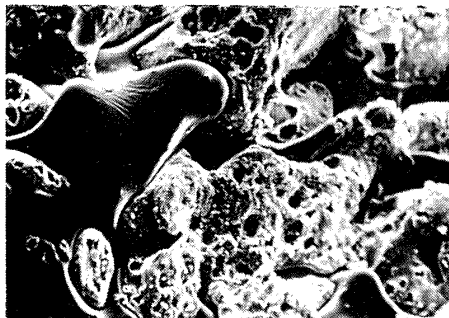
$P = 105$
 $dP/dt = -1.58 \times 10^5$
 $\text{N/cm}^2 \cdot \text{sec}$



$P = 222$
 $dP/dt = -1.28 \times 10^5$



$P = 358$
 $dP/dt = -2.69 \times 10^5$

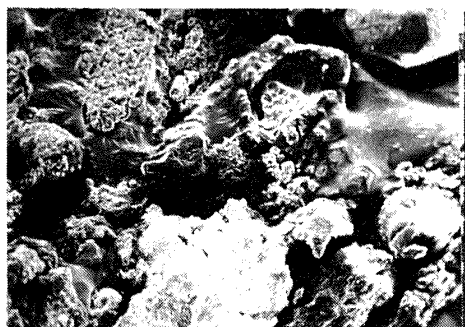


$P = 497$
 $dP/dt = -3.30 \times 10^5$

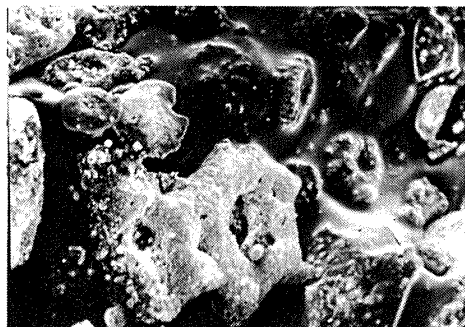
0 200 μm

0 100 μm

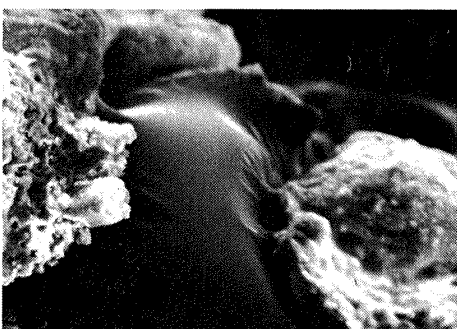
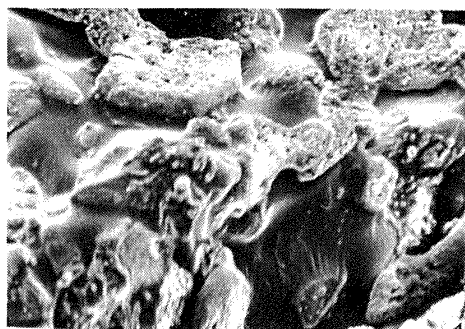
図 14 PP系プロペラントの燃焼中断面の電子顕微鏡写真



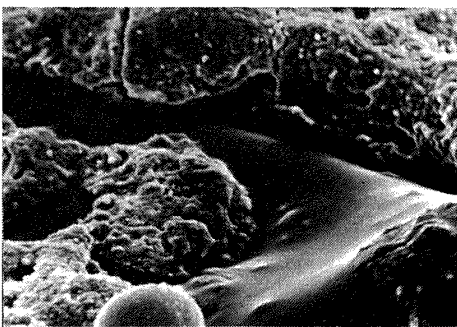
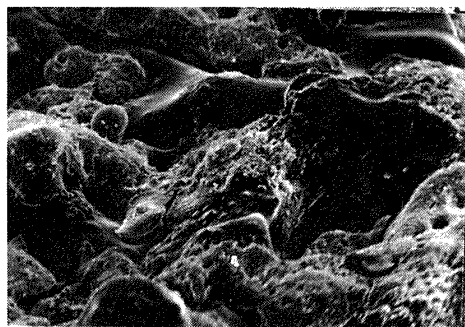
$P = 9.8 \text{ N/cm}^2$



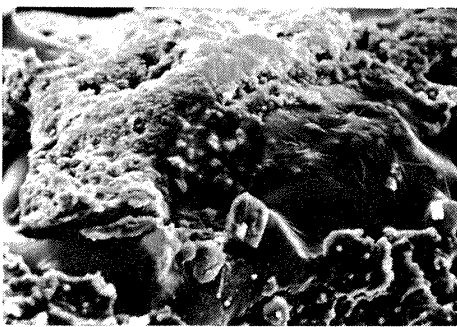
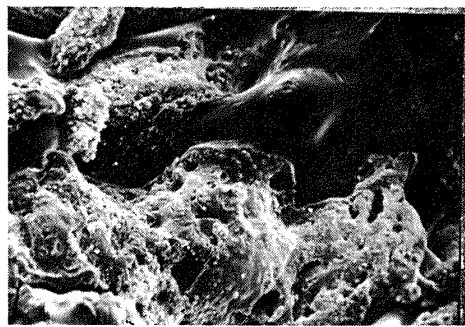
$P = 105$
 $\frac{dP}{dt} = -1.58 \times 10^5$
 $\text{N/cm}^2 \cdot \text{sec}$



$P = 222$
 $\frac{dP}{dt} = -1.28 \times 10^5$



$P = 358$
 $\frac{dP}{dt} = -2.69 \times 10^5$



$P = 497$
 $\frac{dP}{dt} = -3.30 \times 10^5$

0 200 μm

0 100 μm

図15 AP/PP系プロペラントの燃焼中断面の電子顕微鏡写真

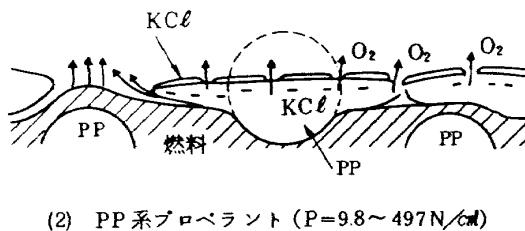
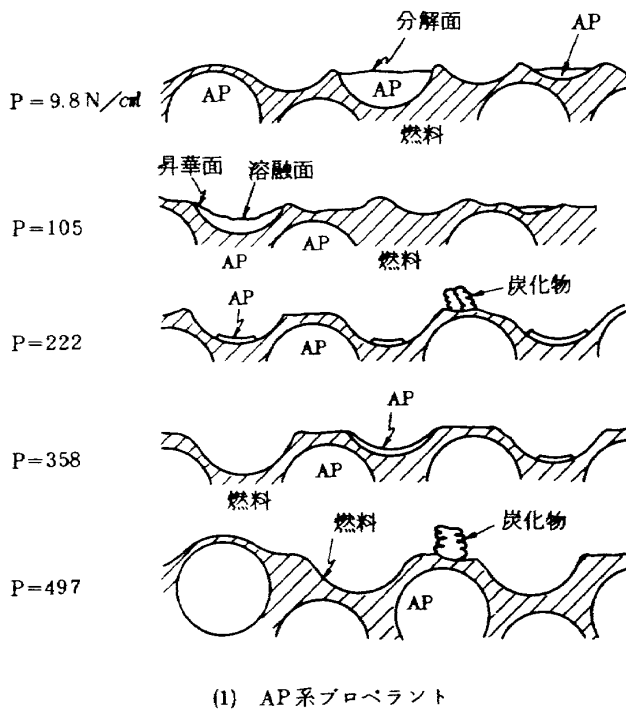


図 16 AP系およびPP系プロペラントの燃焼表面模型

ラントの燃焼中断性は同じようにAP系よりもPP系プロペラントの燃焼中断性に近づくであろう。図12においてAP/PPを100/0から80/20へ変えることにより燃焼中断性が急激に変化することはこのように説明できたが、次に、それ以上にPPを配合させた場合に燃焼中断が僅かではあるが困難になってくる現象は図17に示す燃焼中断過渡期における火炎明るさの持続時間がPPの配合が増すにつれて伸びていることからわかるが、それがPPに特徴的なものか、あるいは、下記の如くプロペラント製造時の不均質性によるものかは断定しにくい。すなわち後者の場合については、これらのプロペラントの燃焼中断面を光学顕微鏡で観察すると、PPを多く含むプロペラントである程燃焼表面に規模が粒子径よりも遙かに大きく深い井戸状の深孔がところどころに存在し、その内部も燃焼しているのが見られた。このためにPPの配合量が増える程若干燃焼が中断しにくくな

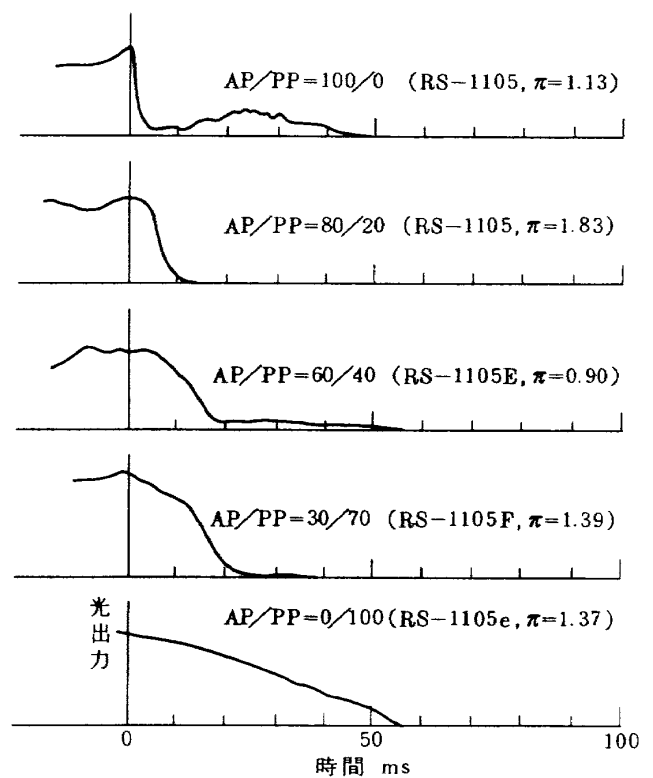


図 17 AP/PPの燃焼中断過渡期における火炎明るさ出力への影響
 $P \div 390 \text{ N/cm}^2$ (30 kg/cm²)
 RS-1105 Eのみ燃焼持続の例

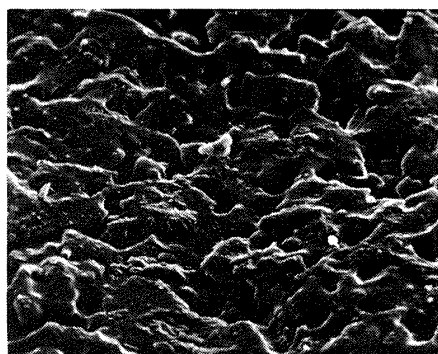
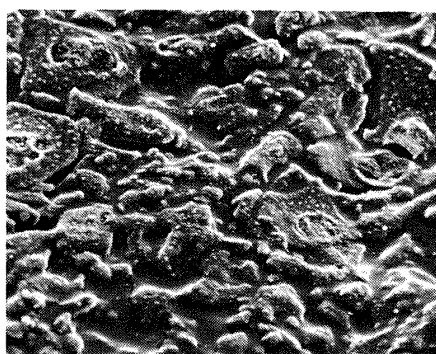
ったとも考えられるが、この発生原因としてはこの現象が小型の混合機によってプロペラント・スラリを混合した際に生じていることからみて、微細な酸化剤と燃料モノマとの濡れが不十分であったためプロペラント・スラリにまみ粉を生じ、その混合不完全な微小部分が早く燃焼したため深孔を生じたものと思われる。深孔内の火炎は急速減圧時の膨脹波の影響を受けにくく、そのため、燃焼が中断しにくくなると考えられる。なお、大型混合機により多量にプロペラントを製造した際、すなわち、RS-1105プロペラントの場合はこのような現象はほとんど観察されておらず、燃焼中断性の再現性も良好であった。

4.3 圧力減少率と燃焼中断表面状態との関係

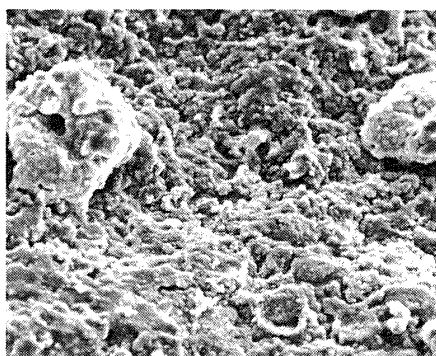
燃焼中のプロペラントの表面構造を知ることは燃焼機構および燃焼中断機構を考えるのに重要である。このため急速減圧に伴う燃焼中断によって得られたプロペラント燃焼中断面の微細構造の光学あるいは電子顕微鏡写真を調べているが、これらの面が燃焼中の表面を忠実に表わしているかが問題である。そのため圧力減少率が十分

に大きくて、プロペラント固相燃焼の緩和時間（1ms のオーダーである）と比べてもそれ程長い減圧過渡時間でない場合と、圧力減少率が小さい場合に得られるプロペラント燃焼中断面を比較することとした。圧力減少率の燃焼中断限界線からの離れを示す尺度として $\pi \equiv \left[(dP/dt)_{max} / (dP/dt)_{max,cr} \right] P$ を定義すると、 $\pi > 1$ におい

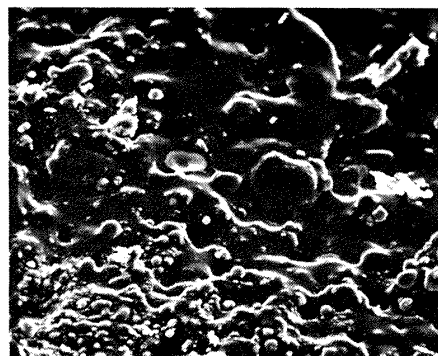
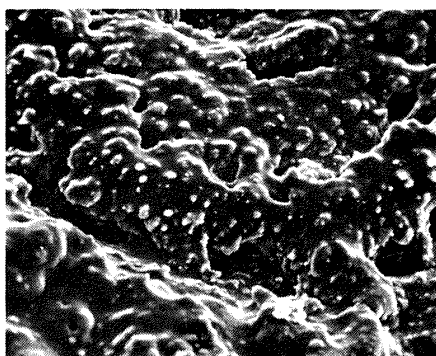
て燃焼が中断する訳であるが、この内で $\pi \approx 1$ の場合は限界近くで辛うじて燃焼中断が起こった場合、 $\pi \gg 1$ の場合は瞬間的に燃焼中断が起きた場合を表わす。図 18 に示すように、AP を酸化剤とするプロペラントでは $\pi \approx 1$ の場合と π が大きい場合とでは燃焼中断面の状態は明らかに異なっており、減圧過渡期に AP の熱分解が

 $\pi = 1.01$  $\pi = 2.76$

中粒 AP 系プロペラント
(RS-1105c)
AP/PP=100/0
O/F=78/22
Aℓ=0
P ≈ 340 N/cm²

 $\pi = 1.01$  $\pi = 16.3$

小粒 AP/微粒 PP 系
プロペラント
(RS-1105)
AP/PP=80/20
O/F=80/20
Aℓ=2.4%
P ≈ 108 N/cm²

 $\pi = 1.36$  $\pi = 13.1$

微粒 PP 系推進剤
(RS-1105e)
AP/PP=0/100
O/F=78/22
Aℓ=0
P ≈ 340 N/cm²

0 100 μm

図 18 急速減圧燃焼中断面の状態に対する圧力減少率の効果

$$\pi \equiv \left[\frac{(dP/dt)}{(dP/dt)_{cr}} \right] P$$

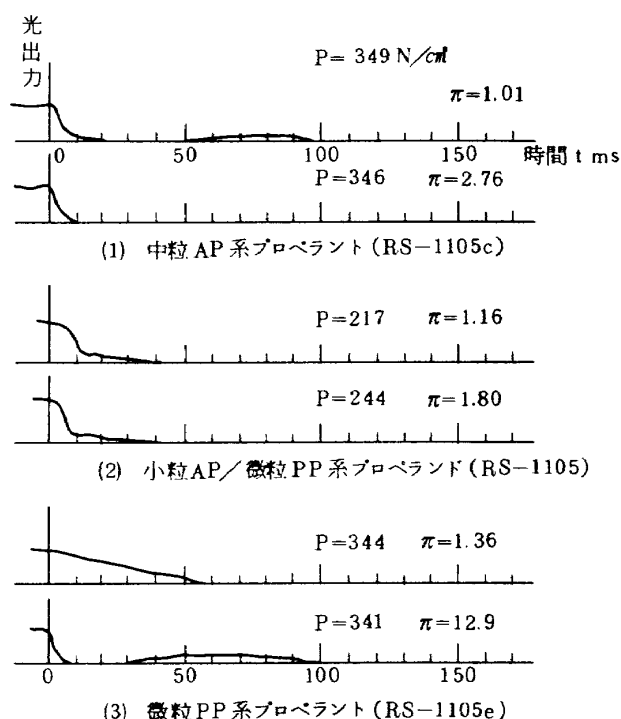


図 19 燃焼中断過渡期における火炎からの光出力に対する圧力減少率の効果

更に進行して消費されることがわかる。一方、液相に覆われた PP 系プロペラントの場合には表面状態の π による変化は顕著ではない。図 19 はこの減圧過渡期における火炎明るさの時間変化を示したものであるが、 π が小さくて減圧が緩やかな場合には火炎も長時間持続し、不完全ながら燃焼が続いていることを示している。一方、 π が大きく急速な減圧の場合には火炎は短時間の内に一旦消えることも多いが、時には、その後も発生し続けている酸化剤と燃料の分解ガスが反応して数 10 ないし 100 ms 遅れて 2 次火炎が生じ、その後で完全に燃焼が中断することがある。この 2 次火炎は一般にその強さが弱い、それでも燃焼が数 10 ms は続くため燃焼中断によって得られたプロペラント表面が定常燃焼中の表面と異なることは十分に考えられる。2 次火炎の発生機構は明確ではなくプロペラント組成によってはその発生の再現性もあるが、一般には必ずしも再現性は認められない。このような 2 次火炎の問題はあるが、ここでは、 π が 1 近くでない場合の燃焼中断面をもって定常燃焼中の表面の凍結されたものと考えていることにする。

4.4 AP 平均粒径の燃焼中断性への影響

4.2 で酸化剤配合比 AP/PP の燃焼中断性への効果を調べたが、その基本となる AP のみ、あるいは、PP の

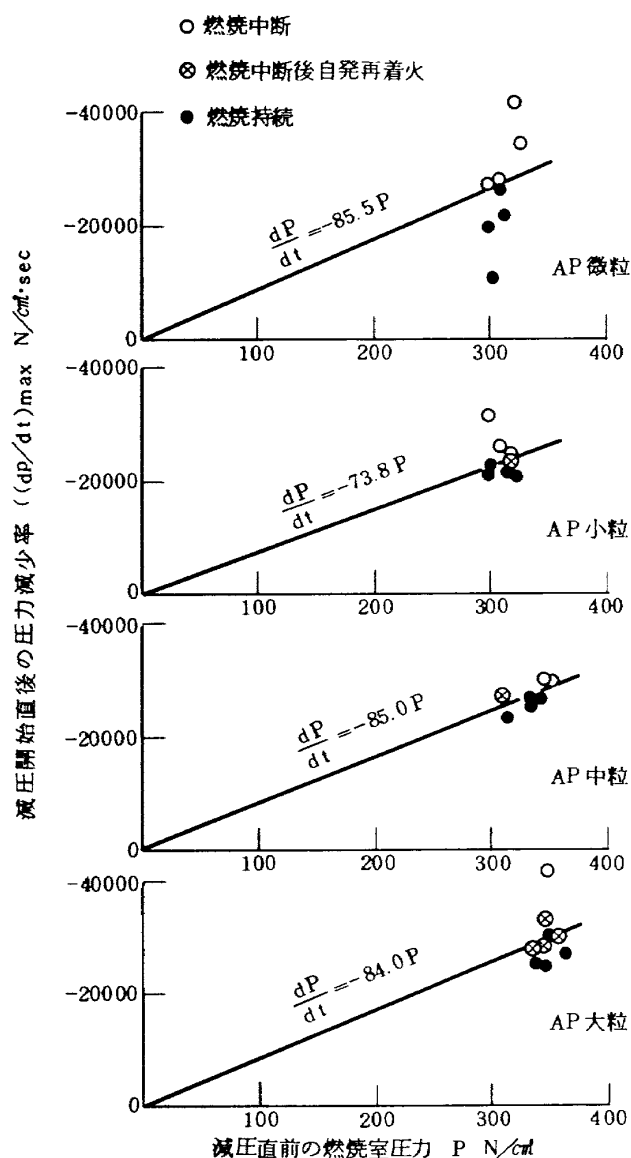


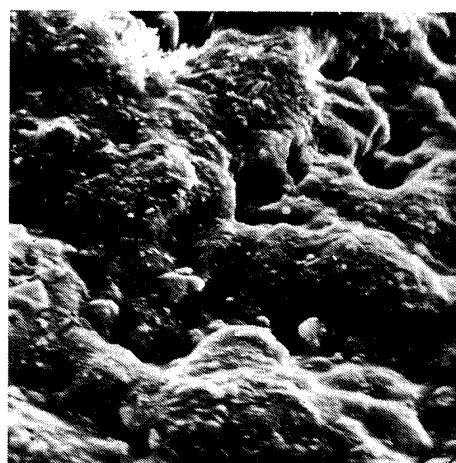
図 20 AP 系プロペラントの酸化剤粒度による急速減圧中断性の変化

CTPB, O/F = 78/22

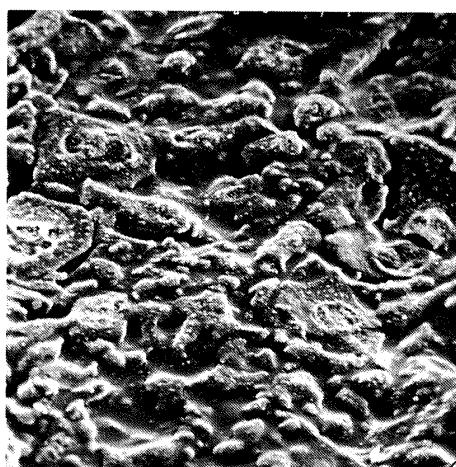
Al O, PP なし

みを酸化剤とするプロペラントの燃焼中断を 4.4 および 4.5 に示す。

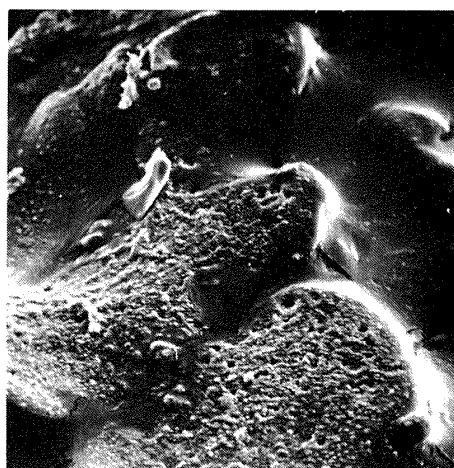
AP のみを酸化剤とし、その平均粒径を変化させた場合の急速減圧燃焼中断性の変化を調べるために、燃料種類は CTPB, 酸化剤・燃料混合比 O/F = 78/22, アルミニウム含有率 0 の条件は一定で、AP 平均粒径を微粒、小粒、中粒および大粒としたプロペラントを準備した。その実験結果を図 20 に示す。燃焼中断限界線の勾配は粒径を変えても殆ど一定であり、AP 粒径の燃焼中断性への影響は全く見られなかった。この場合の燃焼中断面の電子顕微鏡写真を図 21 に示す。大粒と中粒 AP 系プ



小粒AP系プロペラント
(RS-1105b)
20 μm



中粒AP系プロペラント
(RS-1105c)
100 μm



大粒AP系プロペラント
(RS-1105d)
100 μm

図21 AP粒度の異なるプロペラントの燃焼中断面の電子顕微鏡写真

ロペラントの燃焼中断面は規模の大小を除けば、AP結晶の分解面の状態と燃料面との相対的高さは変わらず燃焼表面構造は同一と見られるが、小粒AP系プロペラントの燃焼中断面では倍率が異なるとはいえ表面構造に差異が認められる。しかし、これは図22に示す火炎明るさの時間変化から見て細いAPを酸化剤とするプロペラン

トの場合には、一般に2次火炎が発生しやすくAPが圧力降下中に分解したためであり、本質的には大および中粒AP系プロペラントの場合と同様であろう。従って、単独粒子毎に昇華熱分解をおこすAPでは粒子の大きさによる燃焼表面構造の差異はないものと考えられる。

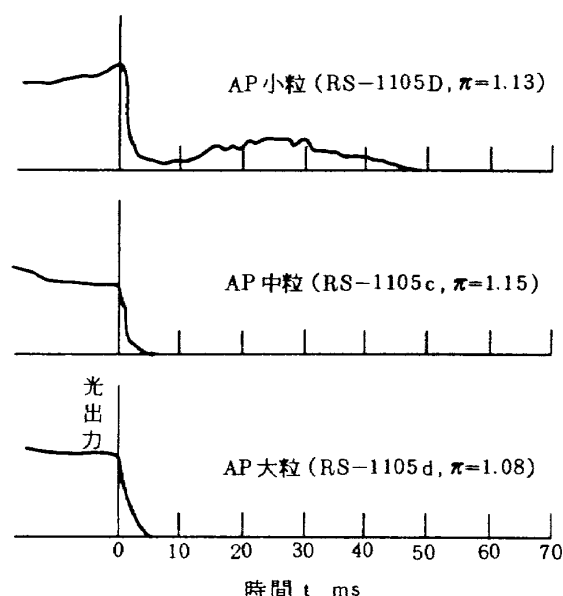


図 22 AP系プロペラントにおいて、AP 粒径による燃焼中断過渡期における火炎明るさへの影響
 $P \div 290 \text{ N/cm}^2$ (30 kg/cm^2)

4.5 PP 平均粒径の燃焼中断性への影響

PP のみを酸化剤とするプロペラントにおいて PP の平均粒径の急速減圧燃焼中断性への影響を調べる実験としては、小粒 PP と大粒 PP 系の 2 種類のプロペラントを用いた。図 23 および図 24 はこれらプロペラント (RS-1105 e と f) の実験データで両者は非常に対照的であり、小粒 PP 系プロペラントでは限界線の勾配は -7.6 l/s 、一方、大粒 PP 系プロペラントでは燃焼中断と燃焼持続の境界を狭い範囲内で求めることができなかったため正確な限界線の勾配は得られなかったが、その値は $-1,000 \text{ l/s}$ の程度であり小粒 PP 系プロペラントの約 100 倍も燃焼中断が困難であることを示している。なお、これらの燃焼中断実験中特徴的なことは、大粒 PP 系プロペラントの場合は燃焼室内壁に残渣が多く見られること、小粒 PP 系プロペラントでは著しく着火性が劣ることである。この PP 粒径の差によって燃焼中断性が極端に異なることは AP 系プロペラントとは大いに異なった性質であるが、この理由としては図 25 の電子顕微鏡写真からは、小粒 PP 系プロペラントの場合にはその表面はかなり均質で液相に覆われているに反して、大粒 PP 系プロペラントにおいては熔融した PP とその熱分解生成物である KCl の堆積物が表面に飛び石状に拡がっておりその堆積物と燃料はいわゆる濡れておらず、その間に火炎を保持するに都合の良い狭い隙間が全側面に存

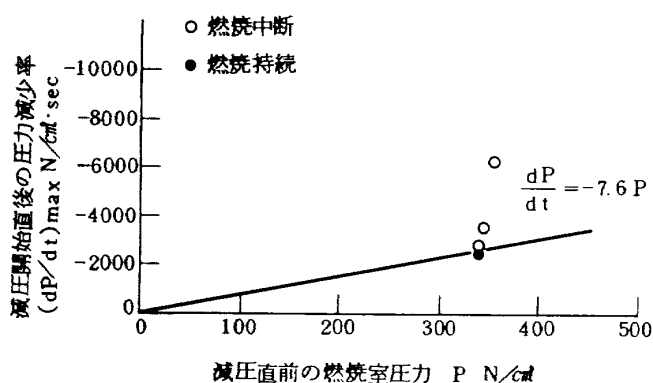


図 23 小粒 PP を酸化剤とするプロペラントの急速減圧による燃焼中断
 プロペラント：RS-1105 e

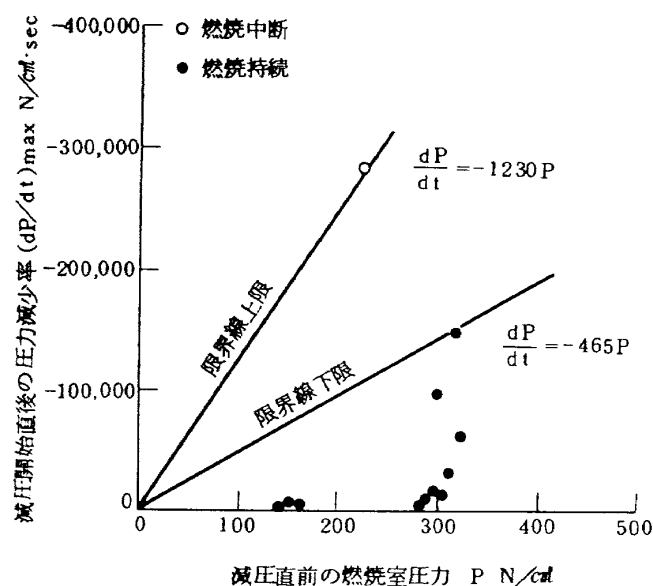
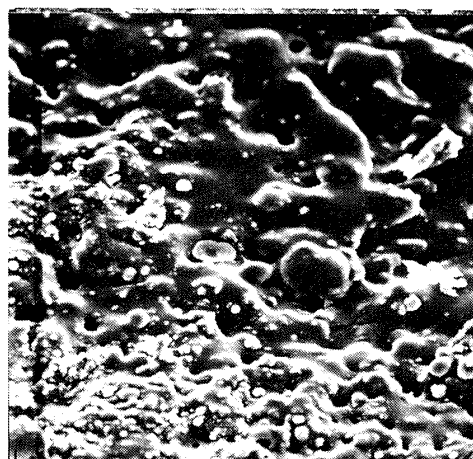


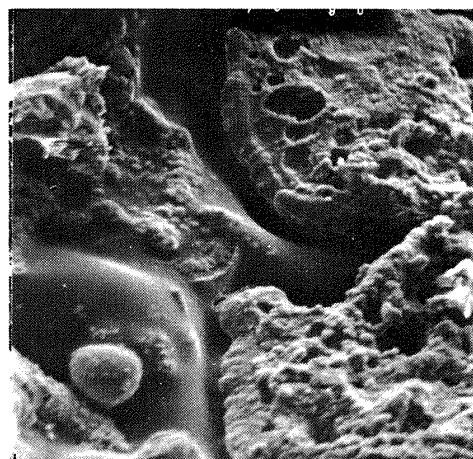
図 24 大粒 PP を酸化剤とするプロペラントの急速減圧による燃焼中断
 プロペラント：RS-1105 f

在するため火炎が消散することなく燃焼が持続し易いものと考えられる。

4.1 および 4.2 に記した微粒 PP と小粒 AP からなるプロペラント RS-1105 において燃焼中断が容易であることは、PP の配合によって AP 系から PP 系プロペラントの燃焼表面機構へ移行することによるもので、本質的に小粒 PP 系プロペラントが燃焼中断し易い性質を有しているため PP が 20% 程度 AP へ配合されたプロペラントが燃焼中断し易いのであろう。



小粒PP系プロペラント
(RS-1105e)



大粒PP系プロペラント
(RS-1105f)

100 μm

図 25 PP 粒度の異なるプロペラントの燃焼中断面の電子顕微鏡写真

4.6 燃料種類の影響

燃料として CTPB を標準に用いているがポリウレタン (PU) にそれを代えた時の燃焼中断性への効果を調べるために、 $AP/PP = 80/20$, $O/F = 70/30$, アルミニウム含有率 2.4% の条件は同じで燃料のみ異なる 2 種のプロペラントについて実験を行なった。O/F を両燃料において一致させてはいるが、CTPB と PU ではその分子構造の差異から PU を燃料とするプロペラントの方が酸化剤の少ない配合で化学量論比となっている。このために CTPB 系プロペラントの急速減圧燃焼中断実験の場合には $O/F = 70/30$ では燃料成分が余りに過剰であるために、すすが多量に発生しフォト・トランジスタによる火炎明るさ変化は全く記録できなかった。図 26 に実験結果を示すように燃焼中断限界線の勾配から

みると PU 系プロペラントの方が CTPB 系プロペラントに比して約 60% 燃焼中断し易くなっている。しかし、化学量論比の効果を考えると更に一層 PU 系プロペラントは燃焼中断をおこし易いといえる。CTPB と PU という 2 種の燃料の熱分解特性を比較すると、CTPB は高粘度液体から沸騰・発泡現象を伴う熱分解が特徴であり、一方、PU はより低温で熱分解がおこり、かつ、極めて流動性に富む水状の液相となる。また、PU は CTPB に比して活性化エネルギーが倍以上と高く分解熱は 1 桁小さい。この燃焼表面機構あるいは分解エネルギーの考察のいずれからでも PU 系プロペラントは燃焼中断し易いことは説明できる。なお、図 27 は CTPB 系および PU 系プロペラントの燃焼中断面の電子顕微鏡写真である。

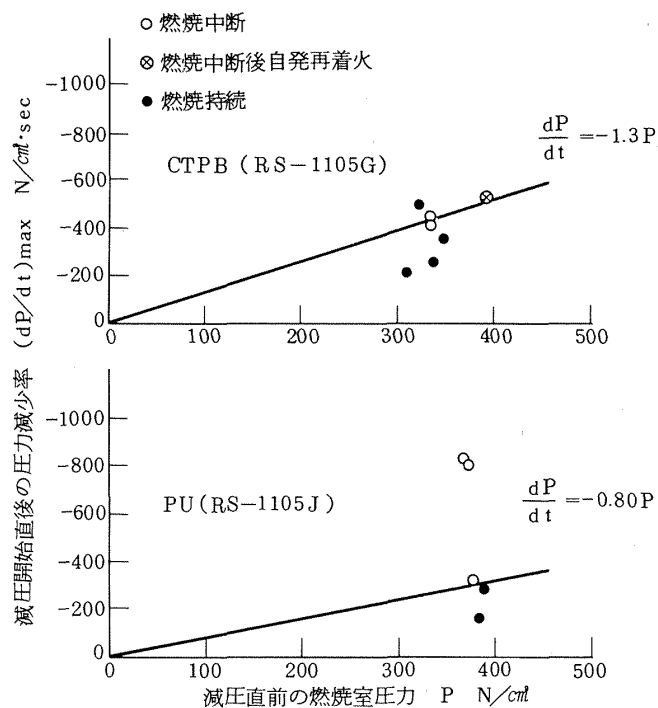
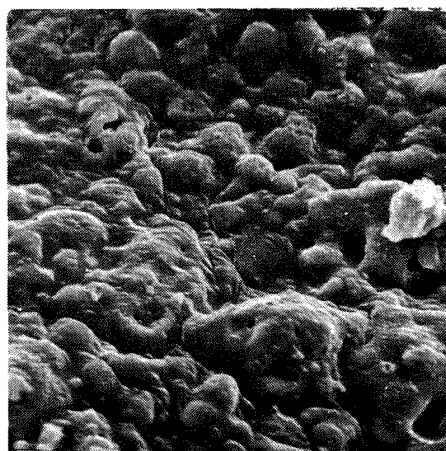
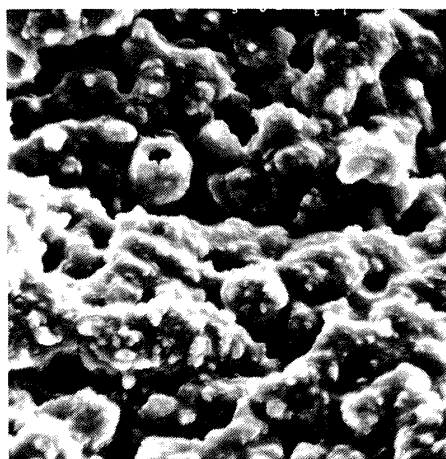


図 26 CTPBとPUを燃料とするプロペラントの急速減圧による燃焼中断



CTPB系プロペラント
 (RS-1105)
 AP/PP=80/20
 O/F=80/20
 Al=2.4%
 AP小粒, PP微粒
 P=222 N/cm²
 π=51.4



PU系プロペラント
 (RS-1105J)
 AP/PP=80/20
 O/F=70/30
 Al=2.4%
 AP小粒, PP微粒
 P=343 N/cm²
 π=40.3

0 20 μm

図 27 CTPB系およびPU系プロペラントの燃焼中断表面

4.7 酸化剤・燃料混合比 O/F の燃焼中断性への影響

図 28 は酸化剤・燃料混合比 O/F の急速減圧燃焼中断性への影響を示す。O/F = 70/30 と 80/20 とでは、酸化剤を増すことによって燃焼中断限界線の勾配は約 10 倍増加し、非常に燃焼中断しにくくなる。これは、それ自体だけで燃焼しうるモノプロペラントの AP の量が増し、かつその分丈、吸熱分解する燃料成分が減るためと考えられる。

4.8 アルミニウム含有率の燃焼中断性への影響

アルミニウム含有率を 0 から 4.8% まで変化させた場合の急速減圧燃焼中断性への影響を調べた。図 29 はその実験結果であり、それをアルミニウム含有率に対する燃焼中断限界線の勾配の関係にまとめたものが図 30 である。アルミニウム含有率の増加によって若干燃焼中断が困難になっていることと、燃焼中断限界線に近い、すなわち $\pi \approx 1$ の場合には、燃焼中断後自発再着火する例の多いことが示されている。これらプロペラントは微細な酸化剤のみからなるため燃焼表面におけるアルミニウムの集塊は殆ど生じない³⁾ といえ、燃焼表面上に存在

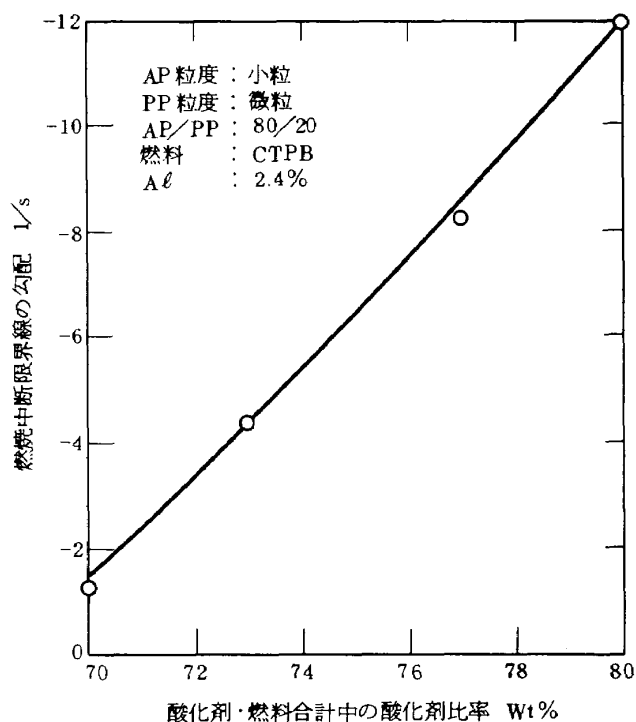


図 28 酸化剤・燃料混合比 O/F の急速減圧燃焼中断性への影響

する溶融アルミニウムやアルミナが小さな熱源となるためにこのような現象が起きると考えられる。この状況は図 31 に示す火炎明るさの時間変化にもあらわれており、アルミニウムを多く含む場合には火炎がより長時間持続している。

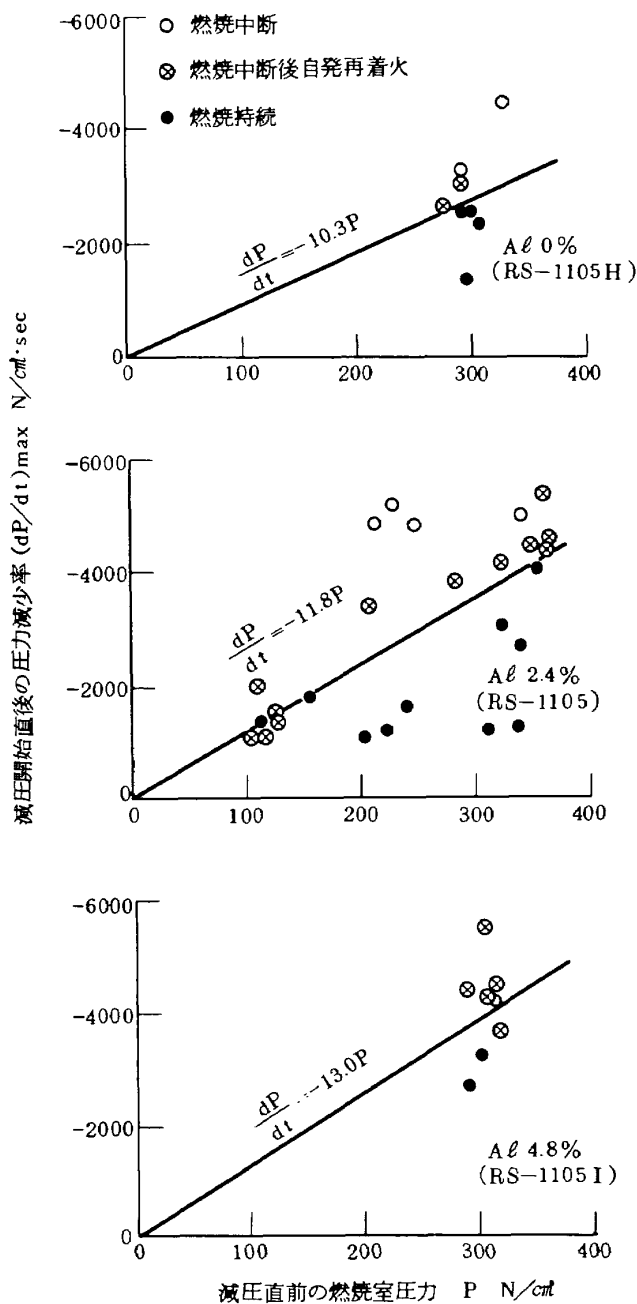


図 29 アルミニウム含有率による急速減圧燃焼中断性の変化

CTPB
AP 小粒 PP 微粒
AP/PP = 80/20 O/F = 80/20

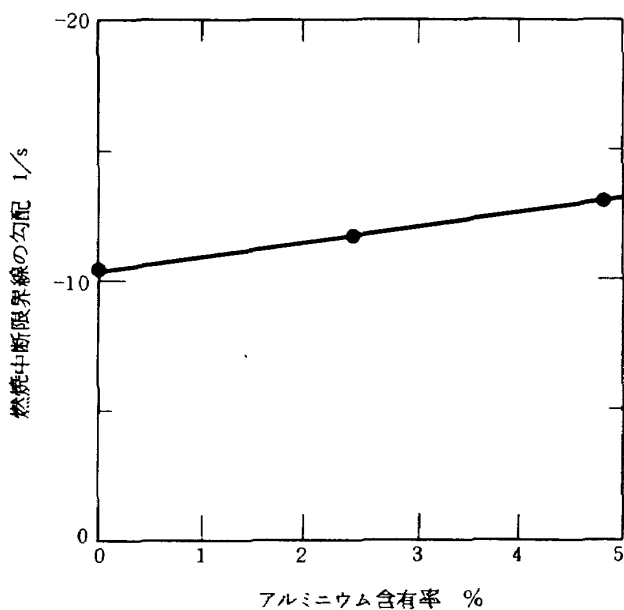


図 30 アルミニウム含有率の急速減圧燃焼中断性への影響

CTPB

AP 小粒, PP 微粒

AP/PP = 80/20 O/F = 80/20

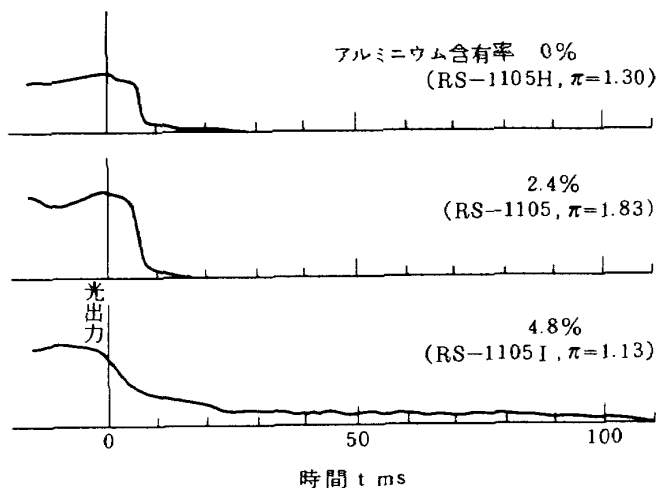


図 31 アルミニウム含有率の異なるプロペラントの燃焼中断過渡期における火炎明るさの変化
 $P \div 290 \text{ N/cm}^2 (30 \text{ kg/cm}^2)$

5. 結 論

TMC固体ロケットの燃焼中断の主因となる急速減圧による燃焼中断性とプロペラント組成との関係を実験的に求め、以下に示す結果を得た。

(1) 燃焼中断に必要な圧力減少率は減圧直前の定常圧力に比例する。そして、燃焼中断と燃焼持続の限界直線を求めることができる。その勾配が急速減圧燃焼中断性

の尺度として有用である。

(2) 限界線に近い条件で燃焼中断したプロペラントの燃焼中断表面は、特に AP を酸化剤とするプロペラントの場合において、圧力降下中に酸化剤の熱分解が続くため定常燃焼中の表面構造とは異なる。従って、定常燃焼中の表面状態を知るためには十分大きな圧力減少率で燃焼中断させる必要がある。

(3) 燃焼中断面の走査型電子顕微鏡による写真と燃焼中断過渡期における火炎明るさの時間変化の記録は燃焼中断機構を知るのに有用である。

(4) 酸化剤として過塩素酸アンモニウム (AP) に過塩素酸カリウム (PP) を約 20% 配合することによって燃焼中断限界線の勾配が 6~10 倍小さくなり燃焼中断が容易になる。これは酸化剤の熱分解特性により、20% の PP を AP に含むプロペラントの燃焼表面構造が AP のみのプロペラントのそれよりも、PP のみのプロペラントへ近づくためと考えられる。

(5) AP への PP の配合を 20% 以上に増加してもそれ以上燃焼中断性は改善されない。

(6) AP 系プロペラントにおいて AP の平均粒径による燃焼中断性の変化は認められない。

(7) PP 系プロペラントにおいては、大粒 PP 系プロペラントでは著しく燃焼中断性が悪く、一方、小粒 PP 系プロペラントではその約 100 倍も燃焼中断限界線の勾配が小さく燃焼中断が容易におこる。

(8) 燃料としてポリブタジェン (CTPB) の代りにポリウレタン (PU) を用いた場合には燃焼中断は容易になる。

(9) 酸化剤・燃料混合比 O/F と燃焼中断性の関係については、燃料成分を増すことにより燃焼中断が容易におこりうる。

(10) アルミニウム含有率を増すことにより燃焼中断は若干困難になり、また、一旦燃焼中断後の自発再着火する例が多くなる。

6. 謝 辞

本研究において燃焼中断面の電子顕微鏡写真を撮影するに際して、当所宇宙研究グループ第 9 研究グループ主任研究官西村允枝官の支援に負うところが多かった。

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，Vol 18, No. 199, P. 297 ~ 307, 1970

- 2) 五代富文, 毛呂明夫, 西村久男: 推力中断型固体ロケット用プロペラントの比推力の計算, 航空宇宙技術研究所資料 TM-251, 1973
- 3) 五代富文, 清水盛生, 伊藤克弥, 西村久男, 種村利春, 藤原勉: 推力中断型固体ロケット用プロペラントの消火圧力, 航空宇宙技術研究所報告, TR-341 1973
- 4) 五代富文, 伊藤克弥, 藤原勉: 推力大きさ制御可能な固体ロケットの燃焼中断限界, 昭和48年度推薬シンポジウム講演集, P.17 ~ 26, 1974
- 5) 五代富夫, 清水盛生, 伊藤克弥, 西村久男, 種村利春, 藤原勉: 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; 航空宇宙技術研究所報告, TR-316, 1973

航空宇宙技術研究所報告 461号

昭和 51 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)47-5911(大代表)〒182
印刷所 株式会社 共 進
東京都杉並区久我山 4-1-7(羽田ビル)
