

UDC 662.612.1:
621.454.3.022.5

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-584

高温流よどみ点における固体燃料および
プロペラントの着火

新岡嵩・高橋守

泉川宗男

1979年8月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

高温流よどみ点における固体燃料および プロペラントの着火*

新岡嵩** 高橋守**

泉川宗男**

Ignition of Solid Fuels and Propellants in a Hot Stagnation-Point Flow

By

Takashi NIIOKA, Mamoru TAKAHASHI
and Muneo IZUMIKAWA

ABSTRACT

The ignition times of solid propellant binders and their composite-propellants in a hot stagnation point flow are measured experimentally. The specimens of 2×10^{-2} m diameter hemispheres are HTPB, CTPB and solid propellants composed of their binders. External flow temperatures are 950 to 1175 K, flow velocities are 3.5 to 20 m/sec and oxygen volume percentages in a flow are 20% to 100%. The ignition characteristics of binders are strongly left in ignition of composite-propellants, and the ignition times of the HTPB propellant are longer than those of the CTPB propellant. The ignition time of solid fuels shortens as flow velocity increases with a constant flow temperature, but at higher velocities the ignition time grows longer again and there is a critical velocity at which ignition can not take place. This phenomenon is a characteristic of gas-phase ignition of solid fuels in this flow field and it is analysed by using an approximate thermal theory in the appendix.

1. 緒言

近年、固体ロケットの精度の向上はめざましく、着火時の燃焼圧力の上昇率に対しても厳しい許容範囲が要求されるようになった。圧力上昇率が小さすぎると、着火時間が伸び、燃焼の不安定性やミスファイヤの原因となるし、大きすぎると、搭載機器に対して過度の加速度を与えるし、また、モータケースに衝撃的な力が加わることが許容範囲が設けられる理由である。モータ性能向上のため、モータケースをできるだけ軽くでき、しかも信

頼性ある着火のための必要最小限度の点火薬種薬量を設定するため、固体プロペラントの着火の研究は数多くなされてきた。中でも、UTCの報告¹⁾は最も実験データが多く、NASAの資料²⁾は着火の基礎研究からイグナイタの設計までをまとめた秀逸なものである。しかし、実際の設計に当っては、結局、経験則にたよらなければならない面が多い。この主な理由は、着火現象そのものが非定常性のゆえに複雑であるばかりでなく、基礎研究のほとんどが理論であって実験データに乏しいことである。したがって、実際のモータから得た経験則に対して十分な説明が与えられず、応用範囲も限られてしまうように見える。

固体燃料およびプロペラントの着火性を調べる最も簡

* 昭和54年5月19日 受付

** 角田支所

便な方法は、レーザ光線を用いた放射熱による着火である。この方法の利点は、圧力依存性を調べるのに適していることと、理論的取扱いが容易なことで、実験と理論の比較を通して、例えばオーバーオールの物性値の評価などが可能である。³⁾しかし、実際のロケットの着火は対流熱で行われるので、対流場での着火性を調べる必要があると考え、ここではその最も基本的な形であるよどみ点流れ場を取上げた。この流れの場の利点は、着火点がよどみ点に固定されており、観察し易いこと、流れを制御し易いことである。よどみ点は熱流束が最大の場所で、ロケット内では最初に着火する場所ともいえる。固体が加熱されて着火に至る過程は、発熱反応の位置に応じて固相、不均質および気相着火の三つに分けられる。著者らは、前者二つのよどみ点流れ場について理論的^{4),5)}および実験的⁶⁾に調べてきたが、本報告は残る気相着火について主に実験結果を中心まとめた。

実験に供した固体燃料は、固体プロペラントのバインダとして用いられる末端カルボキシル基ポリブタジエン(CTPB)および末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)などであり、固体プロペラントとしては、これらをバインダとして酸化剤(過塩素酸アンモニウム、略してAP)と助燃剤(アルミニウム、略してAL)を混成したいわゆるコンポジットプロペラントである。バインダとして従来用いられてきたCTPBに比べて、HTPBは粘結性に豊んでおり、酸化剤や助燃剤の割合を多くできるため比推力の増加が期待できるだけでなく、安価であるという利点がある。HTPB系プロペラントは、バインダ割合を下げたときの材料強度的物性などに難点があり、興味の焦点はポリマの架橋や固形成分との接着性にあるとされている。そして、燃焼性には特別な変化は見られないとされているが、総合的に調べた報告は知見しない。バインダ割合が低いHTPB系プロペラントは、わが国では種々の理由からまだ製品として完成されたものはないが、近い将来、従来のCTPBにとて代わることが予想され、バインダ割合が低いという観点から燃焼性についても十分に吟味しておく必要があると思われる。本報告は、前述の対流場における着火性という観点に加えて、両バインダによる着火性の違いにも注目して実験を試みた。モータの着火時間というのは、プロペラント表面上の火炎伝播速度によって決定されるので、最終的には伝播速度を調べなければならない。しかし、伝播速度を律するのは、プロペラント表面がどのくらいの対流熱流束をどのくらいの時間与えられたかによるので、本研究は今後著者らが計画している伝播速度の測定あるいはモータ全体の着火性の評価の最も基礎となるデータを

提供している。

2. 実験装置および方法

試料は半径10mmの半球状で、図1に示すように高温流をこの球面につき当てて着火時間を調べた。高温ガスは、電気炉の中に蛇管をおき、この中にロタメータで測定された一定のガス流量を通して取出した。この高温ガスはさらにノズルによって整流された後試料につき当てられた。時間ゼロで試料を急速に流れの中に挿入しようとすると、所定の位置に固定したとき試料の振動を防ぐことができないため、あらかじめシャッターで流れを受けておき、試料を20°Cの恒温槽から取出してセットした直後にシャッターを開けて高温流にさらした。この瞬間にフォトトランジスタに照射していた光を遮断し時間ゼロを記録させた。図2に記録紙に出た測定結果例を示すが、最上段の線がこれに相当する。シャッターがノズルを全開するのに要する時間は約6msecであったので本実験の着火時間に比べて無視できる。高温の燃焼ガス内のCO₂およびH₂Oは強い赤外線を発するので、赤外線検出器(PbS光導電セル、感度波長0.8~2.85μm、応答時間300μs以下)によって最初の発光をとらえ、図2の最下段に示すような立上りから着火時間を決定した。なお、ノズル出口の温度および速度分布は、ノズル外面にカンタル線を巻いて加熱し変化させてみたが、中心部が直径にして約10mmの円内で平らな分布をしている限り着火時間に変動はみられなかった。また、ノズル出口から試料よどみ点までの高さは、高温流の温度や速度によって多少適正な位置が1~2mm異っているが、おむね6mmとした。ノズル内部は高温のため暗赤色になるので試料への放射熱量が存在するが、簡単のため考慮していない。黒体として、対流熱流束の高々5%の放射熱量が推算されるが、定性的にはもちろん、定量的にも本実験データにほとんど影響しないと考えられる。

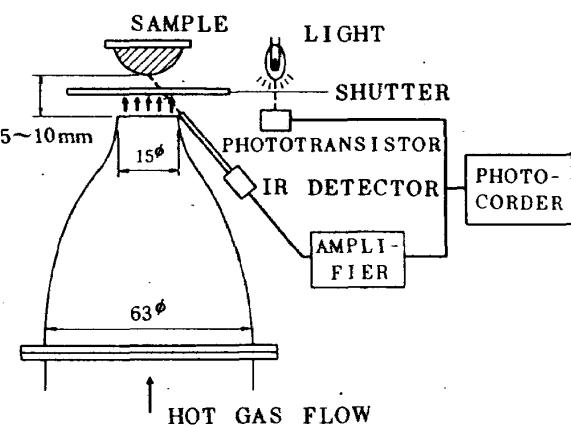


図1 実験装置説明図

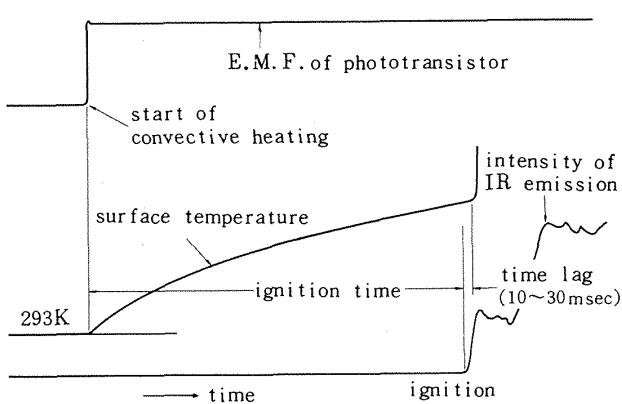
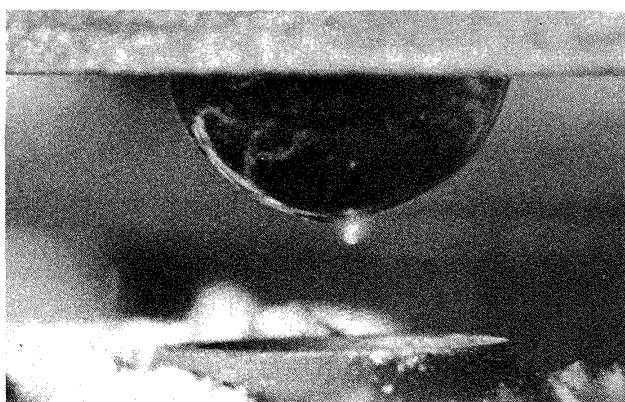
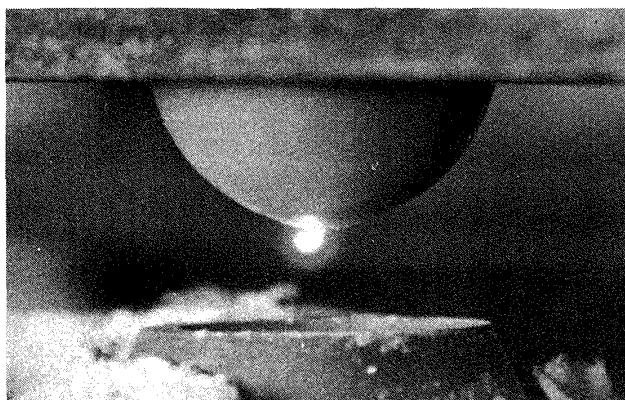


図2 着火時間の説明図

もし気相着火であれば、着火の瞬間でも表面温度の急上昇は観察されないはずであるから、前報⁶⁾の固相着火の場合と比較する意味で、直径 $25 \mu\text{m}$ のクロメル・アルメル熱電対によってよどみ点の温度を測定した。熱電対線は表面に沿ってはわせてあるので熱損失は小さいし、線径 $25 \mu\text{m}$ の応答時間も表面温度測定には問題ないと考えられる。図2に示すように、赤外線の発光が急上昇する時間と比べると表面温度が急変する時間に $10 \sim 30 \text{ msec}$ 程度の遅れがある。この遅れは固相着火の実験では観察されなかつるものであり、熱電対の応答時間の遅れではない。もし不均質着火であるとすればこの遅れはないはずであるから、本実験の場合は気相着火とみなすことができる。このことは、この後に示す実験範囲の任意の条件で行っても同じ結果であった。着火時の表面温度について本実験では系統的に調べなかつたが、両バインダとも大略 $540 \sim 580 \text{ K}$ であった。図3(a)(b)は、着火の瞬間を示す写真で、高速撮影の一コマから取出したものである。図3は比較的低流速の場合であるため発光の場所を捉え易いが、高流速の場合には境界層が薄くなり捉

(a) HTPB, $a = 810 \text{ sec}^{-1}$, $T_e = 1000 \text{ K}$
 $31\% \text{ N}_2 + 69\% \text{ O}_2$ (b) PVC, $a = 540 \text{ sec}^{-1}$, $T_e = 1113 \text{ K}$
 $31\% \text{ N}_2 + 69\% \text{ O}_2$ 図3 着火の瞬間をとらえた高速度
カメラの一コマ (500コマ/秒)

え難い。しかし、いずれの場合でも固体表面からではなく、よどみ点近傍の気相から発光が生じている。

供した固体燃料およびプロペラントは表1に示す。P MMAとPVCは市販の樹脂で、後述するような流速による着火時間の変化がバインダだけの特有な変化でないことを示すために取上げた固体燃料である。HTPB,

表1. 供した試料の種類

略 称	試 料	燃 烧 速 度 (40 atm)
P MMA	アクリル樹脂	
PVC	塩化ビニル樹脂	
HTPB	末端水酸基ポリブタジエン	
CTPB	末端カルボキシル基ポリブタジエン	
HTPB-P1	HTPB (14%) + AP (67%) ^{a)} + AL (19%) ^{b)}	7.79 mm/s
HTPB-P2	HTPB (11%) + AP (69%) ^{c)} + AL (20%) ^{d)}	8.20
CTPB-P1	CTPB (14%) + AP (67%) ^{a)} + AL (19%) ^{b)}	7.55

重量平均粒径 (μm) a) 100 b) 8.1 c) 312 d) 12

CTPB は小量の硬化剤で硬化させたもので、前者は薄黄色、後者は茶色を呈しているが、プロペラントにすると両者の色の差はほとんどなく識別は困難になる。HTPB-P1 と CTPB-P1 はバインダの種類以外まったく同じであり、HTPB-P2 は、バインダ割合を HTPB-P1 より小さくし、AP と Al を少量ずつ増したプロペラントである。HTPB-P1 と HTPB-P2 は、着火時間の測定にはほとんど影響しないと考えられるが、架橋方式が異っているし、さらに、AP と Al の重量平均粒径がかなり異っている。この HTPB-P2 のように、バインダ割合をおよそ 11%まで下げることが当面の目標であるため参考のため実験につけて加えた。なお、試料は半球状の凹面部に流し込んで成型されているので、プロペラントについてはバインダの種類によって凹面底部（よどみ点に相当する）の組成に若干の違いがあるかも知れない。本実験ではそのまま供し、どの程度の影響があるか確めていないけれども、半径 10mm の小さな半球状であるため、実験結果に重大な影響は出ないとみて良い。

3. 固体燃料の実験結果および考察

高温流の温度および組成を一定にし、流量を変えて着火時間(t_{ig})を測定した結果を図 4 に示す。横軸にとったんは、次式に示す初期熱流束で、時間ゼロの表面における温度勾配に熱伝導率を乗じた値である⁴⁾。

$$h = \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{s, t=0} = \sqrt{\frac{2 \rho_e \lambda_e c_e}{r^*}} .$$

$$\sqrt{a(T_e - T_i)}$$

記号は本報付録の末尾に示す。 r^* は表面温度と温度勾配の比例定数で、約 2.0 に等しい⁴⁾。高温流の物性値 ρ_e 、 λ_e 、 c_e は一般的に用いられている教科書等を参照して高温流温度に応じて変えたが、これらの積は温度によってほとんど変化しない。 T_e 、 T_i は各々高温流温度と試料初期温度で、 a は流れの特性時間の逆数で、この実験では $3 u_e / 2 R$ で表わされる。ここで、 u_e は高温流流速、R は試料半径で 10mm に等しい。n は結局 $\sqrt{a}(T_e - T_i)$ に比例することになる。図 4 のように T_e 一定の実験においては、流速すなわち a を変えて着火時間を測定した結果ということになるので横軸としてさらに a をとってある。

放射による実験の場合は、表面が受ける熱流束は常に一定であるが、対流熱による場合は時間と共に変化するので、初期熱流束でデータを整理することが良く行われ

る。このように、熱流束に対する着火時間を求めることが多いが、放射熱の場合には、熱流束に放射時間を乗じた単位面積当たりの全熱量で整理することもある。対流熱による場合は、気化したガスの流れによって著しく熱流束が変化するし、高温流の物性にも強く依存するので、全熱量による整理は繁雑になり、ここでは適切でない。

高温流の温度は ± 3°C 内、流速は ± 3% 内の精度で調整した。すべての実験点は各々約 5 回の平均値であり、ばらつき程度は、繁雑さをさけるため HTPB についてだけ図 4 の中に示した。他の着火実験同様、着火時間が

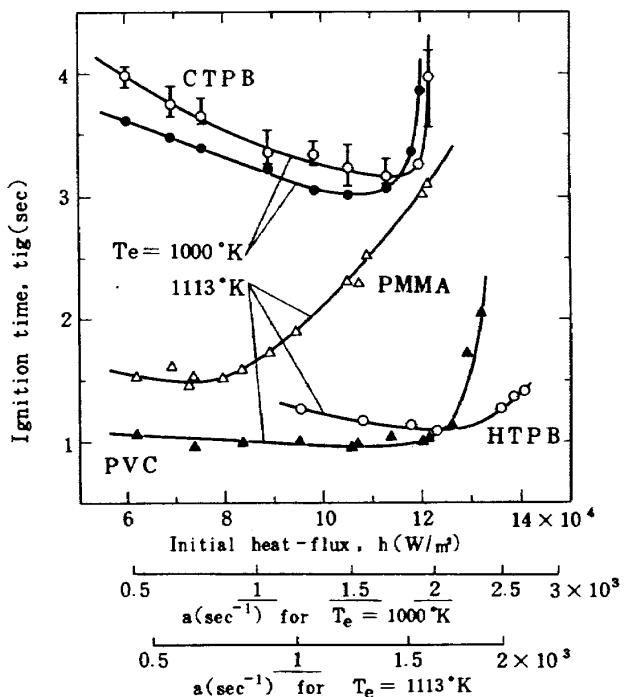


図 4 热流束によるバインダの着火時間の変化
(31% N₂ + 69% O₂ の高温流)

長い程ばらつきが大きい。図 4 よりさらに低流速の加熱時にはばらつきが大きく、固相から液相に変わり気化していく際、表面に発泡現象があったりして着火時間は極端にばらつく。おむね 4 秒以上の着火時間になると表面状態に再現性がなくなり着火時間のばらつきがひどくなるので、本実験では約 4 秒までの着火時間の範囲について調べた。図 4 に示した HTPB の 1000 K の場合が最もばらつきが大きく、PMMA や PVC は実験点の大きさ以上にはばらつくことはほとんどなかった。

流速を上げることによって熱流束を増加すると、次第に着火時間が小さくなっていき、再び増大する。このように極小値をもつのは、プロペラントのバインダだけでなく、固体一般の性質であることが図 4 からわかる。流速を大きくすると熱流束が大きくなり、熱分解によって燃料ガスが気化する時間は短縮され、気化したガス量も

増大する。燃料ガスと高温流内酸素の化学反応時間は、通常熱分解時間に比べて非常に小さいので、図4では η （または a ）の増加と共に着火時間は小さくなるべきである。極小値付近まではこのような理由から着火時間が小さくなっていくと考えられるが、さらに流速を上げると、詳しくは付録に示すように、固体表面に平行な方向へ速度勾配があるためエンタルビ流れが発熱帯に対し熱損失のように働き、着火時間は延びる。ついには、化学反応速度に追いつかない程度の速度で燃料および酸素がよどみ点近傍に運びこまれて着火しなくなってしまう。このように、着火時間に極小値がであること、および着火限界流速が存在するという現象を立証するための近似解析を付録に示した。

HTPBとCTPBを比較すると、図4では $T_e = 1000$ Kの場合しか行っていないが、HTPBの方の着火時間が長い。高温流温度を変えて比較したのが図5、酸素濃度を変えて比較したのが図6である。図5は、流速および酸素濃度を一定にして温度だけ変えた場合で、図4において極小値に至らない流速で実験したものである。図6は、流速および $T_e = 1000$ Kを一定にして酸素濃度を変えた実験で、 $31\% N_2 + 69\% O_2$ のとき $a = 760 \text{ sec}^{-1}$ が極小値前、 $a = 1910 \text{ sec}^{-1}$ が極小値後の流速である。いずれもHTPBの方が着火時間が長いことがわかる。図6の点線は、前述した通り、 $t_{ig} > 4 \text{ sec}$ の場合で、表面状態に再現性がなくなるため参考に記した実験点を結んだ線である。図6の $a = 1910 \text{ sec}^{-1}$ の場合は、酸素濃度約80%以下で気相における反応時間が大きく影響する領域であり、酸素濃度の影響が大きくなるため曲線の

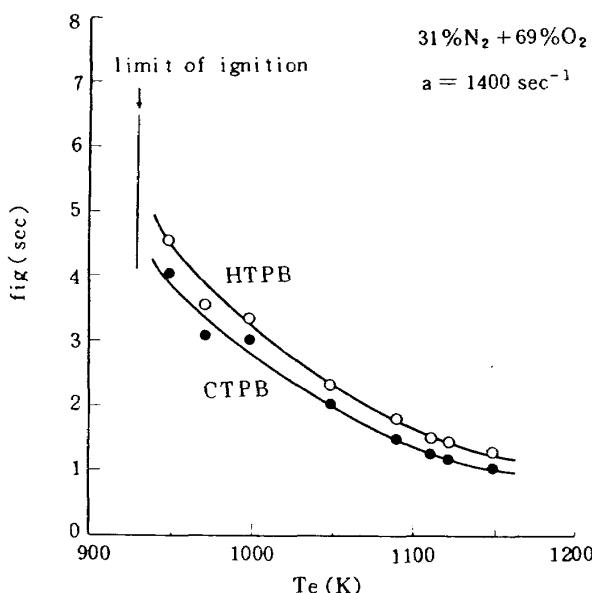


図5 高温流温度によるバインダの着火時間の変化

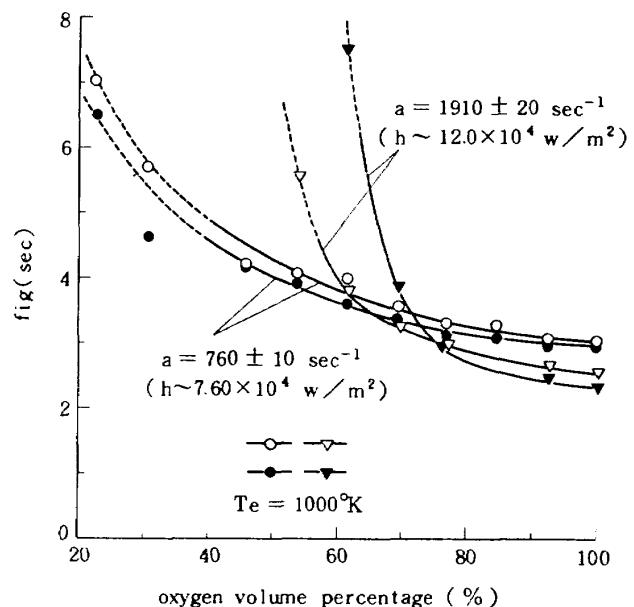


図6 酸素割合によるバインダの着火時間の変化

傾きが大きい。このような気相発熱反応を無視できない領域では判断が難しいが、着火時間の大部分が気化のために熱分解時間で占められる領域では、着火時間を比較してHTPBの熱分解速度が遅いといえる。この化学的根拠については本報告の域を越えているので今後の研究を待ちたい。図2の赤外線強度を示す線で、着火前のベースラインはHTPBの場合若干尻上りになる傾向がある、表面が炭化しているように見えるので、このことが着火時間に影響することも一つの要因と考えられる（PVCは最もこの傾向が強い）。

4. 固体プロペラントの実験結果および考察

表1に示されたように、CTPBおよびHTPBをバインダとしたプロペラントを三種作製し、前節と同じ実験

表2. 静止高温ガス雰囲気の炉内における着火時間
($31\% N_2 + 69\% O_2$)

	HTPB	CTPB	HTPB-P1
$T_e = 1000 \text{ K}$	7.48 sec	6.61 sec	着火しない*
1113 K	3.91	3.77	着火しない*

(* 約10秒経過すると試料をささえているペークライトが先に着火する。)

に供した。図4と同じように実験結果を整理したのが図7である。図中には、一点鎖線および破線で図4のHTPBとCTPBの実験結果も含めてある。実験点は低流速においてバインダだけの場合より着火時間が長くなり、表2に見られるように、静止高温ガス雰囲気の炉内では、

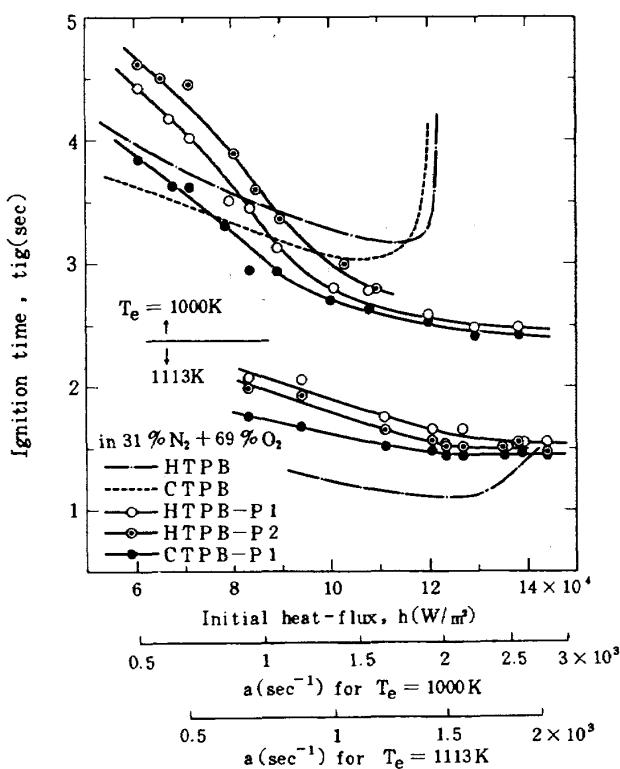


図 7 热流束による固体プロペラントの着火時間の変化

燃料は着火しても、同じ条件でプロペラントは約 10 秒経過しても着火しない。高流速においては、次第に差がなくなり、ついにはバインダの場合より短くなる。そして、バインダの場合にみられた極小値はなく、着火時間はほぼ一定値に近づくようにみえる。さらに、依然として HTPB 系プロペラントの方がバインダの場合同様、着火時間は長い。

もし、プロペラント内の酸化剤粒子 (AP) が着火時間に関与するとすれば、AP は強力な酸化剤だから着火時間はバインダだけの場合より短くなるべきである。コンポジットプロペラントの着火あるいは火炎伝播の実験において、AP の存在は着火現象や伝播現象にほとんど無関係であると報告されている。Hall and Pearson の解説⁷⁾によれば、AP の熱分解は、420 K でも NH_3 と ClO_4 に分解可能だが、 Cl_2 や O_2 が急速多量に分解される高温度熱分解は 700 K 以上であるとしている。低い表面温度のため十分に AP から酸化剤ガスが放出しないことや、先に溶融したバインダが表面に流れ AP 粒子をおおってしまうため、AP が着火現象に大きく寄与できないことが推察される。したがって、低熱流束では、AP の熱分解ガスより高温流内の酸化とバインダの熱分解ガスが発熱反応を起して着火すると考えるのが妥当である。AP が十分に熱分解せず、単なる熱の吸収体として働いており、分解燃料ガスがバインダだけの場合と比較して少量であるため着火時間が

延びることになる。また、バインダだけの実験結果では HTPB の着火が遅かったが、プロペラントにおいても HTPB 系プロペラントの着火時間が長くなっている。AP が働いていないという同様の理由からきている。HTPB-P1 と P2 の比較では、上の考察から予想すれば HTPB の割合が小さい HTPB-P2 の方が着火時間が長くなるはずである。 $T_e = 1000\text{ K}$ についてはこの通りになっている。しかし、 $T_e = 1113\text{ K}$ では HTPB-P1 の方が長くなっているし、両者の組成の差もあるためこれだけからあまり多くを考察することはできない。AP の粒径に大きな差があるにもかかわらず着火時間の傾向に大きな差が出ていないことは興味深い。

HTPB 系のプロペラントが着火時間が長くなるのは本実験の高熱流束になどても同様である。バインダの着火限界流速を超えると、AP の熱分解を待つことになり、AP が着火時間に作用しよう。この領域では、AP の遅い熱分解時間が律速であるためか、あるいは着火限界近くにおける大きなエンタルビ流出のためか結論できないが、着火時間はあまり短くならない。しかし、実験範囲内で、バインダの場合のように着火時間が大きくなり、ついには着火しなくなるということはプロペラントにはなかった。さらに高流速ではどのような挙動を示すか極めて興味深い。付録の解析に従ってこの場合についても解析すれば、少なくともよどみ点においては着火しなくなる流速が存在するはずである。この現象はかなり高い流速になって起ると考えられるため、本実験装置では不可能である。

コンポジットプロペラントの燃焼は、バインダの熱分解ガスと AP の熱分解ガスの拡散燃焼であって、一般には燃焼面に平行な方向の拡散が律速であるといわれている。着火時間が短かく、バインダと AP の熱分解速度が比較し得る大きさの場合には着火現象においてもこの拡散が大きな比重を占めることになる。しかし、着火時間が長いときには拡散時間が十分にあるし、バインダの熱分解が速いときには高温流酸素との混合が極めて速いので(本実験での流れの特性時間は、長くとも 2 m sec)，着火現象において表面に平行な方向の拡散時間は無視できる。もし、着火も拡散律速だとすれば、燃焼速度が大きい程着火時間も小さくなるが、表 1 に示す燃焼速度は本実験結果を肯定しない。

図 8 には、流速を一定にして流れの温度を変えた場合の実験結果を示す。HTPB 系プロペラントの方が着火時間が長いことは温度を変えても変わらないことがわかる。図 9 は、高温流の流速および温度を一定にして酸素含有量を変えた場合を示す。 $a = 780\text{ sec}^{-1}$ の場合は、

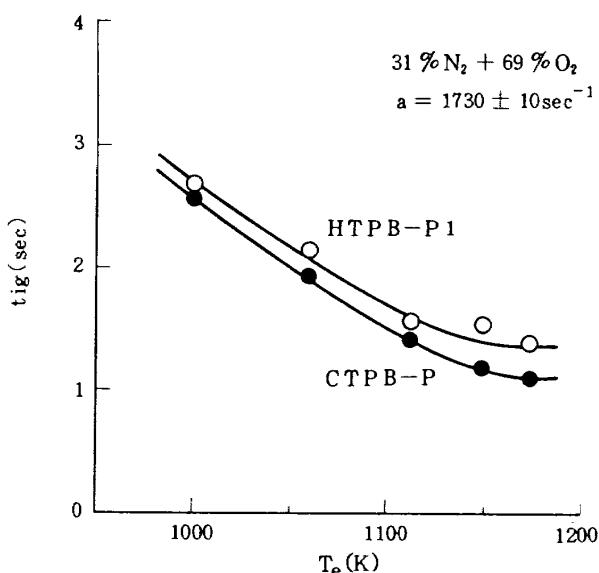


図8 高温流温度による固体プロペラントの着火時間の変化

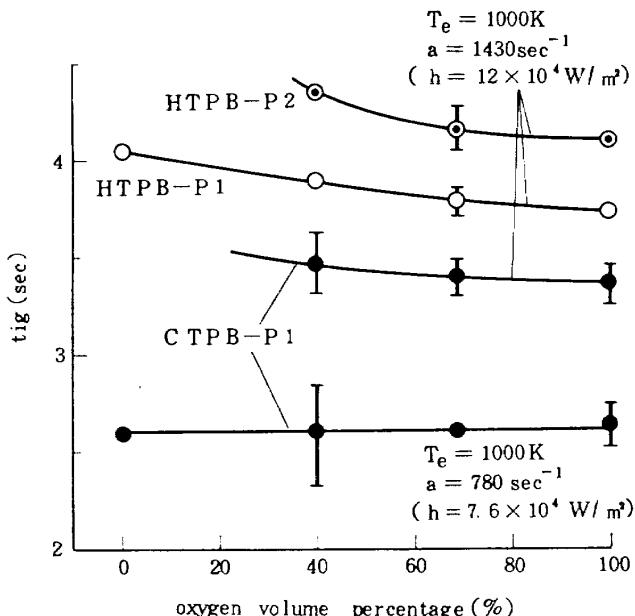


図9 酸素濃度による固体プロペラントの着火時間の変化

図7において低流速の時に相当し、前述の説明ではAPの熱分解が十分でない領域であり、高温流酸素成分の影響を受け易く酸素割合が多い程着火時間は短かい。一方、 $a = 1430 \text{ sec}^{-1}$ は高流速の場合で、APが着火に関与するため高温流の酸素割合の影響を受けていないことがわかる。

以上の実験結果をみると、固体燃料としてのバインダの着火性がプロペラントにした場合でも強く残っていることがわかる。高温流の流速を大きくしたとき、バインダの着火時間は大きくなり、ついには着火しなくなるということを除けば、プロペラントの図7、8、9の各図は、バインダの図4、5、6の性状をそのまま受け継いでいることがわかる。プロペラントの着火性を調べる代り

にバインダの着火性が良く調べられるのはこうした理由による訳である。現象的には、バインダの方がAPより熱分解が速く、着火のための気相発熱反応も早いといえる。本実験における流れの場はよどみ点流れであるため、流れの影響が強く出た実験となっており、高流速でバインダに着火限界流速が存在した。実際のロケット内で、よどみ点流れのような大きな正の速度勾配は全体として反応速度を問題にしなければならない程生じないのであるし、実際のイグナイタのガスの温度はより高温なので着火限界流速も大きいはずである。もともと、熱流速は温度に比例し、流速の平方根に比例するので、流速の影響よりむしろ温度の効果と酸素割合の効果の方が大きいと考える。本実験の結果は、温度がそれ程高くなく、しかも速度勾配が大きい流れ場であるため、着火時間はAPが熱分解するに十分な程長い。しかし、実際のロケットのように温度が高くなって熱流速が大きくなってしまって、やはり依然としてバインダの着火が速いと言われているのは、今度はAPが熱分解するのに十分な時間が無い程着火時間が短かくなることによろう⁸⁾。その意味では、本実験で得られたバインダの性質は高温でも維持されることが予想され、HTPB系プロペラントは実際のロケットの場合でも着火時間は長いであろう。遅いAPの熱分解を考えれば、たとえAPの含有量や粒径が変わってもこの性質は持続されよう。図8において、温度が高くなつてもCTPB-P1とHTPB-P1の差が縮まるようみえないのはこれらのことと立証している。

5. 結論

従来のこの種の実験は、高温ガスとして燃焼ガスを用いてきた。温度を高くできることは大きな利点であるが、高温流の酸素割合、流速、温度の制御が極めて困難であった。そのため、高温流を精密に制御しながらバインダとコンポジットプロペラントの着火性を比較検討したものがなかった。本研究では、固体燃料およびプロペラントの高温流よどみ点での着火時間を実験的に求め、次のような知見を得た。

(1) 固体燃料に高温流を突当てたとき、低流速では気相発熱反応時間は大きく影響しないため着火時間のほとんどは固体燃料が熱分解によって気化するために要する時間に等しい。したがって、流速を増すことによって熱流束を増加させれば着火時間は小さくなる領域がある。

(2) ところが、さらに流速が増加すると、固体表面に平行な方向へのエンタルピ流出のため反応時間が長くなり、着火時間は大きくなつてついには着火しなくなるという着火限界流速が存在する。

(3) 着火限界流速近傍を除いて、一般的に HTPB バインダが CTPB バインダより着火時間は長い。したがって HTPB の熱分解が遅いといえる。

(4) プロペラントの場合でも、バインダの熱分解が AP の熱分解より速いためバインダの着火性が強く影響する。ただし、バインダの着火限界流速を超えると AP の熱分解を無視できなくなり、バインダは、高温流の酸素よりもむしろ AP の分解ガスとの発熱反応によって着火する。

(5) バインダの着火性の通り、HTPB 系プロペラントの着火時間が長く、これは、温度、流速、酸素割合を変えてても変わらない。

実際のロケットにおいては、プロペラント表面を走る火炎の伝播速度がロケットとしての点火時間を支配するので、著者らは伝播現象を調べると共に伝播速度を計測し、CTPB および HTPB 系プロペラントの比較をすることを計画している。伝播速度自身は、プロペラントへの熱流束の値で決定されるので、本実験はその基礎的なデータを提供しよう。ロケットの場合よりかなり低い温度でしか実験できなかったので、伝播の実験では実際により近くするため燃焼ガスを利用する計画である。しかし、たとえ高温でも、本実験で得られた知見と異った結果になることはないであろう。したがって、以上の実験結果から最も実用的な問題を端的に取上れば次の事が言える。点火時の圧力上昇率の下限はそれ程厳しくないけれども、上限はプロペラントやチャンバーの強度上から抑えられてしまう。このような状況を考えれば、HTPB 系プロペラントの着火は緩慢であるから、従来の CTPB 系プロペラントに対し用いられていたイグナイタをそのまま HTPB 系に用いたとしても、むしろ安全サイドとなることが結論される。

終りに、本研究に終始御助言を下さると共に御鞭撻をいただきました大塚貞吉支所長に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) United Technology Center; Composite Solid Propellant Ignition Mechanisms, AFOSR67-1765 (UTC-2138-ASR-2) (1967).
- 2) Lewis Research Center; Solid Rocket Motor Igniters, NASA-SP-805 (1971).
- 3) T. Niioka and F. A. Williams; Relationship between Theory and Experiment for Radiant Ignition of Solids, Seventeenth (International) Symposium on Combustion, The Combustion

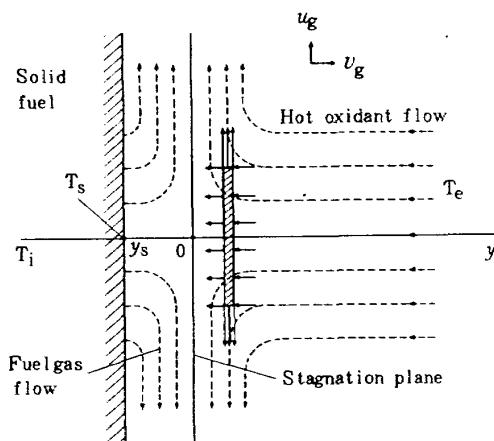
Institute, (1979) (to be published).

- 4) T. Niioka and F. A. Williams; Ignition of a Reactive Solid in a Hot Stagnation-Point Flow, Combustion and Flame, Vol. 29 (1977), p. 43.
- 5) T. Niioka; Heterogeneous Ignition of a Solid Fuel in a Hot Stagnation-Point Flow, Combustion Science and Technology, Vol. 18 (1978), p. 207.
- 6) T. Niioka, M. Takahashi and M. Izumikawa; Ignition of Double-Base Propellant in a Hot Stagnation-Point Flow, Combustion and Flame, (1979) Vol. 35 (1979), p. 81.
- 7) A. R. Hall and G. S. Pearson; Ammonium Perchlorate as an Oxidizer, Oxidation and Combustion Reviews, Vol. 3 (1968), p. 129.
- 8) T. Kashiwagi, B. W. Macdonald, H. Isoda and M. Summerfield; Ignition of a Solid Polymetric Fuel in a Hot Oxidizing Gas Stream, Thirteenth (International) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, (1971), p. 1073.

付 錄（固体燃料の着火時間の解析）

図 4 に示すように、高温流の流速を大きくしていくと着火時間は極小値をもち、ついには着火しなくなる着火限界流速が存在する。ここではこの現象を近似解析によって説明する。図 4 の特異な変化の原因が、ポリマーの熱分解機構が遷移したり、着火機構が気相着火から不均質着火へ、あるいはその逆へ遷移するという現象であるとしても、着火時間が熱流束の増加と共に大きくなるという説明は不可能である。また、Grishin ら付 2) は、同様の実験を PMMA について行い、溶融した PMMA が固体表面を流動するためであるとしている。しかし、本実験の PVC は、高温流にさらした直後に表面が炭化して流動が観察されないにもかかわらず、他の固体燃料と同じ変化であった。ここでは、本文でも述べたように、発熱反応に対し熱損失のように働く固体表面に平行な方向へのエンタルピ流出が原因であるとして、その解析と計算結果を述べる。

付図 1 に座標軸を示し、流れ場を説明した。気相における発熱反応の活性化エネルギーが十分に大きいときは、凝縮相の燃料が熱分解によって気化し、燃料ガス流が十分に発達してから気相発熱反応によって着火に至ると近似して良い。³⁾付 3)⁴⁾燃料ガス流が定常になつた状態が付図 1 に示されており、この流れの中に斜線で示された長方形の断面を考える。これは、発熱反応が激しい



付図 1 流れ場説明図

場所、例えば拡散火炎帯が形成される領域と考えれば良い。このような流れ場にできる発熱帯は、付図 1 のように x 軸に平行にでき、 y 軸近傍では x 方向に温度、濃度の勾配がないような一次元発熱帯とみなすことができる。このようにしてもこの種の問題に定性的な違いが生じないことは良く知られている。しかも、発熱反応による温度上昇は着火直前に急激になるため、それまでは温度は変化しないとみなして良く、簡単のため α の値同様、 ρ も時間的に変化しないと仮定する。このとき、 $u_g = ax$ を連続式

$$\frac{\partial(\rho_g v_g)}{\partial y} + \frac{1}{x} \frac{\partial(x \rho_g u_g)}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

に代入すれば、

$$\rho_g v_g = - (2 a \rho_e \lambda_e / c_e)^{1/2} \eta_g. \quad (3)$$

また、固体表面で $\rho_g s v_{gs} = \rho v$ が成立つから、

$$v^* = - (\Gamma / \gamma) \eta_s. \quad (4)$$

x 方向の温度勾配を無視できるから、固相と気相のエネルギー式と境界条件は、式(3)(4)を用いて次のようになる。ここで、 $L_e = 1$ 、 $\rho_g \lambda_g = \text{一定}$ 、 $c_g = \text{一定}$ を仮定した。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \theta}{d \eta^2} - v^* \frac{d \theta}{d \eta} = 0, \\ \frac{d^2 \theta_g}{d \eta_g^2} + \eta_g \frac{d \theta_g}{d \eta_g} = 0, \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} - \frac{d \theta}{d \eta} \Big|_s + \Gamma \frac{d \theta_g}{d \eta_g} \Big|_s - L^* v^* = 0, \\ \theta(-\infty) = \theta_i, \quad \theta_g(\infty) = \theta_e, \quad \theta_s = \theta_{gs}, \quad (7)(8)(9) \end{array} \right. \quad (6)$$

$$v^* = B^* \exp(-E^*/\theta_s). \quad (10)$$

式(5)(6)は簡単な線型の常微分方程式だから容易に解け、表面温度は次の陰関数として求まる。

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Gamma(\theta_e - \theta_s)}{v^*(L^* + \theta_s - 1)} = \exp\left(-\frac{r^2}{2\Gamma^2} v^{*2}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{r}{\sqrt{2}\Gamma} v^*\right), \quad (11)$$

ここで、 v^* は熱分解速度を表わす式(10)から θ_s の関数

として与えられる。式(12)から得た θ_s を式(1)に代入し、 τ を求めれば気化時間(τ_1)が求まる。この τ_1 に気相発熱反応時間(τ_f)を加えれば着火時間が求まる。

気相におけるエネルギーと質量保存の式は、演算子

$$\mathcal{L} \equiv \partial/\partial\tau - \eta_g \cdot \partial/\partial\eta_g - \partial^2/\partial\eta_g^2$$

を用いて、

$$\mathcal{L} \begin{Bmatrix} \theta_g \\ Y_F \\ Y_O \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -Q^* w_F^* \\ w_F^* \\ w_O^* \end{Bmatrix}, \quad (13)$$

ここで、反応項は、(F + nO → 燃焼生成物) の反応に対し、

$$w_F = \frac{w_o}{m} = -M_F A \rho_g^2 Y_O Y_F \exp\left(-\frac{E_g}{RT_g}\right), \quad (14)$$

のように、濃度について二次の反応のアレニウス型で表わされるものとする。境界条件は、

$$\eta_g = \eta_s \text{ において, } \theta_g = \theta_s, Y_F = Y_{Fs} = \ell, Y_O = 0 \quad (15)$$

$$\eta_g = \infty \text{ において, } \theta_g = \theta_e, Y_F = 0, Y_O = Y_{oe} \quad (16)$$

θ_s の値は、気相の温度上昇と共に上昇するが、この上昇は発熱反応が激しくなる着火直前で起り、実際に着火時間への影響はそれ程大きくなく一定とみなしでも以下の付図で線幅程度の差も出ない。初期条件は完全に燃焼ガス流が発達した状態であって、式(13)～(15)において $w_F^* = 0, \partial/\partial\tau = 0$ とした定常解から得られる。

$$\theta_g = \theta_e - \theta_s \Psi, \quad (17)$$

$$Y_F = \ell \Psi, \quad (18)$$

$$Y_O = Y_{oe} (1 - \Psi), \quad (19)$$

ここで、 $\Psi \equiv \text{erfc}(\eta_g/\sqrt{2}) / \text{erfc}(\eta_s/\sqrt{2})$ 。
 η_s は固体表面の位置で、式(4)(11)から θ_s の関数として与えられる。この分布をなすときをあらためて $\tau = 0$ と定義し、気相方程式を解くことになる。

式(13)～(15)から $Q^* Y_F + \theta_g$ および $Q^* Y_O + m \theta_g$ に用いる方程式を作ると反応項がない方程式が得られ、式(17)～(19)の条件を用いて解くことができる。これを Y_F と Y_O について整理すれば、

$$\bar{Y}_F \equiv \frac{Y_O}{\ell} = 1 + \frac{\theta_s - \theta_g}{\ell Q^*} + \left(\frac{\theta_e - \theta_s}{\ell Q^*} - 1 \right) (1 - \Psi) \{ 1 - \phi(\tau, \eta_g) \}. \quad (20)$$

$$\bar{Y}_O \equiv \frac{Y_O}{Y_{oe}} = \frac{m'(\theta_s - \theta_g)}{Q^*} + \left\{ 1 + \frac{m'(\theta_e - \theta_s)}{Q^*} \right\} (1 - \Psi) \{ 1 - \phi(\tau, \eta_g) \}. \quad (21)$$

ここで、 ϕ は $\mathcal{L} \{ \phi \} = 0$ の解で、

$$\phi(\tau, \eta_g) = \text{erfc} \left\{ \frac{\eta_g}{\sqrt{2(1 - e^{-2\tau})}} \right\} / \text{erfc} \left\{ \frac{\eta_s}{\sqrt{2(1 - e^{-2\tau})}} \right\}. \quad (22)$$

式(20)(21)を式(13)に代入すれば、完全ガス法則

$$\rho_g = \frac{PM}{RT_g} = \frac{PM}{RT_i} \cdot \frac{1}{\theta_g}, \quad (23)$$

を用いて、

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial \eta_g^2} + \eta_g \frac{\partial \theta_g}{\partial \eta_g} + D_1 \bar{Y}_O \bar{Y}_F \theta_g^{-1} \exp \left(-\frac{E_g^*}{\theta_g} \right), \quad (24)$$

が得られる。ここで、

$$D_1 = \frac{AM_F M P Q^* Y_{oe} \ell}{2 R T_i a} \quad (25)$$

D_1 は第一ダムケーラ数と呼ばれ、反応時間と流れの特性時間との比を表わす。 θ_g だけに関する方程式(24)は強い非線型で、解析解はないので数値積分した。物性値を与える、 D_1 (すなわち a)をパラメータにして θ_g の時間的変化を調べれば良い。 θ_g は、液滴を高温雰囲気の中においたときの着火過程と同様の温度変化を示す。(付9)
一般に、衝突面より空気側で最大値となる。その最大値は時間と共に徐々に上昇し、ある時間で急速に大きくなり、定常な火炎温度に漸近する。この温度変化の偏曲点を着火点と定義し、気相の反応時間(τ_f)を求めた。したがって、気化時間(τ_1)とも合せた次式が全体の着火時間(τ_{ig})となる。

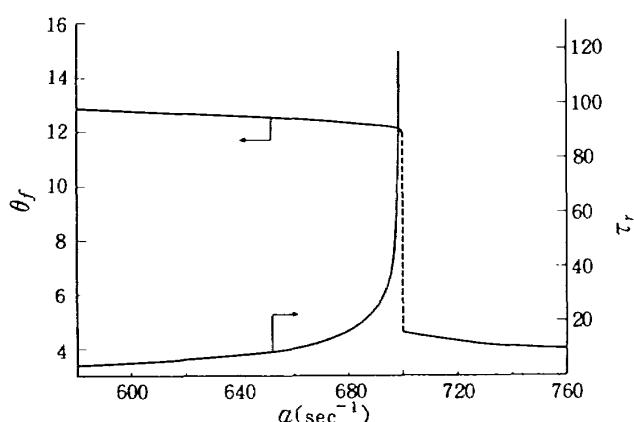
$$\tau_{ig} = \tau_1 + \tau_f \quad (26)$$

計算に用いた物性定数は以下の通りで、比較的物性値が良く知られている PMMA の値をできる限り採用した。

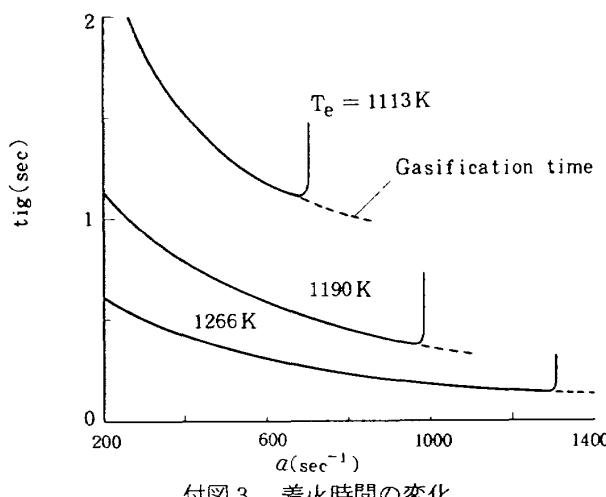
$$T_i = 20^\circ\text{C}, \rho = 967 \text{ kg/m}^3, C = 1.26 \times 10^3 \text{ J/Kg/C}, \lambda = 0.209 \text{ W/m/C}, L = 251.2 \text{ kJ/kg}, E = 175.8 \text{ kJ/mole}, B = 2.37 \times 10^5 \text{ m/sec}, E_g = 83.7 \text{ kJ/mole}, m' = 2.11, \ell = 1, Q = 2.385 \times 10^4 \text{ kJ/kg}.$$

A の値は、図 4 の PMMA 極小値の位置がおおむね一致

するように D_1 の値を定めた。このときの D_1 の値は、 $a = 700 \text{ sec}^{-1}$ のとき、 $D_1 = 8.31 \times 10^4$ であり、数値計算に当ってはこの値を基準に a に逆比例させて D_1 を変えた。付図 2 は、 $T_e = 1113 \text{ K}$ の場合について a をえたときの気相の反応時間 (τ_r) と定常になってからの火炎温度 (θ_f) の変化を示す。 θ_f は a とともに次第に小さくなり、突然高温火炎が得られなくなるような a が存在する。このときの τ_r は極端に大きくなり、着火限界流速であることを知る。気化時間と合計した着火時間を a に対して求めたのが付図 3 である。 a と共に τ_i は

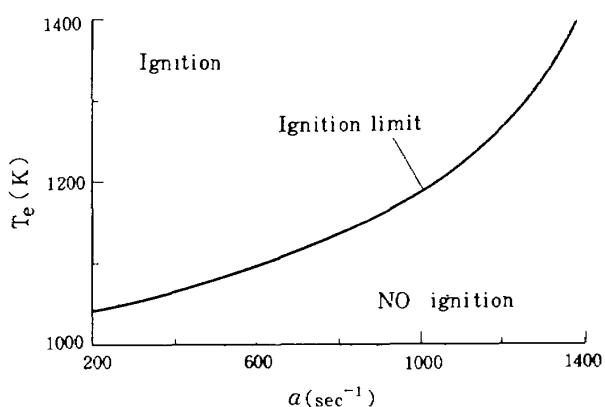


付図 2 気相反応時間と定常火炎温度の変化



付図 3 着火時間の変化

破線のように小さくなるが、気相反応時間が大きくなるため、極小値をもち、ある a をこえると着火しなくなる。付図 4 は着火限界流速を高温流温度に対して算出した結果を示す。温度が低い程限界流速が小さくなり、着火する範囲が狭くなることを意味し、ガスとガスの対向流によって実験的にも調べられている。付¹⁰ 図 4 の実験結果は基本的にはこのようにして説明されるけれども、実際には、燃料ガスが気化する時間帯や固体表面状態が影響するので、極小値前後の曲線の傾きや位置はモデル化さ



付図 4 着火限界の変化

れた本計算とは異なる。図 4において、HTPB を 1000 K と 1113 K で調べているが極小値の位置がほとんど変わっていない。HTPB は、高温流にさらした直後、表面が若干炭化するよう見え、このような表面状態の変化が図 4 の傾向を量的に変えるように考えられる。PMMA の極小値後の変化が、他の燃料と比べても、また本計算と比べても、ゆるやかな勾配である。これも、Grishin ら付¹ 付² が述べたように溶融した PMMA の流れが存在するためと思われるが、極小値をもつてから限界流速に至るという性状は、上の解析によって説明されるのであって、溶融したポリマの流れによるものではない。

プロペラントについても同様の近似解析によって図 7 の傾向を調べることが必要であるが、バインダと AP の競合熱分解を考慮しなければならず、さらに、 x 方向への拡散を考慮しなければならない条件のときもあり複雑である。基本的には、固体表面から予混合気流が出て、高温流によってこれが着火する場合を調べなければならない。この考え方で進めれば、上述の移動論的な説明によってプロペラントの場合でも着火限界流速が存在しよう。

記号

- a 流れの特性時間の逆数。 $(= 3u_e / (\text{試料直径}))$
- A 気相化学反応の頻度係数。
- B 熱分解反応の頻度係数。
- B^* $(\rho c / 2a\lambda)^{\frac{1}{2}} \cdot B$
- C 定圧比熱。
- D_1 第一ダムケーラ数(式²)。
- E 热分解反応の活性化エネルギー。
- E_g 気相化学反応の活性化エネルギー。
- E^* E / RT_i
- E_g^* E_g / RT_i
- h 热流束
- ℓ 固体の燃料成分割合。

L	気化潜熱.
L^*	L / CT_i .
m	nM_o/M_F
m	$nM_o/M_F Y_{oe}$
M	分子量.
\bar{M}	平均分子量.
n	燃料ガス 1 モルの燃焼に必要な酸素モル数.
P	圧力.
Q	燃料ガスの発熱量.
Q^*	$Q / C_e T_i$.
r	C_e / C .
R	一般ガス定数.
t	時間.
T	温度.
u, v	x, y 方向速度.
v^*	$(\rho C / 2a\lambda)^{\frac{1}{2}} v$
w	気相反応速度.
w^*	$w / 2a\rho_g$.
x, y	座標(付図 1)
Y	質量濃度.
τ^*	表面温度と温度勾配の比例定数(文献 4).
Γ	$(\rho_e C_e \lambda_e / \rho C \lambda)^{\frac{1}{2}}$
η	$(2a\rho C / \lambda)^{\frac{1}{2}} y$. (固相).
η_g	$(2a\rho_e C_e / \lambda_e)^{\frac{1}{2}} \int_0^y \rho_g / \rho_e \cdot dy$. (気相).
θ	T / T_i
λ	熱伝導率.
ρ	密度.
τ	$2at$
ψ	式(22)
	添字
1	気化時間.
e	高温流($y = \infty$).
f	火炎.
F	燃料ガス.
g	ガス(添字ないのは固体の値).
i	初期値.
i_g	着火時.
o	酸素.
r	気相反応時間.
s	固体表面.

a Gaseous Oxidizer Stream, Fizika Goreniya i Vzryva, Vol. 12 (1976), p. 366.

付 2) A. M. Grishin and A. S. Yakimov; Effect of Spreading of a Two-phase Film of a Melt and of Radiation on the Characteristics of the Heat Transfer, Ignition and Combustion of PMMA, Fizika Goreniya i Vzryva, Vol. 14 (1978), p. 19.

付 3) M. Kindelan and F. A. Williams; Radiant Ignition of a Combustible Solid with Gas-phase Exothermicity, Acta Astronautica, Vol. 2 (1975), p. 955.

付 4) 新岡; 表面平衡条件による気化および発火, 機械学会論文集, 第 45 卷, 第 398 号(昭 54).

付 5) 大塚・新岡; 対向噴流拡散炎における火炎の偏位について, 機械学会論文集, 第 38 卷, 第 310 号(昭 47) p1506.; 対向二次元流バーナにおける定常一次元拡散炎, 同上, 第 38 卷, 第 310 号(昭 47) p1513.

付 6) H. Tsuji and I. Yamaoka; Structure Analysis of Counterflow Diffusion Flames in the Forward Stagnation Region of a Porous Cylinder, The Combustion Institute, (1971), p. 723.

付 7) 田丸, S. I. Abdel-Khalik and M. M. El-Wakil; 液滴模型前方よどみ領域拡散火炎の解析, 航技研資料 TM-272 (1975).

付 8) 大塚・北野; 第 13 回燃焼シンポジウム前刷集, (昭 50) p283.

付 9) 新岡・石黒・斎藤; 第 16 回燃焼シンポジウム前刷集, (昭 53) p238.

付 10) 北野・大塚; 機械学会第 53 期全国大会講演論文集, № 750-15 (昭 50) p109.

文 献

- 付 1) A. M. Grishin and G. N. Isakov; Heterogeneous Ignition Modes for Polymethylmethacrylate in

航空宇宙技術研究所報告584号

昭和54年8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

電話武藏野三鷹(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)
