

ラム・ロケット用低酸化剤推進薬の燃焼

有井一弘*, 久保田浪之介**, 山田恭介***, 後藤正和***

ラム・ロケット用推進薬としては、酸化剤の含有量が少いほど有効であることが予想されるが、同時に酸化剤含有量の低下が燃焼性の悪化や固形炭素の発生を招くことも容易に推察される。そこでロケット・ラムジェット用推進薬を目的とした低酸化剤固体推進薬の基礎的な燃焼特性を把握するため、主として過塩素酸アンモニウム/ポリサルファイド混合系推進薬について、性能計算および燃焼実験を行なった。

性能計算から次の結果が得られた。

- (1) 十分な量の空気を酸化剤として利用することが出来れば、通常の組成比のものに比して非常に大きな有効熱量を得ることが出来る。
- (2) 過塩素酸アンモニウム（過安）の混合率が70%以下になると火炎温度が急激に低下するとともに固形炭素が発生する。

燃焼実験から次の結果が得られた。

- (1) 過安の含有量、粒径および雰囲気圧によって決まると考えられる可燃領域が存在する。可燃領域の限界値はバインダの種類によって異なるが、傾向は同じである。
- (2) 過安混合率が約50%以下では燃焼形態が極めて局部的で、燃焼は過安粒子から過安粒子へと進行する。
- (3) 過安混合率の減少とともに燃焼速度は低下し、混合率が約50%以下になると推進薬の燃焼表面上に多量の固形炭素が生成し、柱状の残渣としてのこる。

1. 結 論

大気中を航行する小形飛しょう体には、目的、特性に応じた各種の推進機関が用いられているが、その主体はロケットエンジンとジェットエンジンである。長時間または長距離を飛しょうする場合、ターボジェットやターボファンエンジンが用いられているが、これらには、高空における性能低下が著しいことや、音速以上の高速を得るのが困難であるといった欠点がある。一方、ロケットエンジンは取扱いが容易であり高速が可能であるという長所を有しているが、長時間または長距離の飛しょうには適していない。

そこで、音速以上の高速が得られ長時間または長距離の飛しょうが可能であり、さらに高空性能にもすぐれた推進機関としてラムジェットが再び注目されるようになった。しかし、ラムジェットには燃焼火炎の保持が非常に困難であるという致命的ともいえる欠点があり実用上の大きな障壁となっている。

この欠点を解消するために、ラムジェットとロケットを組み合わせることが考えられるようになった。即ち、ロケットをラムジェットの火炎保持用パイロットバーナ兼燃料ガスジェネレータとしてラムジェット内に組込み、ロケットの燃焼排気ガスを燃料とし、吸入した空気を酸化剤として2次燃焼させ推力を得ようというものである。これがロケット・ラムジェットまたはラム・ロケット¹⁾と呼ばれるもので、現在欧米で開発努力がなされている²⁾。Fig.1にラム・ロケットの基本的な構造を示す。

ラム・ロケットに関する主な技術的問題点としては次の項目が予想される。

- (1) 推進薬に関する事項
- (2) 空気の取入に関する事項
- (3) 2次燃焼に関する事項
- (4) 燃焼室の材料に関する事項

本研究は、このうちの推進薬に着目して実施された。

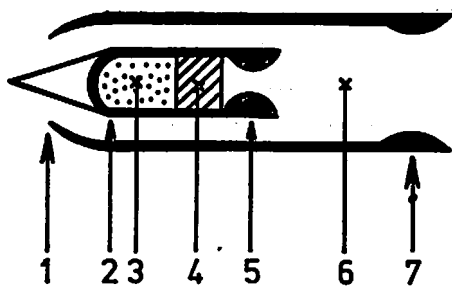
ラム・ロケット用推進薬は、その燃焼ガスをラムジェットの燃料として用いるため燃料成分が多いほど即ち酸化剤含有量が少いほど望ましい。しかし、酸化剤

昭和53年6月7日受理

*防衛庁技術研究本部岐阜試験場 各務原市那加

**防衛庁技術研究本部第3研究所 立川市栄町1-2-10

***防衛大学校航空工学教室 横須賀市史水1-10-20



- 1: air intake 2: rocket engine
 3: solid propellant for cruising (low AP%)
 4: solid propellant for launch (high AP%)
 5: rocket nozzle
 6: afterburner 7: exit nozzle

Fig. 1 Configuration of a typical ram-rocket.

含有量の低下は推進薬の燃焼性を悪化させ、極端な場合は円滑な燃焼を阻害するばかりでなく燃焼を中断させることも十分考えられる。さらに推進薬の燃焼火炎をラムジェットの火炎保持用パイロットフレームとして用いるためには十分な燃焼性を有していることが必要であり、そのためには酸化剤の含有量が多い方が望ましい。このような相反する要求を満足する推進薬を論じるには酸化剤含有量の限界を知るとともに燃焼特性を把握することが極めて重要である。そこで、現在用いられている代表的な推進薬である過塩素アンモニウム（以下 AP と略す）/ポリサルファイド（以下 PS と略す）混合系推進薬をもとに、低酸化剤推進薬のラム・ロケット用推進薬としての可能性を検討し、基礎的な燃焼特性を把握することを目的として本研究を実施した。

2. 燃焼性能計算

低酸化剤推進薬をラム・ロケット用推進薬として用いた場合、2次燃焼の際に酸化剤として多量の空気を必要とする。そのため燃焼ガス温度が低下することが予想され、これによる損失を考慮しなければならない。そこで、空気量の変化が2次燃焼におよぼす効果調べるために AP の混合率（以下 AP% と略す）

ごとに、空気を加えた場合の火炎温度 (T_f)、有効熱量 ($4H_{av}$)、燃焼生成物のモル分率等を計算した。

酸化剤含有量の低下にもなる燃焼性の悪化や固形炭素 ($C_{(s)}$) の発生を調べるために、AP% と火炎温度、燃焼生成物のモル分率等の関係を求めた。

計算には Gordon¹⁾らのプログラムを用いた。計算条件として、圧力を70気圧、初期温度を常温 (298.15 °K) とした。また、空気は酸素と窒素だけから成るものとし、その重量比は 1:3.17 とした。空気を加える場合とは、推進薬を空気雰囲気中で燃焼させる場合とし、その重量 % は推進薬重量と空気重量の和を全重量とした時のものである。ただし、AP% については推進薬重量を 100% とした場合の重量 % である。計算のための入力データの一例を Table 1 に示す。なお生成熱の単位は cal/mole である。

2.1 計算結果

計算結果は全て平衡凍結の場合である。

火炎温度は適当な空気量を添加することにより最大値をとる。最適な空気量は AP % が少ないほど多く、その時の火炎温度は AP % が多いほど高い。しかしその差は小さく AP 80% と 40% の場合を比較しても約 1.3 倍程度である。

一方、総合的な評価要素である推進薬単位重量当りの有効熱量は Fig. 2 に示す如く、火炎温度の場合と同様に適当な空気量を添加することによって最大値をとる。最大の有効熱量を得るには AP % が少ないほど多量の空気を必要とするが、その時の有効熱量は AP % が少ないほど大きく、AP 40% と 80% の場合を比較すると約 3 倍になっている。

以上の結果から、ラム・ロケット用推進薬としては、2次燃焼に十分な空気を利用することが出来れば円滑な燃焼性を有する範囲で酸化剤含有量の少ないものほど有利であるということが出来る。

低酸化剤のものほど有利であることが推測されるが、それにもなって生じる悪影響についても調べる必要がある。Fig. 3 は AP % と燃焼特性値の関係を

Table 1 Input data at AP 40% and Air 10% used for the calculation of the combustion performance.

Reactants	Formula								wt%	Heat of formation	Initial temperature
AP	N	1.00	H	4.00	Cl	1.00	O	4.00	36.0	-70690	298.15
PS	C	1.00	H	1.87	O	0.03	S	0.008	54.0	-2999	298.15
Air	O	2.00							2.4	0	298.15
	N	2.00							7.6	0	298.15

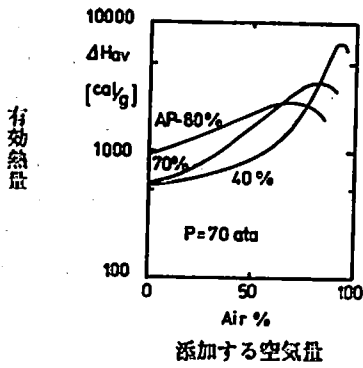


Fig. 2 Relation between available heat and Air % at 70 ata.

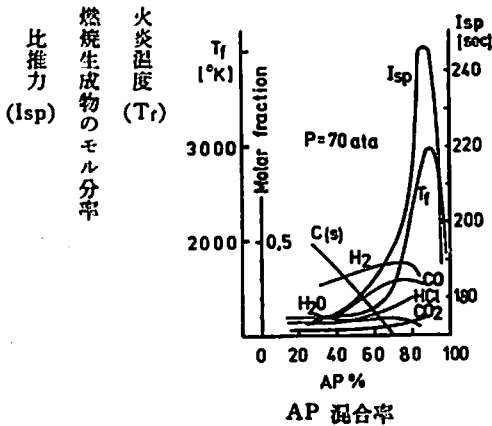


Fig. 3 Relation between combustion performance of AP/PS composite propellant and AP% at 70 ata.

示したものである。AP % の減少にともなって火炎温度は急激に低下し、AP 70% では最大値の約1/2になり以後ゆるやかに低下している。AP 70% になると固形炭素が発生し、以後 AP % の減少にともなって直線的に増加している。火炎温度の低下は円滑な自然性を損うと考えられ、固形炭素の発生は2次燃焼を阻害すると考えられる。これらがどの程度の AP % から影響するのかが重要であるが、これについては実験によって確認しなければならない。

3. 燃焼実験

固形炭素の発生が2次燃焼におよぼす影響については他の複雑な要素が関係してくるため他の研究に委ねることとし、本研究では AP % が推進薬の自然性におよぼす影響を調べることを主な目的として推進薬の燃焼速度を測定した。

3.1 推進薬試料

酸化剤として日本カーリット社製の球状過安を細粒、粗粒の2種類に分けて準備した。粒径は、細粒が

200メッシュ通過 (74 μ 以下) 粗粒が75メッシュ通過 100メッシュどまり (147~180 μ) である。密度および純度はそれぞれ 1.95g/cm³ および 99.4% である。

バインダには、ポリサルファイド (PS) を主として用い、バインダの違いによる影響を調べるため末端水酸基ポリブタジエン (以下 HTPB と略す) を用いた。PS はチオコール社の LP-3 を使用し、架橋剤、重合促進剤としてパラキノンオキシム、ジフェニルグアハジンをそれぞれバインダ重量の 7% および 3% を添加した。PS の密度は 1.27g/cm³ である。HTPB はシンクレアベトロケミカル社の R-45M を用いた。密度は0.899g/cm³、粘度は 30C で 50poise である。架橋剤として TDI-80 (日本ポリウレタン社製) をバインダ重量の 8.7% を添加した。組成比は細粒ともに Table 2 に示すものを準備した。

Table 2 Specifications of the AP content of the propellants used in this study.

PS		HTPB	
AP %	φ_0^*	AP %	φ_0^*
30	0.083	30	0.075
40	0.129	40	0.112
46.65	0.168	50	0.168
50	0.194	60	0.208
60	0.291		

*Equivalent ratio

秤量し終った試料を小容器に入れ予捏和したのち、攪拌混合機に装着し温度約 65C、圧力約 60mmHg のもとで約30分混合した。

AP % が少ない場合、硬化中に AP 粒子が沈降し均質さが損われる恐れがあるため、攪拌混合し終った試料を密封可能な容器に注型し硬化が十分進行するまでの間筒型を回転させた。硬化温度および時間はそれぞれ PS 系で 70~75C、48時間、HTPB 系で 60~65C、24時間とした。硬化終了後、5mm 角に切り出し整形したのち密度を測定して試料が均一であることを確認した。

リストラクタはエチルセルロースをアセトンに溶解させたものを塗布した。

燃焼速度測定用のヒューズは線径 0.25mm のものを 15mm 間隔で3本取付た。

3.2 燃焼速度測定方法

燃焼速度の測定はストランド燃焼器を用いたヒューズ融断法によった。ヒューズが次々に融断されてゆく

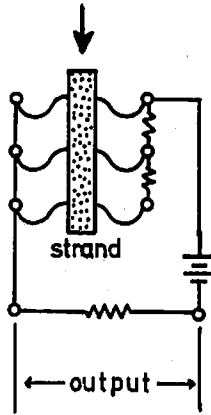


Fig. 4 Diagram of fuse terminals for burning rate measurements.

時間々隔は、Fig.4 に示すようなヒューズターミナルからの出力電圧をペンレコーダに記録し、電圧変化の間隔と紙送り速度から求めた。3本のヒューズ融断から2区間の燃焼速度を求めその平均値を燃焼速度として決定したが、2区間の燃焼速度の差が平均値の10%以上の場合はデータとして採用しなかった。また、燃焼状況の観察から燃焼面が斜のものや異常燃焼が認められた場合もデータとして採用しなかった。各測定点ごと3ヶ以上のデータを取得し、その平均を最終的な値とした。

点火線は上端のヒューズから8mm以上離して試料に取付けた。このため最初のヒューズが融断する時にはすでに燃焼面は平面になっていた。AP%の少ない試料は着火性が悪く、点火電圧が低い場合には長時間の加熱を必要としたため燃焼速度に影響をおよぼす恐れがあった。これを避けるため、各試料ごと3秒以内に着火するように点火電圧を調整し、着火後は直ちに電源を断じた。

加圧には窒素ガスを用い、圧力の測定はブルドン管(最大目盛 150kg/cm²)によった。試料の燃焼中に圧力上昇が認められた場合には初期圧と最終圧との平均を雰囲気圧とした。圧力は全て絶対圧(ata)である。20気圧以下の雰囲気圧で燃焼させる場合は、一度20気圧まで加圧したのち所定の圧力まで減圧した。

燃焼状況をストランド燃焼器の窓を通して観察した。また、着火後燃焼が中断した試料の燃焼面(以下燃焼中断面という)および燃焼後残留した残渣を顕微鏡により観察した。

4. 実験結果

4.1 燃焼速度測定結果

Fig.5 は PS 系細粒の場合の燃焼速度測定結果である。同図に示されているように、AP%の減少に

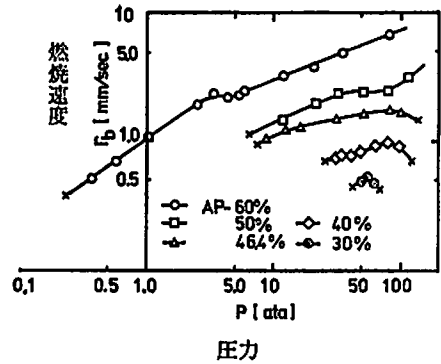


Fig. 5 Burning rate behavior of PS/AP (fine) composite propellants showing self-sustained combustion limits.

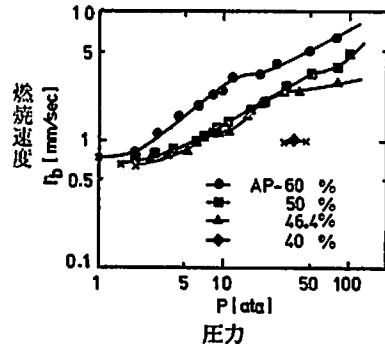


Fig. 6 Burning rate behavior of PS/AP (coarse) composite propellants showing self-sustained combustion limits.

ともなって燃焼速度は小さくなっており、かつ燃焼可能な領域(以下可燃領域という)が狭くなっている。特に AP 46.4% 以下の場合には高压側においても燃焼が中断している。圧力指数も一定ではなく、各 AP% ごとに異なっている。

Fig.6 は PS 系粗粒の場合の燃焼速度測定結果である。細粒の場合と同様、AP%の低下にともなって燃焼速度および可燃領域が減少しているが細粒の場合ほど顕著ではない。AP 40% では急激に可燃領域が狭くなり50気圧付近でかろうじて燃焼が可能であり、それより低圧側でも高压側でも燃焼は中断している。AP 30% の場合0~100気圧の圧力範囲では燃焼の継続は不可能であった。

Fig.7, Fig.8 はそれぞれ HTPB 系の細粒および粗粒の場合の燃焼速度測定結果である。いずれも PS 系と同様の傾向を示している。細粒の場合 AP-40% 以下で、粗粒の場合 AP 50% 以下で燃焼の継続は不可能であった。

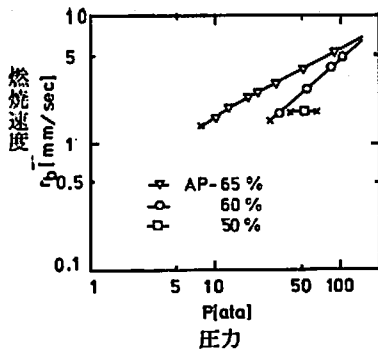


Fig. 7 Burning rate behavior of HTPB/AP (fine) composite propellants showing self-sustained combustion limits.

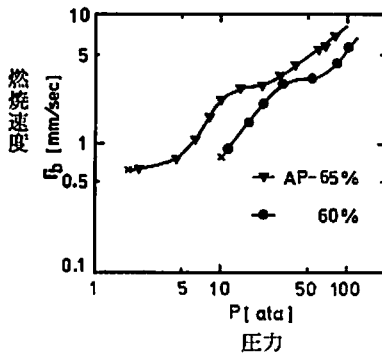


Fig. 8 Burning rate behavior of HTPB/AP (coarse) composite propellants showing self-sustained combustion limits.

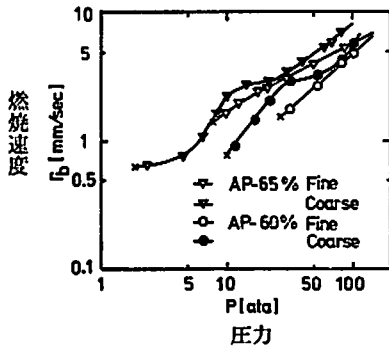


Fig. 9 Effect of AP particle size on burning rate of HTPB/AP composite propellants.

AP % がある程度以下になると PS 系, HTPB 系ともに通常の組成比の場合とは逆に粗粒の方が大きな燃焼速度を示している。HTPB 系の例を Fig. 9 に示す。

4.2 観察結果

試料の燃焼状況, 燃焼残渣, 燃焼中断面を観察し, 次の結果を得た。

1 気圧以下での燃焼において, PS 系, HTPB 系ともに試料の燃焼表面全体に多くの輝点が認められた。燃焼が中断する場合はこれらの輝点の存在が部分的になり, その部分が表面上を移動しながらやがて消滅する。可燃領域の限界 (以下可燃限界という) 近くの燃焼状況は極めて不安定で, 燃焼が局所的であったり一時的に火炎が消失したりするのが観察された。

AP 46.4% 以下の PS 系試料は, ちょうどタバコが燃えるように燃焼し, タバコの灰と同じような燃焼残渣*が残留した。したがって燃焼中も明りょうな火炎は認められず, 残渣が円錐状に赤熱されるのが観察されただけである。円錐の高さは燃焼速度が大きいほど大であった。

HTPB 系試料の燃焼時にはいずれの場合も多量のススが発生したが, 燃焼速度が小さい場合ほど集塊して残留した。中には棒状に残留した場合もあり, それを細く観察すると泡状のススの塊りが認められた。PS 系試料の場合にはススの発生は認められなかったが, 先に述べたようにおそらく炭化したバインダと思われる非常に多孔質な燃焼残渣が棒状に残留した。この多孔性は Fig. 10 に示されるように, 燃焼速度が大きいほど著しい。この燃焼残渣と燃焼中断面との境界を観察すると, 表面から枝状の突起が出ており先端へゆくにしたがって炭化され残渣へとつながっている様子がわかる。リストラクタを塗布せず表面を水洗いしただけの試料を燃焼させた場合の残渣は Fig. 10 に示されるように表面が殻のようになっており小穴が散見される。この穴は水洗い後も AP 粒子が残留していた場所にあたり, 殻状の部分はバインダが炭化したものと考えられる。このことから, AP % が少ない

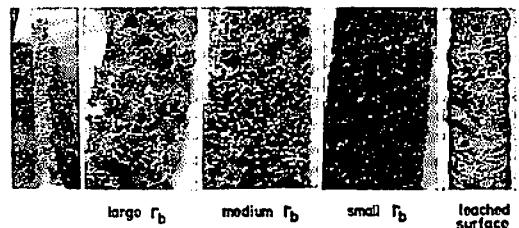


Fig. 10 Combustion residue of AP/PS composite propellant containing less than 46.4% AP.

*Steinz⁵⁾らは通常の組成比の AP/PS 混合系推進薬を超低圧で燃焼させた時に, これと同じものと思われる燃焼残渣を観察しており, "ash" と呼んでいる。

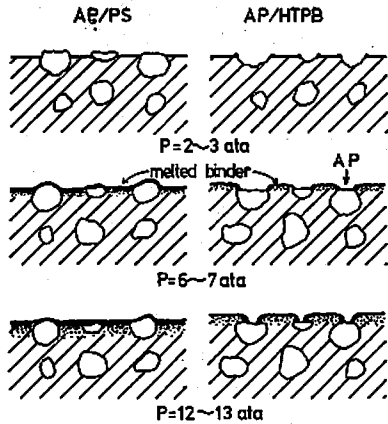


Fig. 11 Burning surface structures of extinguished propellant samples.

場合の燃焼形態は AP 粒子を核とした極めて局所的なものであり、燃焼に関与しなかったバインダの一部が炭化して燃焼残渣として残留したものと考えられる。

燃焼中断面の様子はその時の圧力によって異なる。また、PS 系と HTPB 系とでもその様子は異なっている。これを Fig.11 に示す。HTPB 系の場合、AP 粒子の周囲にバインダの炭化物と思われる黒色の物体や褐色に変色したバインダが認められた。2~3 気圧以下での燃焼中断面には PS 系、HTPB 系ともに融解したバインダの存在は認められなかったが、5 気圧以上ではタール状に融解したバインダが表面をおおっているのが観察された。この状況は圧力が高くなるほど著しい。燃焼中断面の凹凸は圧力が高いほど、また AP % が少ないほど顕著である。特に 20 気圧以上の場合、表面の凹凸が激しいため融解したバインダの存在が確認されただけで明りょうな観察は出来なかった。

5. 可燃限界および考察

実験の結果から次のことが得られた。AP 系のコンボジット推進薬には Fig.12 に示されるような、圧力、組成比、AP 粒径の 3 つの要素によって定まる可燃限界が存在する。この可燃限界はバインダの種類によって異なるがその傾向は同じようである。

このような可燃限界が何故存在するのかについてはさらに詳しい研究を待たねばならないが、本研究を通じて得られた低酸化剤推進薬の燃焼特性をもとにその存在理由を推察してみる。

実験結果から低酸化剤推進薬の燃焼を特徴づけるものとして、燃焼の形態が極めて局所的であることがあげられる。このことから低酸化剤推進薬の燃焼は、AP 粒子から AP 粒子へと伝播し継続してゆくもの

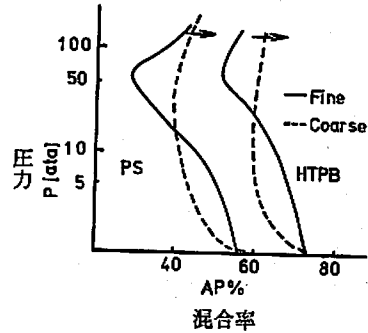


Fig. 12 Zones of self-sustained combustion for PS/AP and HTPB/AP propellants.

と考えられ、燃焼を律する要素として次の 2 つが推察される。

(1) 表面上の AP 粒子の燃焼

(2) AP 粒子間の燃焼の伝播

そして表面上の AP 粒子の燃焼に、低酸化剤推進薬のもう一つの特徴である融解バインダの存在が大きく影響すると考えられる。

表面上の AP 粒子の燃焼は火炎帯からの伝熱量によって律せられる。したがって圧力が低下すれば火炎帯と表面との距離が増大し、伝熱量が減少するため、燃焼速度は低下し極端な場合は燃焼が中断する。圧力が高い場合は逆に燃焼速度は増大するはずであるが、融解したバインダの影響によっては必ずしも増大することにはならない。Steinz⁵⁾は通常の推進薬でも AP 粒径が非常に小さい場合には、高压域で燃焼速度の低下と燃焼の中断を観察しており、これを融解したバインダが表面をおおうためであるとしている。本実験の結果もこれを支持している。即ち、融解したバインダが表面の AP 粒子をおおうため、見かけ上は AP % が低下したことになり火炎温度は低下し表面への伝熱量が減少する。したがって、融解したバインダが AP 粒子をおおう程度によって燃焼速度は左右され、極端な場合には燃焼が中断される。AP 粒径が大きいほど融解バインダの影響は小さいと考えられるから粗粒の方が細粒より大きな燃焼速度および可燃領域を示す場合がありうる。

低酸化剤推進薬の燃焼形態は非常に局所的であるため、燃焼が継続されるには AP 粒子から AP 粒子へと燃焼が伝播されなくてはならない。燃焼に寄与するバインダは一部分だけでありそれ以外の部分に加えられる熱は燃焼を継続する上では損失となる。したがって AP 粒子の間隔が大きいほど損失も大になり、粒子間の燃焼の伝播は困難になると考えられる。AP 粒

子間の距離は AP % と AP 粒径によって決るから燃焼の継続性は AP % と AP 粒径に大きく影響される。

6. 結 論

ラム・ロケット用推進薬を目的とした低酸化剤固体推進薬の基礎的な燃焼特性を把握するため、AP/PS 混合系推進薬を主な対象として性能計算および実験を行ない次の結果を得た。

酸化剤として十分な量の空気を利用することが出来るなら、ラム・ロケット用推進薬としては含有する酸化剤の量が少いほど有利である。しかし、酸化剤含有量の低下は同時に固形炭素の発生や燃焼性の悪化といった悪影響をもたらす。

AP 系コンポジット推進薬の場合 AP % の減少にともなって燃焼速度は低下し、かつ可燃領域も狭くなる。そして、AP %, AP 粒径, 圧力の3要素によって決定されると思われる可燃限界が存在する。この可燃限界はバインダの種類によって異なるが同じような傾向を持っている。

低酸化剤推進薬の燃焼を特徴づけるものとして、燃焼が非常に局部的であること、融解したバインダの存在が顕著であることがあげられる。これから、低酸化剤推進薬の燃焼を律する要素として次の2つが推察される。

- (1) 表面上の AP 粒子の燃焼
- (2) AP 粒子間の燃焼の伝播

即ち、推進薬の燃焼速度は表面上の AP 粒子付近の燃焼速度によって決定され、燃焼が継続されるには表面上の AP 粒子の燃焼が可能でかつ次の AP 粒子へ

燃焼が伝播されなければならない。表面上の AP 粒子の燃焼は、圧力、AP %, AP 粒径および融解したバインダの影響を受ける。AP 粒子間の燃焼の伝播は AP % と AP 粒径の影響を強く受ける。

ラム・ロケット用推進薬にとって、可燃限界はその性能を評価する上で重要な要素である。したがって金属や触媒を添加することによって可燃領域を拡大するとともに固形炭素の発生を抑えることが、ラム・ロケット用推進薬に関する今後の課題といえよう。

文 献

- 1) B. V. Orlov. "Design Principles of Rocket-Ramjet Engines for Unmanned Flight Vehicles" (1976) .
- 2) J. P. Geddes : Interavia, Vol.32, March (1977).
- 3) R. Meller; International Defense Review, No.3 (1977), No.4 (1977), No.1 (1978).
- 4) S. Gordon and B. J. McBride "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations" NASA, SP-273 (1971).
- 5) J. A. Steinz, P. L. Stang, and M. Summerfield, "The Burning Mechanism of AP-based Composite Solid Propellants" Aerospace and Mechanical Sciences Report, No.830, Princeton Univ. (1969).

by Combustion of Composite Propellants for Ram-Rockets

by Kazuhiro Aarii*, Naminosuke Kubota**, Kyosuke Yamada***,
and Masakazu Goto***

Composite propellants that contain reduced amounts of oxidizer can be used as fuel for integral rocket-ramjets. However, the marked reduction of oxidizer contents in the propellants may result in insufficient combustion. The basic combustion performances of the composite propellants containing reduced amounts of ammonium perchlorate are calculated theoretically and confirmed experimentally in this paper.

The calculations show the following relationships:

- (1) The propellants of low oxidizer contents are much more efficient in obtaining the available heat or impulse than conventional propellants when sufficient air is

present.

- (2) The propellants of oxidizer contents less than 70% show remarkably low flame temperature and produce solid carbon or soot.

The following results were obtained through experimentation:

- (1) The self-sustained combustion limits of the propellants are found, which depends upon the contents and the particle size of the oxidizer, as well as the pressure. These limits are influenced by the type of binder, but the effects of oxidizer contents, particle size and pressure on the combustion limits have same tendencies.
- (2) The propellants containing less than 64.4% AP burn from AP particle to AP particle through carbonaceous residue that is generated by the decomposition of the binder on the burning surface. This causes the burning rate of the propellants to decrease with the decreasing AP contents.

(* Gifu Test Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, Naka, Kagamihara, Gifu 504, Japan.

** Third Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.

*** National Defense Academy, 1-10 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239, Japan.)