

過塩素酸アンモニウム-亜クロム酸銅-アルミニウム系

ペレットを含む混成固体推進剤

岸 和男*・山崎 毅六**

1. まえがき

過塩素酸アンモニウム (A. P.), 亜クロム酸銅 (C. C.) およびアルミニウム (A. L.) は今日広く実用化されている高燃焼速度推進剤の主要固体成分で、約 200 ミクロン以下の粉体にして使用されている。しかしながらグレイン作成の際に必要な注型性を保持するため化学量論比まで A. P. ならびに Al を混入できず、したがって比較的に低比推力であることと高燃焼速度といつても雰囲気圧力 70 kg/cm² で 20 mm/S 以下の燃焼速度 (燃速) であるため、より高比推力ならびに高燃速を必要とする端面燃焼型推進剤に使用することは通常困難である。

これに対し微粉状の A. P., C. C. および Al を混合してから加圧成型して得られるペレットは純 A. P. に比べ著しく高い燃速を有するもので¹⁾、特にこの Al を 20 重量% 含有するペレットは 75mm/S の燃速と 245 S の理論比推力を持ち、しかもその燃焼生成物中に約 11 モル% の有効酸素を含んでいる。そこでこの酸化剤を大粒径のペレットに造粒し通常の燃料過剰の推進剤中に分散含有させた場合、その燃速を増大させるだけでなく同時に全体としての酸素収支を改善し更に注型性を損うことなく化学量論比の組成とすることが可能である。

燃速を増大させる目的ですでに高熔点、高熱伝導金属線等をグレインの燃焼波の進行方向に沿って配列する方法が実用化されているが、これは火焰からの熱を金属媒体を通してより大きく燃焼表面に輸送することあるのに対しここで述べるものは火焰が燃焼表面に接近したためと推定され機構的に異なるものと考えられる。

ここではペレットをポリウレタン系推進剤中に分散させて得られる新たな推進剤についてその機械的特性、燃焼速度とペレットの形状、雰囲気圧、混入率との関係ならびに推進剤の初期温度との関係を実験的に研究したので結果を報告する。

2. 試料および実験法

2. 1 推進剤

常法²⁾により Table 1 に示す結合剤成分 (通常の推進剤と同一組成) を調製し、未硬化のそれに別に準備された所定量のペレットを混入する。得られた混合物を内径 64mm の円筒状金型に注型し、減圧下において 50°C で 24 時間の熟成硬化を行なう。これを型より取り出しポリウレタンエラストマーを用いて外面に燃焼抑制処理を行ない、端面燃焼型グレインに仕上げる。

Table 1 Formulation of binder component

Polyurethane	79.8 parts
Aluminum Powder	13.5 "
Copper Chromite	5.4 "
Ammonium Perchlorate	216.0 "

2. 2 ペレット

Table 2 に示す組成の 325 メッシュ標準篩全通の混合粉末を 90°C で 24 時間乾燥してから打錠機を用いて加圧成型する¹⁾。三種のペレットの形状と比重を Table 3 に示す。また B ペレットを 2~3 mm 程度に破碎したのもも用いた。

Table 2 Formulation of pellet

Aluminum Powder	20.0 parts
Copper Chromite	4.0 "
Ammonium Perchlorate	76.0 "

Table 3 Characteristics of pellets

Shape	A	B	C
Diameter (mm)	3.25	5.14	6.43
Thickness (")	3.23	3.35	3.16
Density (gr/cm ³)	2.114	2.114	2.114
Apparent Density (gr/cm ³)	0.75	0.95	0.90

2. 3 燃焼実験

グラファイト・ノズルを用いた内径 75 mm、長さ 230 mm の厚肉小型ロケット・モーターで端面燃焼方式による実験を行ない、燃焼室圧力および燃焼時間を

昭和44年5月15日受理

* ダイセル(株) 千代田区有楽町1-12

** 東京大学 宇宙航空研究所 日原区駒場4-6-1

測定し燃速を算出した。推力の測定も同時に行なつた。

2. 4 物性試験

引張り試験片はダンベル形で、その平行部断面は10 mm×10 mm、長さ50 mmの角柱状である。その作成方法としては結合剤成分の場合には打抜き法を、また推進剤の場合には混在するペレットの破損をさけるため直接注型法を用いた。試験条件には引張り速度50mm/min および温度20°Cをえらんだ。圧縮試験および比重測定に用いた試料は別に作成した試料ブロックより1辺30mmの立方体に切り出されたものである。

3. 結 果

3. 1 推進剤および結合剤成分の物性

A, Bおよび破砕Bペレットを含む推進剤ではペレットはほぼ均一に分散した。Plate 1-aはBペレットを含む推進剤の切断面を示したもので白色部がペレットを黒色部が結合剤成分を示す。これに対しCペレットを含む推進剤はPlate 1-bに示すように周辺部で側面に沿って配向した。この配向は安定で注型時パイプ

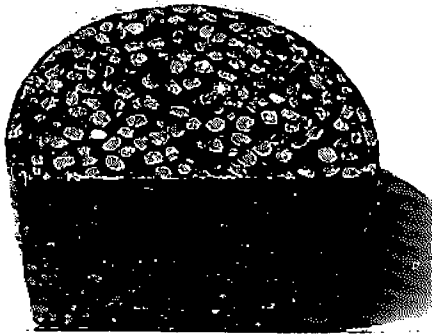


Plate 1-a
Cross-sectional view of grain containing "B" Pellet.

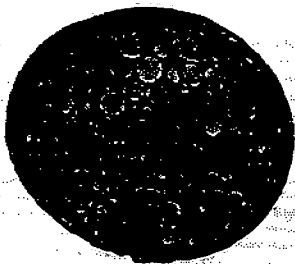


Plate 1-b
Cross-sectional view of grain containing "C" pellet.

レーションを与えても消失しない。Table 4はBペレットを53%含む推進剤および結合剤成分の物性を示したものである。推進剤の引張り強伸度が結合剤成分のそれに比較して小さくなつたのに対し圧縮弾性率および比重の増大が認められる。

Table 4 Physical properties of propellant grain and binder component

	Grain	Binder Compo.
Tensile Strength (kg/cm ²)	5.6	9.7
Elongation (%)	5.0*	20.0
Compression Strength (kg/cm ²)	36.0	26.0
Compression Modulus (kg/cm ²)	870	120
Density (gr/cm ³)	1.854	1.634

* Elongation at crack outbreak in pellets

3. 2 結合剤成分およびペレットの燃速

クロフォード・ポンプ法で測定した結合剤成分およびペレットの燃速と雰囲気圧力(圧力)との関係を

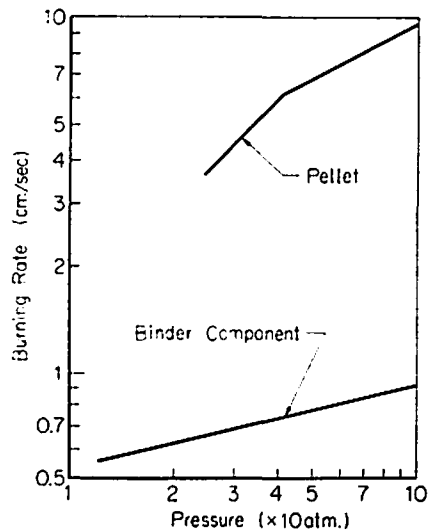


Fig 1 Burning rate vs. pressure

Fig. 1に示す。同図からペレットの燃速は結合剤成分の約10倍であることがわかる。またそれぞれの燃速を r_B および r_P 。圧力を P_C とすれば次式の関係が得られる。

$$r_B = 0.312 \times P_C^{0.23} \quad (\text{cm/S}) \quad (1)$$

$$r_P = 0.319 \times P_C^{0.78} \quad (\text{ " }) (P_C \leq 40 \text{kg/cm}^2) \quad (2)$$

$$= 0.850 \times P_C^{0.51} \quad (\text{ " }) (P_C \geq 40 \text{kg/cm}^2)$$

3. 3 ペレットの形状と燃焼室圧力波形

AおよびBペレットを用いた推進剤の燃焼室圧力波形をFig. 2 (a), (b)に示す。いずれも週期的微小圧力振動を伴い高圧となるにしたがつてその振幅は減少する。しかも平均圧力は着火後約1秒間徐々に増大し、

Table 5 Results of experiments

Runs	Pellet		Temperature of Grain °C	Kn	Pc kg/cm ²	Burning Rate mm/s	Pc max. kg/cm ²
	Shape	Content % by weight					
1	B	53.0	23	48	34.6	33.8	42.0
2	B	53.0	23	48	41.2	42.0	80.6
3	B	53.0	23	44	14.4	17.8	20.0
4	B	53.0	23		17.5	19.2	21.4
5	B	53.0	26	45	20.0	22.6	25.8
6	B	53.0	26	44	22.3	24.4	32.5
7	B	53.0	26	74	57.6	42.8	67.2
8	B	53.0	28	94	68.6	47.3	117.5
9	B	53.0	28	81	64.8	45.2	100.0
10	B	53.0	28	114	57.0	45.2	166.0
11	B	53.0	28	67	48.2	38.4	59.3
12	B	53.0	25	84	64.3	45.5	103.0
13	B	53.0	32	45	36.2	43.1	64.5
14	B	53.0	30	64	48.2	41.2	57.4
15	B	53.0	18	63	60.7	48.6	
16	B	53.0	18		34.8	35.4	43.0
17	B	53.0	74	80	60.6	45.2	66.3
18	B	53.0	55	69	48.0	41.3	58.2
19	B	53.0	55	64	48.2	40.9	67.0
20	B	53.0	-12	73	57.3	42.9	70.8
21	B	53.0	-22	80	43.2	34.6	46.9
22	B	53.0	-34	82	52.3	34.6	60.2
23	B	55.9	32	51	35.4	36.8	58.1
24	B	59.4	32	49	42.7	46.3	64.2
25	B	61.6	32	47	35.9	41.0	64.0
26	A	53.0	26	44	19.2	21.0	22.1
27	C	53.0	28	41	55.3	23.7	77.2
28	C	53.0	28	49	75.9	72.0	166
29	C	53.0	28	45	39.7	38.4	124
30	C	53.0	28	51	58.8	55.0	153
31	C	53.0	28	57	88.3	72.0	252
32	(A	26.5	28	64	39.7	34.6	77.0
	B	26.5					
33	(B	26.5	28	94	49.7	32.6	65.4
	B	26.5					
34	(A. P.	26.5	28	113	62.6	34.6	81.9
	B	26.5					
35	A. P.	26.5					
	B	53.0	28	58	28.2	24.3	43.9
36	B	53.0	28	76	36.6	33.9	38.4

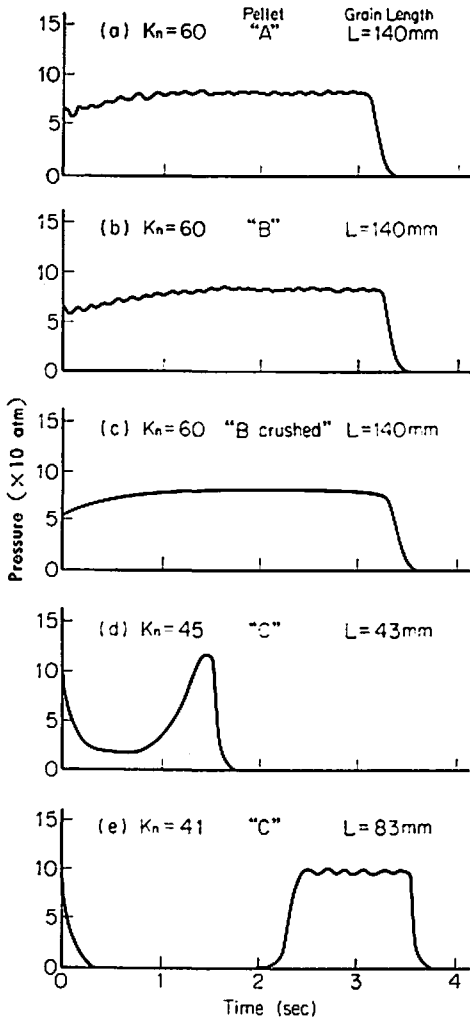


Fig 2 Typical P_c vs. time traces for propellants containing pellets.

その後ほぼ定常となる。破碎Bペレットを用いた場合には微小振動の振幅は著しく減少しまた週期性も失われた。Cペレットを用いた推進剤の場合には Fig. 2 (d), (e) に示されるように着火後誘導期間を置いてから定常燃焼に移行する。この誘導期間は外部制約係数(燃焼面積/ノズル部スロート面積) K_n を大にするにつれて短くなり、また定常燃焼で得られる圧力は他の形のペレットで得られるものに比較して著しく高い。

3. 4 推進剤の燃焼特性

推進剤の燃速におよぼす 1) ペレットの形状, 2) 燃焼圧力あるいは外部制約係数, 3) 推進剤の初期温度, 4) ペレットの混入率等の影響を求めするために一連の燃焼実験を行ない Table 5 に示す結果を得た。

3. 4. 1 燃速と平均燃焼圧力との関係

B形ペレットを 53% 含む推進剤の燃焼圧力時間曲線は前述の如く着火後一定期間に圧力上昇を示し、また長時間あるいは高圧力での燃焼ではノズル・スロート部の焼損による圧力の低下を示すが、燃速 r と平均圧力 \bar{P}_c との間には Fig. 3 から次式の関係が得られる。

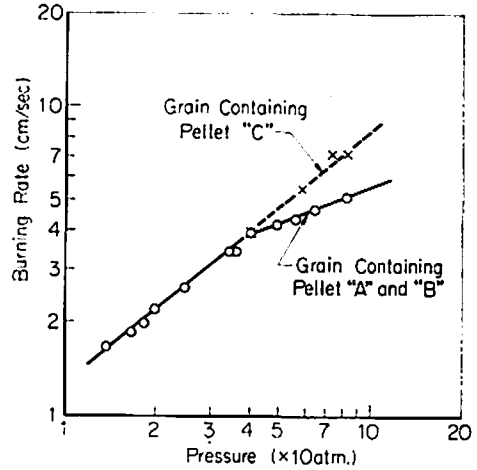


Fig 3 Burning rate vs. pressure.

$$r = 0.219 \times \bar{P}_c^{0.77} \text{ (cm/S)} \quad (\bar{P}_c \leq 40) \quad (3)$$

$$0.798 \times \bar{P}_c^{0.42} \quad (\bar{P}_c \geq 40) \quad (4)$$

AあるいはAおよびB等量混合ペレットを用いた場合も式 (3), (4) で示される。

C形ペレットの場合には圧力 40kg/cm² 以上で式 (3) で近似され、ペレット自体の燃速に近づく。

3. 4. 2 外部制約係数と最高燃焼圧力との関係

ノズル材として耐食性の高い高密度グラファイトを用いたが、燃焼初期におけるアルミナの附着によるスロート径の減小と引続くスロート部内面の焼損による径の増大が認められ、したがって本来の意味での外部制約係数を求めることは極めて困難と考えられる。したがってここでは点火前の外部制約係数 K_n に対する最高燃焼圧力 P_{max} を求め Fig. 4 に示す。平均燃焼圧力についてプロットした場合には外部制約係数 80 以上において急激に低下し、また 50 以下では両圧力共ばらつく傾向が大となる。同図より A, B あるいは A および B 等量混合ペレットを 53% 含む推進剤の最高燃焼圧力は式 (5) で、C ペレットの場合には式 (6) でそれぞれ示され、後者は前者に比較して著しく高い値を示した。

$$P_{max} = 2.85 \times 10^{-2} \times K_n^{1.65} \text{ (kg/cm}^2\text{)} \quad (5)$$

$$P_{max} = 5.74 \times 10^{-3} \times K_n^{2.64} \text{ (")} \quad (6)$$

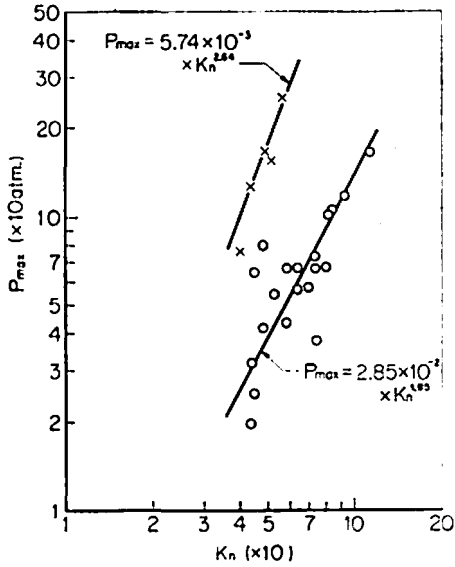


Fig 4 Maximum pressure vs. Kn burning

3. 4. 3 燃速と推進剤の初期温度との関係

ロケットモーター中に推進剤を装填した状態で恒温槽温度に保つたものを取り出し速かに燃焼する方法により燃速と初期温度との関係をしらべた。Bペレットを53%含む推進剤について -34°C から $+74^{\circ}\text{C}$ の範

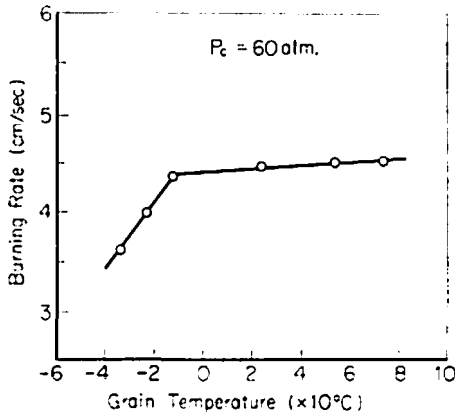


Fig 5 Burning rate vs. grain temperature.

圍における測定結果を Fig. 5 に示す。ただし燃焼圧力をすべての場合におたり同一に揃えることが困難であるため、式 (3) の圧力指数が温度に依存しないものと仮定して、燃焼圧力 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ における燃速値に換算した。同図によればこの推進剤は $-10\sim+74^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でほとんど一定の燃速であることが認められる。

3. 4. 4 燃速とペレット混入率との関係

Bペレットについて混入率を52~62%の範囲で変化させた場合の燃速を Fig. 6 に示す。ただしここでも圧力指数が混入率に依存しないものとして $40\text{kg}/\text{cm}^2$ での値に換算している。同図より燃速はほぼ混入率に比例して増大することが認められる。

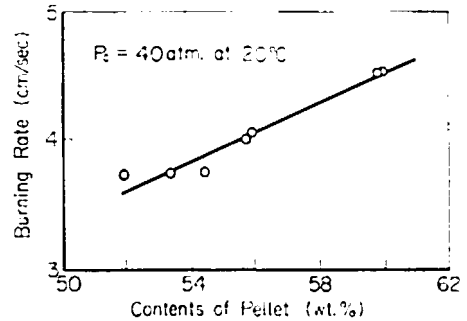


Fig 6 Burning rate vs. contents of pellets "B".

3. 4. 5 比推力

比推力の測定値は圧力 $40\sim65\text{kg}/\text{cm}^2$ ペレットの混入率52~62%の範囲で約240sを示した。

4. 考 察

4. 1 推進剤長さや微小圧力振動回数

AあるいはBペレットを含む推進剤は燃焼に際して Fig. 7 に示すように微小圧力振動を伴う。いま各試料についてその長さを全振動回数で除せば Table 6 に示すような推進剤の初期温度および圧力にほとんど依存しない値が得られる。他方破碎ペレットを含む推進剤の燃焼ではこのような現象が認められないこと、およ

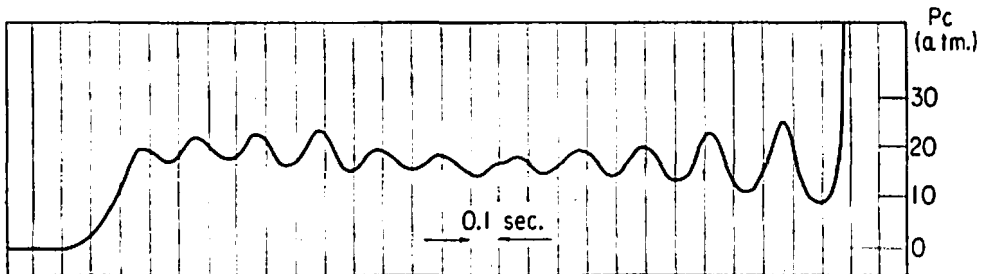


Fig 7 Typical chamber pressure-time trace, run No. 4, grain length: 46mm

Table 6 Grain length divided by total numbers of pressure waves (L).

Run	Temperature of Grain	\bar{P}_c	L
1	23 °C	34.6 atm.	4.38 mm
2	23	41.2	5.81
4	23	17.5	4.18
5	26	20.0	5.00
7	26	57.6	4.32
8	28	68.6	5.27
9	28	64.8	4.52
10	28	57.0	4.13
11	28	48.2	4.38
12	25	64.3	4.54
14	30	48.2	4.22
18	55	48.0	4.21
20	-12	57.3	4.50
23	32	35.4	4.29
24	32	42.7	3.90
25	32	35.9	4.71
32	28	39.7	4.29

Mean L: 4.48 mm

びBペレットを含む推進剤の中断燃焼表面にはほとんどペレットが露出していないことから燃速の著しく異なる両成分がそれぞれ交互に燃焼し圧力振動を生ずるものと考えられ、したがってここに得られた数値は平均ペレット間距離である平均ペレット径 (L_p) と平均ペレット間々隙 (L_B) との和 (L) を表わすものと考えられる。またこのアルミニウムを20%含むペレットは樹脂等の燃料成分で被覆されても燃速に変化がなく、樹脂自体もほとんど焼損を受けないことから、燃速に関して両成分の間には、一次的燃焼波を仮定した場合、相互作用はなくむしろ簡単な加算性のあることが推測される。いまこの加算性を仮定すれば推進剤の燃速 (r) は次式で表わされる。

$$r = L \cdot r_p \cdot r_B / (L_p \cdot r_B + L_B \cdot r_p) \quad (7)$$

ここで r_p , r_B および L は実測により、また L_p , L_B はある特定圧力での r の値を与えて求めることができる。これらの値を式 (7) に代入し、他の燃焼圧力に対する r の値を算出すると広い圧力範囲で実測値と極めて良く一致することが認められた。この事実は先に述べた圧力振動とペレットの周期的燃焼との関係を裏づけるものといえる。

4.2 ペレットの形状と推進剤の燃焼特性

推進剤の燃速が式 (7) で表わされるとすれば L_p の増大あるいは L_B の減少に伴い r はペレット自体の燃速に近づく、たとえば Fig. 6 での燃速の増大は L_B の減少に基づくものと考えられる。またBペレットを

用いた推進剤について L_p , L_B を求めるとそれぞれ 4.16mm および 0.32mm が得られる。この L_p に B ペレットの径に対する C ペレットのその割合で増大した 5.20mm を L_p とし、燃焼圧力 100 kg/cm² における燃速を算出すると 6.1cm/s となり Bペレットのその 1.1 倍になる。この条件はCペレットを用いた推進剤で周辺部のペレットが燃焼方向に対し平行に配列している部分で成り立つものと考えられるが、実測値より外挿して得られる値は約 8.0cm/s となり、ペレットの燃速 (9.5cm/s) に近い。この原因として配向ペレットでは先に述べた両成分間の相互作用が無視し得なくなり、その結果実質的に L_B が著しく小さくなったものと推測される。周辺部と中央部とでこのように燃速が異なれば推進剤の燃焼表面は着火して後に平面から円錐状に変形し燃焼面積を著しく増大させるであろう。Cペレットを用いた推進剤に見られる着火後に誘導期間が存在すること、および定常燃焼時の見掛け外部制約係数がBペレットの 1/2 以下に過ぎないことはこのような理由からと考えられる。

4.3 比推力

ペレットの混入率と推進剤の組成との関係を Table 7 に示した。この組成領域での理論比推力は燃焼圧力

Table 7 Over-all formulation of propellants.

% of Pellet	50	55	60
Polyurethane	12.7	11.4	10.1
Aluminum Powder	12.2	12.9	13.7
Copper-Chromite	2.8	3.0	3.1
Ammonium Perchlorate	72.3	72.7	73.1
Density (gr/cm ³)	1.84	1.87	1.89
Isp (Obs.) (kg-sec/kg)	240	240	240

70kg/cm² で約 260 s 程度であつて、組成によりほとんど変化しない。実測値は 240 s でほぼ一定値である。しかしながら推進剤の性能を比推力と比重との積で比較する場合、同表より、あるいは燃料結合剤を分子中に結合されている酸素原子数のより少ない例えばポリブタジエン等で置換した場合、ペレットの混入率増大は更に大きな意義をもつであろう。

5. 結 論

四種の形状の A. P-C. C-Al 系ペレットをポリウレタン系混成推進剤中に分散して得られる新しい推進剤についてその機械的特性ならびに燃焼特性を実験的に求め、次の事柄が明らかとなつた。

1) ペレットを50%から62%含む推進剤は注型法により容易に成型することが可能であり、また得られた推進剤は端面燃焼型推進剤として必要とされる安定でしかも高い燃速と勝れた機械相強度を持つている。

2) 燃速はペレットの混入率およびペレットの形状により変化するが、特に後者による影響は大きい。扁平ペレットを使用した場合、推進剤の周辺部で燃焼方向に沿って配向するため、燃速が著しく増大し燃焼圧力 70kg/cm^2 で 7.0cm/s の燃速を示した。これに対し比較的に対称形のペレットでは配向が認められず 4.7cm/s の燃速を示し、なおこの系ではペレットと結合剤成分それぞれの燃速との間に相互作用はなく簡単な加算性が認められる。

3) 推進剤の初期温度による燃速への影響は -10°C から $+74^\circ\text{C}$ の間ではほとんど認められない。

4) ここで検討された推進剤の組成はほぼ化学量論比に相当するもので約 260s の理論比推力を有するが、実測では 240s に止まつた。

文 献

- 1) Yamazaki, K. Kishi, K., Proc. of 7th Inter. Sympo. on Space and Science, Tokyo, '67, pp69
- 2) U. S. P., 3,050, 423

Composite Propellant Containing Pellets Consisted of Ammonium Perchlorate-Copper Chromite-Aluminum.

by K. Kishi* and K. Yamazaki**

The physical properties and burning characteristics of polyurethane-composite propellant containing pellets consisted of ammonium perchlorate-copper chromite-aluminum have been investigated experimentally.

The results deduced are as follows;

1) The propellants containing the pellets from 50% to 62% by weight respectively are not only prepared very easily by casting procedure regardless of shape of pellet used, but also have good physical properties as end-burning grain.

2) Both of contents and especially shape of the pellets affect the burning rate of the propellants. Flat-shaped pellets are apt to so orient in parallel with wall of casting vessel as to increase the burning rate drastically in comparison with non-oriented one. The burning rate of propellant containing oriented pellets is about 7.0 cm/s at ambient pressure of 70 kg/cm^2 , and that of propellant containing non-oriented one is 4.7 cm/s .

3) The effect of temperature on the burning rate of this propellant is negligible between -10°C and $+74^\circ\text{C}$.

4) Although these propellants investigated have stoichiometric composition and about 260 sec of theoretical specific impulse, observed ones are 240 sec .

(* Daicel Ltd., No. 12, 1-Chome, Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo

**Institute of Space and Aeronautical Science, Univ. of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo)