

アンチヨーク型固体燃料ラムジェット用燃料の燃焼速度特性

那賀川一郎*, 桑原卓雄*, 河野通方**

アンチヨーク型固体燃料ラムジェット用の燃料は、燃料成分過剰な固体燃料を約1 MPa以下の低圧で燃焼させなければならないこと、アンチヨーク型特有の空燃比の変化を抑える機能の特性は燃料の燃焼速度特性によることから、燃焼機構を把握する事が重要な課題である。数多く研究がなされてきたロケット用の推進薬と比較し、燃料成分が過剰で酸化剤の添加量ははるかに小さいことから、燃焼機構も大きく異なると考えられる。

本研究では、ボロンを添加した燃料成分過剰なコンポジット系の固体燃料について実験を行い、ボロンを添加することにより低圧での自立燃焼性が良くなること、ボロンの添加量を増加させるほど大きく燃焼速度が増加することが得られた。そして、その原因はボロン粒子の表面が固体燃料の燃焼表面近傍の固相で反応し発熱する事であることを明らかにした。

1. 緒 言

アンチヨーク型固体燃料ラムジェットは、ガスジェネレータで燃料成分過剰な固体燃料を一次燃焼させ、その燃焼ガスを二次燃焼室で大気から導入した空気と混合し燃焼させる形式のものである。図1にその基本構成を示す。ダクトドロケットとの違いは、ガスジェネレータと二次燃焼室の間の流れがチョークしていない点である。そのため、固体燃料はほぼ2次燃焼室圧力に等しい圧力で燃焼する。2次燃焼室圧力は、流入空気量が増加すると上昇し減少すると低下するため、固体燃料の燃焼圧力が流入空気量の変化に応じて変化することになる。固体燃料の燃焼速度は通常燃焼圧力が上昇するに連れて増加するため、流入空気量と燃料流量の比（従って以下A/Fと略す）の変化を自動的に小さくする機能がある。この特性は高燃焼性を得るために望ましい機能である。

このアンチヨーク型固体燃料ラムジェットの技術課題の一つは、ラム圧縮で得られる約1 MPa以下の低圧で燃料過剰な固体燃料を自立燃焼させることである。

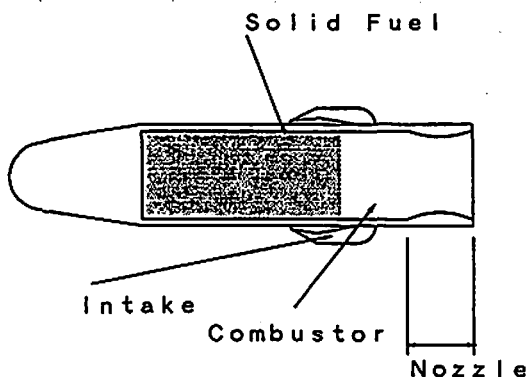


Fig. 1 Basic configuration of an un-choked solid fuel ramjet

また、流入空気流量に対する燃料ガス流量の変化のしかたは固体燃料の持つ燃焼速度特性に依存することより、燃料成分過剰な燃料の燃焼速度特性を調べその燃焼機構を解明することは重要な課題である。

本研究は、酸化剤としてロケット用推進薬で十分実績のある過塩素酸アンモニウム (Ammonium Perchlorate, AP)、燃料成分としてバインダーの末端カルボキシ基ポリブタジエン (Carboxyl Terminated Polybutadiene, CTPB) 及び重量当たりの発熱量の大きいボロンからなる燃料の燃焼速度特性についての研究である。酸化剤の添加量は、通常のロケット推進薬に比較して遥かに少ない40%と50%のものを用いた。

2. 実験方法

燃焼速度を求める実験はチムニー型ストランドバー

1994年10月31日受理

*日産自動車(株)宇宙航空事業部研究開発センター

〒350 埼玉県川越市市場新町21-1

TEL 0492-31-1114

FAX 0492-31-1116

**東京大学航空宇宙工学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-3812-2111

FAX 03-3818-7493

表 1 燃料組成 (wt%)

	AP ¹⁾	CTPB	B ²⁾	Al ₂ O ₃ ³⁾
Prop. 1	50	25	25	
Prop. 2	50	30	20	
Prop. 3	50	40	10	
Prop. 4	50	45	5	
Prop. 5	50	50	0	
Prop. 6	40	30	30	
Prop. 7	40	30	30	
Prop. 8	40	30		30

注 1) 平均粒径20 μ m2) Prop. 7は平均粒径9 μ m, その他は0.9 μ m3) 平均粒径7 μ m

ナーを使用した。燃焼表面近傍の温度分布の測定には、約7×7×50mmのストランド片を縦に2等分し、線径5 μ mのS熱電対を挟みポリビニルアルコール系の接着剤で接着したものを実験片として使用した。燃焼表面が下方に進行するにしたがって燃焼表面が試験片内に埋め込まれた熱電対の接点に近づき、ついには燃焼表面から接点が見え出す。この過程の温度の時間変化を試験片内の熱電対により測定する。燃焼速度を時間に乗じることにより、燃焼表面近傍の一次元の空間的溫度分布を得ることができる。

実験に用いた燃料の組成を表1に示す。いずれも酸化剤としてAP、燃料成分としてバインダーのCTPB及びボロンからなる燃料である。酸化剤割合は少ないほど理論Isp性能は良くなるが、自立燃焼性を考慮してAPの添加量は40%と50%のものを選んだ。APの平均粒径は20 μ m、ボロンの平均粒径はProp. 7を除き0.9 μ mであり、Prop. 7のボロンの平均粒径は9 μ mである。Prop. 8の酸化アルミニウム(Al₂O₃)の平均粒径は7 μ mである。

3. 実験結果と考察

Prop. 1～5の燃料の燃焼速度特性を図2に示す。ボロンが添加されていないProp. 5では約5 MPa以下の圧力では自立燃焼しないが、ボロンが添加されているProp. 1～4では、1 MPa以下の低圧下でも自立燃焼している。ボロンの添加量が増加することによって、圧力指数は0.3～0.4の範囲にあり大きく変化しないが、燃焼速度は大きく増加する。6 MPaにおける燃焼速度の増加率を

$$\epsilon_r = (\gamma - \gamma_s) / \gamma_s \quad (1)$$

と定義する。ここで、 γ は燃焼速度、 γ_s はボロンが添

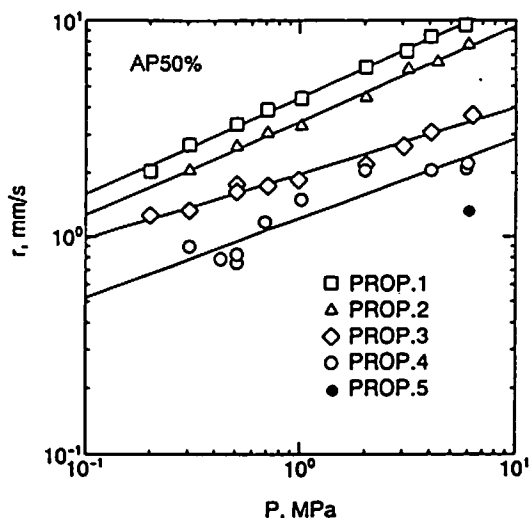


Fig. 2 Burning rate characteristics 1

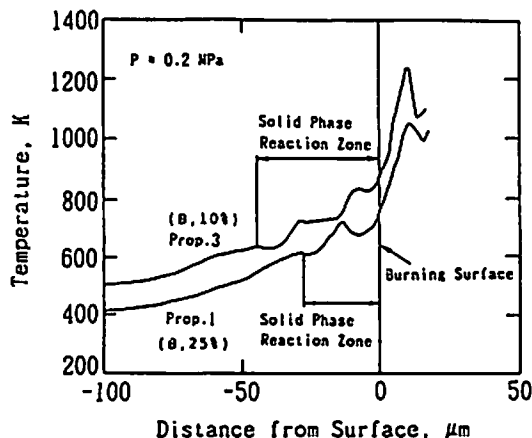


Fig. 3 Temperature profiles near burning surfaces of solid fuels

加されていないProp. 5の燃焼速度である。 ϵ_r はボロンの添加量を増加させるほど増加し、ボロンの添加量25%では燃焼圧力6 MPaの点で、約6に達する。

Prop. 1とProp. 3の燃焼表面近傍の温度分布の測定結果の例を図3に示す。燃焼圧力は約0.2 MPaである。燃焼表面はサバデル¹⁾の方法により決定した。燃焼表面温度は、ボロンの添加量25%のProp. 1が約710 Kであり、ボロンの添加量10%のProp. 3が約840 Kとなっており、ボロンの添加量の多いもののほうが低くなっている。固相側の燃焼表面近傍に温度分布の曲線が波をうちながら上昇している領域がある。この領域は化学反応が起こっている領域であると考えられ、仮に固相反応層と定義すると、Prop. 1では、燃焼表面下約30 μ mの約610 Kの点から燃焼表面まで、Prop. 3

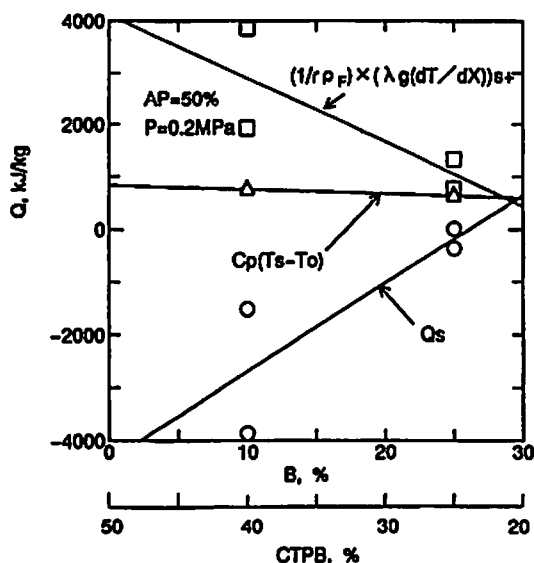


Fig. 4 The relation between the heat balance and the concentration of Boron and CTPB

では燃焼表面下約40 μ mの約630 Kの点から燃焼表面までの領域が固相反応層である。どちらも固相反応層の開始点はAPの分解温度とほぼ一致している。

燃焼表面近傍の熱の流れを一次元的に考えると、燃焼表面でのエネルギーバランスは、気相からの熱の伝達量と燃料が燃焼表面温度まで上昇するのに必要な熱量から固相反応層での発生熱量を引いたものが釣り合っていると考えられ次式で表すことができる。

$$\gamma \rho_F (C_p(T_s - T_o) - Q_s) = \lambda_g (dT/dX)_{s+} \quad (2)$$

ここで、 ρ_F は固体燃料の密度、 C_p は固体燃料の定圧比熱、 T_s は燃焼表面温度、 T_o は固体燃料の初期温度、 Q_s は固体燃料の単位質量あたりの固相反応層での発生熱量、 λ_g は燃焼表面近傍の燃焼ガスの熱伝導率、 $(dT/dX)_{s+}$ は燃焼表面気相の温度傾斜である。燃焼表面近傍の温度分布の測定から求めた T_s 、 $(dT/dX)_{s+}$ を用いると、気相からの固体燃料単位質量あたりの伝熱量 $(1/\gamma \rho_F) \times \lambda_g (dT/dX)_{s+}$ 、及び Q_s を求めることができる。表2に計算に用いた定数、及び測定値を示す。温度分布の測定は、各燃料に対しそれぞれ2回実施している。同じ燃料での測定値の差は主にAPと熱電対の位置関係によって生じると考えられる。計算結果は図4に示すように、 Q_s はボロンの添加量が10%から25%に増加することにより、約2 MJ/kg増加しているが $(1/\gamma \rho_F) \times \lambda_g (dT/dX)_{s+}$ はむしろ減少している。これに対し、 $C_p(T_s - T_o)$ は大きく変化していない。これは、ボロンの添加量が増大することによって Q_s が増大し、燃焼速度が増大することを示している。

表 2 計算に用いた定数及び測定値

項 目	Prop. 1		Prop. 3	
T_s K	716	693	816	793
dT/dX K/ μ m	33.1	19.6	39.7	79.4
T_o K	293		293	
γ mm/s	2.04		1.26	
ρ_F kg/ m^3	1582		1370	
C_p kJ/(kg $\cdot$ K)	1.57		1.50	
λ_g W/(m $\cdot$ K)	0.1		0.1	

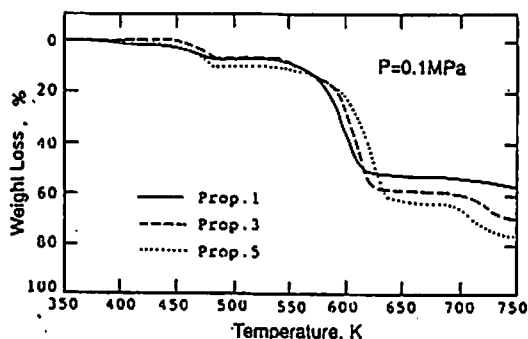


Fig. 5-1 Results of thermogravimetry

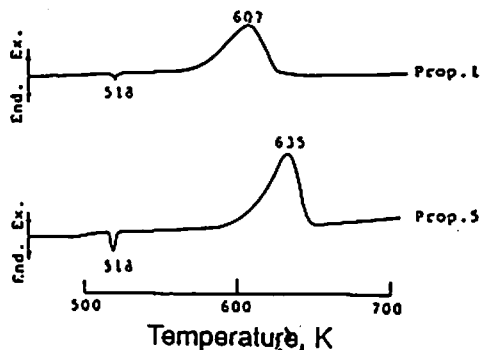


Fig. 5-2 Results of differential thermal analysis

Fig. 5 Results of thermal analysis

固相でのボロンの反応を確認するために、熱重量測定と示差熱分析を実施した。実験装置は理学社の「THERMOFLEX TG8110」を使用した。図5-1はProp. 1, Prop. 3とProp. 5の熱重量測定の結果を示す。約470 Kにおける重量減少は、可塑剤によるものである。520 Kから630 Kにおける重量減少は主にAPの発熱分解によるものである。この過程でCTPBもAPの分解熱を受けて分解が進む。Prop. 3とProp. 5の場合は、690 Kから750 Kまでの間に3段階目の重

量減少が発生する。CTPB単体の場合、2段階目の重量減少は発生せずこの温度範囲で分解していることから、この3段階目の重量減少は、APの分解する2段階目の重量減少で分解しきれなかったCTPBの分解によると考えられる。Prop. 1の場合はほとんど全てのCTPBが2段階目の重量減少で分解し、3段階目の重量減少は発生していない。また、ボロンの添加量が増加するにつれて、2段階目の重量減少が速く進んでいる事がわかる。

図5-2はProp. 1とProp. 5の示差熱分析の結果を示す。518Kの吸熱ピークは、APの結晶が斜方晶系から立方晶系に移移する事によって発生したものである。Prop. 1の発熱ピークは607KでありProp. 5の発熱ピーク635Kより、約20K低くなっている。この発熱ピークは熱重量測定で2段階目の重量減少に対応している。

図5より、ボロンの添加量が増加するにしたがって、燃料成分の分解が促進され、より低温で分解が完了する事が得られた。この結果は、燃焼表面近傍の温度測定において、Prop. 1がProp. 3に比べ燃焼表面温度が低下している結果と一致し、ボロンが固相で反応し、 Q_f が増加することによって燃焼速度が増加することが再確認された。

図6に燃焼表面近傍の最高到達温度の実験値および断熱火炎温度の理論値を示す。実験値は約1200K~1400Kであり、ボロンが反応するとして計算した理論値と反応しないとして計算した理論値の間にあり、ボロンの添加量によってあまり変化しない。マセックら²⁾によるとボロン粒子の着火温度が1850Kから2000Kであることから、ボロン粒子は気相では着火せず気相に大きな熱量を与えることはないと考えられる。

Q_f が増大する要因としては、前述のようにボロンが固相反応層で発熱反応することによるほかに、CTPBの添加量が減少したためにCTPBが分解に要する熱量が減少することによる要因が考えられる。そこで、CTPBの添加量も固定し、添加粒子の種類を変化させて燃焼速度特性の違いを求める実験を行った。

Prop. 6~8の燃料はAP、CTPBの添加量は同一で、添加する粒子の種類を変化させている。Prop. 6, 7はどちらもボロン粒子が添加されているが、平均粒径がProp. 6では0.9 μ m、Prop. 7では9 μ mと異なっている。Prop. 8には反応しない酸化アルミニウムが添加されている。

Prop. 6~8の燃料の燃焼速度特性を図7に示す。酸化アルミニウムの添加されたProp. 8はボロンが添加されているProp. 6, 7に比べ燃焼速度が小さい。また、粒径の大きなボロンが添加されているProp. 7は、粒径の小さいボロンが添加されている燃料Prop. 6より

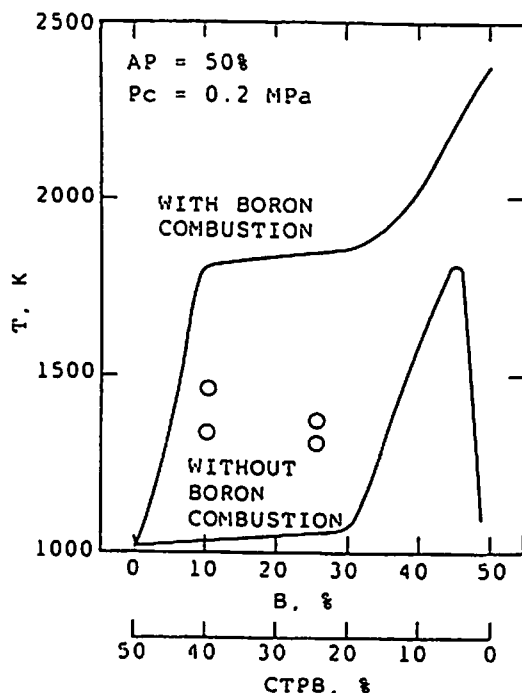


Fig. 6 Adiabatic flame temperature and final temperature as a function of concentrations of Boron and CTPB

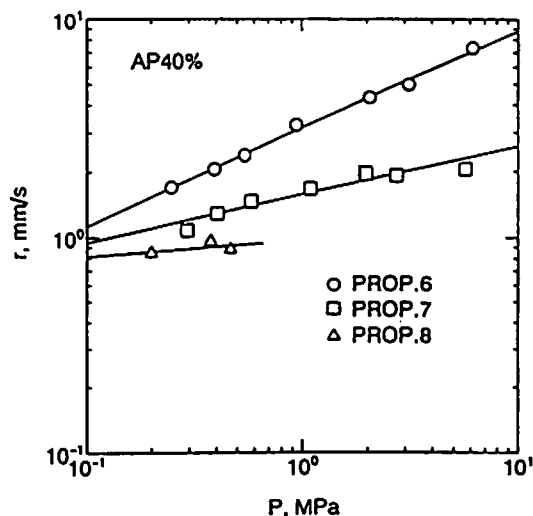


Fig. 7 Burning rate characteristics 2

燃焼速度が小さくなっている。ボロンの粒径によって燃焼速度の変化する理由は前述の考察から、ボロンが燃焼表面近傍の気相では着火せず気相に大きな熱量を与えることはないと考えられることにより、気相からの伝熱量が変化しているのではなく、 Q_f が変化しているためであると考えられる。Prop. 6~8ではCTPBの添加量は同じでも添加粒子を変えることにより燃焼

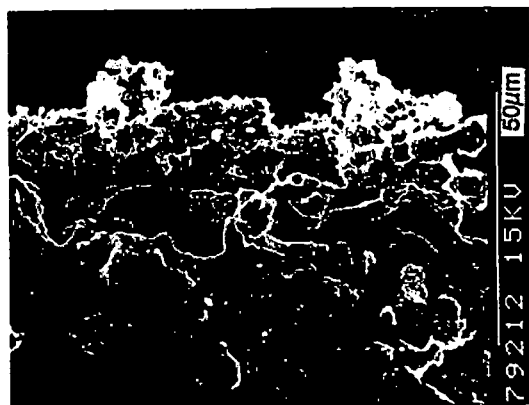


Fig. 8 The vertical section near the burning surface observed with a scanning electron microscope

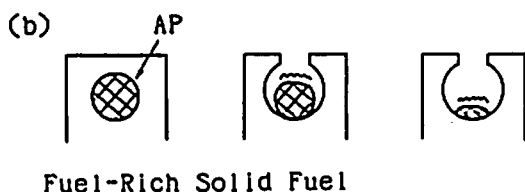
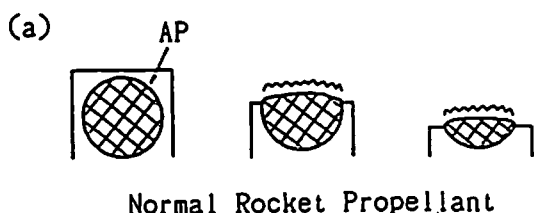


Fig. 9 The combustion model of solid fuels

速度が大きく変化しており、添加粒子の反応熱量の差が Q_r に大きな影響を与えていると考えられる。単位質量あたりの表面積の小さい、粒径の大きなボロンの添加された燃料のほうが燃焼速度が小さいことから、ボロン粒子の反応量がボロン粒子の表面積に依存しており、ボロン粒子はその中心までは反応せず、表面近傍のみが反応していると考えられる。反応しない酸化アルミニウムの添加されたProp. 8は Q_r がさらに小さくなるため、燃焼速度がさらに小さくなっていると考えられる。

4. 燃焼モデル

図8はProp. 6を約1MPaから約0.1MPaに急激に圧力を降下させて燃焼を中断させ、燃焼表面の断面を走査電子顕微鏡で観察したものである。燃焼表面下約30μmまでの所に多くの空隙が見られるが、これはAPが先に分解してできたものであると考えられる。この燃焼表面下約30μmの領域は前項で述べた固相反

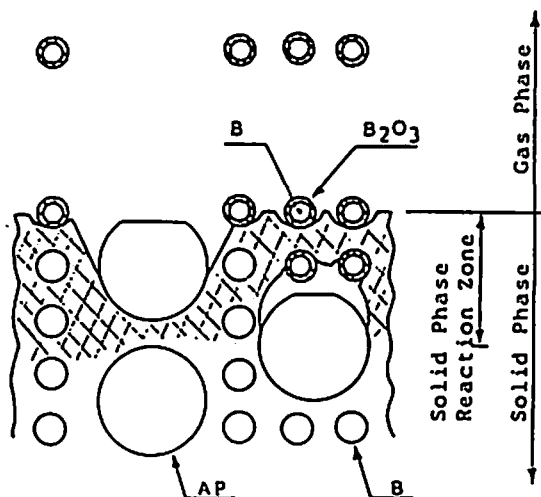


Fig. 10 The combustion model of solid fuels with Boron

応層に当たると考えられ、気相の部分と固相の部分が存在する燃料成分過剰な固体燃料に特徴的な領域であると考えられる。図9は、ロケット用コンポジット推進薬と、固体燃料ラムジェットに使用される燃料成分過剰な固体燃料の燃焼形態について比較したものである。ロケット用コンポジット推進薬ではAPが80%近くを占めるためにAPが分解すると周りのバインダーもほぼ同時に分解する。APの添加量が少ない固体燃料ではバインダーの割合が大きいためAPの分解時にバインダーが分解しきれず遅れて分解して行く。このように固体燃料ではAPの分解より遅れてバインダーが分解するために、バインダーの分解が進行中であるような領域が発生する。図10は燃料成分過剰な固体燃料において、ボロン粒子が燃焼速度を増大させる作用機構をモデル化したものであり、次のような機構を表している。前項で考えた固相反応層は、APの分解が始まる点が開始点であり、バインダーが完全に分解する点までの領域であり、AP粒子の近傍は気相でありバインダーが残っているところはバインダーが分解中であるような領域である。その領域ではAP粒子が先に分解してAPの分解ガスを発生し、この分解熱や反応熱などの熱によりAP粒子の周囲のバインダーは分解する。しかし、バインダーは分解しきれずに残ってしまう。このときボロン粒子が添加されていると、ボロン粒子が分解しつつあるバインダーの中でAPの分解ガスに触れ、ボロン粒子の表面が酸化反応する。この酸化反応で発生する熱が残されたバインダーの分解を促進する。酸化皮膜で覆われたボロン粒子は、燃焼表面から飛び出しても温度が低いため着火せず、気相に大きな熱量を与えることはない。したがって、前

項の温度測定の結果の示すように、ボロンの添加量を増加すると Q_i が増加するが、気相からの伝熱量は増加しない。この結果は桑原ら³⁾のボロンを添加したAPコンボジット推進薬の研究結果、すなわち、ボロンを添加すると燃焼速度が増加する理由は、 $(dT/dX)_{\infty}$ が増加し、気相からの伝熱量が増加することによると言う結果と異なっている。推進薬にボロンを添加した場合は、AP粒子の分解とほぼ同時にバインダーも分解するため、ボロンは燃焼表面上で反応し気相からの熱の伝熱を増加させると考えられる。

このモデルに基づいて、Prop. 1～Prop. 5のようにAPの添加量を50%一定にして、ボロンとCTPBの添加量を変化させた場合の Q_i の変化量を見積もってみる。ボロン粒子を球形と仮定し、ボロン粒子1個あたりの発生熱量を Q_{B1} としたとき、 Q_m は次式のように書くことができる。

$$Q_{B1} = H_B \rho_B \frac{4\pi}{3} (R_B^3 - (R_B - t)^3) \quad (3)$$

ここで、 H_B は単位質量あたりのボロンの発熱量、 ρ_B はボロンの密度、 R_B はボロン粒子の半径、 t は固相反応層で反応するボロン粒子の反応層の厚さである。単位質量の固体燃料に含まれるボロン粒子の個数を N とすると、

$$N = \frac{X_B}{\rho_B \frac{4\pi}{3} R_B^3} \quad (4)$$

ここで、 X_B は固体燃料中のボロンの質量分率である。固体燃料単位質量あたりのボロンの固相反応層での発生熱量を Q_B とすると、 Q_B は次式で求めることができる。

$$Q_B = N \cdot Q_{B1} \quad (5)$$

Q_{CT} を固体燃料単位質量あたりのCTPBの分解に必要な吸収熱量とすると、

$$Q_{CT} = (0.5 - X_B) \cdot H_{CT} \quad (6)$$

である。ここで、 H_{CT} は単位質量あたりのCTPBの分解に必要な吸収熱量である。 Q_i の変化量を ΔQ_i とすると、

$$\Delta Q_i = Q_B - Q_{CT} \quad (7)$$

と表すことができる。

t の見積については、次のように行う。このモデルではボロン粒子はほとんどすべて固相反応層で反応すると仮定しており、ボロンの燃焼効率 η_B と t の関係

は下式のようになる。

$$\eta_B = \frac{\frac{4\pi}{3} (R_B^3 - (R_B - t)^3)}{\frac{4\pi}{3} R_B^3} \times 100 \quad (8)$$

この関係からボロンの燃焼効率のデータを使って t を求めることができる。たとえば、三谷ら⁴⁾が同様な固体燃料のストランドバーナー実験においてボロンの燃焼効率を求めた結果から見積もると、AP、CTPB、ボロンの燃料で $R_B = 0.65 \mu\text{m}$ 、燃焼圧力 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ においては、約15%であるので、(8)式より $t = 0.034 \mu\text{m}$ と求められる。 t はボロン粒子の粒径によって変化しないとすると、Prop. 1 及び Prop. 3 に添加された $R_B = 0.45 \mu\text{m}$ の場合は $\eta_B = 23\%$ となる。

この t と $H_B = 59 \text{ MJ/kg}$ 、 $\rho_B = 2340 \text{ kg/m}^3$ 、 $H_{CT} = 1.51 \text{ MJ/kg}$ ⁶⁾ の値を使って (3)～(7) 式より Prop. 1～Prop. 5 の、 Q_B 、 Q_{CT} 、 ΔQ_i を求めた。図11は、計算結果を示す。 ΔQ_i はCTPBをボロンで置換するとボロンの添加量が多くなるほど増加する。その要因は Q_{CT} の減少ではなく、 Q_B の増加が主要因であることがわかる。これは実験結果からの考察と一致する。Prop. 3 の実験値の Q_i の平均値を Q_a とすると、

$$Q_i = Q_a + (\Delta Q_i - \Delta Q_a) \quad (9)$$

よりボロン添加量とCTPBの添加量に対する Q_i の関

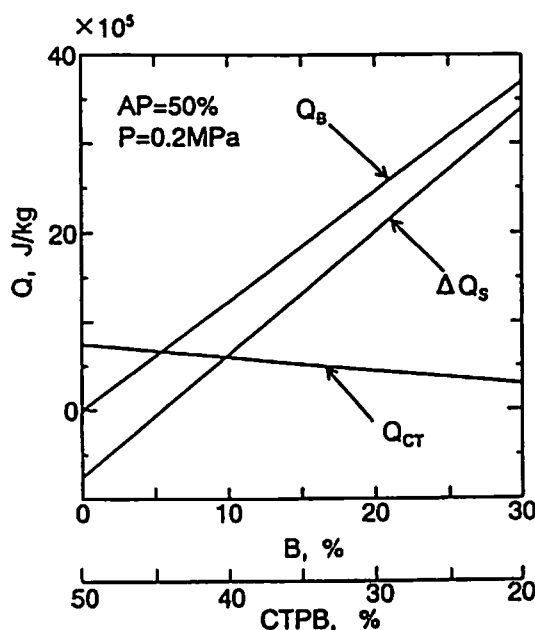


Fig. 11 The change of Q_i as a function of concentrations of Boron and CTPB

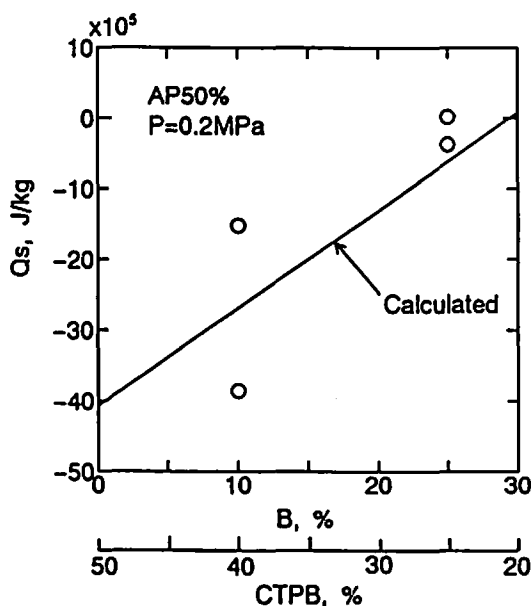


Fig. 12 Q_s as a function of concentrations of Boron and CTPB

係が求められる。ここで、 ΔQ_{at} はProp. 3の ΔQ_s である。図12は、計算結果の Q_s と実験値を比較したものである。ボロン添加量とCTPBの添加量の変化に対する Q_s の変化の傾向は、計算値と実験値ではほぼ一致しており、ボロン粒子の表面が固相反応層で酸化反応するとしたこの燃焼モデルは妥当であったと考えられる。

5. 結 論

固体燃料の燃焼速度特性について実験的に求めることにより次の結論を得た。

- (1) AP, CTPB系の燃料成分が過剰な燃料において、APの添加量を固定しCTPBをボロンで置換すると、1 MPa以下の低圧でも自立燃焼し、ボロンの添加量が増大するにつれて燃焼速度も増加する。
- (2) 燃焼表面近傍の温度分布測定の結果、APの添加量を固定してCTPBをボロンで置換し、ボロンの添加量を増大させて行くと固相の発熱量が増

大することが得られた。

- (3) AP, CTPBの添加量を一定にし、ボロンの粒径を変えた燃料及び反応しない酸化アルミニウムを添加した燃料の燃焼速度特性を比較することにより、(2)における増大は、ボロン粒子の表面が固相反応層で反応するときには発生する熱によることが得られた。
- (4) 固相反応層は、APの分解が始まる点からバインダーの分解が終了する点までの領域であり、ボロン粒子はこの領域で反応し、バインダーの分解を促進する。
- (5) ボロン粒子の表面が固相反応層で反応するときには発生する熱により Q_s が増加して燃焼速度が増大し、気相ではボロンの反応はほとんど進まないとしたモデルを基に、 Q_s の増加量を計算し実験値と比較すると一致した傾向が得られた。したがって、この燃焼モデルは妥当であったと考えられる。

謝 辞

本研究において、ご指導、ご助言をいただきました防衛庁技術研究本部第三研究所久保田研究企画官に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) A. J. Sabadell, T. Wenograd, and M. Summerfield, AIAA Journal, Vol. 3, No. 9, P. 1580 (1965)
- 2) A. Macek and J. M. Semple, Thirteenth Symposium (International) on Combustion, P. 859 (1971)
- 3) T. Kuwahara and N. Kubota, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 14, P. 43 (1989)
- 4) T. Mitani and M. Izumikawa, J. of Spacecraft, Vol. 28 P. 79 (1991)
- 5) R. Pein and F. Vinnemeier, J. of Propulsion and Power Vol. 8, No. 3, P. 609 (1992)
- 6) G. Lengelle, J. Brulard, and H. Moutet, Sixteen Symposium (International) on Combustion, P. 1257 (1977)

Burning rate characteristics of solid fuels for an un-choked solid fuel ramjet

by Ichiro NAKAGAWA*, Takuo KUWAHARA*, and Michikata KONO**

It is important for solid fuels for an un-choked solid fuel ramjet to understand the combustion mechanism, because they must burn under lower than 1 MPa pressure, and the characteristics for it to control the change of air to fuel ratio depends on the burning rate characteristics of them. Compared with rocket propellants, they are fuel-rich composition and the concentration of oxidizer is very little. Therefore there is great difference between the combustion mechanism of them.

In this study, the experiments with composite solid fuels which contains boron were conducted, and it was obtained that to contain boron improves the characteristics of the self-sustaining combustion under low pressure, and the burning rate increases as the concentration of boron increases. And it was proved that it is caused by that the surface of boron particles reacts in the solid phase reaction zone and releases heat.

(*Research & Development Center Aerospace Division, Nissan Motor Company Ltd., Matobashinmachi 21-1, Kawagoe 350, Japan

**Department of Aeronautics and Astronautics, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113, Japan)