

a considerable amount of sulphur vaporizes escaping from the system before the reaction sets in. In the system (potassium chlorate, sulphur, glue), however, the capture of sulphur by glue takes place so as to activate sulphur before its vaporization increases appreciably, and glue itself becomes enveloped by the captured sulphur. As a result, along each combustion rate curve the reaction appears first between potassium chlorate and sulphur, and after the whole sulphur has been used up there, the oxidation reaction of glue follows. Since such a process was found commonly in the case of some carbon-containing substances used instead of glue and in particular it reveals itself most impressively in the case of active carbon, it is inferred that the force of capturing sulphur is nothing but the attracting one of carbon atoms in those carbon-containing substances which has come to work on sulphur as the result of activation.

Supplemental:

Some of the above results was further examined as follows. (Experimental) (i) The X-ray diffraction patterns show that in the mixture of sulphur and a carbon-containing substance such as active carbon, coal, charcoal, starch or glue an interaction is induced

between the two components by the heat-treatment at relatively low temperatures (120 ~250°C). This interaction was identified with the capture of sulphur by the carbon-containing substance. (ii) The types of combustion reaction inferred in the above analysis was verified by the chemical analysis of the combustion residues. (iii) The activation of sulphur resulting from its being captured was ascertained by that the ignition temperature of potassium chlorate-sulphur reaction was lowered markedly by the active carbon present in the system without participating in the reaction explicitly.

(Theoretical) The vaporization of sulphur preceding the reaction of the system (potassium chlorate, sulphur) was approximated as its sublimation at the temperature inducing the reaction, since the rise in temperature is supposed very rapid in its activation step. This assumption was verified by that the temperature giving the vaporization of sulphur at the ratio of potassium chlorate to sulphur 1.2 and 1.5 where the two types of reaction between them was completed respectively was found, by some calculation, equal to that of the decomposition of potassium chlorate, provided this decomposition brings about the reaction of the system.

ロケット推進用火薬の燃焼 (第1報)

相 川 進*

1. 概 説

ロケット用固体推進薬は無煙火薬の様な均質系推進薬と、コンポジット火薬の様な不均質系推進薬とに分けて考えられる。

前者の無煙火薬は研究の歴史が長く、製造方法は確立されており、機械的強度が大きく、無煙にして、信頼性大である。

之等の性能を具備した無煙火薬の中で、発生エネルギーが大きく、複雑な溶剤除去の必要が無いダブルベース無溶剤火薬が、特にロケット用推進薬として広く利用されている。

そもそも、ロケットの目的は、一定重量の荷重を、一定時間内に、良好な精度で、一定距離の目的地迄運搬するにある。荷重量ならびは運搬距離(飛翔距離)を増大することは、勿論必要であるが、防衛庁用としては、命中精度を向上させることは、更に重要な問題

昭和37年9月15日受理

* 防衛庁技術研究本部 東京都世田谷区池尻町

である。この命中精度を向上させるためには、風その他の悪影響を最も多く受ける燃焼期間、すなわち燃焼秒時を短縮する必要がある。ところが、飛翔距離を縮めることはできないから、燃焼秒時 (t) を短縮した代りに推力 (F) を大にして全力積 ($I_t = \int F dt$) を一定に保たなければならない。推力が大になると、燃焼内圧もそれに応じて大となる。燃焼室の外殻は、燃焼中の最高内圧にも充分耐える強度を持つ壁厚にしなければならないから、同一壁厚に対して最も能率の良い燃焼の内圧時間曲線は、最初から最後まで圧力一定の短形型である。従つて、内圧時間曲線に頂圧 (peak pressure) があれば、燃焼室の能率が悪くなるか、燃焼室変形乃至破壊のおそれがある。特殊の目的のロケットには、初期に大推力を要し、以後は小推力で良いという要求のものもあるが、一般のロケットでは、終始一定の推力を発生することが最も良いので、内圧時間曲線は、圧力一定で、初期頂圧 (initial peak pressure) 等の無い平坦な矩形型曲線であることが理想である。しかるに従来の国産ダブルベース無煙火薬では、装填比重を著しく下げないと初期頂圧が発生し、これを取り除くことができなかつた。

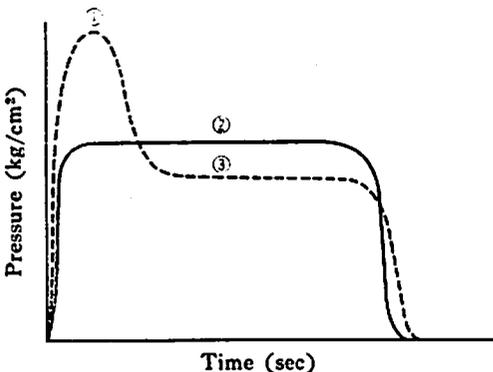


図 1.1 Pressure—Curve

- ① Initial peak Pressure
- ② Ideal P~t Curve
- ③ Former P~t Curve

ここにおいて、筆者は、この内圧時間曲線の初期頂圧を無くして、平坦な曲線を得ることを目的として、ダブルベース無煙火薬の燃焼について論じ、初期頂圧発生の際因子を追求して、理論的な解析を試み、目的とする火薬の配合等を決定し、更に実験的に之を確認せんとした。

“初期頂圧発生の理論的解析”に於いては、内圧・時間曲線の初期頂圧の原因となる諸因子を解析し、初期頂圧を消滅せしめて、平坦な定圧燃焼を行なわしめ

るためには、推進薬の組成ならびに幾何学的燃焼条件が最も重要な因子であることを論じている。

“ロケット推進薬燃焼の実験的研究 (基礎研究)”に於いては、先ず実験装置ならびに実験法について述べ、次いで各種組成の推進薬について、幾何学的燃焼条件を変えて、多くの地上燃焼実験を行ない、推進薬組成および幾何学的燃焼条件と燃焼特性との関係を多方面より追求し、理想的推力時間曲線、内圧・時間曲線を示す推進薬組成と幾何学的その他の諸条件を求めることができたことを述べている。

“ロケット推進薬燃焼の実験的研究 (応用研究)”に於いては、基礎研究の探照エンジンで求められた推進薬組成と燃焼諸条件により、マルチグレイン (multigrain) の小型ロケットから中型ロケットを経て大型ロケットに至る一連の地上燃焼試験を行ない、マルチグレイン型式の応用段階に於いてもシングルグレイン (singlegrain) 型式の基礎段階の場合と同様に理想的な曲線が得られ、しかも高度の信頼性を有することが確認されたことを述べている。

“総括”では、全般のまとめを行なうとともに、新に試作された組成の推進薬ならびにその燃焼条件は、各種ロケットに広く利用されて、その特徴を遺憾なく発揮し、本論文で論じた理論の妥当性を実証し得たことを述べている。

2. 燃焼方式等

2.1 燃焼方式

固体ロケット推進薬の燃焼方式を大別すると、端面燃焼、内面燃焼、および、全面燃焼等に分けることができる。本論文に於いては、図4.1の様に外面、および、内面から燃焼する全面燃焼方式の円筒状推進薬について論ずる。全面燃焼方式と称しても、円筒の両端は、燃焼を抑制してあるので、燃焼中は絶えず燃焼面積が一定である様になっている。

2.2 本論文に引用された諸式

本論文には下記の様な在来の諸式が引用されている。

$$r = c\rho^n \dots \dots \dots (1)^{1)}$$

$$r = \frac{c'\rho^n}{T_1 - T_p} \dots \dots \dots (2)^{2)}$$

$$r = r_0(1 + kV_L) \dots \dots \dots (3)^{3)}$$

$$\rho = k'(K_N)^{\frac{1}{1-n}} \dots \dots \dots (4)^{4)}$$

但し r : 燃焼速度 (inm/sec)

c : 常数

ρ : 燃焼内圧 (kg/cm²)

n : 圧力指数

- c' : 常数
- T_1 : 推進薬によつて決まる常数
(推進薬の点火温度と考えられる)
- T_p : 推進薬の初期温度
- v_0 : ガス速度が0の時の燃焼速度
- k : 常数
- V_L : ガス速度
- k' : 常数
- K_N : A_b/A_t
- A_b : 推進薬の燃焼表面積
- A_t : ノズルスロート面積

3. 初期頂圧発生の理論的解析

3.1 初期頂圧発生の原因

内圧・時間曲線における初期頂圧発生の原因として、下記諸因子が考えられる。

- (1) 燃焼室ならびに推進薬の幾何学的条件の影響
- (2) 推進薬組成の影響
- (3) 点火薬量の影響
- (4) 推進薬の初期温度の影響

以下、上記各因子について、順次解析検討を加えることとする。

3.2 燃焼室ならびに推進薬の幾何学的条件

3.2.1 A_t および A_p の影響⁹⁾

- 今 P_0 : 燃焼室の前端の圧力
- P_L : 燃焼室のノズル側の圧力
- γ : 比熱の比
- A_p : 燃焼室のガス通路断面積
- g : 重力の加速度
- R : ガス恒数
- T : 温度

とした場合

グレインの後端では

$$\frac{P_0 - P_L}{P_0} = \frac{V_L^2}{gRT} \left(1 + \frac{V_L^2}{gRT} \right)^{-1} \dots\dots\dots (5)$$

また

$$\left(\frac{A_t}{A_p} \right)^2 = \frac{\frac{V_L^2}{gRT} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2\gamma} \frac{V_L^2}{gRT} \right)}{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \left\{ \alpha + (1-\alpha) \left[1 + \frac{\gamma-1}{2\gamma} \right] \right\}}$$

$$\frac{\frac{V_L^2}{gRT} \left[\gamma^{1/(\gamma-1)} \right]^2}{\dots\dots\dots} \dots\dots\dots (6)$$

但し α : エネルギー損失をあらわす係数

(5), (6)式よりグレイン前後の圧力降下は A_t/A_p と γ との関数であることがわかる。 V_L^2/gRT が極めて小さい場合には近似的に次の (7) 式が成り立ち、 P_0 と P_L との圧力差は $(A_t/A_p)^2$ に比例することがわかる。

$$\frac{P_0 - P_L}{P_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \gamma \left(\frac{A_t}{A_p} \right)^2 \dots\dots\dots (7)$$

すなわち、推進薬と燃焼室の形状が決まると、ノズルスロート面積 A_t が大きい程、圧力差は大きいことになる。

全面燃焼方式円筒状推進薬(但し両端は燃焼抑制)に於いては、燃焼初期には、燃焼ガス通路 A_p が狭く、ガス流速 V_L が早いので高压になり易いが、燃焼の進行につれて、通路 A_p が広がると共に、ガス流速 V_L も低下し、それに伴つて燃焼速度 r も小となり、燃焼圧力も低下して一定圧に落ち着く場合が多い。この初めの A_p が狭い間の高压がいわゆる初期頂圧⁹⁾であつて、侵食燃焼⁷⁾はこの際発生し、その後内圧は低下して一定圧を維持することとなる。

次に初期頂圧の大きさをあらわす比 P_r と A_t/A_p との関係は以下の様に誘導される⁹⁾。

$(P_0)_{eq}$: 燃焼室前端の平衡圧

r_{av} : 沿面ガス流速がある場合の平均燃焼速度

p'_{eq} : 侵食燃焼のきかなくなつた場合の平衡圧

r_0 : 沿面ガス流速を零とみなしうる場合の燃焼速度

C_D' : 燃焼室前端の内圧 p_0 に関する流出係数

$$C_D' = \dot{m}/A_t P_0 \quad \text{但し } \dot{m} \text{ は流出量}$$

平衡状態では、流出量は、推進薬燃焼量に等しいから、

$$C_D' p_0 A_t = r_{av} \rho_p A_b$$

之より

$$(P_0)_{eq} = \frac{A_b}{A_t} \frac{r_{av}}{r_0} \frac{C_D}{C_D'} \frac{r_0 \rho_p}{C_D}$$

$r_0 = c P_0^n$ を代入すると

$$(p_0)_{eq} = \left(\frac{A_b}{A_t} \frac{r_{av}}{r_0} \frac{C_D}{C_D'} \frac{c \rho_p}{C_D} \right)^{\frac{1}{1-n}}$$

一方平衡状態ではまた流出量は燃焼量に等しいから

$$C_D p A_t = r \rho_p A_b$$

之に (1) 式を代入すると

$$p_{eq}' = \left(\frac{A_b}{A_t} \frac{c \rho_p}{C_D} \right)^{\frac{1}{1-n}}$$

従つて、初期頂圧の程度をあらわす比は次の様にな

る。

$$P_r = \frac{(p_0)_{eq}}{p'_{eq}} = \left(\frac{r_{av}}{r_0} \frac{C_{D'}}{C_D} \right)^{\frac{1}{1-n}} \dots\dots\dots (8)$$

しかるに $\frac{r_{av}}{r_0}$ は V_L の関数であり、更に V_L は (6) 式により $\frac{A_t}{A_p}$ の関数であるので、 $\frac{r_{av}}{r_0}$ は $\frac{A_t}{A_p}$ の関数である。一方 $\frac{C_{D'}}{C_D}$ については、(7)および(9)式から $\frac{A_t}{A_p}$ の関数である⁹⁾

$$\frac{C_{D'}}{C_D} = \frac{\alpha + (1-\alpha) \left[1 + \frac{\gamma-1}{28} \frac{V_L^2}{gRT} \right]^{\gamma/(\gamma-1)}}{1 + \frac{V_L^2}{gRT}} \dots\dots\dots (9)$$

従つて初期頂圧の程度を表わす比 P_r は次式のように $A_t/A_p (=J)$ の関数となる。

$$P_r = \phi \left(\frac{A_t}{A_p} \right) = \phi(J) \dots\dots\dots (10)$$

3. 2. 2 推進薬の長さ L と直径 D との比 L/D の影響

L/D も推進薬の燃焼に大きな影響を与える。

今 A_p が一定の場合について考えてみる。 L/D が大になると A_b が増大し内圧が高まるのを防ぐため A_t を大きくするので A_t/A_p が大となり初期頂圧や侵食燃焼を発生させる結果となる。一般に L/D の大きなもの程、初期頂圧が発生し易い傾向を示すのはこのためである。

3. 2. 3 むすび

燃焼を左右する幾何学的条件は、ノズルスロート面積 A_t 、燃焼室のガス通路断面積 A_p 、推進薬の燃焼表面積 A_b ならびに、それらの組合せである。3.2.1では、 A_t/A_p の影響について、3.2.2では、 L/D の比すなわち主として A_t/A_p に関係する因子の影響について論じた。初期頂圧の発生を防止する幾何学的条件は、 A_t/A_p の比をある程度以下におさえることであることがわかったので、この条件につき、4および5の“ロケット推進薬燃焼の実験的研究”により、具体的に研究することとする。

3. 3 推進薬組成

記号

- N/G: ニトログリセリン
- N/C: ニトロセルローズ
- ECL: エチルセントラリット
- DEP: チエチルフタレート
- CB: カーボンブラック

DNT: チニトロトルエン

T_0 : 燃焼温度 ($^{\circ}K$)

f : 火薬の力 ($l \text{ kg/cm}^2$)

我国在来のロケット用推進薬は、N/G と N/C を基剤とするダブルベース推進薬で、安定膠化剤として ECL、膠化剤として DEP、輻射エネルギー吸収剤として CB 等が配合されていて、表 4.6 の No. 10 および No. 9 等の様な組成の推進薬が主に使用されていたが、装填比重を極端に下げない限りは、初期頂圧を無くして平坦な圧力・時間曲線は得られなかつた。そこで従来の成分の他に DNT、 K_2SO_4 、ステアリン酸鉛ならびにトリアセチン等を配合し、No. 25 および No. 26 等を試作してこの問題を解決しようと試みた。

以下に新しく添加した各成分の推進薬の燃焼性能に及ぼす影響について論ずることとする。

3. 3. 1 DNT

桐系ダイナマイトに於いて、従来 30% 以上の N/G を含有しないと圧伸困難であつたが、これを 20% 程度に減じ減少分を DNT で代替すると共に、硝安含有率を増加して安価、製造容易で威力の低下しないダイナマイトが得られた。ダイナマイトは爆薬であり、その爆轟 (detonation) を利用するもので、燃焼 (combustion) を利用する推進薬とは少々その趣を異にするが参考となる点が多い。DNT は N/G に比べて低エネルギーではあるが、N/C に対する良好な膠化性を有し膠化剤 (plasticizer) としての性能を発揮し、硝安を増加しても充分圧伸可能なので、威力が殆んど低下しないダイナマイトが製造されるわけである。之は DNT の N/C に対する優秀な膠化成形性を実証している。DNT は昔から砲用火薬の消炎防湿剤として使用され、DNT を含む火薬は FNH¹⁰⁾ (flashless non hygroscopic) 火薬と云われていた。

DNT は N/C に比べてかなり発生熱量が少ないので、之を添加すると、燃焼ガスの温度が低下する。之が砲口炎を減ずる理由である。この様な減熱消炎剤を含む推進薬は、点火温度 T_i が高いので、推進薬温度 T_p の変化に対する燃焼速度 r の感度を鈍にすることが前掲の (2) 式によつてわかる。

ロケット推進薬に於いて N/G 含有率を減じて DNT を配合すると、ダイナマイトの場合と同様に N/C に対する優秀な膠化成形性により圧伸容易にして、齊一な品質が得易い。尚砲用と同様に減熱作用により、燃焼を緩徐にし、内圧も N/G 含有率の高い推進薬の様には激しく上昇しないので、初期頂圧を防止しうることとなる。

適度の発射能を有する膠化剤 DNT を添加すること

により、発射能の無い膨化剤 DEP を含有せしめないで済むので、ロケット推進薬の性能を示す比推力 (I_{sp}) を殆んど低下すること無く、緩和な燃焼をなす推進薬が成形しうる。しかも DNT は TNT の前段階として安価に製造しうるので推進薬の価格を低廉ならしめる効果もある。

3. 3. 2 K_2SO_4

K_2SO_4 は滅熱消炎剤で、その吸熱作用により、燃焼ガス温度を下げ消炎すると共に燃焼速度を下げ、燃焼圧の異常な上昇を防ぎ、初期頂圧を消滅させる効果がある。一般に、 K_2SO_4 または KNO_3 の添加により、ピークの無い、定圧燃焼が得られ、しかも温度感度は鈍になるといわれている¹¹⁾。

3. 3. 3 ステアリン酸鉛

一般に鉛塩は圧力指数 n に特別な影響を与え、之を低下させる傾向がある¹²⁾。 n 、 α および β の小さい米軍の空対空ロケット、マイティマウス用推進薬には、このステアリン酸鉛が含まれている。No. 25 および No. 26 には、このステアリン酸鉛が 0.5% 含有されている。燃焼速度が (1) 式の型で示される時、 n 、 α および β の間には次の関係が成り立つ¹³⁾。

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{KN} = \frac{\alpha}{1-n} \dots \dots \dots (11)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (12)$$

尚、内圧 p と K_N との間には (4) 式の間接関係があるので、圧力指数 n が小であれば、 $1/1-n$ が小で、 K_N の変化に対して内圧 p は鈍感である。しかるに $K_N = A_b/A_i$ で、 A_i は燃焼中一定とみなされるから、燃焼中燃焼面積 A_b が何等かの原因で動いた場合でも、 n が小であれば、内圧 p が余り鋭敏に動かない。従って、 n の小さい推進薬は内圧の異常な上昇・下降はなく、初期頂圧のない平坦な内圧時間・曲線が得易いことになる。 β が小であると、推進薬の温度変化が多少あつても、内圧 p が余り変らないので、内圧時間・曲線の初期頂圧は発生し難くなる。

3. 4 その他の因子による影響

3. 4. 1 点火薬量の影響¹⁴⁾

点火薬量は $P-t$ カーブの立ち上りに対し大きな影響を与えるもので、過小であれば着火せず、逆に過大であれば単に着火するのみに留まらず、推進薬自体の燃焼をも促進させて $P-t$ カーブの立ち上りを早め、その内圧を過大にして初期頂圧を発生せしめることもありうる。

点火薬量には、この様に上限と下限とがあつて、その間の適正範囲にあれば、点火薬に起因する初期頂圧

乃至不点火の現象は起らないで正常な燃焼を行なうものと考えられる。

3. 4. 2 推進薬の初期温度の影響

前掲の (2) 式によれば、 T_1, ρ および n は、推進薬によつて決まるもので、 r, T_p および p が、変数で、推進薬の初期温度 T_p が高い程、分母 ($T_1 - T_p$) が小となり、燃焼速度 r は大となる。燃焼速度が大となると、燃焼内圧も高くなり、甚だしい場合には、燃焼室が破壊することもある。若し、破壊に至らなくとも、初期内圧が異常に上昇して初期頂圧発生の原因となる。

3. 5 結 言

(1) 幾何学的条件

初期頂圧はノズルスロート面積とフリーポート面積との比 A_i/A_p 等の幾何学的条件によつて大きな影響を受け、侵食燃焼も之等に関連して発生すると考えられる。

(2) 推進薬の組成

初期頂圧は推進薬の組成によつて大きく左右され、不適当な組成の推進薬では、極端に装填比重を小にしない限りはどうしても初期頂圧を消滅できないと、考えられるのでこの組成を変えて理想的な $P-t$ カーブを得る様に試作したのが推進薬 No. 25 および No. 26 である。すなわち従来組成中、N/G の 1 部および DEP の全量を減じ、その代替として滅熱消炎効果を有し、しかも発射能のある膨化剤 DNT、 $P-t$ カーブを平坦にする効果を有する滅熱消炎剤 K_2SO_4 、ならびに圧力指数 n および温度係数 α 、 β を小にする効果を有するステアリン酸鉛を添加することにより初期頂圧の解消が可能になるであろうと考えられる。

(3) その他の因子

点火薬量も推進薬初期温度も適正範囲内におさまる様に調整すれば、初期頂圧は解消されると考えられる。

(4) むすび

以上要するに $P-t$ カーブの初期頂圧に関しては、ロケットと幾何学的条件および推進薬組成が最も重要な因子であると考えられる。

4. ロケット推進薬燃焼の実験的研究(基礎研究)¹⁵⁾

4. 4 結 言

前章で、ロケット推進薬燃焼の理論的解析を行なつた結果、幾何学的条件、および、推進薬組成が最も重要な問題であることが判明したので、本章に於いては、新に試作した組成の推進薬と、従来の推進薬とを比較しつつ地上燃焼試験実施することにより、初期頂圧の無い幾何学的条件を実験的に求め、平坦な理想的安定燃焼を得んとする経過を述べる。

4. 2 エンジン, 推進薬および計測装置

4. 2. 1 地上燃焼試験用エンジンおよび推進薬

試験用エンジンおよび推進薬の諸元は表 4. 1 を標準とし, 推進薬の L/D の比を 4 段階に変化して燃焼で

きる様特に設計した連結式のエンジンに管状推進薬を図 4. 1 の様にシングルグレインで装填して, 全面燃焼(但し両端はレストリクト)せしめた。

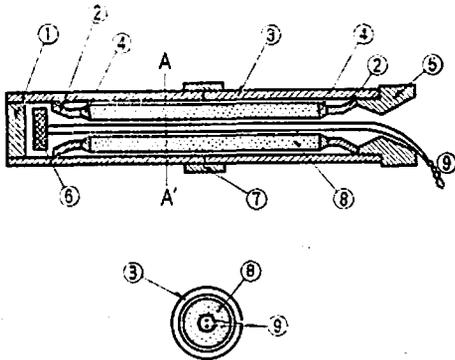


図 4. 1 Engine and Propellant

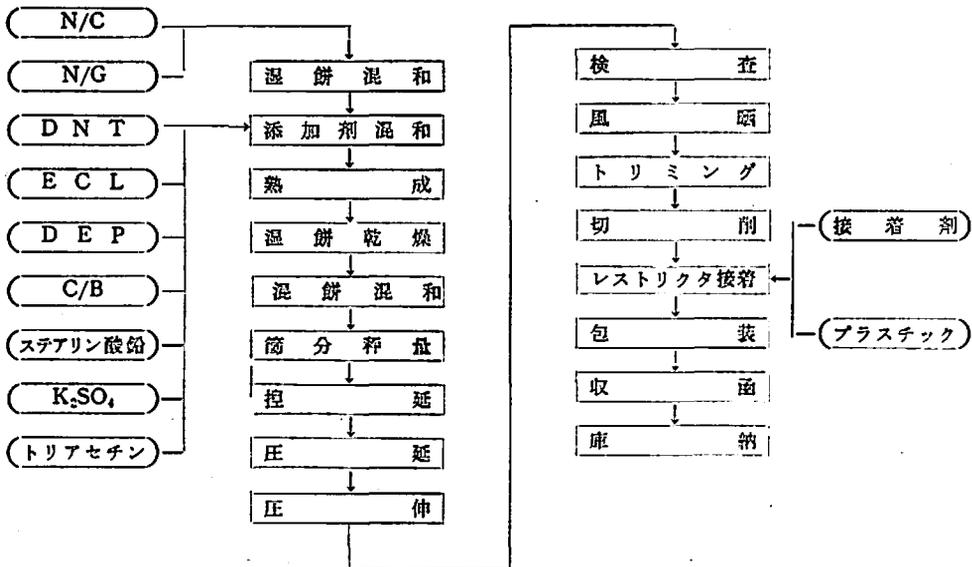
① Cap ② Retainer ③ Chamber ④ Restrictor ⑤ Nozzle ⑥ Ignitor ⑦ Chamber connector ⑧ Propellant ⑨ Leg wire

表 4. 1 試験用エンジンおよび推進薬

		型 式	A型標準 ロケット エンジン	B型標準 ロケット エンジン	C型標準 ロケット エンジン
試 験 装 置	エンジン	外径(mm)	82	104	170
		内径(mm)	50	72	138
	推進	外径(mm)	40	65	100
		内径(mm)	10	12	20
	薬 種	L/D	5, 10, 15 および20	同 左	同 左
		No. 24	No. 24	No. 9	No. 25
			No. 25	No. 10	—
			No. 26	No. 25	—
	対応する ロケット	名 称	小 型 ロケット	中 型 ロケット	大 型 ロケット
		外径(mm)	110	220	330

4. 2. 2 推進薬の製造方法

推進薬の製造法は次のとおりである。



4. 2. 3 計測装置および方法

燃焼試験の計測は、ストレインゲージ型式の測定器を用いてストレインメータにより電磁オシログラフ、ペン書きオシログラフ、およびデータ磁気記録器に推力・時間および圧力・時間曲線を記録した。

4. 2. 4 推力および内圧の較正方法

(1) 内圧較正方法

分銅式基準圧力計にて検定されたブルドン管型油圧計を用いて、圧力較正装置（油圧式、最大印加圧力 300kg/cm^2 ）にて、最大 150kg/cm^2 まで内圧ピックアップに加圧して較正する。

(2) 推力較正方法

あらかじめ地上試験前に、試験の時と全く同じ状態になる様にチャンバ、推力ピックアップその他一式をテストスタンドに取付ける。次に較正装置（較正用推力受板、結合パー、油圧ジャッキおよび力量計）を取り付け、油圧ジャッキにて最大 20 トン迄の推力の較正を行なう。力量計は、環状バネ型力量計で最大 20 トンのものである。尚試験前の較正は予備的なものとし、試験終了後に使用したチャンバその他一式そのままの状態にて較正装置を取り付け、正規の較正を行なう。

4. 3 試験結果

4. 3. 1 A型標準ロケットエンジンによる試験

(1) 推進薬 No. 24 の試験結果

この推進薬は、従来品および新に試作した推進薬との比較のための特に薬勢の強い参考品である。

試験結果によれば概ね K_N は 150 以下、 $K_I(A_b/A_p)$ は 80 以下でないと安定に燃焼しない。また逆に K_N が低く過ぎて 100 以下になるチャフing(chuffing)を起こす。要するにこの推進薬は燃焼が激し過ぎて初期頂圧が大きく、安定に燃焼し得る範囲が極めて狭いが薬勢は強くて比推力 I_{sp} は非常に高い。

(2) 推進薬 No. 25 の結果

試験結果によれば、この推進薬の $P \sim t(F \sim t)$ カーブは非常に安定した傾向を示し、ピークの無い平坦なカーブが得られた。組成より推定できる様に薬勢は緩和で No. 24 に比し K_N も K_I も相当に上げられ K_N は 200~500、 K_I は 30~270 の広い範囲で安定に燃焼し、 I_{sp} は 206 (内圧 80kg/cm^2) で相当高い値を示した。

(3) 推進薬 No. 26 の試験結果

試験結果によると、この推進薬は K_N を 500 以上、 P_{mean} を 60kg/cm^2 以上にしないと着火しない。 $P \sim t$ カーブのピークは推進薬 No. 25 と同様に小で、 K_I/K_N の比を大きくすることが可能で、しかも大きな K_N で安定に燃焼し得るので K_I も高くすることができ

る。従つて装填密度を大にし得る特長がある。しかるに一方内圧を大にしなければ安定に燃焼できないということは、燃焼室の肉厚を厚くする必要が生じ、不利な半面があることを示す。尚比推力 I_{sp} が低いこともこの推進薬の重大な欠点である。

4. 3. 2 B型およびC型標準ロケットエンジンによる試験

B型標準ロケットエンジンは、中型ロケット（直径 220mm）用の径 65mm の推進薬 No. 9 と No. 25 との比較を行なう目的のもので、90~365 程度の非常に高い K_I の条件で試験を行ない、どの程度迄 K_I を上げられるかということ、すなわちどの程度迄装填密度を上げ得るかということについて試験を実施した。その結果 No. 9 では、 K_I が 200 前後でも初期頂圧が非常に高くなり、装填密度が余り上げられない。一方 No. 25 では K_I を 270 程度迄上げられる。次に、No. 9 は 400 以下の K_N で燃焼が中断してしまうが、No. 25 は K_N 200 迄安定に燃焼する。以上を総合するに、 K_I についても、 K_N についても No. 25 は広い範囲で安定に燃焼するが、No. 9 の安定に燃焼する範囲は狭い。

低圧に於ける燃焼継続状況を比較してみると、No. 9 は一度着火しても、その後内圧がある限度以下に低下すると燃焼が停止してしまう場合が多いが、No. 25 では一度着火すると最後迄連続的に燃焼が継続するか、またはチャフing(chuffing、間欠燃焼)を行なう傾向がある。

C型ロケットエンジンは、大型ロケット（直径 330mm）用 100mm 径の推進薬 No. 25 について試験を行なうもので、 K_I の低い範囲 35~145 程度で実施した。

(1) B型エンジンによる推進薬 No. 9 の試験結果

この推進薬は在来推進薬の代表として選んだもので、従来、この No. 9 の他に No. 10、No. 22 等が使用されていて、何れも N/G 含有率は高く 34~38% で、之に ECL、DEP および CB を含み、 K_2SO_4 、ステアリン酸鉛および DNT 等を含有しないので、燃焼は激しく初期頂圧は大きかつた。試験結果によれば、この No. 9 も初期頂圧が大きく P_{max}/P_{mean} は 2.3~4.7 程度であつた。また、 K_N が 400 以下では燃焼が中断してしまつて継続し得ない。すなわち K_N を 400 以上にすることが燃焼飛行の条件である。一方 I_{sp} は 200 以下（内圧 80kg/cm^2 ）で余り高く無いので No. 9 は総ての観点より、新に試作した推進薬 No. 25 に比し劣るものと考えられる。

(2) B型およびC型エンジンによる推進薬 No. 25
の試験結果

試験結果によると、0.076~0.91 にわたる広範囲の K_I/K_N 比に対しても、推進薬 No. 25 は従来の推進薬に比し P_{max}/P_{mean} は小で初期頂圧が小さいことが確認された。

4. 4 結 言

以上の試験結果をもとにして従来の推進薬 No. 9, No. 10 と、新に試作した推進薬 No. 24, No. 25 および No. 26 とを種々の観点から比較することとする。

4. 4. 1 各推進薬の燃焼速度と内圧との関係

既述の様に内圧 P と燃焼速度 r との間には(1)式の関係がある。

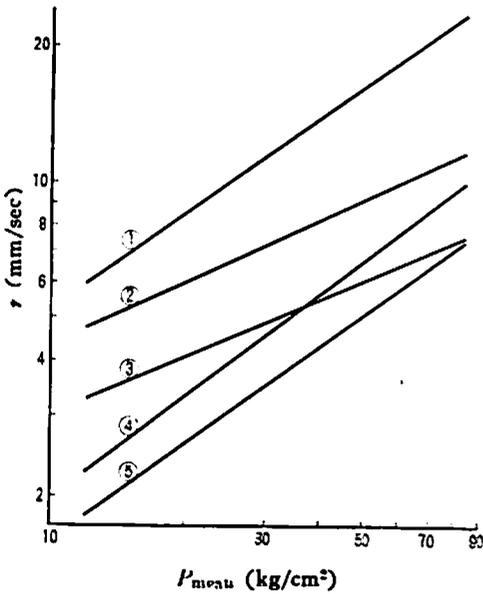


図 4.2 $r-P_{mean}$ Curve (20°C)

- ① No. 24 $r=0.94P^{0.69}$ ② No. 25 $r=1.50P^{0.46}$
- ③ No. 26 $r=1.18P^{0.42}$ ④ No. 10 $r=0.34P^{0.77}$
- ⑤ No. 9 $r=0.30P^{0.69}$

各推進薬の $r \sim P$ 図は、図 4.2 のようになり、圧力指数 n は、表 4.2 のとおりである。

表 4.2 各推進薬の圧力指数

推進薬	N/G 含有率 (%)	圧力指数 (n)
No. 24	39.2	0.69
No. 10	38.0	0.77
No. 9	34.0	0.69
No. 25	27.5	0.46
No. 26	22.5	0.42

表 4.2 によれば、N/G 含有率の大きな高エネルギー推進薬程、圧力指数 n が大きい傾向にあるが、No. 24 は No. 10 および No. 9 より N/G 含有率が高いのに n は No. 10 より小で、No. 9 と同程度であるのは、No. 24 の含有する K_2SO_4 とステアリン酸鉛との効果であると考えられる。No. 25 および No. 26 の n が小さいのは、N/G 含有率が小であるばかりでなく前記同様その含有する添加物の効果である。従来ダブルベース推進薬の n は 0.7 前後 (JPN が 0.69, JP が 0.71) であると考えられていたのに、No. 25 および No. 26 の n は 0.46 および 0.42 で従来のものよりはるかに小さい。

4. 4. 2 各推進薬の内圧と K_N との関係

K_N と内圧との間には、既述の様に(4)式の関係がある。

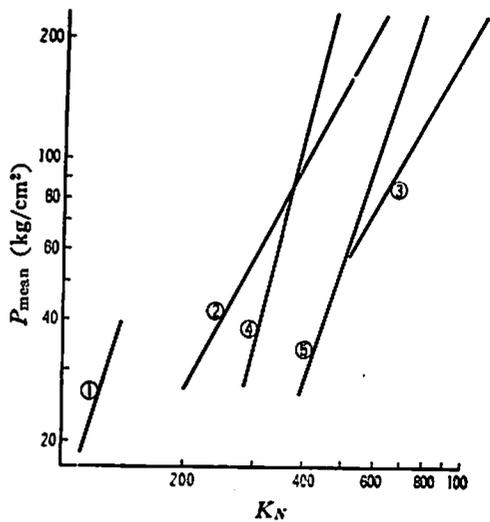


図 4.3 $P_{mean}-K_N$ Curve (20°C)

- ① No. 24 $P=3.6 \times 10^{-8} K_N^{3.23}$
- ② No. 25 $P=1.6 \times 10^{-6} K_N^{1.55}$
- ③ No. 26 $P=1.1 \times 10^{-4} K_N^{1.75}$
- ④ No. 10 $P=6.8 \times 10^{-10} K_N^{4.31}$
- ⑤ No. 9 $P=3.9 \times 10^{-9} K_N^{3.23}$

各種推進薬の K_N と内圧は図 4.3 のとおりで、 $1/1-n$ を K_N 指数と名付けると、その値は表 4.3 のとおりになる。

表 4.3 各推進薬の K_N 指数

推進薬	N/G 含有率 (%)	K_N 指数 $\frac{1}{1-n}$
No. 24	39.2	3.23
No. 10	38.0	4.31
No. 9	34.0	3.23
No. 25	27.5	1.85
No. 26	22.5	1.73

$K_N = A_b/A_t$ で、一般に燃焼中 A_t は一定と考えて良いから K_N は A_b に比例する。従つて K_N 指数 $1/1-n$ が小さい推進薬は、燃焼中燃焼面積 A_b の変動があつても、内圧 p に及ぼす影響が小さいということになる。前項の圧力指数同様 N/G 含有率の多い高エネルギー推進薬程 K_N 指数 $1/1-n$ が大であるが、 K_2SO_4 、ステアリン酸鉛等を含む No. 24, No. 25 および No. 26 は、その含有する N/G の率の割には、低い K_N 指数を示す。

4. 4. 3 各推進薬の P_{max}/P_{mean} と A_t/A_p との関係で

$$(P_0)_{eq}/P'_{eq} = \phi(A_t/A_p) \dots \dots \dots (10)$$

理論値 P'_{eq} は確認し難い場合が多いので、算出可能な P_{mean} をもつて之に代えることとする。

今 $P_{max}/P_{mean} = P_r$, $A_t/A_p (=K_I/K_N) = J$ と置き、 P_r と J との関係をセミロググラフにプロットすると、おおむねどの推進薬も、図 4.4 に示す様に、 $J=0$, $P_r=1$ なる点を通する直線となり、それ等の実験式は次の (13) 式であらわされる。

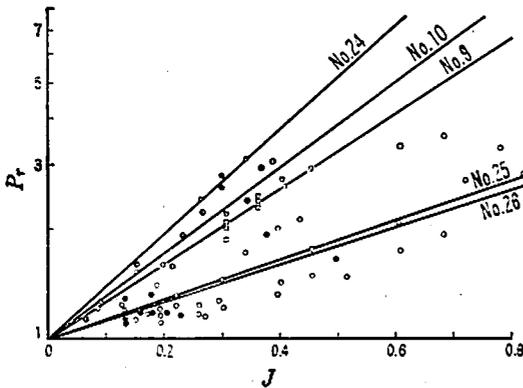


図 4.4 $P_r \sim J$ Curve

(Test Engine: A and B, Temperature: 20°C)

Propellant	No. 24	No. 25	No. 26	No. 10	No. 9
Symbol	⊙	○	⊙	⊙	□

$$P_r = B^J \dots \dots \dots (13)$$

J はエンジンおよび推進薬の幾何学的条件によるもので、 B は推進薬の組成によつて決まるもので、筆者はこの B を頂圧係数と呼ぶこととする。図 4.4 より各推進薬の頂圧係数 B は表 4.4 の様になる。

N/G 含有率 39~34% の推進薬 No. 24, No. 10 および No. 9 の頂圧係数 B は 28~11 で大きいが、N/G 含有率 27.5~22.5% で、ステアリン酸鉛なら

表 4.4 各推進薬の頂圧係数

推進薬	N/G 含有率 (%)	B
No. 24	39.2	28
No. 10	38.0	15
No. 9	34.0	11
No. 25	27.5	3.5
No. 26	22.5	3.3

びに K_2SO_4 、またはトリアセチンを含む推進薬 No. 25 および No. 26 の頂圧係数 B は 3.5~3.3 で非常に小さい。

4. 4. 4 各種推進薬の安定に燃焼する範囲

爆燃もチャフingも起さずに安定に燃焼した範囲を、 K_N と K_I に関してプロットして見た処図 4.5 の様になつた。 K_I は A_b と A_p との比であるから装填密度の大小をあらわすと考えられ、 K_I を大きくとれる推進薬を使用したロケットは高能率となる。図 4.5 によれば、安定に燃焼しうる K_I の最高値は、No. 26 が最大、次いで No. 25, No. 9 および No. 10

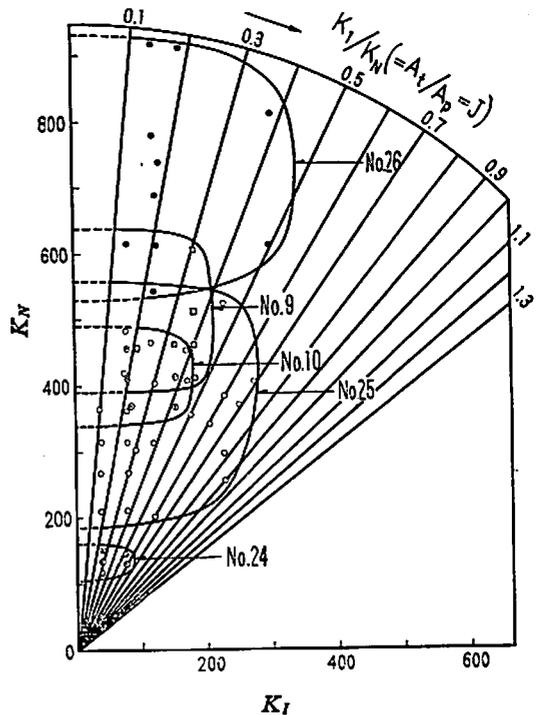


図 4.5 $K_N \sim K_I$ Range of Stable Burning

Propellant	No. 24	No. 25	No. 26	No. 10	No. 9
Symbol	⊙	○	⊙	⊙	□

の順で、No. 24 は最小である。

また K_N と K_I とを総合して考えた場合、安定に燃焼する範囲が広い方が、より安定な推進薬であるといえる。この観点より見ると、安定に燃焼する範囲は、No. 26 および No. 25 が最も広く安定で、No. 10 および No. 9 が之に次ぎ、No. 24 は最も狭く安定性に乏しいと見られる結果を得た。以上の結果は、推進薬の N/G, N/C の含有率および推進薬の燃焼温度 T_c の大きさの順序と大略一致し、薬勢の激しいもの程 K_I および K_N を大きくすることができず、安定に燃焼する範囲は狭く、安定性に乏しい傾向があると考えられる。

4. 4. 5 各推進薬の比推力 I_{sp}

T_c を燃焼温度、 M を生成ガスの平均分子量、 r を比熱の比、 g を重力の加速度、 R をガス恒数、 P_c をノズル排出圧、 P を内圧とした場合、比推力 I_{sp} は次式の様になる

$$I_{sp} = \left(\frac{2r}{r-1} \frac{R}{g} \frac{T_c}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \left(\frac{P_c}{P} \right)^{\frac{r-1}{r}} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(14)^{16)}$$

今 I_{sp} の要求が内圧 80kg/cm^2 以下で 200sec 以上であつたとして実験結果を整理すると、図 4.6 のと

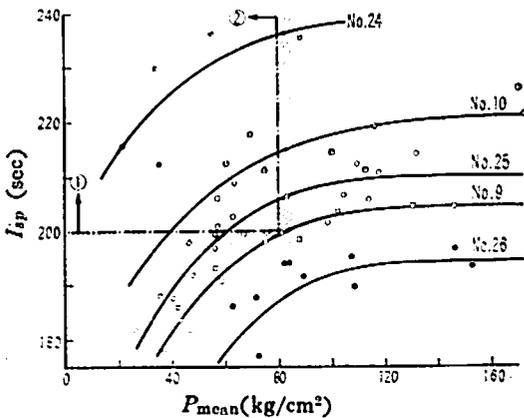


図 4.6 $I_{sp} \sim P_{\text{mean}}$ Curve

- ① Required I_{sp}
- ② Permitted P Pressure

Propellant	No. 24	No. 25	No. 26	No. 10	No. 9
Symbol	⊙	○	⊙	⊙	□

おりで、内圧 80kg/cm^2 では、推進薬 No. 26 は 200sec 以下、No. 9 は 200sec 弱で、何れも低きに過ぎて不可、一方 No. 24, No. 10 および No. 25 は何れも 200sec 以上で要求を十分に満足する。

燃焼内圧 P を一定にとつた場合、之等 5 種の推進薬では M も r も大差無いから、 I_{sp} は概ね T_c に比例す

ると考えられ、本実験の結果もそのとおりであつた。

I_{sp} はまた (15) 式の様に単位重量の推進薬から得られる全力積 (total impulse) の大きさをあらわすので、推進薬の効率を示すものである。

$$I_{sp} = \frac{I_t}{W_p} = \frac{\int F \cdot dt}{W_p} \dots\dots\dots(15)$$

ところが、推進薬と燃焼室とを含めたロケットエンジン全体の効率を検討する場合は、推進薬の装填密度を左右する K_I をも合せ考えなければならない。 I_{sp} および K_I 両者を考えた場合、推進薬 No. 24 は I_{sp} は大だが、 K_I を大きく取れないので不可、一方 No. 26 は K_I は大きく取れるが I_{sp} は小さくて之また不可である。No. 9 は K_I も大きく取れず、 I_{sp} も大きく無いので不可である。No. 10 は I_{sp} は大きい、 K_I を大きく取れないばかりでなく、 K_N の範囲も狭いので不充分である。結局、5 種類の推進薬中、 200sec 以上の I_{sp} を示し、 K_I は大きく取れ、 K_N も広い範囲に取れるのは、No. 25 のみである。従つて No. 25 は、我々が、求めていた理想的推進薬に最も近いものと考えられる。

4. 4. 6 むすび

今迄の実験結果を整理すると表 4.6 のとおりである。

表 4.6 基礎研究の総括

		No. 24	No. 10	No. 9	No. 25	No. 26	
推進薬の組成	N/G (%)	39.2	38.0	34.0	27.5	22.5	
	N/C (%)	57.5	53.9	55.9	55.5	58.0	
	DNT (%)	—	—	—	10.5	2.5	
	ステアリン酸鉛 (%)	(外割) 0.1	—	—	0.5	0.5	
	K_2SO_4 (%)	1.5	—	—	1.5	—	
	膨化剤等 (%)	1.8	8.1	10.1	4.5	16.5	
	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
特徴数	T_c (°C)	3580	2830	2560	2525	2310	
	$\sqrt{T_c}$ ($\sqrt{^\circ\text{C}}$)	59.83	53.20	50.60	50.25	48.06	
	f (l-kg/cm^2)	11057	9980	9340	9110	8550	
	圧力指数 n	0.69	0.76	0.69	0.46	0.42	
安定に燃焼する範囲	K_N 指数 $\frac{1}{1-n}$	3.23	4.17	3.23	1.85	1.73	
	頂圧係数 B	28.	15.	11.	3.5	3.3	
	安定に燃焼する範囲	K_I	上 限	80	220	180	270
下 限			0	0	0	0	0
K_N		上 限	80	220	180	270	300
		下 限	150	500	600	500	900
(内圧 80kg/cm^2 の場合)	比推力 $I_{sp}(\text{sec})$	幅	40	150	200	300	400
		幅	237	215	200	206	188

以下表 4.6 につき各推進薬別に検討する。

(1) 参考試作推進薬 No. 24

No. 24 は N/G 含有率が 39% 強で高エネルギーであるので比推力 I_{sp} は高いが、圧力指数 n および頂圧常数 B は大で、安定に燃焼する範囲は狭く、 K_I も大きく取れず装填密度にも限度があるので実用には耐えない。

(2) 在来推進薬 No. 10

No. 10 は N/G 含有率が 38% で相当高エネルギーで I_{sp} は高いが、 n および B は大で安定に燃焼する範囲も狭く K_I も小さいので、従来各種ロケットに使用されて来たが、ロケット用推進薬としては不適当である。

(3) 在来推進薬 No. 9

No. 9 は N/G 含有率 34% で I_{sp} も高くなく、 n および B は大で安定に燃焼する範囲は狭く、 K_I も大きく取れないので、之も従来各種ロケットに使用されて来たが、No. 10 と同様ロケット用推進薬としては不適当である。

(4) 試作推進薬 No. 26

No. 26 は N/G 含有率最小で 22.5%、DNT 2.5% で、 n も B も小で、安定に燃焼する範囲は広く、 K_I も大きく取れるが、低エネルギーで I_{sp} が低きに過ぎ要求性能を満足できない。

(5) 試作推進薬 No. 25

No. 25 は N/G 含有率 27.5% で比較的少ないにもかかわらず高比推力が得られたのは、従来の推進薬では発射能の無い膠化剤を使用していたのに反し No. 25 では発射能を有する膠化剤 DNT を使用した為、N/G 含有量の不足を充分おぎなつて高比推力を示したものと考えられる。

また高比推力にもかかわらず、 n も B も小で安定に燃焼する範囲は広く、 K_I も大きく取れるのは、その含有する DNT の緩和な燃焼性、ステアリン酸鉛の圧力指数 (n) 低下性および K_2SO_4 の滅熱消消炎性等の総合作用であると考えられる。すなわち推進薬 No. 25 はあらゆる性能に於いて最も理想に近い推進薬であると考えられる。

あとがき

本研究を行うにあたり、御指導御鞭達を賜わつた東京大学工学部山本教授、疋田教授ならびに熊谷教授に深甚なる感謝の意を表する次第である。

また本実験に使用したエンジンおよび推進薬は筆者の仕様に従つてプリンス自動車、日本油脂ならびに帝國火工三社の御協力により試作したもので、本実験の測定はプリンス自動車岸本技師ならびに上野技師等の御協力による。ここに御協力を頂いた関係各位に対し

厚く御礼申上げる次第である。

[なお本研究は、昭和34年5月、1959 Symposium (International) on Rockets and Astronautics および昭和36年10月、昭和36年度工業火薬協会秋季研究発表会に於いて発表した。]

文 献

- 1) M. Barrere, A. Jaumotte, B. F. De Veubeke and J. Vandenberghe: Rocket propulsion p. 195 (1960) 他
- 2) Crow, A. D., and Grimshaw, W. E.: The Combustion of Colloidal Propellants A230, 387 (1932)
- 3) Thompson, R. J., and Mc Ciure, F. T.: Erosive Burning of Double-Base Powders, 5831 (1945)
- 4) G. P. Sutton: Rocket Propulsion Element p. 318 (1956) 他
- 5) Crawford, Bryce L., Jr., ed: Rocket Fundamentals P. B. 50835, p. 202 (1944) R. N. Wimpres, B. H. Sage: Internal Ballistics of Solid fuel Rockets p. 63 (1950)
- 6) 熊谷：ロケット概論 5 機械の研究 9 No. 10 p. 56 (1957)
黒田，角，相川：防衛庁技研報 10号 燃焼機構の研究 p. 2 (1958)
- 7) L. Green: Erosive Burning of Some Composite Solid Propellant. Jet Propulsion Vol. 24 Jan~Feb p. 9~15 (1954) 他
- 8) 熊谷：ロケット概論 5 機械の研究 9 No. 10 p. 51~54 (1957)
黒田，角，相川：防衛庁技研報 10号 燃焼機構の研究 p. 2 (1958)
- 9) 上記 PB-50835 p. 201 および R. N. Wimpres: Internal Ballistics p. 64 (1950)
- 10) F. A. Warren: Rocket Propellants p. 32~33 (1958)
- 11) William H. Avoy, Roy E. Hunt: Effect of pressure and temperature on the rate of burning of double-base powders of different compositions p. 49 (1943)
- 12) 村田，稲垣：工業火薬協会誌 22 No. 1 p. 26~27 (1961)
- 13) 上記 R. N. Wimpres: Internal Ballistics p. 18
村田：工業火薬協会誌 22 No. 5 p. 364 (1959)
- 14) 黒田，角，相川：防衛庁技研報 10号 燃焼機構の研究 p. 3~7 (1958)

The Burning of Propellant for Rocket (I)

by Susumu Aikawa

In general, the most efficient type of the solid propellant rocket motor is one which has a burning pressure-time curve of rectangular form; pressure is constant during burning. Therefore, it is desirable to reduce initial peak pressure as low as possible.

However, the pressure-time curve of the double base propellant manufactured in the past in Japan had initial peak pressure, which we had been unable to eliminate. Consequently, to obtain the flat pressure-time curve without initial peak, the author studied the theory of the burning of solid propellant, and

investigated the causes of the initial peak. And appropriate compositions of the propellants and design and environmental conditions of rocket motors without initial peak pressure were derived theoretically.

Standard static tests were conducted on several compositions of propellants at various conditions to confirm the aforementioned analysis, and the design criteria to eliminate initial peak pressure of solide double base propellant rockets was obtained.

(Res. & Dev. Institute Hq., Defence Agency)

ニトロオレフィンの合成

山下忠孝* 難波桂芳**

活性水素を有する5種のニトロアルコールを無水フタル酸を用いて脱水し70~96%の収率で相当するニトロオレフィンをえた。その際無水フタル酸は脱水剤としてよりもむしろ脱水触媒として作用する。ニトロアルコールの脱水されやすさは次の順であつた。ニトロエタノール > 2-ニトロプロパノール > 1-ニトロプロパノール > 2-ニトロ-1-ブタノール > 2-ニトロ-2-ブタノール > 3-ニトロ-2-ペンタノール。エステル化または脱水の触媒として用いられる α -トルエンシルホン酸の効果は認められなかつた。脱水中間体の分離には成功しなかつたが、ニトロジオールと無水フタル酸とからはポリエステルがえられたのでフタル酸エステルが中間体として生成する機構が考えられる。

1. 緒言

α -ニトロオレフィンの合成に関し今迄に報告されている方法には次の如きものがある。1) β -ニトロアルコールの脱水。^{1) 2) 3) 4) 5) 6)} 古くは Wieland, Sakellarios¹⁾ が酸性硫酸ソーダによりニトロエチレンをえており, Buckley と Scaife²⁾ は無水フタル酸を用いて脱水を行なつている。2) アセチルニトロアルコールの分解。Schmidt と Rutz³⁾ はニトロアルコールをアセチル化して後に分解させてニトロオレフィンをえているが塩基性塩を用いるので高重合性のニトロエチレンの合成には適さない。又アセチルニトロアルコールをアルカリ土類金属の中性塩を触媒として分解させる報告^{8) 9)} もある。3) クロロニトロパラフィンの脱塩酸。重曹を用いて脱塩酸するとニトロオレフィンが生成するが同時に重合する。^{8) 10) 11)} エーテル中で酢酸ソーダサスペンションを用いると重合を防止できる¹¹⁾。4) ジオレフィンのニトロ化。ブタジエンに

昭和37年9月20日受理

* 東洋大学工学部応用化学科 川越市飯井

** 東京大工学部燃料工学科 東京都文京区