

負触媒添加による AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度低減

日大生産工(院) ○長町 大気 日大生産工 松本 幸太郎
宇宙航空研究開発機構 羽生 宏人

1. まえがき

固体ロケットの衛星輸送能力は上段モータの推進性能に大きく影響するため、上段ロケットモータの高性能化が必須である。モータ高性能化の手法としては、比推力 I_{sp} や密度比推力 ρI_{sp} の向上を目指すことが有効である。密度比推力の向上方法としては、固体推進薬組成変更による密度 ρ の増大や、固体推進薬の高エネルギー化やモータのノズル開口比 ε 増大による I_{sp} 向上が挙げられる。 ε の増大はロケットの包絡域の観点からノズル出口断面積 A_e を拡大することは難しく、ノズルスロート断面積 A_t を縮小させることで実現することが望ましい。一方で、 A_t の縮小はモータ内圧力の増大に繋がるため、固体推進薬の燃焼ガス生成量を抑制しなければならない。これらの関係は以下の式で表すことが出来る¹⁾。

$$\varepsilon = \frac{A_e}{A_b} \cdot \frac{P_c}{r\rho_b} \sqrt{\frac{g\gamma}{RT_c} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (1)$$

A_b , r , ρ_b はそれぞれ推進薬燃焼断面積、燃焼速度及び推進薬密度、 P_c , T_c は燃焼圧力及び温度、 g は重力加速度、 γ は比熱比、 R は一般ガス定数である。モータケース設計及び推進薬グレイン形状を固定とすると A_b , ρ_b , P_c , A_e が一定となるため、 T_c , ρ_b , γ の変化が小さいと仮定すると(1)式は以下のように整理できる。

$$\varepsilon \propto \frac{1}{r} \quad (2)$$

(2)式より、燃焼速度の抑制によりノズル開口比の増大を実現できることが判る。燃焼速度の抑制方法には、一般的に負触媒の添加が挙げられるが、理論 I_{sp} が低下してしまう。そこで、これまでに固体推進薬原材料である過塩素酸アンモニウム(AP)等と比較して高密度な負触媒を固体推進薬に添加し、 I_{sp} 低下に対して ρ 増

大が有効となり得る高密度低燃焼速度組成を探索してきた。本研究では、高密度負触媒の添加量と燃焼速度の相関取得及び ρI_{sp} 向上の有効性を検証した。

2. 推進薬組成及び負触媒の候補

本研究では従来適用されているAP系コンポジット推進薬に対してTable 1に示す負触媒を添加した。これらの負触媒は、入手性および燃焼前後の取扱い性が容易な物質である。 CaCO_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ は他の推進薬組成で燃焼速度の抑制効果が報告されている³⁾ため選定した。また、燃焼ガス温度の低下も期待して選定した。 LiF と AlF_3 は燃焼生成物との反応による固体推進薬の燃焼表面近傍における反応抑制による燃焼速度抑制効果を期待して選定した。なお、負触媒粒子の粒子径測定では、粒子径分布測定装置(堀場製作所 LA-950V2)及びSEM撮影画像解析により実施した。

Table 1 Characteristic value of selected catalyts.

Catalysts	Density, ρ [kg/m ³]	Average particle size [μm]
CaCO_3	2925	10.9
LiF	2630	3.14
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2416	3.53
AlF_3	2882	102

Table 2 Composition of solid propellants.

Sample	AP [wt%]	HTPB [wt%]	Al [wt%]	Catalysts [parts]
SP-1	68	12	20	0
SP-na	68	12	20	5
SP-nb	68	12	20	10

Table 2に選定した負触媒を用いて調製した固体推進薬の組成を示す。SP-1は負触媒を添加しない基準組成であり、上段ロケットモータに適用される高密度組成を選定した。SP-nは、 CaCO_3 , LiF , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlF_3 ($n=2\sim 5$)をそれぞれ添加した組成である。また、aは負触媒を5 parts, bは負触媒を10 parts添加した組成である。

Reducing the burning rate of AP composite propellant by adding catalyts

Daiki NAGAMACHI, Kotaro MATSUMOTO and Hiroto HABU

3. 理論推進性能と燃焼速度抑制の関係

燃焼速度の抑制割合に対する理論 ρI_{sp} の向上効果を求めるために化学平衡解析プログラム NASA-CEA²⁾を用いて各組成での推進性能を求めた。解析条件は燃焼圧力を5 MPaとし、各負触媒を外割で5 parts, 10 parts添加した組成とした。解析の結果をFig. 1とFig. 2に示す。Figure 1は負触媒5 parts添加, Fig. 2は負触媒10 parts添加の場合の r と ρI_{sp} の関係である。図中の実線は基準となるSP-1の ρI_{sp} であり、他組成と推進性能を比較するために一定としている。Fig. 1から、SP-2aとSP-3aで約30%, SP-4aとSP-5aで約15% 燃焼速度を抑制することでSP-1以上の ρI_{sp} を見込めることが判った。またFig. 2より、SP-2b, SP-4b, SP-5bで約30~40%, SP-3bで約60%燃焼速度を抑制することでSP-1以上の ρI_{sp} を見込めることが判った。

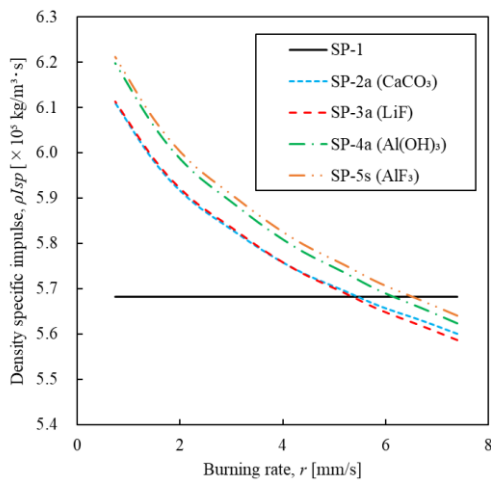


Fig. 1 Correlation between burning rate and density specific impulse (5 parts).

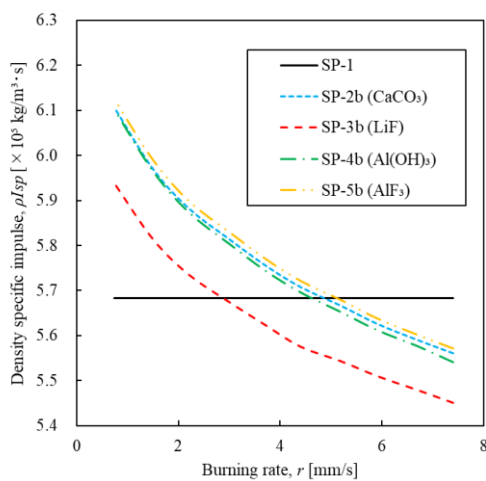


Fig. 2 Correlation between burning rate and density specific impulse (10 parts).

4. 燃焼速度の測定方法

固体推進薬の r を測定するために用いたストランドバーナ装置の概要をFig. 3に示す。燃焼実験時には、ストランドバーナ内部を N_2 ガスで1-5 MPaに加圧し、推進薬上面に設置したニクロム線を通電加熱させることで固体推進薬に着火させた。着火後、固体推進薬の燃焼が進行するにつれて固体推進薬に通した半田線(ϕ 0.3 mm)が上面側から順に切断される。この切断にかかる時間をコンパクトレコーダにて計測し、PCに記録した。そして、計測した時間と事前に測定した半田線間の距離を基に燃焼速度を求めた。なお、半田線は3本設置しており、2区間の平均値を r とした。ストランドバーナを用いて測定した r について、負触媒を5 parts添加した組成における P_c と r の関係をFig. 4に示す。SP-2aやSP-3a, SP-4aでは r の抑制効果が見られたが、SP-5a (AlF_3)では燃焼速度が増大した。これは、 AlF_3 の粒子径が他と比べて大きいこと、 AlF_3 の比表面積が小さく、触媒効果が十分に得られなかったことが要因の一つとして考えられる。負触媒を10 parts添加した組成における P_c と r の関係をFig. 5に示す。 AlF_3 を10 parts添加した組成では、調製が不可能であったため、今回は燃焼実験を行っていない。負触媒を添加したすべての組成において、燃焼速度の抑制効果があることが得られた。

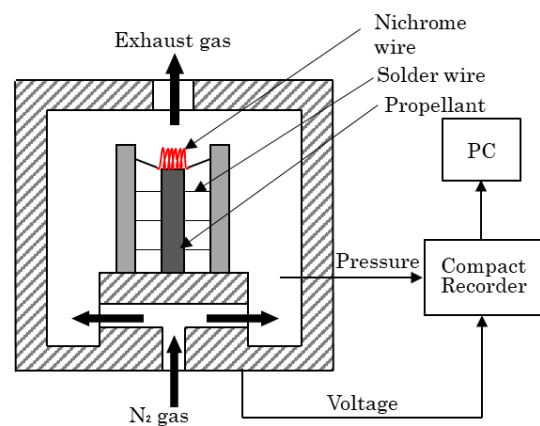


Fig. 3 Overview of strand burner.

5. 実験結果及び考察

各触媒の添加による燃焼速度への影響を求め、燃焼速度測定結果を基に、燃焼速度抑制率を(4)式のように定義する。

$$\text{燃焼速度抑制率} = 100 - \frac{r_{catt}}{r_{Base}} \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

r_{cat} は負触媒を添加した組成SP-2~5aの燃焼速度であり、 r_{Base} は基準組成SP-1の燃焼速度である。燃焼圧力5 MPa下における r とNASA-CEAを用いて算出した理論 ρI_{sp} の関係を求めた結果をTable 3に示す。Table 4より、選定した負触媒によって r の抑制効果は認められたが、理論 ρI_{sp} を向上させるほどの燃焼速度抑制効果は得られなかった。

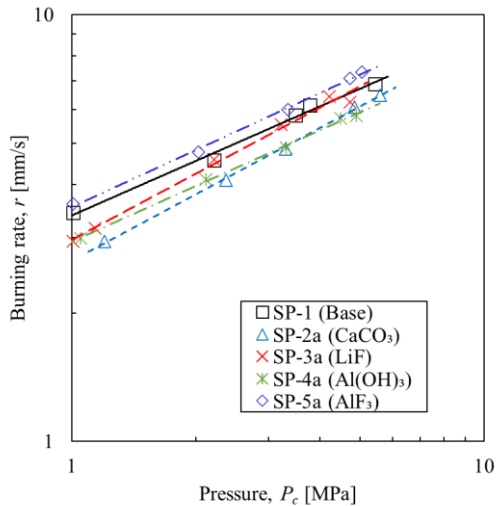


Fig. 4 Correlation between pressure and burning rate (5 parts).

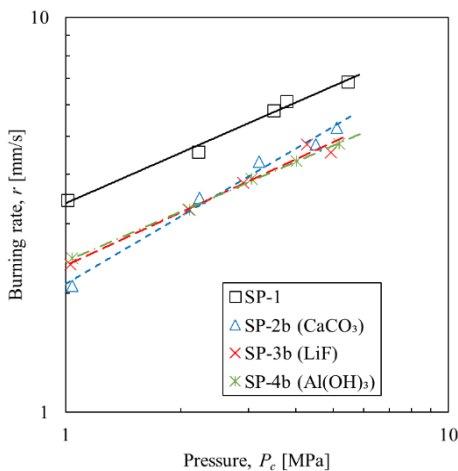


Fig. 5 Correlation between pressure and burning rate (10 Parts).

一方で、燃焼圧力を下げることによって更にノズルスロットを絞ることができるため、 I_{sp} の向上が見込める。モータ燃焼圧力を変化させた際の際の理論 ρI_{sp} の関係についてFig. 6, Fig. 7に示す。負触媒を5 parts添加した組成での燃焼圧力と理論 ρI_{sp} の関係をFig. 6に示す。SP-2aでは約3.5MPa, SP-3aでは約2.6MPa, SP-4aでは約4.3MPa, SP-5aでは約3.3MPaまで燃焼圧力を下げることによってSP-1以上の理論 ρI_{sp} を見込め

ることが判った。また、負触媒を10 parts添加した組成での燃焼圧力と理論 ρI_{sp} の関係をFig. 7に示す。SP-2bでは約3.5MPa, SP-3bでは約1.6MPa, SP-4bでは約3.7MPaまで燃焼圧力を下げることによってSP-1以上の理論 ρI_{sp} を見込めることが判った。

Table 3 Reduction rate and ρI_{sp} .

Sample	Reduction rate [%]	ρI_{sp} [$\times 10^5$ kg/m ³ ·s]
SP-1 (Base)	—	5.74
SP-2a (CaCO ₃)	7.91	5.65
SP-3a (LiF)	- 1.57	5.61
SP-4a (Al(OH) ₃)	11.6	5.69
SP-5a (AlF ₃)	- 8.16	5.65
SP-2b (CaCO ₃)	17.9	5.65
SP-3b (LiF)	27.0	5.48
SP-4b (Al(OH) ₃)	28.7	5.61

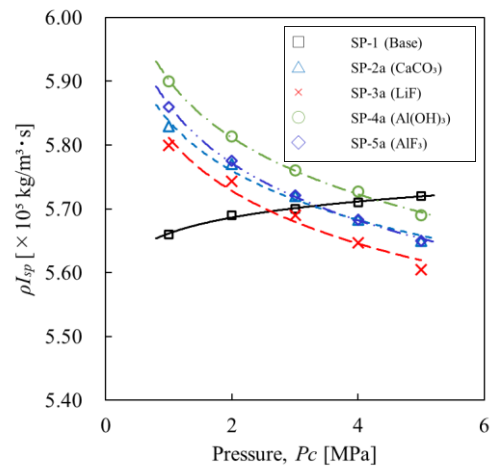


Fig. 6 Correlation between pressure and density specific impulse (5 Parts).

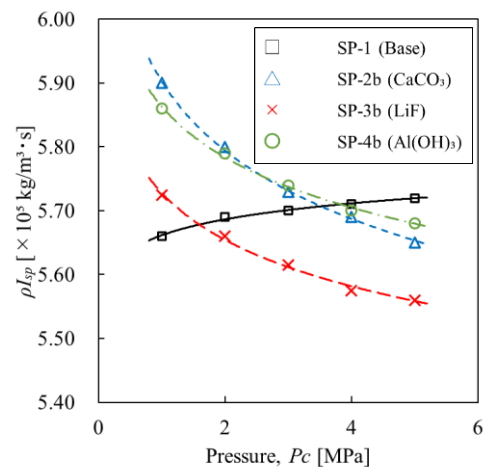


Fig. 7 Correlation between pressure and density specific impulse (10 Parts).

6. まとめ

本研究では固体推進薬原材料と比較して高密度な負触媒を選定し、燃焼速度抑制による理論 ρI_{sp} の向上について検討した。NASA-CEAによる理論性能計算より、選定した負触媒を添加した際に CaCO_3 と LiF で約30%、 Al(OH)_3 と AlF_3 で約15%燃焼速度を抑制することで、基準組成を超える推進性能が得られることが判った。燃焼実験結果より、基準組成及び負触媒を添加した組成の燃焼速度特性を求めた。負触媒による燃焼速度抑制について、 CaCO_3 や LiF 、 Al(OH)_3 では効果が得られたが、理論推進性能を向上させるほどの抑制効果は得られなかった。しかし、燃焼圧力を低下させることによって、基準組成の推進薬以上の理論推進性能を見込める可能性が得られた。今後は、負触媒の添加量を増大させた組成や各負触媒の組合せについても検証を進める計画である。

参考文献

- 1) 新岡嵩, 三谷徹, 高橋守, 泉川宗男, 岸和男, 檜田敏寛, 上段用後方点火方式ロケットにおける推進薬の低燃速化(負触媒添加法), 航空宇宙技術研究所報告, TR-805, 1984.
- 2) S. Gordon, and, J. B. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, and Applications, NASA Reference Publication 1311, 1996.
- 3) Dan Zhang, Lin Jiang, Song Lu, He-Ping Zhang, Insight into cooling agent addition on combustion activity and mechanism of catalyzed 5AT-Sr(NO₃)₂ based propellant, Combust. Flame, 196, 412-413, 2022.