

Table 1 Propellant formulations used for study.

Prop.	HTPB	AP	Diameter (μm)					Additives			
			400	200	35	10	5	HMX	Oxamide	SrCO ₃	LiF
A-1	12	88	—	34	33	—	33	—	—	—	—
A-2	12	88	34	33	—	33	—	—	—	—	—
A-3	12	88	50	30	20	—	—	—	—	—	—
A-4	12	88	50	30	20	—	—	—	—	—	—
B-1	12	83	34	33	—	33	—	5	—	—	—
B-2	12	78	34	33	—	33	—	10	—	—	—
B-3	12	73	34	33	—	33	—	15	—	—	—
C-1	12	88	34	33	—	33	—	—	5	—	—
C-2	12	88	34	33	—	33	—	—	10	—	—
C-3	12	88	34	33	—	33	—	—	15	—	—
D-1	12	88	34	33	—	33	—	—	—	0.5	—
D-2	12	88	34	33	—	33	—	—	—	1	—
D-3	12	88	34	33	—	33	—	—	—	2	—
E-1	12	88	34	33	—	33	—	—	—	—	0.5
E-2	12	88	34	33	—	33	—	—	—	—	1
E-3	12	88	34	33	—	33	—	—	—	—	2

である。HMXの添加は、APの一部を置き換える方法とし添加量は5、10、15%とした。推進薬C-1~3は、吸熱的に分解して低分子量ガスを発生するOxamideの添加が燃焼性能に及ぼす影響について検討することを目的としたものである。Oxamideは外割で添加し、添加量は5、10、15%とした。推進薬D-1~3、E-1~3の6種類の推進薬は、各々燃焼表面温度を上昇させるS₂CO₃と気相反応速度を低下させるLiFの両者とも外割で添加し、添加量は0.5、1、2%とした。

3. 実験方法

3.1 推進薬スラリー粘度

各推進薬のスラリー粘度は、常温及び50℃で平行板粘度計を用いて測定し、さらに50℃においてはHAAKE回転粘度計を用いて測定した。

3.2 燃焼速度特性

10~100atmの圧力領域のうち、10~40atmの領域の燃焼速度はテムニー型ストランド燃焼器を用いて、40~100atmの領域の燃焼速度は密閉型ストランド燃焼器を用いて測定した。どちらの燃焼器に対しても、零囲気ガスは窒素とし、測定温度は常温とした。

3.3 燃焼試験

小型ロケットモータを用いた燃焼試験を行い、推進薬の燃焼性能を評価した。この小型ロケットモータ用推進薬寸法は、外径80mm、内径40mm、長さ140mmであ

り、内面両端面燃焼型である。平均燃焼圧力は20、40、70atmとなるようにノズルスロート径を調整し、ノズル開口比は最適膨張となるように設定した。燃焼試験は常温で行った。また、圧力の計測は歪ゲージ型圧力計を用い、推力の計測はロードセルを用いて行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 推進薬スラリー粘度

4.1.1 AP粒径の影響

燃焼速度を低下させるためには、可能な限りAP粒径を増大させることが望ましいが、推進薬スラリー流動性の観点から限界がある。推進薬A-4は粘度が高くて自然成型不可であった。また、平均粒径のより小さい推進薬A-1とより大きいA-3は、A-2と比較して粘度が高い結果が得られた。低燃速化という観点及び成型性という観点から、推進薬A-2が最適であると判断し、本組成を推進薬B-1以降の組成のベースとして選定した。

4.1.2 添加物の影響

HMX(平均粒径20 μ)及びOxamide(平均粒径7 μ)は5~15%と添加量が多いためにスラリー粘度が著しく増加し、推進薬B-3、C-2、3は自然成型不可で実用に適さない。一方S₂CO₃(平均粒径2 μ)及びLiF(平均粒径2 μ)は添加量が少量のために目立った粘度増加は認められず、推進薬D-1~3、E-1~3は全て自然成型可能であった。

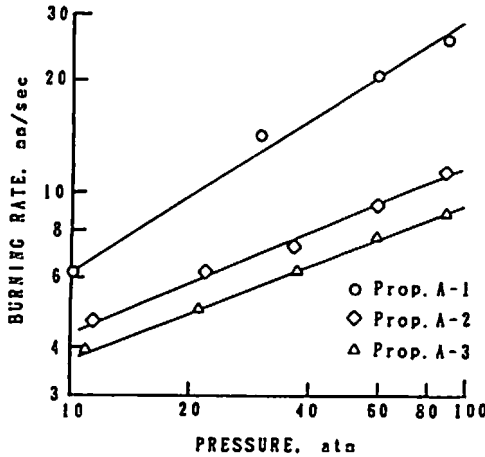


Fig. 1 Burning rate characteristics as a function of AP particle size.

4.2 燃焼速度特性

4.2.1 AP粒径の影響

AP粒径の燃焼速度に対する影響をFig. 1に示す。燃焼速度の測定に用いた推進薬は、前述の成型性の観点より推進薬A-4以外のA-1~3である。APの平均粒径が大きいほど燃焼速度が低下し、n指数も小さくなる傾向を示している。細粒APから構成される推進薬に比べて大粒APから構成される推進薬のほうがAPの表面積が小さくなり、APからの酸化成分とバインダからの燃料成分の拡散速度を低下させ、拡散火炎の平均的な燃焼表面からの距離を増大させる。このため、熱のフィードバック量が低下し、燃焼速度が低下する¹⁾ことを今回の結果は示している。しかし、製造性を考慮すると、物理的因子であるAPの粒径の変動のみではこれ以上の低燃速化は望めず、化学的因子を変更させる必要があることは明らかである。

4.2.2 添加物の影響

HMX及びOxamideの示差熱・熱重量分析結果をFig. 2に示す。HMXは約280℃で発熱分解する高エネルギー物質であり、AP系コンジット推進薬(A₁入り)に添加されると置換されたAP分だけ酸素バランスが燃料過剰となり、また、HMXの低い分解温度のためバインダと共に溶解し合い、その結果AP粒子間隔が広がり平均的な拡散火炎の位置が燃焼表面から離れて、熱のフィードバック量が低下することが報告されている¹²⁾。従って、HMXの添加によって比推力を維持しつつ低燃速化を達成することが期待できる。HMX添加の燃焼速度に対する影響をFig. 3に示す。前述の成型性の問題より、測定に用いた推進薬はB-1、2であり、これらをベース推進薬A-2と比較

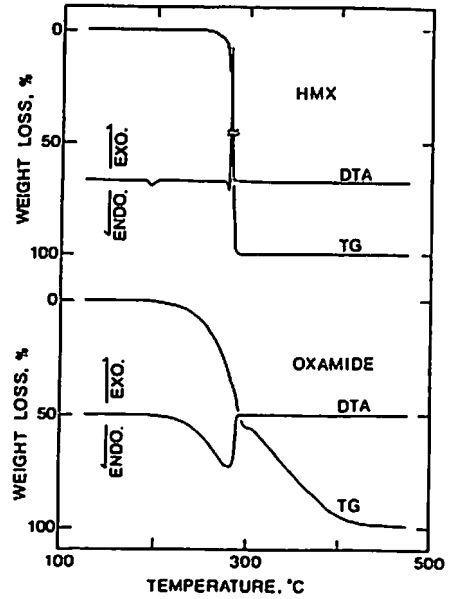


Fig. 2 DAT and TG results of HMX and oxamide.

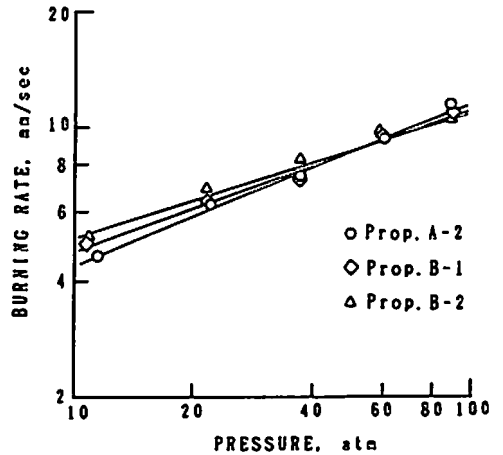


Fig. 3 Effect of the addition of HMX on the propellant burning rate.

した。今回の結果は、30atm以上の圧力で燃焼速度にほとんど差異がないという傾向を示している。この結果は、HMXを内割でAPと置換するとその量に応じて燃焼速度が低下するという既報¹³⁾と異なっており、本実験結果によればHMX添加で低燃速化で図ることはできない。本実験では減煙性も考慮するためA₁を添加しておらず、A₁の存在の有無がHMXによる低燃速化機構に影響しているものと考えられる。

OxamideはFig. 2に示すように約280℃で吸熱ピークが発生し約420℃で完全に分解してしまう有機物質である。Oxamide添加の燃焼速度に対する影響を

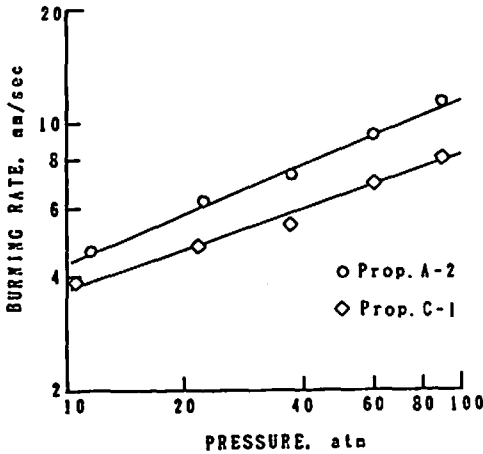


Fig. 4 Effect of the addition of oxamide on the propellant burning rate.

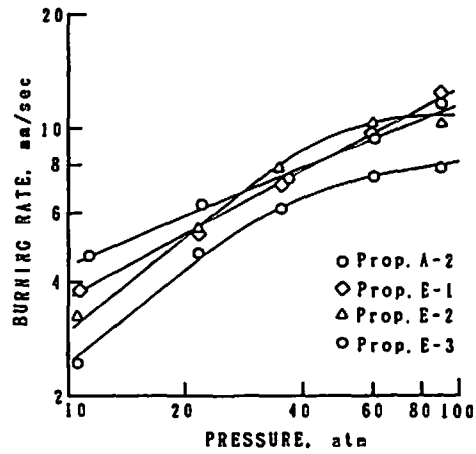


Fig. 6 Effect of the addition of LiF on the propellant burning rate.

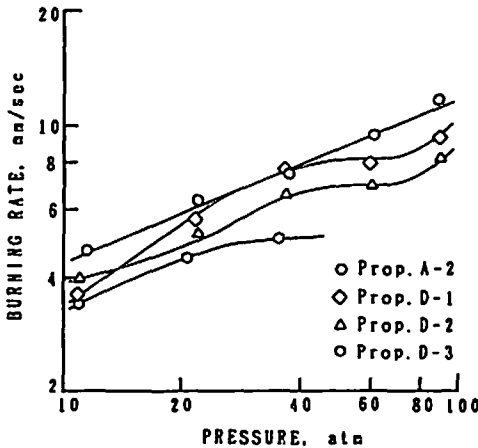


Fig. 5 Effect of the addition of SrCO_3 on the propellant burning rate.

Fig. 4に示す。前述の成型性の問題より、測定に用いた推進薬はC-1だけでありこれをベース推進薬A-2と比較した。10~100atmの圧力領域で約20%程度の低燃速化を図ることができた。これはOxamideの吸熱分解によって拡散火炎温度が下がったこと及びOxamideの量が5%と多いことからHMXの場合と同様にAP粒子間隔が広がり、平均的拡散火炎の位置が上方に移動し熱のフィードバック量が低下したことによるものと考えられる。

S_2O_8 を添加した場合は、燃焼表面での反応熱と表面温度を上昇させるが、反応熱の増加は表面温度の上昇に比べて相対的に小さいために燃焼速度が低下すると報告されている⁹⁾。 S_2O_8 添加の燃焼速度に対する影

響をFig. 5に示す。今回の結果では、添加量に応じて低燃速化が図られ、また同時に40~70atmでプラトー燃焼が認められた。また、最も添加量の多いD-3では60atm以上で立ち消えし自立燃焼しなかった。 S_2O_8 を添加した推進薬を用いたロケットモータの燃焼試験において、不安定燃焼が認められることも報告されており、実機ロケットモータへの S_2O_8 の応用についてはさらに詳細な検討が必要であろう。

LiF はAP系コンポジット推進薬に添加した場合APと反応して $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を形成することによって発熱分解反応の温度を下げ、燃焼表面付近の気相反応速度を下げる。その結果、気相から燃焼表面への熱のフィードバック量が減り、燃焼速度が低下すると報告されている⁹⁾。今回の LiF 添加の燃焼速度に対する影響をFig. 6に示す。40atm以下の低圧側では添加量が増加するに従って大きく燃焼速度が低下し、その結果n指数が増大する特徴的な現象が認められた。気相反応速度抑制効果が低圧側で大きく働いているものと考えられる。

4.3 燃焼性能

小型ロケットモータ燃焼試験に用いた推進薬は、前述の燃焼速度特性の測定でより低燃速化が図れた推進薬C-1、D-2及びベース推進薬のA-2を選定した。何れの推進薬も不安定燃焼を起こさず、ほぼ設計圧力通りに燃焼した。

各推進薬の比推力と圧力の関係をFig. 7に示す。今回の結果では、Oxamide、 S_2O_8 添加に帰因する比推力の低下はほとんど認められず、比推力を維持したまま低燃速化を図ることが判明した。

Fig. 8に特性排気速度 C^* と燃焼圧力の関係を示す。

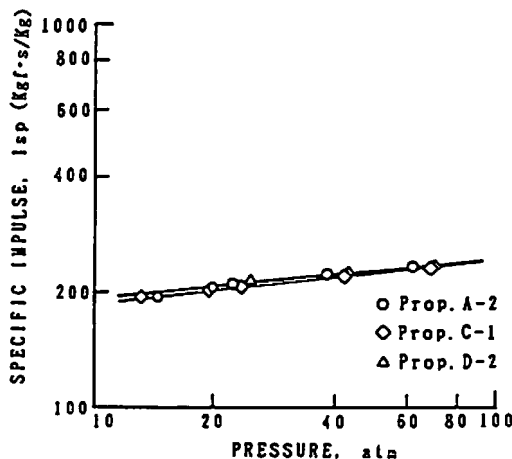


Fig. 7 Specific impulse as a function of pressure.

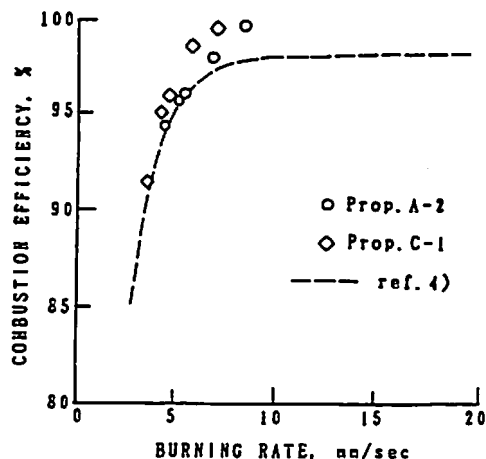


Fig. 9 Combustion efficiency versus burning rate.

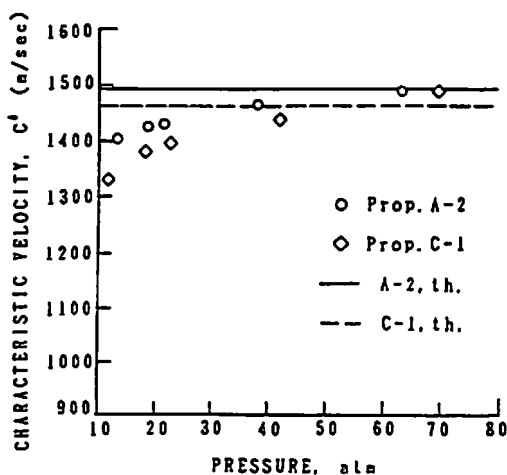


Fig. 8 Theoretical and experimental characteristic velocities as a function of pressure.

S_2CO_3 添加の推進薬C-2は、計算プログラム⁶⁾のデータベースに S_2CO_3 のデータが入っていないため、今回は計算を行っていない。Fig. 8から判るように、ベース及びOxamide添加推進薬両者とも理論値と実験値が良い一致を示しているが、圧力が低いほどその差異が大きくなる。Fig. 9にFig. 8から求めた燃焼効率 (C^*_{exp}/C^*_th) と燃焼速度の関係を示す。プロットした点が今回の結果であり、破線がCoats等⁷⁾によって報告されているデータを平均化したものである。本資料中では推進薬の組成、ロケットチャンバーの形状によらず燃焼速度が6 mm/sec以下で燃焼効率が急落すると報告されている。今回の結果は絶対値についてはわずかに大きくなっているが、6 mm/sec付近から燃焼効率が低下する同様の傾向を示している。従ってロケットモータ設計においてはこの点も十分に考慮しなけ

ればならない。

5. まとめ

AP系コンポジット推進薬の低燃速化のために、AP粒径の増大及び低燃速化用添加物の添加による燃焼速度に対する影響を実験的に検討した結果、以下に示すことが明らかになった。

(1) APの平均粒径を増大させると、燃焼速度を低下させることが出来るが、製造性の観点からAP粒径の増大には限界がある。

(2) HMXを添加した推進薬(AI無添加)は、5~10%の内割添加量、10~100 atmの圧力領域では燃焼速度の変化が認められず低燃速化には適さない。

(3) Oxamideを添加すると、その吸熱分解により拡散火炎温度を低下させることによって低燃速化を図ることができる。また、比推力の低下も見られず有効な低燃速化用添加物と言える。しかし、低燃速化のためには、Oxamideは添加量を大きくしなければならぬため製造性について考慮する必要がある。

(4) S_2CO_3 はOxamideと異なり、少量の添加によって低燃速化を図ることが出来る。また、比推力の低下も見られず有効な低燃速化用添加物と言える。しかし実機サイズロケットモータでの不安定燃焼の可能性もあり、さらにその有効性について検討する必要がある。

(5) LFはその添加によって特に低圧側の燃速が低下するために添加量の増大によってn指数が増大する特徴的な現象が認められた。気相反応速度抑制効果が低圧領域で特に大きく働いているためと考えられる。

(6) 小型ロケットモータ燃焼試験の結果、燃焼速度が約6 mm/sec以下で燃焼効率が急落することが確認された。今後、この原因を探究し燃焼効率も含めた低燃速化の検討が必要である。

謝 辞

本研究の全般にわたって、終始適切な御指導を頂きました防衛庁第3研究所の久保田室長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 航空宇宙技術研究所, 「HMX添加コンポジット推進薬に関する基礎的研究とその実用化」, 1985年
- 2) Cohen, N. S. and Price, C. F., "Combustion of Nitramine Propellants" AIAA Paper No. 75-238, 1975
- 3) Kubota, N., et. al., "Combustion of Nitramine Composite Propellants", AIAA/SAE/ASME 17th Joint Propulsion Conference, AIAA-81-1582, July 1981
- 4) 宮田行生, 久保田浪之介, 「 S_7CO_3 による推進薬の低燃焼速度化」Jan. 1989
- 5) Kubota, N. and Hirata, N., "Inhibition Reaction of L_7F on the Combustion of Ammonium Perchlorate Propellants", Twentieth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1984
- 6) Gordan, S. and McBride, B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", NASA SP-273, 1971
- 7) Coats, D. E., et. al., "A Computer Program for the Prediction of Solid Propellant Rocket Motor Performance", AFRL TR-75-36, Vol. 1, July 1975

Burning Rate Reduction of Ammonium Perchlorate Composite Propellants

by Takaaki TORIKAI*, Akihide IIDA*, and Toshihiko FUJISAWA*

The effects of the additions of HMX, S_7CO_3 , and L_7F on the burning rate of ammonium perchlorate (AP) composite propellants were studied experimentally in order to obtain reduced burning rate characteristics. Since there is the limitation of the burning rate reduction only by the increase of AP particle size, it is necessary to modify the physicochemical parameters to reduce the burning rate more effectively. The effective additives between 10 and 100 atm are oxamide and S_7CO_3 without significant reduction of the specific impulse. Micro rocket motor test results indicated that the combustion efficiency decreased rapidly for the burning rate of 6 mm/sec or less by the addition of oxamide or S_7CO_3 . The decrease of the combustion efficiency is the important parameter for the development of the reduced burning rate propellants.

(*Technical Engineering 2nd Group, Oita Plant, Asahi Chemical Ind. Co., Ltd., 2620, Oaza-Sato, Oita-shi, Oita 870-03, Japan)