

高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構 (第2報)

—燃焼速度特性について—

馬崎 運*, 甲斐竜己*, 阿南敏行*

過塩素酸アンモニウム (AP) 系コンポジット推進薬の燃焼速度特性は、用いられるバインダの種類により影響される事が知られている。本研究ではバインダ成分がポリエステルポリオール (PO)、ポリプロピレングリコール (PPG)、アジドメチルメチルオキシセタン (AMMO)、末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) とポリサルファイド (PS) を用いた場合について検討した。酸化鉄を添加するとバインダの種類によらず燃焼速度は増加するが、圧力領域により圧力指数が異なるものが見られた。GDF理論の適用の可能性を検討した結果、酸化鉄を含有しない推進薬はバインダ成分により適用できないものがあることが確認された。酸化鉄はバインダ成分に対しても影響を及ぼし、バインダ成分によっては圧力範囲により律速段階が変わることが確認された。アジ化ポリマのような高エネルギーバインダは、酸化鉄の有無に関わらず測定圧力範囲内にて拡散律速を示しており、この特性は燃焼表面近傍における発熱反応がAP及びバインダの分解ガスの間の化学反応を促進しているものと考えられる。

1. はじめに

第1報にてAP系コンポジット推進薬のバインダ成分による熱分解に対する影響を検討した結果、推進薬の熱分解はバインダ成分に依存し、更に酸化鉄はAPだけでなくバインダの分解も促進することが確認された。¹⁾ AP系コンポジット推進薬は、0.1MPa以下の低圧領域では、バインダの熱分解を含む気相の化学反応が律速段階となり、高圧領域では気相におけるAPの分解ガスとバインダ成分の分解ガスの拡散過程が律速段階であるといわれている。²⁾ そこで燃焼速度を効果的に速くするために、APの平均粒子径を小さくすることで拡散速度を速くしていた。そのため、燃焼速度はAPの粒子径が同じであればバインダ成分の諸特性により影響され、特に燃焼表面近傍における発熱反応等により影響されると考えられる。そのため、アジ化ポリマのような熱分解時に発熱反応を示す高エネルギーバインダは燃焼速度を促進する効果が期待される。また燃焼触媒として使用されている酸化鉄等は推進薬の燃焼速度を促進する効果があることが知られており、これらがバインダに対しても影響を及ぼしている。^{1,4)}

しかしながら、アジ化ポリマ等の高エネルギーバインダがAP系コンポジット推進薬の燃焼機構に及ぼす影響に関する報告はほとんどない。

本研究では、第1報に引き続きAP系コンポジット推進薬中に於けるバインダの燃焼速度特性に対する影響を解析し、バインダ成分の異なるAP系コンポジット推進薬の燃焼機構に関する検討を行った。またアジ化ポリマ等の高エネルギーバインダと他のバインダの燃焼機構への影響の違いについても解析を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に使用した推進薬は第1報に供試したものと同一とした。

バインダ成分は以下の5種類を使用した。

- | | |
|------------------|--------|
| ①末端水酸基ポリブタジエン | (HTPB) |
| ②ポリプロピレングリコール | (PPG) |
| ③ポリサルファイド | (PS) |
| ④ポリエステルポリオール | (PO) |
| ⑤アジドメチルメチルオキシセタン | (AMMO) |

AP粒子は、 $400\mu\text{m}/200\mu\text{m}/10\mu\text{m}=33/33/34$ (重量比) で混合し重量平均粒子径を $201.4\mu\text{m}$ とした。

APとバインダの組成比は、重量比でAP/バインダ=80/20に固定した。酸化鉄 (Fe_2O_3) は推進薬に対して1%外割りで添加した。

1996年5月14日受理

*旭化成工業(株)化薬研究所

〒870-03 大分県大分市大字里2620

TEL 0975-92-2340

FAX 0975-92-2263

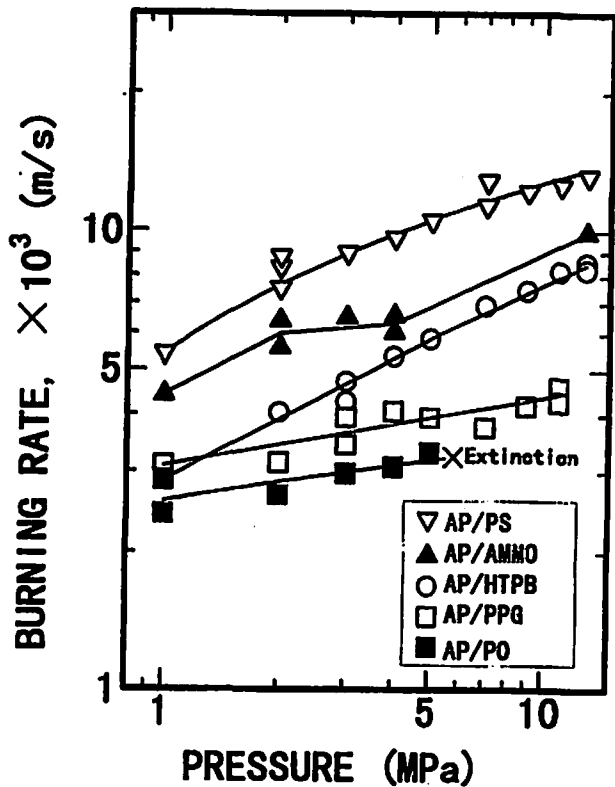


Fig. 1 Burning rate characteristics of AP composite propellants without ferric oxide

2.2 実験方法

推進薬の燃焼速度はクロフォード型のストランド試験装置により測定した。サンプルは7mm×7mm×70mmの形状に加工したものを使用した。側面に樹脂にてコーティングをしたサンプルを所定の温度(298K)に所定時間調温した後、ストランドバーナー中に入れ窒素ガスにより所定の圧力に加圧し、圧力が一定になった時点で一端に取り付けたニクロム線により着火し燃焼させた。燃焼速度は、サンプルに一定間隔で取り付けたヒューズ線の溶断時間をデジタルマルチメーターにより測定し、線間距離と溶断時間より求めた。

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度特性

Fig. 1に酸化鉄を含有していない推進薬の燃焼速度特性を示す。燃焼速度は、バインダ成分により異なり、PSの推進薬で最も速くなった。また、バインダ成分がPPG、POの推進薬は低圧力指数を示し、PS系の推進薬も高圧では圧力指数が低くなる傾向が見られた。AMMO系の推進薬は圧力2~4MPaの範囲でプラトー燃焼を示し、5~11MPaの範囲では燃焼が不安定となり燃焼中断が見られた。PO系推進薬は5MPaより高い圧力では燃焼が持続せず燃焼中断を示した。PPG系推進薬は13MPaより高い圧力では燃焼中断が確認された。これら燃焼中断した推進薬につ

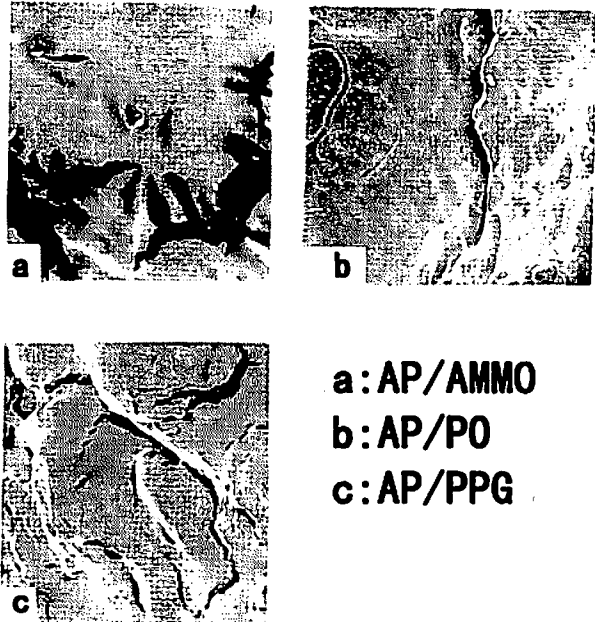


Fig. 2 SEM micrographs of burning surface of quenched AP composite propellants without ferric oxide

いて、燃焼中断面の状態を観察した結果Fig. 2に示すように、Boggs³⁾らの研究におけると同様燃焼表面がバインダ融解層に覆われていることが確認された。燃焼中断を示した推進薬は、燃焼表面でバインダ成分が融解層を形成するため気相から燃焼表面へのフィードバック熱が融解層表面で吸収され燃焼を持続するための熱が酸化剤粒子に充分伝わらず燃焼が中断するものと考えられる。本研究に供試したAPの平均粒子径は、全ての推進薬で同じにしているため、これらの燃焼速度の違いはバインダ成分の燃焼の律速段階に対する影響の違いによるものであると考えられる。

Fig. 3に酸化鉄を添加した推進薬の燃焼速度特性を示す。酸化鉄を1%外割りで添加するといずれの推進薬も酸化鉄を添加しない場合より燃焼速度が高くなり、安定な燃焼を示した。酸化鉄を添加するといずれも圧力指数が0.3~0.5を示し、酸化鉄添加前より高くなった。また、実験したすべてのバインダ成分に関して、低圧領域と高圧領域で圧力指数が異なり燃焼の律速反応に酸化鉄が関与していることが考えられる。第1報より酸化鉄はAPの熱分解だけでなく、バインダ成分の熱分解にも影響を与えることから、¹⁾その影響も燃焼速度に現れているものと考えられる。

推進薬に対する酸化鉄の触媒効果を評価するために、次式で表されるように酸化鉄を含有する推進薬の燃焼速度の対数値の酸化鉄を含有しない推進薬の燃焼速度の対数値に対する比を触媒効率と定義し、各バインダ成分の値を求めた。

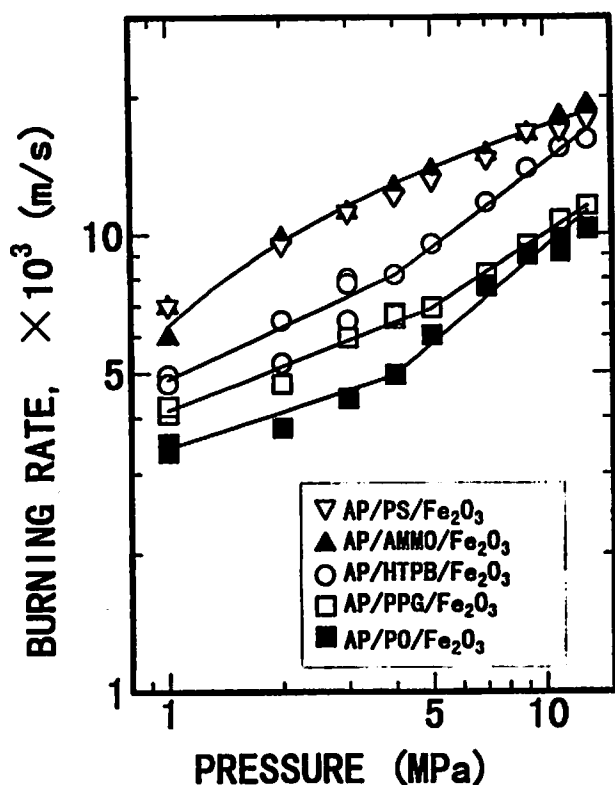


Fig. 3 Burning rate characteristics of AP composite propellants with ferric oxide

$$\eta = \frac{\ln r_{Fe}}{\ln r} \quad (1)$$

ここで、 η :触媒効率、 r_{Fe} :酸化鉄を含有する推進薬の燃焼速度、 r :酸化鉄を含有しない推進薬の燃焼速度を示す。

Fig. 4に各バインダ成分による触媒効率を示す。バインダ成分により触媒効率の差が見られるが、いずれの推進薬も圧力の上昇とともに触媒効率が上昇する傾向が見られる。また、低圧領域(5 MPa以下)の方が高圧領域よりも触媒効率の上昇率が高く、約10 MPa以上になると触媒効率の圧力依存が小さくなる。バインダ成分ではAMMOがばらつきはあるが低圧領域で最も触媒効率が高く、高圧領域ではPPGが最も高い。これらの結果からも酸化鉄は燃焼時にAPだけではなくバインダの分解に対しても影響を与えていると考えられる。

さらに、圧力領域により酸化鉄の触媒効率が異なることから圧力領域により燃焼の律速段階への触媒作用の効果が異なっていることが考えられる。

3.2 燃焼機構

これらの燃焼速度特性を示す推進薬についてその燃焼機構の検討を行った。本研究に使用した推進薬の燃焼機構がGranular Diffusion Flame(以下GDF)理論に対して適用可能かを検討するために、Summerfield²⁾により示された(2)式を用いて検討した。

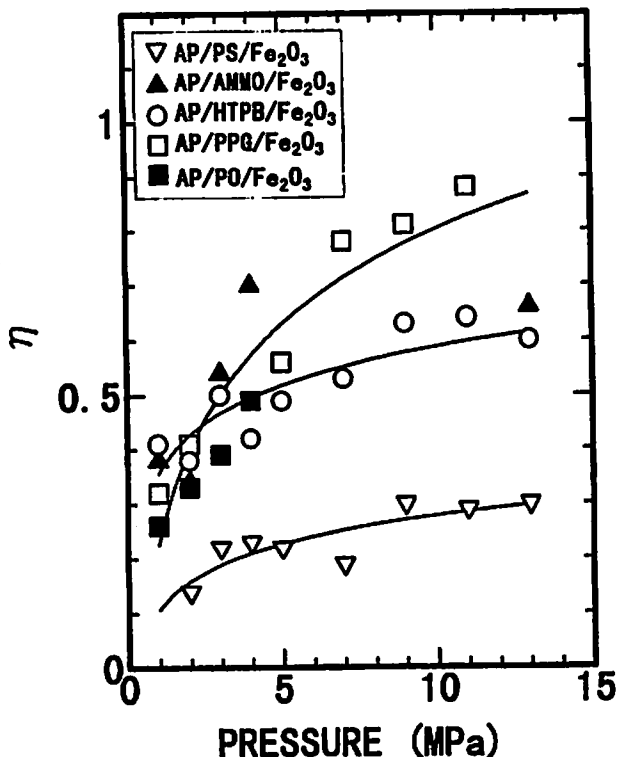


Fig. 4 Catalytic effect on the burning rate of AP composite propellants

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{P} + \frac{b}{P^{1/3}} \quad (2)$$

ここで、 a :気相の化学反応速度に基づく定数、 b :拡散速度に基づく定数、 P :燃焼圧力を示す。

(2)式を次式のように変形し $P^{2/3}$ と P/r の関係を検討した。

$$Pr = a + bP^{2/3} \quad (3)$$

Fig. 5に酸化鉄を含有しない推進薬の $P^{2/3}$ と P/r の関係を示す。GDF理論では、推進薬の燃焼表面が“dry”であることが前提条件となっており、Steinzらにより燃焼表面で容易に融解するバインダ成分を含有する推進薬は、GDF理論が適用できないことが確認されている。⁶⁾ Fig. 5ではいずれも良い直線性を示すが、Fig. 2において燃焼表面に融解層が確認されたPPG、POをバインダとする推進薬の切片(化学反応速度パラメータ(a))は、負の値を示している。GDF理論では a の値が正であることが理論適用の前提条件となっていることから、これらの推進薬はGDF理論は適用できない。又、AMMOについてもFig. 2では燃焼表面に融解層が確認されているが、Fig. 5では良い直線性を示す。この原因としてAMMOは4 MPa以下の圧力では、融解層を形成しているがその厚みが薄く、またAMMO自身が発熱分解をするため融解による影響が小さい事によるものと考えられる。

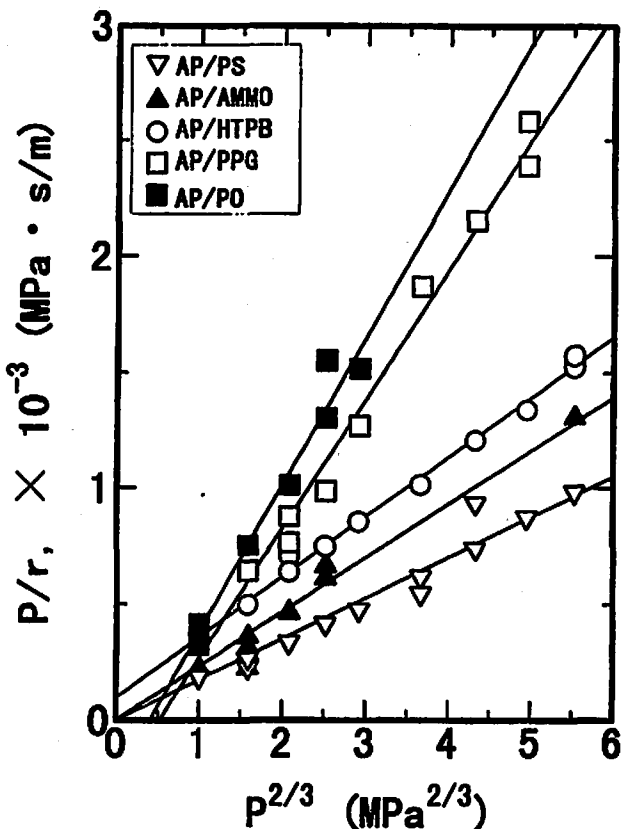


Fig. 5 GDF correlation of burning rate of AP composite propellants without ferric oxide with: $(P/r) = a + (b/P^{2/3})$

HTPBをバインダとする推進薬は、Fig. 5では良い直線性を示しGDF理論が適用できる。一方PSをバインダとする推進薬は、化学反応速度パラメータ(a)が負の値(-51.7MPa·s/m)となりGDF理論が適用できない結果となった。Steinzらの研究ではPSをバインダとする推進薬も、GDF理論が適用できる結果となっている。⁶⁾ これらの原因としては使用しているバインダの品質の違いやAP粒径等の違いによると考えられる。

Fig. 6に酸化鉄を含有する推進薬の $P^{2/3}$ と P/r の関係を示す。いずれも良い直線性を示しGDF理論が適用できると考えられる。又、AMMO及びPSをバインダ成分とする推進薬以外はバインダ成分により約5MPa以上で傾きが小さくなっており、圧力により酸化鉄が律速段階に影響を及ぼしているものと考えられる。そこで各推進薬について各圧力範囲における化学反応速度パラメータ(a)と拡散速度パラメータ(b)を求めた。Table 1にその結果を示す。Table 1においてPOをバインダとする推進薬は、圧力1~4MPaの範囲でaが負の値となっており、GDF理論が適用できない。これは酸化鉄を含有しない推進薬において、POは燃焼表面で融解層を形成する事が確認されていることから、この圧力範囲においては、バインダ成分の

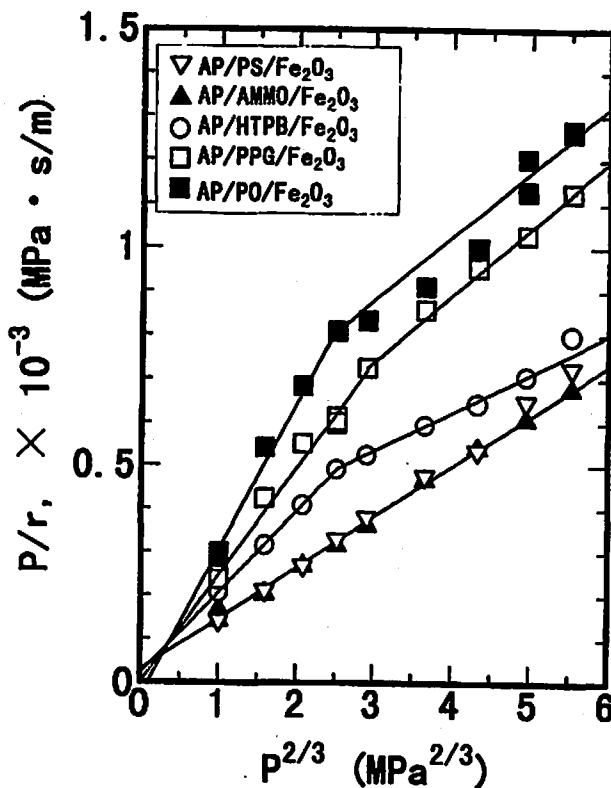


Fig. 6 GDF correlation of burning rate of AP composite propellants with ferric oxide with: $(P/r) = a + (b/P^{2/3})$.

Table 1 GDF parameters of AP composite propellants with ferric oxide

Pressure range	1~4 MPa		5~13 MPa	
	a	b	a	b
AP/PPG/Fe ₂ O ₃	13	241	337	142
AP/PO/Fe ₂ O ₃	-40	344	286	128
AP/HTPB/Fe ₂ O ₃	19	187	221	101
AP/PS/Fe ₂ O ₃	a=6		b=128	
AP/AMMO/Fe ₂ O ₃	a=29		b=128	

a: Chemical reaction time parameter (MPa·s/m)

b: Diffusion time parameter (MPa^{1/3}·s/m)

融解が燃焼速度に影響を及ぼしている事が考えられる。

圧力5MPa以上で傾きが変わる推進薬において、その化学反応速度パラメータ(a)はいずれも4MPa以下の値より大きく、拡散速度パラメータ(b)は逆に小さくなる。この結果より、これらの推進薬においては、5MPa以上ではバインダ成分の分解反応或いは分解により生成したガス成分の化学反応に対して酸化鉄が影響を与えている事が考えられる。AMMO及びPSをバインダとする推進薬は本試験圧力範囲内では、い

れもaよりbの方が大きくなっており、拡散律速である事が考えられる。

結 論

- (1) AP系コンポジット推進薬の燃焼速度特性はバインダ成分の種類により異なっており、バインダ成分によってはプラトー燃焼を示すもの或いは燃焼が中断するものが見られた。
- (2) 燃焼触媒の酸化鉄を添加すると、燃焼速度は高くなりいずれも安定に燃焼した。またいずれの推進薬も圧力指数が圧力に依存した。
- (3) 酸化鉄の燃焼速度に対する触媒効率を検討した結果、すべての推進薬において圧力が上昇するに従い触媒効率は高くなった。
- (4) 酸化鉄を含有しない推進薬において、燃焼表面に融解層を形成するPO、PPGをバインダとする推進薬はGDF理論が適用できないが、AMMOはGDF理論が適用できる事が確認された。
- (5) 酸化鉄は、APだけではなくバインダ成分に対しても影響を及ぼし、バインダ成分によっては圧力範囲により律速段階が変わることが確認された。
- (6) アジ化ポリマを含有する推進薬は酸化鉄の有無に関わらず拡散過程が律速段階となっており、分解時に発熱を示す高エネルギーバインダは、推進薬の燃焼表面近傍において発熱反応を生じ化学反応が促進されているものと考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご助言を頂いた防衛庁第3研究所久保田所長に対しお礼申し上げます。

文 献

- 1) 馬崎 運, “高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構 (I) —熱分解特性について—”, 火薬学会誌, 56, 105 (1995).
- 2) M. Summerfield, “Solid Propellant Rocket Research”, Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, 141—182.
- 3) T. L. Boggs, R. L. Derr, and M. W. Beckstead, “Surface Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants”, AIAA Journal, Vol. 8, No. 2 (1970).
- 4) E. W. Price and J. K. Sambamurthi, “Mechanism of Burning rate Enhancement by Ferric Oxide”, JANNAF Combustion Meeting, 213—231 (1984).
- 5) 馬崎 運, “AP/AMMO推進薬の燃焼速度機構”, 工業火薬, 53, (1992).
- 6) J. A. Steinz, P. L. Stang and M. Summerfield, “The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate—Based Composite Solid Propellants”, Aerospace and Mechanical Sciences Report No. 830, Princeton University (1969).

Combustion mechanism of high energy composite propellants (II)

—Burning rate characteristics—

by Hakobu BAZAKI*, Tatsumi KAI*, Toshiyuki ANAN*

Burning rate characteristics of high energy composite propellants consisting of ammonium perchlorate and various binders were studied to determine the parameters which control the burning rate. From the experiments, it was found that the burning rate control process of the propellants with ferric oxide depends on both the binder species and burning pressure. Catalytic effect also depends on the binder species. GDF theory revealed that the burning rate control process of the propellants with ferric oxide, whose binders are HTPB, PO, PPG, are chemical reaction in the gas over 5MPa pressure.

(*Oita Plant Explosives Division, Asahi Chemical Industry Co. Ltd. 2620 Oaza-sato, Oita 870-03, Japan)