

Fig. 1 Assembly for measurement of surface temperature by a K-type thermocouple.

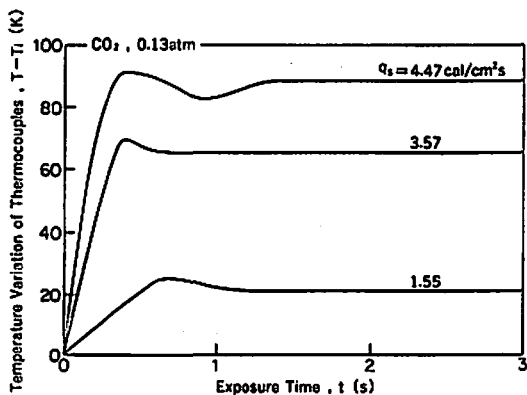


Fig. 2 Temperature histories of a thermocouple exposed to laser irradiation.

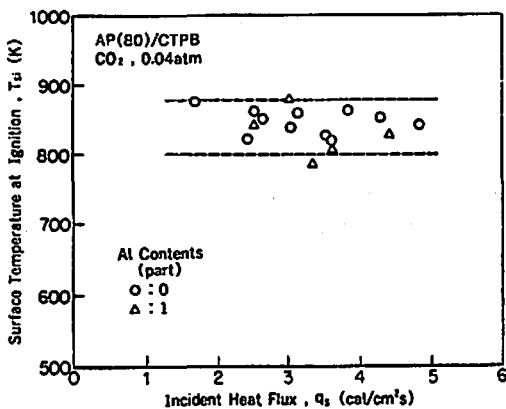


Fig. 3 Surface temperatures at ignition.

間 (t_v) を測定して熱輸送現象のみによるウォーミングアップへの影響を調べた。

着火過程における試料の表面温度変化を知るため、線径 $20\mu\text{m}$ の K 型熱電対 (クロメル/アルメル) を用いた。第 1 報では、熱電対を試料面に埋込んで測

定したが、今回は張力をかけて試料面に接触させた。測定の様子を Fig. 1 に示す。推進薬はレーザー照射を受けると、表面に炭素質の層を形成する際膨張して表面の位置が変化してしまう。この方法では表面の位置の変化にしたがって熱電対も移動するので、表面と熱電対の相対的な位置関係が保たれる。しかしながら、熱電対は試料面上に露出しているため、レーザーと熱電対との相互作用が懸念される。そこで、熱電対だけにレーザーを照射してその温度変化を測定した。Fig. 2 に示すように熱電対の温度はレーザー照射後速やかに一定値まで上昇してその温度に保たれる。最大温度はレーザー強度によって異なるが、せいぜい 100°C 以下で着火温度に比べて十分低く、最大値に到達するまでの時間も t_i よりずっと短く、熱電対とレーザーとの相互作用はほとんど無視できると考えられる。実際に推進薬について測定した着火時の表面温度 (T_i) を Fig. 3 に示す。この値は、すでに報告した非接触法による結果¹²⁾とよく一致する。

3. 実験結果

3.1 遅火遅れ時間と温度変化

試料面にレーザーを照射すると、面および内部の温度が上昇を始める。初期の段階では温度が低く、分解昇華も反応も起こらないが、さらに昇温すると試料面で燃結剤と AP の分解および分解昇華が始まる。AP の分解昇華が盛んになると試料面から白煙が発生するの

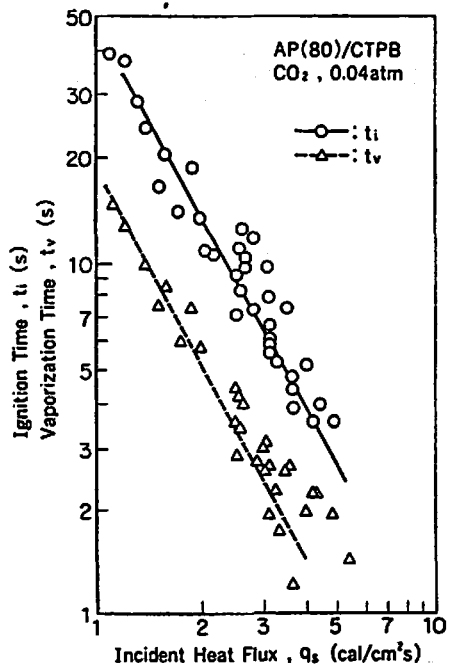


Fig. 4 Ignition time and vaporization time.

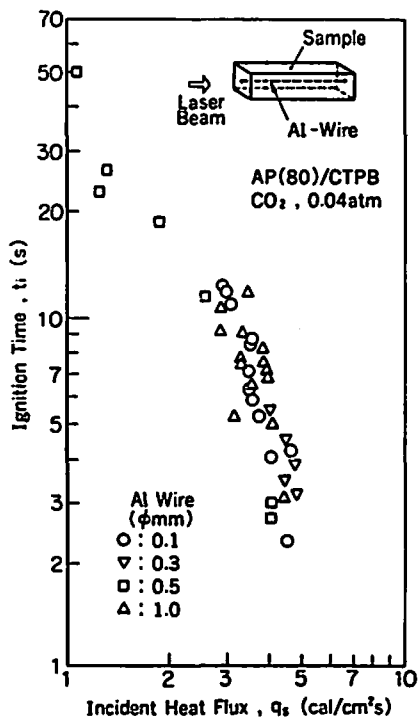


Fig.5 Effect of Al wires on ignition time.

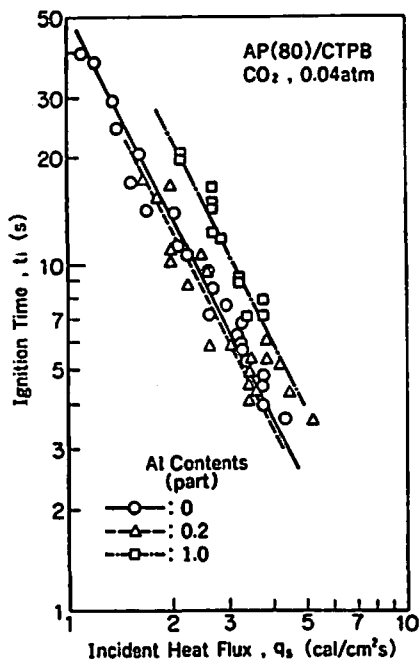


Fig.6 Effect of Al-powder contents on ignition time.

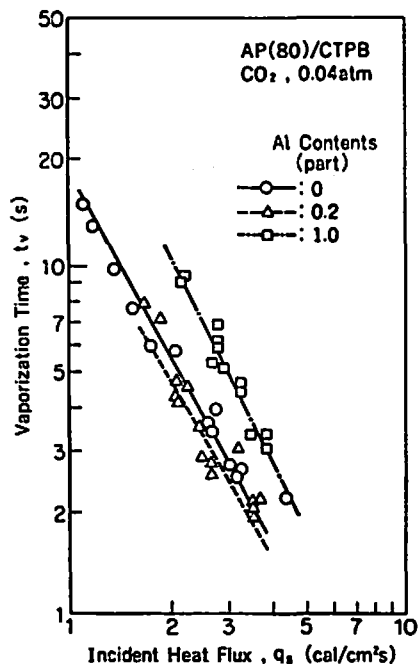


Fig.7 Effect of Al-powder contents on vaporization time.

が見えるようになる。このころから燃結剤の分解が進んで表面が炭化を始め、多孔質の炭素質層の形成の開始が知られる。分解ガスの噴出が次第に速度を増し炭素質層が十分発達すると、表面付近から火炎が発生する。圧力が非常に低い時は、表面が部分的に赤く輝くだけの場合もある。

アルミニウムを含まない試料について、入射熱流束 (q_s) に対する t_i と t_v の変化を Fig.4 にプロットした。二酸化炭素、0.04atm では、 $t_i, t_v \propto q_s^{-1.9}$ で、 $t_v/t_i \approx 0.4$ であった。 t_v/t_i は q_s に依存しない。

アルミニウム粉の添加が着火特性に与える影響を明確にするため、線径 0.1, 0.3, 0.5 および 1.0mm のアルミニウム線を試料のレーザー照射面に対して垂直に埋込み、 t_i を測定し着火の様子を観察した。白煙の発生や炭素質層の形成は、アルミニウム線の先端の露出している中心部から遠いところ始まり、中央に向かって試料面上を伝った。発端火炎も試料面の四隅付近で発生して速やかに面全体に伝ばるように見えた。しかし、Fig.5 に示すようにアルミニウムの線径は t_i にほとんど影響しない。

アルミニウム粉末を含んだ試料で測定した t_i を Fig.6 に示す。 t_i はアルミニウム含有量が増加するほど長くなる。同様に、 t_v におよぼすアルミニウム含有量の効果を調べた結果、Fig.7 に示すように t_v も含有量の増加につれて増大することがわかった。

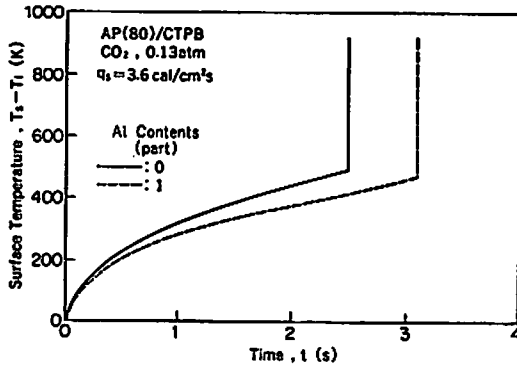


Fig. 8 Histories of the surface temperature under laser irradiations.

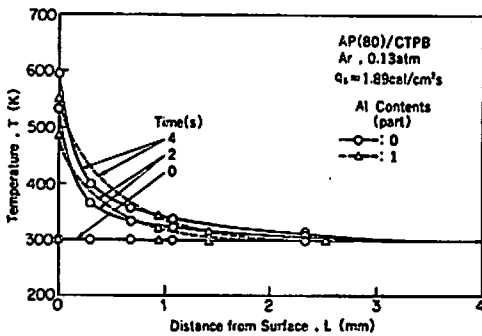


Fig. 9 Histories of the temperature profile in the propellants.

表面温度の時間変化を計測した一例を Fig. 8 に示す。アルミニウムを含有した試料は含有しない試料に比べ、着火温度は同程度であるが、着火過程全体にわたって表面の温度上昇が遅いことがわかる。

表面温度の測定に用いたものと同型の熱電対を試料内部に 4 本埋込み、試料内の温度分布を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。破線で示したアルミニウム含有試料の温度分布が実線で示したアルミニウムを含まない試料の分布に比べてなだらかな曲線を描くことから、温度上昇の起こっている領域すなわち熱層が厚いことがわかる。

3.2 着火挙動

本実験では、三種類の異なる着火挙動が認められた。Fig. 10 にレーザー照射に対応して試料面が発光する様子を光トランジスタの出力で模式的に表した。(a)のグラフはレーザーの照射強度で、一定時間に一樣な熱流束を試料に与えたことを示している。(b)は、そのレーザー入力に対応する自立着火の場合の発光強度である。レーザーが照射されてからある遅れの後着火し、レーザー停止後も燃焼が継続する。レーザー照射中は表面が加熱さ

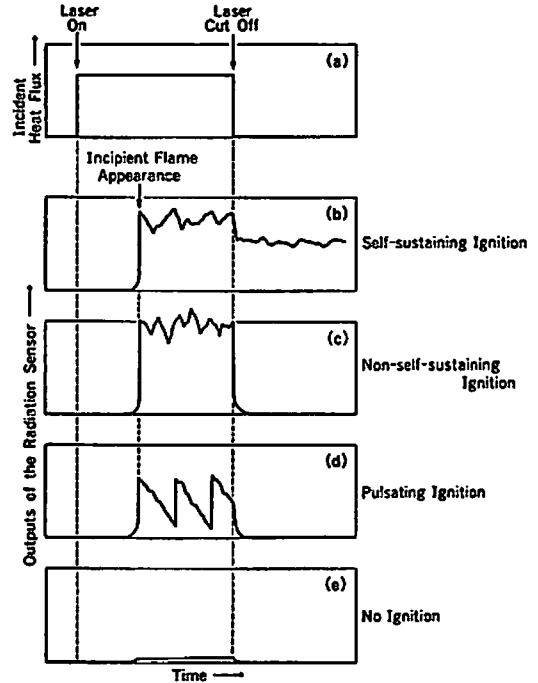


Fig. 10 Outputs of a radiation sensor at three ignition modes.

れているため、燃焼速度が加速されて発光強度が大きくなっている。(c)は非自立着火の挙動で、レーザー照射中は自立着火と同様に着火するが、レーザーを停止すると直ちに消炎してしまう。(d)は、低圧・低熱流束の着火限界付近にみられるパルス着火で、試料は着火と消炎を繰返しながらゆっくり消費される。パルス着火も非自立着火と同様にレーザー停止によって完全に消炎する。パルス着火については他^{9,11)}で記述したのでここでは省略する。Fig. 10 の(e)のグラフに着火しない場合を参考のため掲載した。着火しない場合にもわずかな赤外線が発生が検知されるが、目視では全くわからない。

アルミニウムを含まない試料にレーザーを照射し、発炎の直後にレーザーを停止して着火挙動を観察した。Fig. 11 (a)は、圧力と熱流束に対しそれぞれ特有の着火挙動がみられる領域を区分した着火地図である。圧力が高くなるとどんな熱流束に対しても自立着火となるが、圧力が低くなるにつれ高熱流束側から非自立着火の領域が現れる。さらに低圧では自立着火はみられなくなり、低熱流束・低圧での着火限界付近にパルス着火の領域が存在する。Fig. 11(a)はアルゴン雰囲気中での結果であるが、二酸化炭素雰囲気中でも同様の着火地図が得られる。熱流束の大きさによって自立・非自立両着火挙動がみられる雰囲気条件、二酸

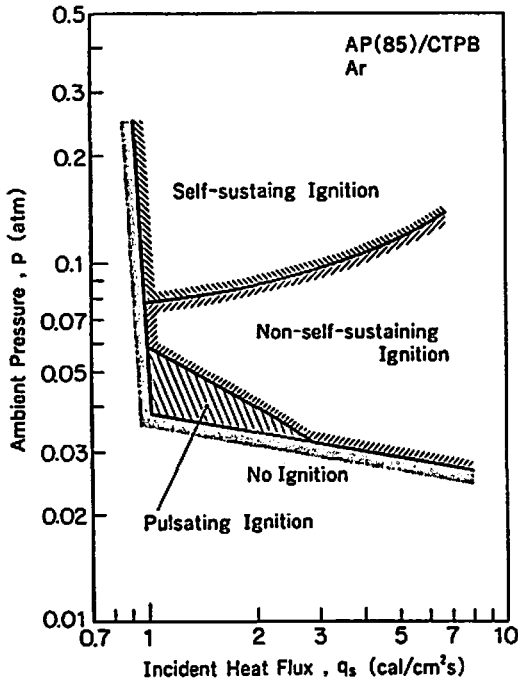


Fig. 11 (a) Ignition mode map: pressure/heat-flux, in Ar.

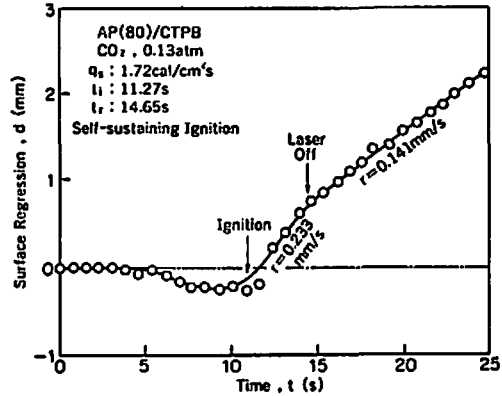


Fig. 12 Surface regression under the self-sustaining ignition mode.

化炭素, 0.13atmにおいて, 熱流束とレーザー照射時間を変えて着火挙動を調べた。その結果を Fig. 11 (b)に示す。Fig. 11 (b)における非自立着火の限界熱流束は $1.9 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s}$ で, それ以下の熱流束では自立着火となる。アルミニウムを含有した試料でも同様の着火地図が得られたが, 限界熱流束は $2.1 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{s}$ で, 自立着火の領域が広がっている。

自立着火の場合の表面後退の様子を Fig. 12 に示す。縦軸は表面の位置で, +側にはずれると後退, -側にはずれると前進したことを表す。推進薬の表面は, レーザ照射が始まると多孔質の炭素質層を形成する際膨張して徐々に前進する。しかし, 着火すると直ちに直線的な表面後退が始まった。自立着火の場合は, レーザを停止するとその速度は小さくなるものの直線的に後退することには変りはなかった。

二酸化炭素, 0.13atmにおいて低熱流束(自立着火)と高熱流束(非自立着火)に対する固相温度分布の変化を測定した。高熱流束では表面温度は急激に上昇するが, 熱層の厚みは小さく温度こう配が急な分布となった。低熱流束では, 表面温度はゆっくり上昇するが熱層の厚みは大きく緩やかな温度こう配を示した。

4. 考察

すでに報告したように^{10,11)} t_i は雰囲気の種類と圧力に依存し, 圧力が高くなるほど短くなる。ところが, t_i は不活性雰囲気中では圧力依存性がみられなかった。これは雰囲気圧力が低いと気相への熱伝達が小さくなるためと考えられる。また, Fig. 3 に示したように試料温度はそれほど高くないので, アルミニウムが推進薬の分解反応に対して化学的に寄与するとは考えられない。用いたすべての試料はアルミニウム以外の組成が同じなので, 白煙が発生した時の表面温度はどの試料に対してもほぼ等しいとみられる。以上の事実から,

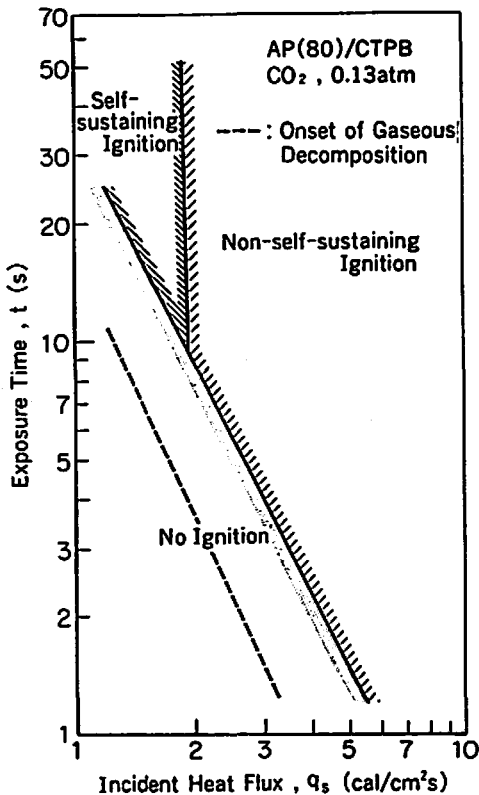


Fig. 11 (b) Ignition mode map: exposed-time/heat-flux, at 0.13 atm in CO_2 .

t_p は固相への熱伝達だけで決まるといえる。

$t_t (= t_p + t_{m,c}, t_{m,c}$ は分解ガスの混合と化学反応の遅れ時間) の測定結果 (Figs. 5, 6) から、アルミニウムは着火を遅らせることがわかった。それは、 t_p (Fig. 7) の増加によるもので、 $t_{m,c}$ の増加による影響ではない。アルミニウムは熱伝導率が高いため試料の平均的な熱伝導率を上げる。そこでアルミニウムを含有した試料は内部への熱伝達が大きく表面温度の上昇が抑えられるため t_p が増加すると考えられる。表面で吸収された熱が固相内部へ速やかに拡散し、表面温度の上昇速度が小さくなることを示した温度測定の結果 (Figs. 8, 9) は、このことを裏付けている。

着火地図 (Figs. 11 (a), (b)) に示したように、本実験では様々な着火挙動がみられた。Fig. 11 (b) において自立と非自立着火の境界はレーザー照射時間によらないことが判明した。また、レーザー照射中の表面後退が一定速度で進行することから (Fig. 12)、座標を表面においた場合、着火後の温度場や濃度場が定常的であることが知られた。これらの結果から、分解ガスの激しい発生によって雰囲気圧が上昇するなどの状況変化がないかぎり、着火後のレーザー照射が照射中断後の着火挙動に影響しないと推定される。

同一圧力、同一試料における実験で、高熱流束側で非自立着火、低熱流束側で自立着火が起こる原因について次のように考えられる。高熱流束の場合には、表面に近い層だけが急激に加熱されて温度が上がり、早く着火するが、固相内部への熱損失は非常に大きい。この熱損失は、レーザー照射中はレーザーからの高い熱流束とバランスしているが、レーザーを中断すると火炎からフィード・バックされる熱だけでは賄いきれなくなるため急激に表面温度が低下して消炎する (非自立着火)。一方、低熱流束の場合には、固相内部に熱層が十分発達するので固相内部への熱損失が小さい。レーザー照射中も、付加される熱が表面での熱バランスに圧倒的な寄与をしているわけではない。したがって、レーザーを中断しても火炎からの熱で十分燃焼を継続できる (自立着火)。

アルミニウムを含有した試料では、Fig. 9 に示したように固相内部の温度こう配が緩やかで熱層が厚くなる傾向を示す。これが、アルミニウムを含有した推進

薬で自立着火の領域が広がる原因であると考えられる。

5. 結 論

AP/CTPB/AI 推進薬を大気圧以下の不活性雰囲気中でレーザーより着火し、その着火挙動を観察した結果を要約すると次のようになる。

1. アルミニウム粉は、着火遅れ時間を長くし着火特性地図における自立着火領域を拡げる。
2. 自立・非自立の着火挙動は、試料での熱バランスで説明できる。また、これらの着火挙動は、着火時に決まり、その後レーザー照射を持続するか否かには関係しない。

文 献

- 1) DeLuca, L., Caveny, L. H., Ohlemiller, T. J. and Summerfield, M., AIAA J., 14, 940 (1976); AIAA J., 14, 1111 (1976).
- 2) Baer, A. D. and Ryan, N. W., AIAA J., 3, 884 (1965)
- 3) Shannon, L. J., AIAA J., 8, 346 (1970).
- 4) Kummer, R. K. and Hermance, C. E., Combust. Sci. Technol., 14, 169 (1976).
- 5) Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., Deluca, L. and Summerfield, M., 14th Sympo. (Intern.) on Combust., p. 1297 (1973).
- 6) Ohlemiller, T. and Summerfield, M., AIAA J., 6, 878 (1968).
- 7) Saito, T., Maruyama, T., Higashi, K. and Iwama, A., Combust. Sci. Technol., 15, 161 (1977).
- 8) Sofue, T. and Iwama, A., Propellants and Explosives, 4, 98 (1979).
- 9) Saito, T. and Iwama, A., Proceedings of 10th International Symposium on Combustion and Detonation of Propellants, Karlsruhe, p. 127 (1979).
- 10) 齊藤猛男, 原山美知子, 岩間彬, 工業火薬協会誌, 41, 131 (1980).
- 11) 齊藤猛男, 青柳鐘一郎, 岩間彬, 工業火薬協会誌, 42, 17 (1981).
- 12) 齊藤猛男, 青柳鐘一郎, 岩間彬, 工業火薬協会誌, 42, 360 (1981).

Ignition of a Composite Propellant Composed of Polybutadiene and Ammonium Perchlorate by Means of Carbon Dioxide Laser at Subatmospheric Pressures (III)

Effects of Aluminum Powder

by Michiko HARAYAMA*, Takeo SAITO* and Akira IWAMA*

Effects of aluminum powder, an ingredient of composite solid propellants, on the ignition of AP/CTPB propellants have been investigated. Samples were ignited at sub-atmospheric pressure in inert gases by means of a CO₂ laser. Ignition time, warming-up time, and variation of temperature profiles on and beneath the sample surface during the ignition process were measured; maps of the ignition behavior observed were depicted. Aluminized propellants have been found to have the long ignition time but to be apt to extend the portion in the map which is termed "self-sustaining ignition mode" because of the increased thermal conductivity. Furthermore, the condition of the non-self-sustaining ignition has been examined.

(*The Institute of Space and Astronautical Science,
Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo 153, JAPAN.)

新 著 紹 介

JANAF 熱化学表 第2版

本書は1970年版で、新書ではないが、未だこの欄に紹介されていないと思うので述べる。Dow 化学会社が作り NBS がとりまとめた AD 132043 番号のある米政府刊行物で、現在の最良、最も集録データの多い、よく整理された表である。1099種の化学物質のC_p, S°, 4F, 4H, K_pを100°おきに常温より5000°位まで配列した表で、これには若干のコメントつまり転移、気化、融解、出所文献、特記々事がついている。正規の印刷ではなくコピーのため、字が少さく読み

ずらいのは残念であるが、別にマイクロフィルムも売られている。本書は本来ロケット推進材料探究の副産物なので、その方面のB, Be, Li化合物が多く、普通の化合物でも本書にないものも無きにしも非ず。例えばZnCl₂である。本書が出るまではランドルトベルンシュタイン表(1961第6版Ⅱ巻、第4部)が最良だった。ZnCl₂はこれにでている。日本語で出版されている各種のハンドブック等は本熱化学表やランドルト表の引き写しと言ってもよい。

(水島容二郎)