

Table 1 Compositions of AP, RDX/AP and RDX propellants used in this study (adopted from ref. 2, 6)

Prop.	Binder	AP*		RDX**	
		dA	da	dR	dr
N-1	20 (HTPE)	40	40	—	—
N-2	20 (HTPE)	—	40	40	—
N-3	20 (HTPE)	40	—	—	40
N-4	20 (HTPE)	—	—	40	40
N-5	14 (HTPB)	43	43	—	—
N-6	14 (HTPB)	—	43	43	—
N-7	14 (HTPB)	43	—	—	43
N-8	14 (HTPB)	—	—	43	43

* dA=200 μ m, da=20 μ m,

**dR=120 μ m, dr=5 μ m

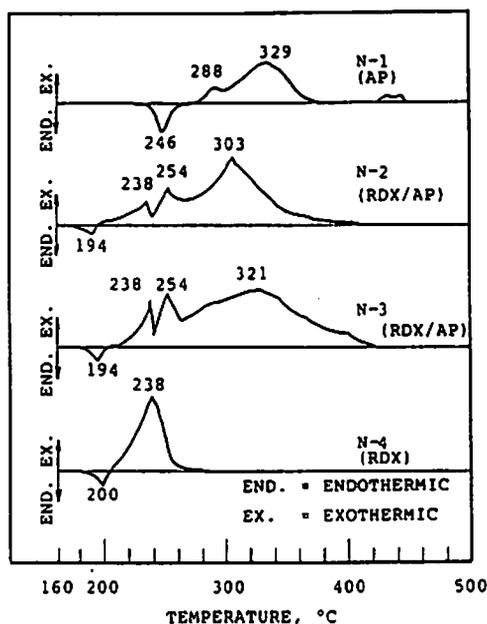


Fig. 1 DTA results of AP, RDX/AP, RDX propellants (20% HTPE binder)

429, 440°Cに発熱ピークが現われている。AP単体の分解に伴う発熱ピーク温度は約450°C、HTPEバインダ単体の吸熱ピーク温度は約340°Cである。288, 329°Cが発熱ピークであることから、バインダとAPの分解に伴うものであり、429, 440°Cは、AP分解に伴い発生したものと考えられる。RDX/AP系コンポジット推進薬N-2では194°Cで吸熱し、238, 254, 303°Cに発熱ピークが現われている。APの粒子径200 μ mを用いたRDX/AP系コンポジット推進薬N-3では、推進薬N-2と比較して321°Cの発熱ピークは高温

側に移動している。RDX系コンポジット推進薬N-4は200°Cに吸熱ピークを持ち、238°Cに発熱ピークを持つ。RDX/AP系コンポジット推進薬における194°Cの吸熱ピーク及び238°Cの発熱ピークはRDXの分解に伴い発生し、303°Cまたは、321°Cの発熱ピークはHTPEバインダ分解と、APが共に分解することで発生したものである。RDX/AP系コンポジット推進薬の分解はAPおよびRDXの特性を示している。

TGによる分解特性をFig. 2に示す。AP系コンポジット推進薬の分解は246°Cからはじまり、約440°Cで終了している。TGによる分解曲線は3段にわかれており、1段目は296°C、2段目は345°Cで終了している。HTPE分解に伴う吸熱ピーク温度が約340°Cに現われることから、2段目はHTPE分解終了によるものと考えられる。HTPE分解終了時の重量減少が約30%であることから、HTPEと同時に一部APも分解を始めている。RDX/AP系コンポジット推進薬N-2, 3は182, 194°Cから分解を始め1段目は約255°Cで終了している。1段目の重量減少は約50%であり、DTAの結果よりRDXの分解温度が238°C近傍にあることから、1段目はRDX/バインダ、2段目でAP/バインダが分解し、RDXとAPの分解は独立して行われているものと考えられる。RDX系コンポジット推進薬の重量減少は約200°Cから始まり、245°Cで約90%終了している。

(2) HTPB系

HTPE系の実験結果より、RDX/AP系コンポジット推進薬の分解特性にはRDXの粒子径の効果は現われない。HTPB系では、AP系コンポジット推進薬N-5とRDX/AP系コンポジット推進薬N-6の分解特性を調査した。DTAで測定した結果をFig. 3に示す。AP系コンポジット推進薬N-5は240°CにAP

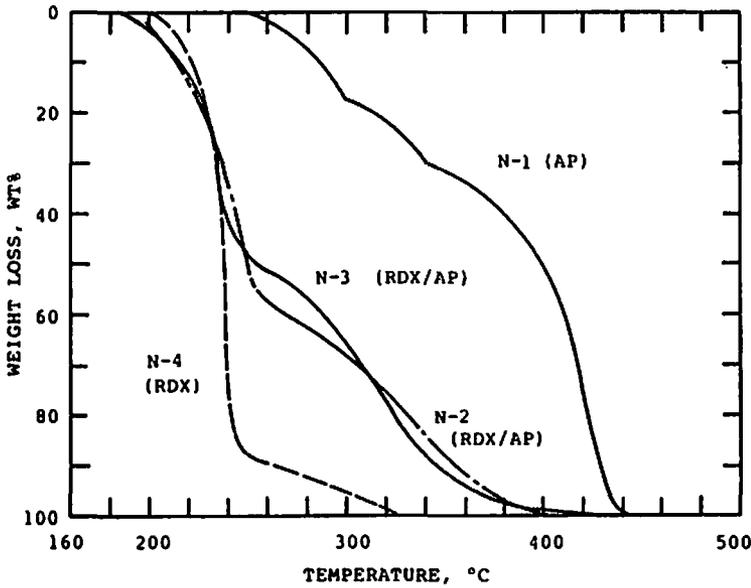


Fig. 2 TGA results of AP, RDX/AP, RDX propellants (20% HTPE binder)

結晶転移に基づく吸熱ピークが現われ、AP分解に伴う発熱ピークは360°Cにあり、HTPE系に比較して高温側に移行している。RDX/AP系コンポジット推進薬の場合、201°Cに吸熱ピークが現われ、235、242、335°Cに発熱ピークが現われている。HTPE系と同様201、235、242°CはRDXの分解に伴い発生したものであり、335°CはAP分解により発生した発熱ピークであると考えられる。

TGの結果をFig. 4に示す。AP系コンポジット推進薬N-5の分解は1段であり、急激に重量が減少はじめるのは約340°Cで、380°Cで約80%減少している。これに対して、RDX/AP系コンポジット推進薬は2段に分れて分解し、1段目は約260°Cで約40%減少し、2段目は、約400°Cで92%減少している。1段目で重量減少が約40%であり、かつ約260°Cで終了していることから、主にRDXの分解が行われ、2段目で、分解温度がAP系コンポジット推進薬の分解温度に近いことから、AP/バインダの分解が行われている。HTPBバインダを用いた時には、HTPEバインダの時と同様APとRDXの分解が独立しているものと考えられる。

4. 燃焼速度モデル

固相分解測定結果で、RDX/AP系コンポジット推進薬内のRDXとAP粒子とが独立して分解していることから、RDXとAP粒子とは独立して燃焼しているものと推定される。実際、RDX/AP系コンポジット推進薬中の平均粒径200 μ mの燃焼速度を測定した

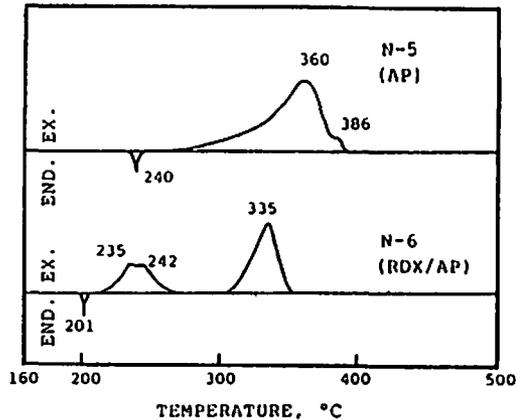


Fig. 3 DTA results of AP, RDX/AP propellants (14% HTPB binder)

結果、AP粒子の燃焼速度は、AP系、RDX/AP系コンポジット推進薬中において等しいことが得られた⁶⁾。RDXのかわりに、HMXを用いても、燃焼速度特性が類似していること、および、AP系コンポジット推進薬にニトラミンを添加していくと燃焼速度が低下していることが得られていることから²⁾、ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度はAP粒子の燃焼速度とニトラミン/バインダの燃焼速度を加算した次の式で評価することができる。

$$r = \eta r_{AP} + (1 - \eta) r_{N/B} \quad (1)$$

ここで、 r : 燃焼速度、 η : 定数、添字 AP: AP粒子、N/B: ニトラミン/バインダを意味している。

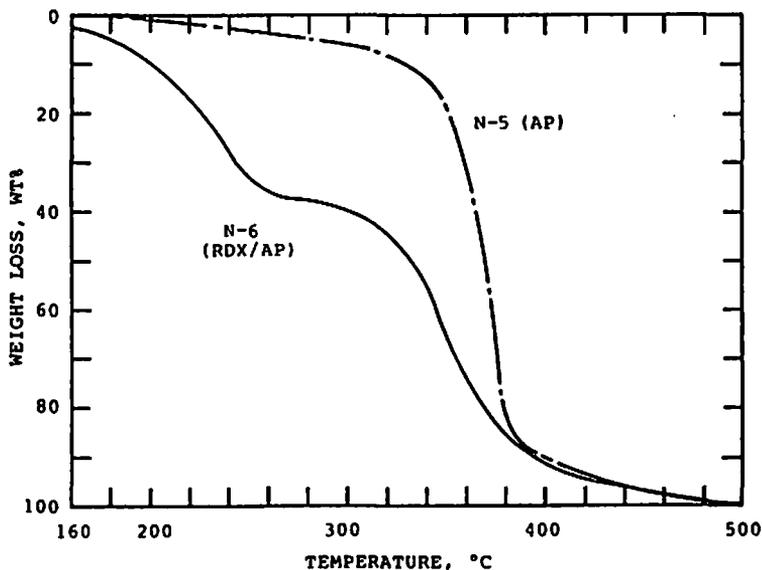


Fig. 4 TGA results of AP, RDX/AP propellants (14% HTPB binder)

質量保存則より、

$$\rho_{AP} \cdot \eta \cdot r_{AP} = r_{AP} W_{AP} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{r_{AP} W_{AP}}{r_{AP} \cdot \rho_{AP}}, \quad 1 - \eta = \frac{r_{AP} \rho_{AP} - r_{AP} W_{AP}}{r_{AP} \rho_{AP}} \quad (3)$$

(3)式を(1)式に代入して $r \cdot r_{N/B}$ で割ると

$$\frac{1}{r_{N/B}} = \frac{\rho \cdot W_{AP}}{r_{N/B} \cdot \rho_{AP}} + \frac{\rho_{AP}}{r \cdot \rho_{AP}} - \frac{\rho W_{AP}}{r_{AP} \cdot \rho_{AP}}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{\left(\frac{\rho W_{AP}}{\rho_{AP}}\right)}{r_{AP}} + \frac{\left(1 - \frac{\rho W_{AP}}{\rho_{AP}}\right)}{r_{N/B}} \quad (4)$$

となり、AP粒子の燃焼速度とニトラミン/バインダの燃焼速度の独立した式であらわされる。ここで、 ρ :密度、 W :重量%、 ε :体積充填率、添字AP:AP粒子である。これは久保田がCMDDB(Composit Modified Double Base)推進薬に適用したものと同様の式である⁹⁾。AP粒子の燃焼が独立しているとしていることは同じであるが、推進薬中のAP粒子単独の燃焼速度を取り上げていることは異なる。ここでいうAP粒子単独の燃焼速度とは、AP結晶の分解速度に等しいものではなく、バインダの分解ガスの影響を受けたものである。(4)式において、 r_{AP} と r が得られていることから、 $r_{N/B}$ は次の式より求められる。

$$r_{N/B} = (1 - \varepsilon) \frac{1}{\left(\frac{1}{r} - \frac{\varepsilon}{r_{AP}}\right)} \quad (5)$$

Kuwahara 等⁹⁾の報告より求められている r_{AP} は、H TPE 20%添加した時と、HTPB 14%添加した時で、

RDXとAPの重量比を1:1とした場合である。(5)式を用いて $r_{N/B}$ を求めて Fig.5 に示す。RDX/AP系コンポジット推進薬中のRDX/バインダの燃焼速度はRDX系コンポジット推進薬に比較して、バインダの占める割合が多いにもかかわらず大きい。例えばHTPEバインダ20%添加した時、圧力15気圧で、 $r_{N/B}$ は0.254 cm/sec、RDX系コンポジット推進薬の燃焼速度 r_N は0.083 cm/secと、RDX/AP系コンポジット推進薬中の $r_{N/B}$ は、 r_N の約3倍である。

RDX/AP系コンポジット推進薬のDTAを用いて測定した固相分解は、AP粒子とRDXとが独立していることから、定常燃焼時のRDX/バインダの固相分解はRDX系コンポジット推進薬、およびRDX/AP系コンポジット推進薬中において同様であると推定される。よって、AP粒子の存在でRDX/バインダの燃焼速度が増加している原因は、燃焼速度を律速している燃焼表面近傍気相において、近接するAP粒子分解ガスと、バインダ分解ガスの拡散火炎の影響を受け、RDX/バインダ分解ガスの化学反応速度が増加しているためと考えられる。RDX/AP系コンポジット推進薬中のRDX/バインダの気相から、固相への熱移動量が、RDX系コンポジット推進薬の値より大きく、その結果、燃焼速度 $r_{N/B}$ が r_N より大きくなっているものと推定される。

5. ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度特性

ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度

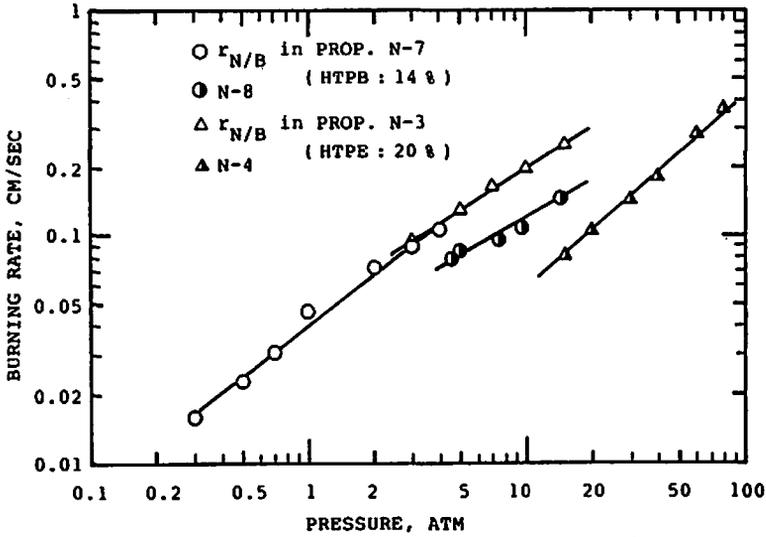


Fig. 5 Burning rate characteristics of RDX/binder in RDX/AP propellant and RDX propellant.

は)式に示したように、AP粒子の燃焼速度とニトラミン/バインダの燃焼速度を加算することで得られる。AP粒子の燃焼速度または、ニトラミン/バインダの燃焼速度を増減することで、ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度領域の拡大が可能となる。AP粒子の燃焼速度を増減するために、次のAP系コンポジット推進薬の燃焼速度の決定手法を用いて検討する。

- (1) バインダの添加量
- (2) AP粒子径
- (3) 火炎温度 (バインダの種類を変えることで達成)
- (4) 触媒

AP粒子はAP粒子近傍のバインダの特性をうけて燃焼することから²⁾、バインダの添加量をかえても、AP粒子の燃焼速度に影響を及ぼさないものと考えられる。よって、AP粒子の燃焼速度を変化させる手法は、(2)~(4)である。(2)はAP粒子とバインダの接触面積がかわり、(3)はAP粒子近傍のバインダの特性が変化し、(4)は触媒がAP粒子または分解ガスに作用することでAP粒子の燃焼速度が変化する。(2)~(4)のうち、推進薬の燃焼性能を変えないもの、すなわち、組成を変えないものとして(2)が上げられる。

AP粒子径を変えた時、ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度とAP粒子の体積充填率との関係を Fig. 6 に示し、Fig. 6 中の推進薬組成を表 2 に示す。RDX/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度は、AP小粒の添加量が増加するにつれて増加し、AP粒子の体積充填率が同じ時、AP大粒を添加したもの

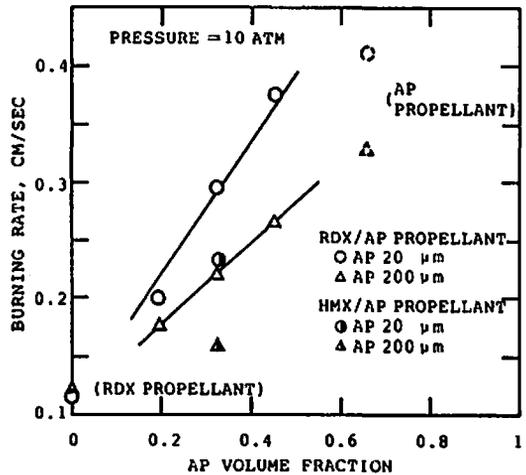


Fig. 6 Burning rate characteristics of nitramine/AP propellants.

よりAP小粒を添加したものの燃焼速度は大きい。RDXのかわりにHMXを用いたHMX/AP系コンポジット推進薬についても、AP大粒を添加したものに比較して、AP小粒を添加したものの燃焼速度は大きくなっている。(ニトラミン系コンポジット推進薬でニトラミン粒径の違いによる燃焼速度の差がほとんどないことから²⁾、AP大粒または、小粒を用いた時、ニトラミンの粒径も変えているが、このニトラミンの粒径の燃焼速度へ及ぼす効果はほとんど現われていない。)

以上のことから、ニトラミン/AP系コンポジット推進薬において、AP粒子の燃焼速度 r_{AP} を変化する

Table 2 Composition of AP, RDX/AP, HMX/AP and RDX propellants used in Fig. 6 (adopted from ref. 2)

Prop.	HTPB	AP ¹⁾		RDX ²⁾		HMX ³⁾		AP Volume Fraction
		dA	da	dR	dr	dH	dh	
1	20	56	24					0.66
2	20	24	56					0.66
3	20		56	24				0.45
4	20		40	40				0.32
5	20		24	56				0.19
6	20	56			24			0.45
7	20	40			40			0.32
8	20	24			56			0.19
9	20			24	56			0
10	20			56	24			0
11	20		40			40		0.32
12	20	40					40	0.32

1) dA : 200 μ m, da : 20 μ m

2) dR : 120 μ m, dr : 5 μ m

3) dH : 225 μ m, dh : 20 μ m

ことで、ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度を変化することが得られた。

6. 結論

ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の固相分解特性をはじめ燃焼速度モデルについてまとめ、次に示す。

(1)RDX/AP系コンポジット推進薬内のAP粒子とRDXの固相分解は独立して行われている。

(2)RDX/AP系コンポジット推進薬中のRDX/バインダの燃焼速度は、RDX系コンポジット推進薬の燃焼速度より大きい。これは、近接するAP粒子の拡散火炎の影響を受け、気相での化学反応速度が増加しているためと考えられる。

(3)ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度は、AP粒子の燃焼速度を変えることで、変化でき燃焼速度領域を拡大できることが得られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、固相分解特性およびこれに関する検討において協力していただきました、日

産自動車㈱宇宙航空事業部 宮崎繁文氏に厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) Mc Carty, K. P., Isom, K. B., and Jacox, J. L. ; AIAA Paper 79-1132, 1979.
- 2) Kubota, N., Takizuka, M. and Fukuda, T. ; AIAA Paper 81-1582, 1981.
- 3) Kubota, N. ; 18 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1981.
- 4) Kubota, N. ; 19 th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1982.
- 5) Kubota, N. and Masamoto, T. ; Proceedings of the 11 th International Symposium on Space Technology and Science, AGNE. Publishing Inc., 1975.
- 6) Kuwahara, T. and Kubota, N. ; J. Spacecraft and Rockets, Vol. 21, No. 5, 1984.

Combustion Mechanism of Nitramine/AP Composite Propellants

by Takuo KUWAHARA*

The role of nitramine particles on the burning rate of nitramine/ ammonium perchlorate propellants were investigated in order to elucidate the burning rate characteristics of the propellants. The burning rate of each ammonium perchlorate (AP) particle in the propellants is relatively independent of the decomposition and combustion processes of the nitramine particles and the binder which surrounds these particles. However, the burning rates of the nitramine particles and the binder are augmented by the heat generated by the combustion of the AP particles. Thus, the burning rate of the nitramine/AP propellants is determined as the fractionally weighted sum of the regression rates of the AP particles and the nitramine/binder.

(*Aeronautical & Space Division, Nissan Motor Co. Ltd., 1990,
Shinmachi, Matoba, Kawagoe, Saitama 350, Japan)
