

放射加熱によるAP系コンポジット推進薬の
低圧における自立着火に関する研究

斉藤猛男*, 山谷寿夫*, 霜田正隆*, 岩間 彬*

AP-CTPB 系コンポジット固体推進薬試料が 100 Torr アルゴン雰囲気中で、CO₂レーザーにより加熱着火され、その自己維持着火（自立着火）性が研究された。低熱流束で加熱され、着火時間が長い程自立着火し易く、また試料中への銅クロマイト(CC)の添加は、自立着火性を向上させた。試料内に埋め込まれた熱電対で測定された固相内温度分布より、着火時の表面温度は自立・非自立着火に無関係に約 560℃を示したが、自立着火の熱層の厚さは、非自立着火の場合に比べて、より厚くなっていることが示された。この事実は、着火時に形成されている表面の炭化層の厚さからも裏付けされた。

CCの添加による自立着火性の向上は、CCにより固相発熱反応が促進され、着火時の熱層の厚さが増加するためであることが、示差熱分析結果より示唆される。また写真観察から、CCは、着火時の気相火炎を固相表面に付着させることにより、着火火炎から固相表面への熱のフィードバック量を増大させ、自立着火性を良くする可能性も示された。

1. 緒言

燃焼の第1歩は着火であり、着火が完成することにより定常燃焼へ移行する。固体推進薬の着火現象は、多数の物理・化学過程が絡み合い非常に複雑である。この現象は、現在まで実験および理論の両面から研究されて来ているにもかかわらず^{1), 2)}、未だ完全には把握されていない。特に、多段式ロケットの上段モータの点火や、スペースシャトルからの衛星の発射等に関連して、宇宙環境を模した低圧雰囲気中での固体推進薬の着火は、興味ある問題にもかかわらず、あまり研究されていない。

一般に、雰囲気圧力の減少と共に推進薬の着火時間は長くなり、着火性も悪くなる。Beyer等³⁾はアーク・イメージ炉を用いた実験で、過塩素酸アンモニウム(AP)-ポリサルファイド(PS)系推進薬は、約46mmHg以下では着火しないことを見出した。Shannon⁴⁾による種々な組成の推進薬を用いた実験では、最小着火圧力限界は、推進薬を構成している酸化剤成分と燃結剤成分により大きく影響され、特に0.75気圧以下になると燃結剤効果がより大きくなることが示された。上記の実験では、いずれも高熱流束を使用しているが、我々は着火現象を時間的に空間的に拡大し、より観察

し易くするために低熱流束の炭酸ガスレーザーを用いて、低圧での着火実験を行い、高圧雰囲気下では観察され得ない興味あるいくつかの現象を見出しき来た^{5), 6)}。過塩素酸アンモニウムと末端カルボキシルポリブタジエンから成る AP-CTPB 系推進薬においては、もちろん入射熱流束に依存はするが、圧力 100 Torr 付近に最小着火圧力限界が存在する。実際の見地からは、着火直後に外部熱源を取り除いた後、定常燃焼へ移行する（自己維持着火）かしないかは、非常に重要な問題である。

この論文は、100 Torr のアルゴン (Ar) 雰囲気における着火実験により、着火時間および着火過程における固相内温度分布変化の測定、着火現象の写真撮影、および示差熱分析による試料の熱的性質等に基づいて、自己維持着火（自立着火）性についての考察を試みたものである。

2. 実験

実験に用いた推進薬組成は、粒径 100~150 μm の過塩素酸アンモニウム (AP) を 85 部あるいは 80 部含み、残りが、末端カルボキシルポリブタジエン (CTPB) 燃料から成る AP-85、AP-80、およびそれらに燃焼触媒である銅クロマイト (CC) を外割りで 0.2、4 部加えた AP-85 (CC-0.2)、AP-80 (CC-4) の 4 種類である。

試料は、実験室で製造した推進薬ブロックから、前面 3 × 3 mm、長さ約 15 mm に切り出した棒状のもので、

昭和60年12月23日受理

*宇宙科学研究所

〒153 東京都目黒区駒場 4-6-1

TEL 03-467-1111 内線 437

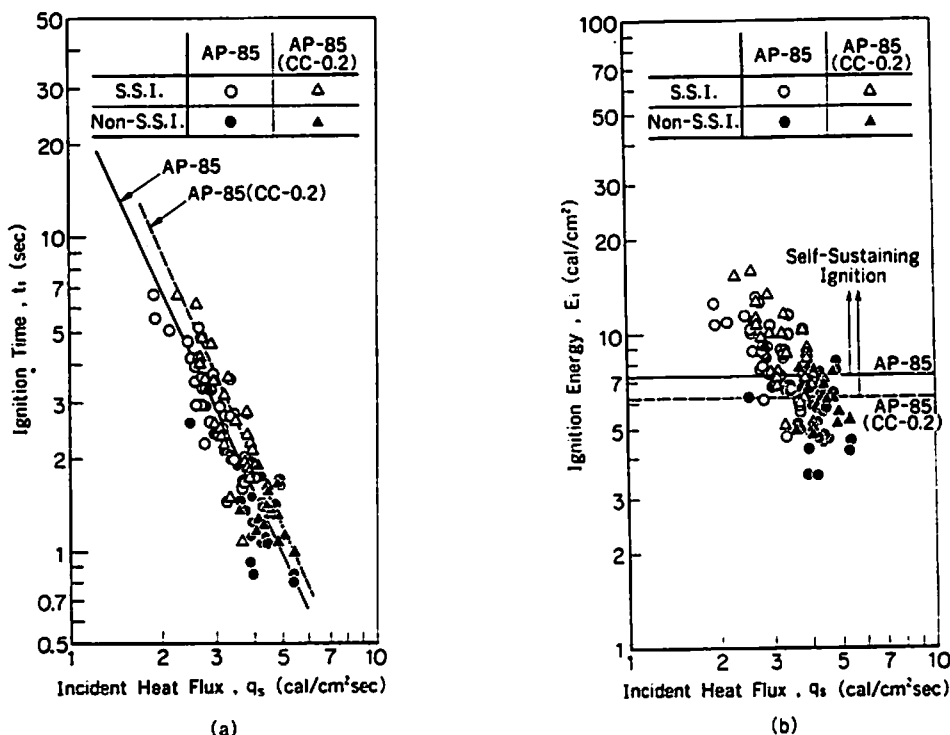


Fig. 1 Ignition characteristics for AP-85 and AP-85 (CC-0.2) at 100 Torr of Ar ;
(a) ignition times and (b) ignition energies as a function of incident heat flux.

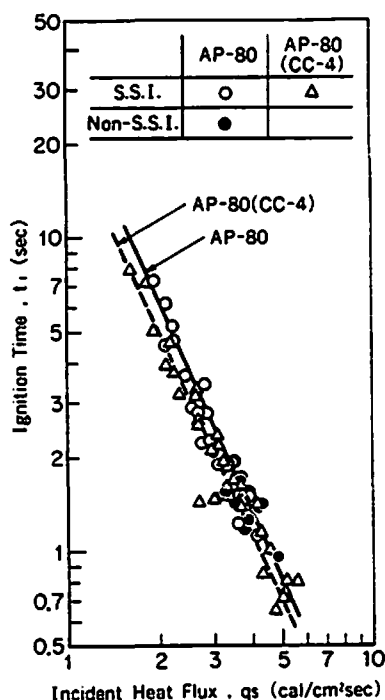
それを試料スタンドに 10mm 突き出して挟み込み実験に用いる。固体内の温度分布を測定する場合には、棒状試料を縦割りに二等分した間に、素線径 $\phi 20\mu\text{m}$ のアルメル・クロメル熱電対を照射表面から適当な距離に 4 本設置し、CTPB プレポリマーを接着剤として両片を貼り合わせる。全ての実験は、Ar 100 Torr 中で CO₂ レーザーを加熱源として行なわれ、フォトランジスターにより着火時間が測定され、熱流束と着火時間の積より着火エネルギーが計算された。また熱電対による固相内温度分布の外挿により着火時の表面温度が求められた。着火現象は、16mm 中速度カメラと 35mm 流しカメラにより観察された。各試料は示差熱分析装置により、窒素 100 Torr、昇温速度 20°C/min の条件下で熱的性質が調べられた。さらに、金属顕微鏡により加熱中断試料の炭化層の厚さが測定され、その生長過程が調べられた。実験装置の詳細は文献 (5) を参照されたい。

3. 結果と考察

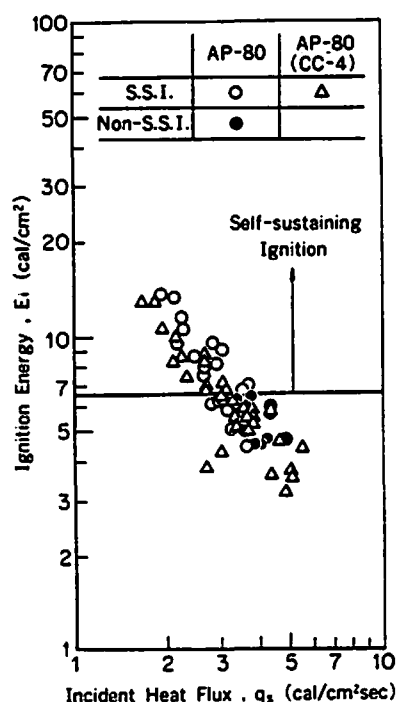
Fig. 1 (a), (b) は、それぞれ AP-85、及びそれに CC 0.2 部添加した AP-85 (CC-0.2) 推進薬の入射熱流束に対する着火時間 (t_i) と着火エネルギー (E_i) を示す。尚、着火エネルギー (E_i) とは、着

火迄に試料表面に加えられた単位面積当たりのエネルギー (熱流束 (q_s) と着火時間 (t_i) の積) である。白ぬき印は、着火直後 (100 μsec 以内) にレーザーの照射を中断しても定常燃焼へ移行する自立着火 (S. S. I.) の場合であり、黒印は照射中断により消滅する非自立着火 (Non-S. S. I.) の場合である。(a) 図において、CC 0.2 部添加すると、AP-85 に比べて約 1.2 倍着火時間 (t_i) が長くなる。一方 (b) 図において、AP-85 は、50% 以上の確率で自立着火する。すなわち、自立着火の回数が、非自立着火の回数と同じか、多くなるのに、7.2 cal/cm² の着火エネルギー (E_i) を必要とするのに、AP-85 (CC-0.2) は 6.2 cal/cm² あれば良く、着火性が良くなっている。両図より、低熱流束で長い着火時間を持つ方が、高熱流束で短い着火時間の場合より自立着火し易いことがわかる。

Fig 2 (a), (b) は、Fig. 1 同様 AP-80 と AP-80 (CC-4) の着火時間と着火エネルギーを示す。CC を 4 部添加すると、着火時間は AP-80 の 4/5 位に短くなり、この実験で使用した熱流束範囲内では必ず自立着火した。AP-85 と AP-80 を比べると、AP-80 の方が t_i も短く、最小着火エネルギーも小さく着火性が良い。AP-CTPB 系では、AP 90%



(a)



(b)

Fig. 2 Ignition characteristics for AP-80 and (CC-4) at 100 Torr of Ar ;
(a) ignition times and (b) ignition energies as a function of incident heat flux.

位の所に完全燃焼のための化学量論比が存在するが、見掛け上着火しやすい組成は、燃料リッチ側にある。しかし実際には、着火時までに表面に炭素質物質の層が生長し、着火時の気相における組成は、もう少し完全燃焼側に近づいていると考えられる。

Fig. 3 (a) は、試料内に埋め込まれた熱電対の指示温度より求めた着火時までの 1 秒毎の固相内温度分布を示す。熱流束 $q_s = 2.16 \text{ cal/cm}^2\text{sec}$ で着火時間 $t_i = 5.40 \text{ sec}$ 、着火エネルギー $E_i = 11.7 \text{ cal/cm}^2$ の自立着火を生ずる場合である。表面温度が 250°C 以上になると、表面近傍で発熱反応が開始され、表面温度は急激に昇温している。しかしながら、温度分布の傾きは、表面直下では表面に近づくにつれてやや鈍くなる考えられる⁷⁾。着火時には、深さ 5 mm 位まで熱が浸透し、かなり熱層が厚い。(b) 図は、外部放射熱 q_s で、不活性固体が加熱された場合の固相内温度分布で、次の非定常熱伝導方程式(1)を境界条件(2)の基で解いた解析解(3)をプロットしたものである。

$$\rho c c_e \frac{\partial T}{\partial t} = k_e \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} T &= T_i & \text{at } t &= 0 \\ T &= T_\infty = T_i & \text{at } x &= \infty \\ q_s &= -k_e \frac{\partial T}{\partial x} & \text{at } x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$T = \frac{2q_s \sqrt{\alpha_c t}}{k_e} \text{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_c t}} \right) + T_i \quad (3)$$

Table 1 物理定数

比 熱 c_e (cal/g $^\circ\text{C}$)	0.25
密 度 ρc (g/cm ³)	1.76
熱伝導率 k_e (cal/cm $^\circ\text{C}$ sec)	0.7×10^{-4}

仮定として、表面における反射、表面から気相中への熱損失は無視し、外部エネルギーは全て熱伝導により固体内部へ伝わるものとする 1 次元モデルである。又物理定数は温度に無関係とし、Table 1 の値を用い、初期温度 T_i は 24°C として計算した。 $\alpha_c = k_e / \rho c$ で温度伝導率を示す。(a), (b) を比較すると、照射後 3 秒まで、すなわち表面温度が 250°C 位に達するまでは、温度分布は一致しているが、それ以上になると表面近傍での発熱反応が開始され、(a) の表面近傍温

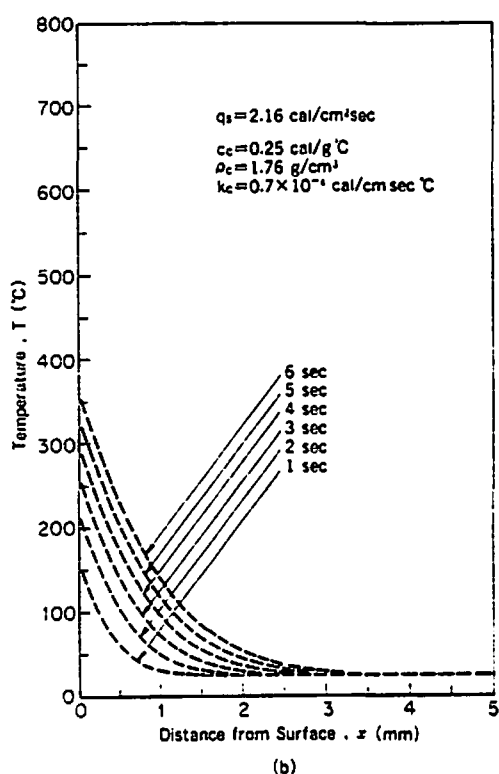
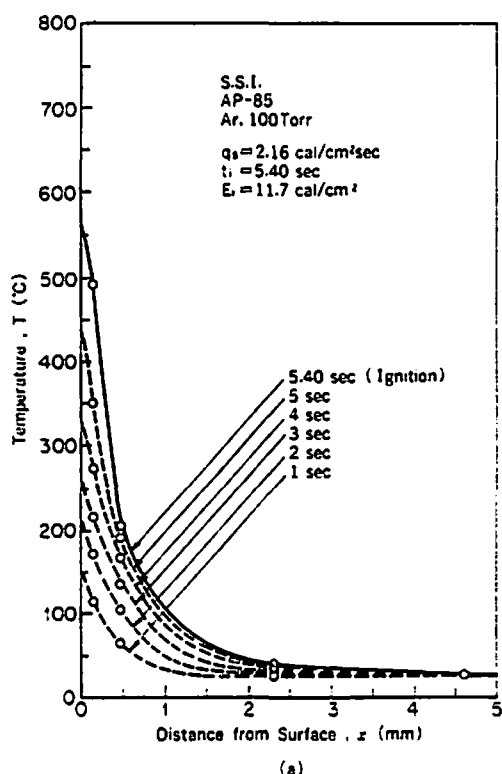


Fig. 3 Temperature distributions in solid phase ; (a) measured with thermocouples for AP-85 (CC-0.2) and (b) calculated for inert material.

度は急激に上昇し、(b) の温度分布から逸脱していく。

Fig. 4 は、Fig. 3 (a) の場合の表面温度の時間的变化を示したものであり、260°C 位から発熱反応が開始され変曲点が生じ、550~560°C で急激な温度上昇により着火していることがわかる。着火時間を発熱反応が開始されるまでの物理的加熱時間 (t_1) と、その後の着火までの化学的おくれ時間 (t_2) に分けると、 $t_1 = 3.0 \text{ sec}$ 、 $t_2 = 2.4 \text{ sec}$ に相当し $t_1/t_i = 0.56$ となり物理的時間が全着火時間の半分以上を占めている。

Fig. 5 は、同じ着火時間を持つ、自立着火と非自立着火の場合の着火時における固相内温度分布を示したものである。表面温度は、共に 560°C 前後で着火しているが、自立着火の場合には、表面温度が 350°C 付近に達すると、CC を含むためその触媒作用により反応速度が増加し、単位時間当りの発熱量が増大し、表面付近の温度こう配が急激に立ち上がり、熱伝導による内部への流入熱が増加し、着火時には、CC を含まない場合に比べ熱層が厚くなっている。しかし、内部への流入熱が増加すると共に温度こう配は鈍くなり、着火時には CC を含まない場合より、表面での温度こう配は緩やかになると考えられる。そのため、着火直後

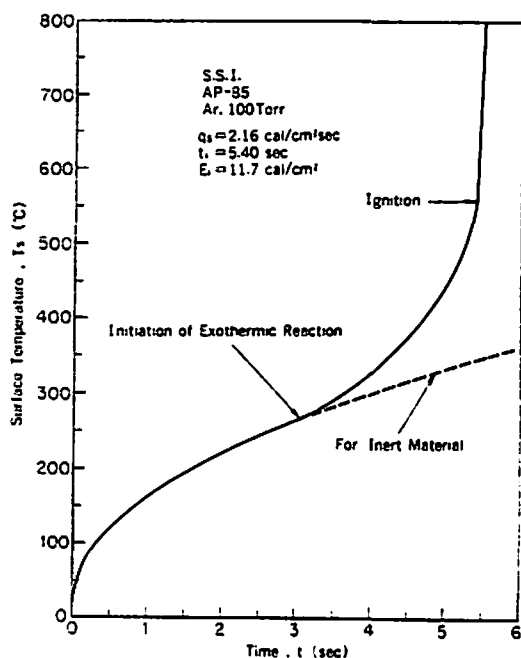


Fig. 4 Variation of surface temperature with time during preignition period.

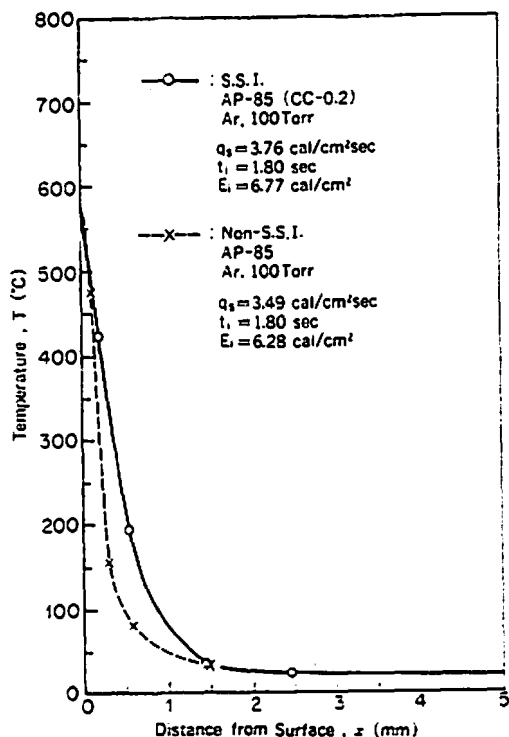
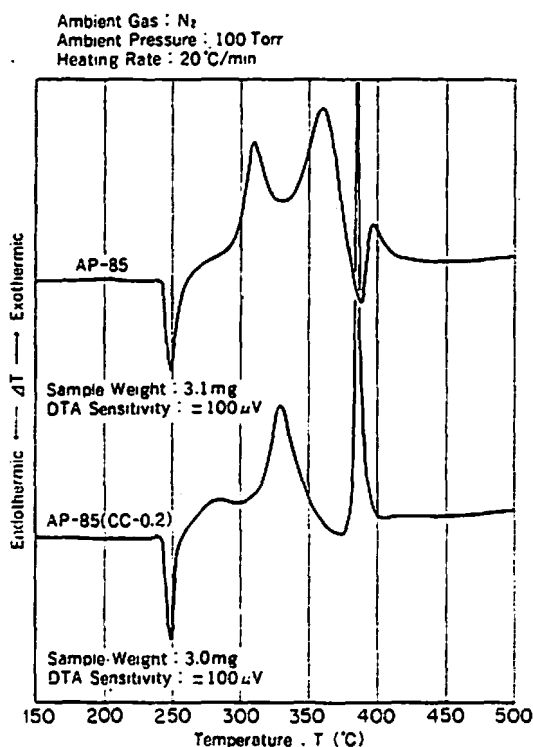


Fig. 5 Temperature distributions at ignition for cases of S. S. I. and Non-S. S. I.

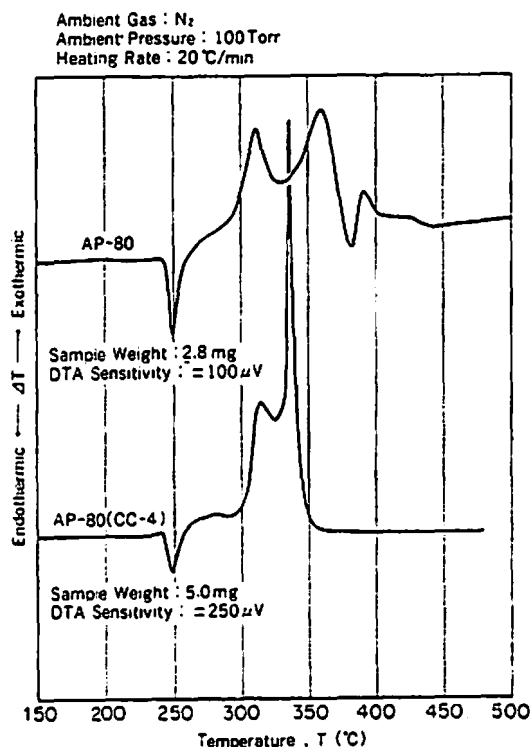
の外部エネルギーの中断に対しても、自立着火では、非自立着火に比べ表面温度の減少割合が少なく、着火火炎からの熱のフィードバックにも助けられ、定常燃焼へ移行出来る。従って、自立着火の条件としては、着火時における熱層がより厚いことが望ましい。

Fig. 6 (a), (b) は各試料の示差熱曲線を示す。全ての試料共通に、250°C 直前に AP 結晶系の相転移による吸熱ピークが現われる。AP-80 と AP-85 は同じ熱的性質を示し、310°C に AP の低温分解に基づく発熱ピークが、更に 360°C に高温分解に関係した、より大きい発熱ピークが現われる。CC は AP の高温分解のみ影響を与え⁸⁾ それらに各々 CC を 4 部、0.2 部を加えても、310°C における低温発熱ピークはほとんど影響を受けないが、高温発熱ピーク温度は 0.2 部 CC を加えると、いったん 385°C の高温側にずれるが、CC を 4 部加えると 335°C と低温化する。またピークの鋭さは CC の添加量と共に増し、自立着火性が增大する傾向と一致する。最大発熱ピーク温度を Fig. 1 (a), 2 (a) の着火時間と対照すると、ピーク温度が低い程着火時間が短いという相関関係が見られる。

Fig. 7 は着火時の火炎の様子を 35mm 流しカメラにより観察したものである。(a) により示されるよ



(a)



(b)

Fig. 6 DTA curves ; (a) for AP-85 and AP-85 (CC-0.2) and
(b) for AP-80 and AP-80 (CC-4).

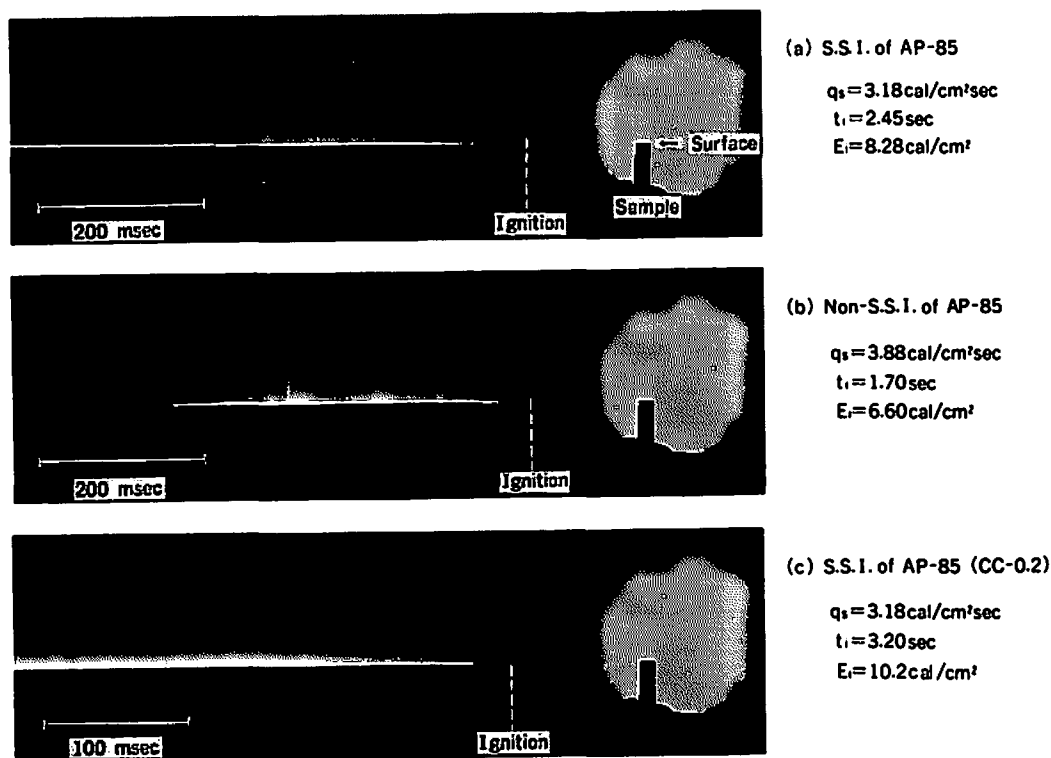


Fig. 7 Streak photographs in various phenomena ; (a) S. S. I. for AP-85, (b) Non-S. S. I. for AP-85 and (c) S. S. I. for AP-85 (CC-0.2).

うに、まず表面から少し離れた気相中に火炎が現われ、しかる後に表面が灼熱して輝くと同時に、より明るい火炎が形成され、その後火炎は弱くなるがそのまま定常燃焼へ移行している。(b)の着火時の現象は(a)と同様であるが、加熱中断により消炎した場合を示す。CC添加試料を用いた(c)では、(a)、(b)の場合と異なり、着火時に固体表面に付着した火炎が形成される。これは、CCによる固相発熱反応の促進の結果のみならず、気相中の火炎反応においてもCCの触媒作用が発揮されていることを示しているであろう。

上記の事実は、Fig. 8の着火時前後の真横からの16 mm 直接写真からも認められる。

Fig. 9は、数個の試料を着火に至る数段階で加熱中断し、表面に形成される炭化層の厚さを金属顕微鏡で測定し、その生長過程を示したものである。自立着火の場合は、無次元時間で0.5位から炭化層が形成され始め、Fig. 4の化学反応が開始される時期と一致している。非自立着火では、この時期は1.4倍位遅く0.7を越してから炭化層の厚さが測定可能となる。このことは、非自立着火では化学的おくれ時間の割合が短いことを意味し、十分な厚さの熱層が生長しない内に、表

面のみが着火温度に達してしまうために、外部エネルギーの除去により消炎してしまう。着火時に、自立着火では100 μm 、非自立着火では80 μm 位の厚さの炭素質物質が固相表面を覆っている。熱層の厚さは、炭化層の厚さに追従すると考えられるから、着火時の表面は、自立着火の場合の方がより厚い炭化層で覆われているという事実は、Fig. 5の自立着火と非自立着火に対する熱層の厚さの相対的結果と一致している。特に、CCを含む場合、炭化層中に残存するCCは、炭化層中を通過する、熱分解反応により生じた炭化水素やアンモニアガスの気相酸化反応を促進させ^{8), 9)}、着火火炎を表面に付着させ、火炎からの熱のフィードバック量を増大させ、より自立着火し易くなると考えられる。

Table 2は、16 mm 写真より求めた、レーザ照射開始から熱分解ガス発生までの時間(t_s)、及び非自立着火の場合、着火から消炎までの時間(t_e)を、それぞれ着火時間(t_i)で無次元化した時間を示す。分解ガス発生時間 t_s は、ほとんど物理的加熱時間 t_1 に一致していると考えられる。自立着火の無次元気体発生時間は、非自立着火に比較して小さい。これは、逆

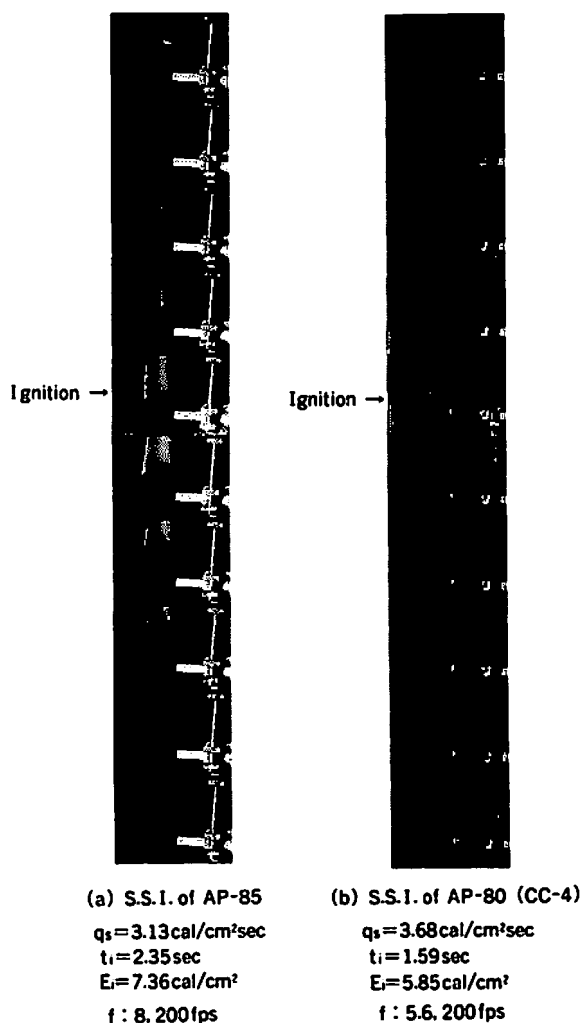


Fig. 8 Middle speed motion pictures at ignition ; (a) S. S. I. for AP-85 and (b) S. S. I. for AP-80 (CC-4).

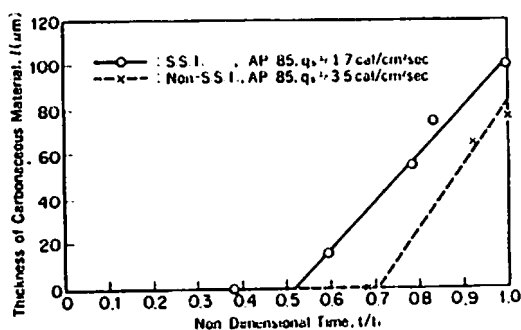


Fig. 9 Growing processes of char layer at surface in S. S. I. and Non-S. S. I. cases.

に化学的おくれ時間の占める割合が大きいことを意味している。すなわち、化学的おくれ時間の割合が大き

Table 2 種々な無次元時間

推進薬	無次元時間	S. S. I.		Non-S. S. I.	
		t_s/t_i	t_s/t_i	t_s/t_i	t_s/t_i
AP-80		0.53	0.54	0.26	
AP-85		0.52	0.54	0.28	
AP-85 (CC-0.2)		0.49	0.58	0.42	
AP-80 (CC-4)		0.63	—	—	

い程自立着火し易いことを示す。しかしながら、CC 4部添加した試料では、化学的おくれ時間の割合が小さいにもかかわらず、常に自立着火を生ずることは、固相発熱反応へのCCの触媒作用を示している。更に、非自立着火の場合、CC 0.2部添加試料の火炎保持時

間が他の試料に比べて長いことは、CC添加により固相内発熱反応が促進され消滅しにくくなったことを示す。

CC添加による着火への効果として、上記以外に、表面におけるホットスポットの形成や、熱伝導性の向上等も考えられるが、ホットスポットを形成し易いカーボンブラック (CB) 添加試料を用いた着火実験から、CBは着火に対し負の効果があり、ホットスポットの形成による効果は認められなかった¹⁰⁾。また、酸化鉄 (Fe_2O_3) や酸化アンチモン (Sb_2O_3) 添加試料の実験より、数%の添加物による着火への効果に関しては、物理定数の変化の影響は、固相反応への影響に比べて無視出来ると考えられる¹¹⁾。

4. 結 論

炭酸ガスレーザを用いた Ar 100 Torr 中での AP-CTPB系推進薬の着火実験より

- 1) 低圧における自立着火性は、着火時に、より厚い熱層を生成させておくことが望ましく、全着火時間に対する化学的おくれ時間の占める割合が大きい程自立着火になり易い。
- 2) 燃焼触媒 CC は、AP の高温分解反応に基づく発熱反応を促進し、自立着火性を向上させる。更に、表面に形成される炭化層中の CC は、燃料成分ガスの気相酸化反応を促進させ、着火火炎を表面に付着させ、火炎からの熱のフィードバック量を増大させ自立着火性を良くしている可能性もある。
- 3) 固相の最高発熱ピーク温度と着火時間の間に相関関係が見い出され、そのピーク温度が低い程、着火時間が短くなることより、固相発熱反応が着火を支配していると考えられる。

- 4) 自立着火、非自立着火に無関係に、560°C 前後の表面温度で着火する。

文 献

- 1) E. W. Price, H. H. Bradley Jr., G. H. Dehority and M. M. Ibricu, AIAA Journal, 4, 1153 (1966).
- 2) A. K. Kulkarni, M. Kumar and K. K. Kuo, AIAA Paper 80-120, 1980.
- 3) R. B. Beyer and N. Fishman, "Solid Rocket Propellant Research", Vol. 1, P673 (1960) Academic Press.
- 4) L. J. Shanon, AIAA Journal, 8, 346 (1970).
- 5) 斉藤猛男, 齊柳鐘一郎, 岩間彬, 工業火薬協会誌, 41, 131 (1980).
- 6) 斉藤猛男, 齊柳鐘一郎, 岩間彬, 同誌, 42, 17 (1981).
- 7) A. G. Merzhanov and A. E. Averson, Combustion and Flame, 16, 89 (1971).
- 8) P. W. M. Jacobs and A. Russel-Jones, 11th Symposium (International) on Combustion, P457 (1967) The Combustion Institute.
- 9) S. H. Inami, Y. Rajapakse, R. Shaw and H. Wise, Combustion and Flame, 17, 189 (1971).
- 10) T. Saito, T. Yamaya, T. Kuwahara and A. Iwama, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, 129 (1985).
- 11) T. Saito, M. Shimoda, T. Yamaya and A. Iwama, Proc. of 16th Annual Conference, Fraunhofer-Institut for Propellants and Explosives (ICT), No. 12 (1985).

About the Self-Sustaining Ignition of AP-Based Composite Solid Propellants Exposed to Radiative Heating at Subatmospheric Pressure

by Takeo SAITO*, Toshio YAMAYA*, Masataka SHIMODA*
and Akira IWAMA*

The specimens of composite solid propellants (3 mm square and 15 mm long), which are composed of ammonium perchlorate as oxidizer and carboxyl-terminated polybutadiene as binder were ignited at a pressure of 100 Torr of argon with CO₂ laser, their self-sustaining ignition characteristics being investigated in detail.

When the specimens were heated at lower heat flux resulting in longer ignition time, they could establish self-sustaining ignition with less difficulty. The addition of copper chromite (CC) further improved their self-sustaining ignitability.

It was indicated from the temperature profile in the solid phase measured with alumel/chromel thermocouples embedded in the specimens that the surface temperature at ignition shows ca. 560°C for either case of self-sustaining ignition (S. S. I.) or Non-S. S. I., but that the thermal layer in the solid phase for S. S. I. is larger in thickness than for Non-S. S. I. at ignition. In addition, the above fact is proved to be valid on the basis of the thickness of char layer formed on surface by the time of ignition.

It was presented from the results of thermal differential analysis that the improvement of self-sustaining ignitability by CC addition is due to the promotion of exothermic reaction in solid phase followed by the increment in the thickness of thermal layer.

The close observations of 35 mm streak and 16 mm movie photos clarified that CC brings an incipient flame into contact with the solid surface at ignition and increasing the quantity of thermal energy fed back from the flame, it will be able to make S. S. I. characteristics better.

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