

## AP/AMMO 推進薬の燃焼速度特性

馬崎 運<sup>\*</sup>、甲斐 竜巳<sup>\*\*</sup>、御手洗善昭<sup>\*\*</sup>

アジ化ポリマーの一種であるAMMO(アジドメチルメチルオキシタン)を過塩素酸アンモニウム(AP)系推進薬のバインダとして使用したときの燃焼特性をチムニー型ストランドバーナー試験装置を用いて調べた。実験の結果、平均粒径が約200 $\mu\text{m}$ のAPを用いた推進薬の燃焼速度は初期温度298K、圧力2.0MPaで約 $6.3 \times 10^{-3} \text{m/sec}$ を示し、圧力指数は0.16と低い。APの平均粒径を約3分の1の63 $\mu\text{m}$ にすると初期温度298K、圧力2.0MPaで約 $13 \times 10^{-3} \text{m/sec}$ と燃焼速度は増加し、圧力指数も約0.5と大きくなる。この小粒のAPを用いた推進薬は圧力2.0MPaで約0.31%/Kの温度感度を示す。

## 1. はじめに

固体推進薬は大きく分けるとAP系コンボジット推進薬と、ニトロセルロース(以下NC)とニトログリセリン(以下NG)を主成分とするダブルベース(以下DB)系推進薬とに分けられる。このうちAP系コンボジット推進薬はDB系推進薬に比べて比推力(Isp)が高い(AP系:250sec, DB系:230sec)が燃焼により煙が発生する。一方、DB系推進薬はIspではAP系コンボジット推進薬より低い燃焼による煙はほとんど発生しない。近年、推進薬の高性能化に加えて秘匿性を向上するため燃焼により発生する煙を減少させることが必要となってきた。AP系コンボジット推進薬での煙の発生は推進薬中に含まれるアルミニウム(以下Al)によるものであり、Alを除去することで煙の発生を押さえることができる。しかしながら、Alは推進薬燃焼時には高発熱体として働き推進薬の高比推力を得るためには不可欠のものである。そのため、Alを除去すると発煙性は低下するが推進薬のIspも同時に低下する。このIsp低下に対しては酸化剤あるいはバインダに高エネルギー物質を用いることが考えられており、酸化剤にはHMX等のニトラミン化合物<sup>1)</sup>、バインダにはグリンジルアジドポリマー(以下GAP)等のアジ化物を適用する試みがなされており特にアジ

化ポリマーに関する研究は近年盛んに行われている<sup>2-5)</sup>。そこで本研究では、Ispを低下させずに発煙性を減少させるためにAP系コンボジット推進薬のA<sub>1</sub>を除去し、バインダーにアジ化物の一種であるAMMOを用いた推進薬を作成しその燃焼特性について検討した。

## 2. 实 验

実験を用いたAMMOプレポリマーは当社化薬研究所において合成した分子量約5000のものを使用し架橋剤及び硬化剤を用いてポリマーとした。APは3種類の粒径のものを所定の割合で混合し平均粒径が約63 $\mu\text{m}$ と約200 $\mu\text{m}$ に調整したものを使用した。APとAMMOバインダーとの混合比は重量比でAP/AMMO=80/20とした。燃焼速度はチムニー型ストランドバーナー試験装置を使用し窒素加圧下で測定した。サンプルは推進薬を7mm $\times$ 7mm $\times$ 70mmのストランド状のものをを用いた。

### 3. AMMOのプレポリマーの特性

アジ化ポリマーは分子内にアジド基を有し、そのアジド基の分解によって発熱する高エネルギー物質である。Table 1に示すように、AMMO プレポリマーは分子内に1個のアジド基を有しており正の生成熱を示し密度が1以上である常温で液状の物質である。断熱火災温度( $T_p$ )は約1280 Kと低く燃焼により $C_{(s)}$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ を生成する。また、両末端にOH基を有しておりイソシアネートとウレタン結合を形成する。AMMO プレポリマー単体は自然性を有しており、その燃焼速度はFig. 1に示すように298 K、2.0 MPaで約 $3.5 \times 10^{-3}$  m/secである。圧力指数は約0.35で、温度感度は0.57 %/KとGAPの約1/2の値を示す<sup>3)</sup>。AMMO プレポリマーの燃焼の特徴としてはFig. 2に示すように、燃焼

\*旭化成工業(株)大分工

\*旭化成工業物大分工場技術開発室  
〒870-03 大分県大分市大字里 2620  
TEL 0975-92-2146

**\*\*旭化成工業株式会社薬研究所開発第1グループ**  
〒870-03 大分県大分市大字里 2620  
TEL 0975-92-2340

Table 1 Chemical properties of AMMO.

|                                                                                                                                                                                  |                |                |     |                 |                 |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|-----|-----------------|-----------------|--|
| Chemical formula : $C_5H_8ON_3$                                                                                                                                                  |                |                |     |                 |                 |  |
| Molecular structure :                                                                                                                                                            |                |                |     |                 |                 |  |
| $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{N}_3 \\    \\  \text{HO} \left[ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{O} \right] \text{H} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  \Bigg _n  $ |                |                |     |                 |                 |  |
| Degree of polymerization (n) : 40                                                                                                                                                |                |                |     |                 |                 |  |
| Molecular weight : 5100 kg/kmol                                                                                                                                                  |                |                |     |                 |                 |  |
| Heat of formation : 345.3 kJ/kg                                                                                                                                                  |                |                |     |                 |                 |  |
| Density : $1.06 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$                                                                                                                                      |                |                |     |                 |                 |  |
| Pallhammer sensitivity : 8 (class)                                                                                                                                               |                |                |     |                 |                 |  |
| Friction sensitivity : 7 (class)                                                                                                                                                 |                |                |     |                 |                 |  |
| Adiabatic flame temperature (10 MPa) : 1283 K                                                                                                                                    |                |                |     |                 |                 |  |
| Combustion products (10 MPa) : (Mole fractions)                                                                                                                                  |                |                |     |                 |                 |  |
| C(s)                                                                                                                                                                             | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO  | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |  |
| 37.4                                                                                                                                                                             | 16.2           | 26.3           | 6.8 | 0.5             | 9.6             |  |

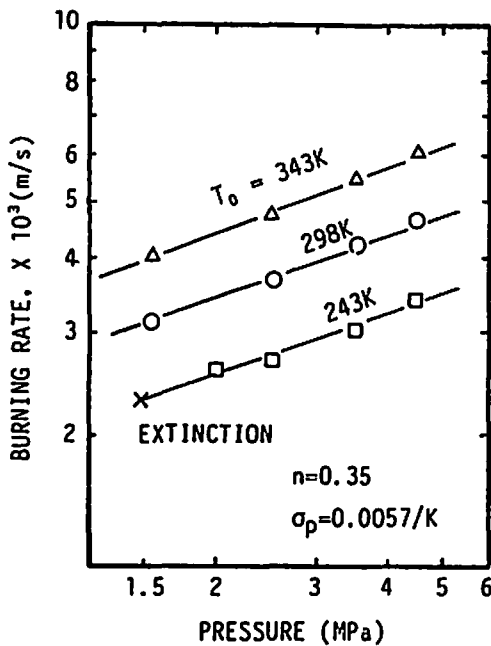


Fig. 1 Burning rate characteristics of AMMO.

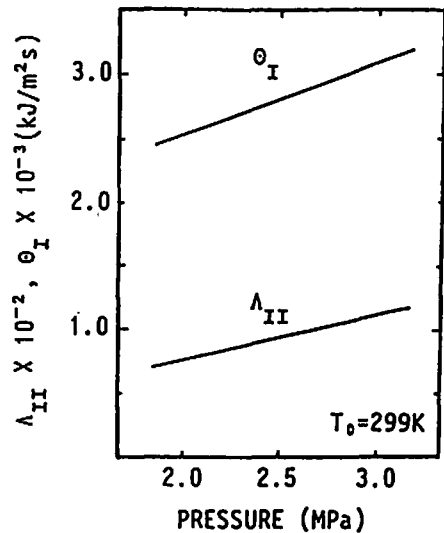


Fig. 2 Heat flux transferred back from gas phase to burning surface and the heat flux produced near the burning surface as a function of pressure.

表面近傍の発熱量( $\theta_1$ )が気相から固相への熱のフィードバック熱流束( $\Lambda_{II}$ )の2.5~3 倍の値を示すことである。

#### 4. 結果及び考察

##### 4.1 理論燃焼性能

AP/AMMO推進薬の理論燃焼性能をNASA-SP273熱化学平衡計算により求めた。計算圧力は10MPaで、比推力は最適開口比での値である。また、比較の

ためにAP/HTPB推進薬の燃焼性能についても計算を行った。Fig. 3に示すようにAP/HTPB推進薬は90%AP、10%HTPBの時にIspは最大値258secを示し、HTPBが増加するに従いIspは低下し80%AP、20%HTPBではIspは約226secを示す。 $T_f$ も同様の傾向を示す。AP/AMMO推進薬では90%AP、10%AMMOの時にIspは230sec、 $T_f$ は2650Kを示す。AMMOが増加するにつれてIsp、 $T_f$ ともに増加し82

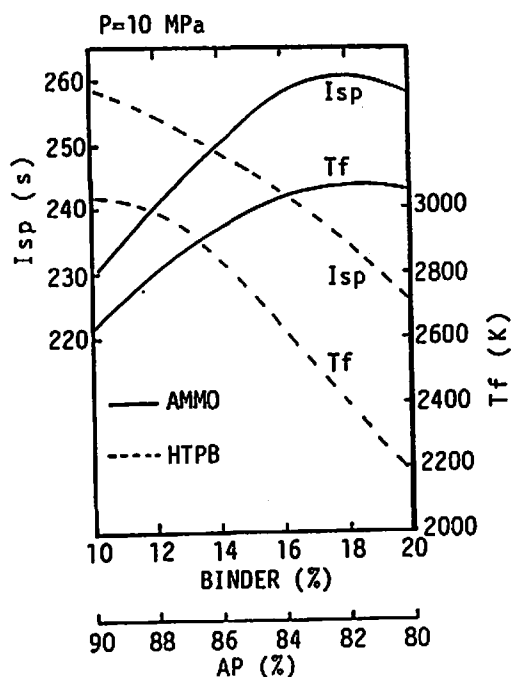


Fig. 3 Theoretical rocket performance of AP/AMMO and AP/HTPB composite propellants.

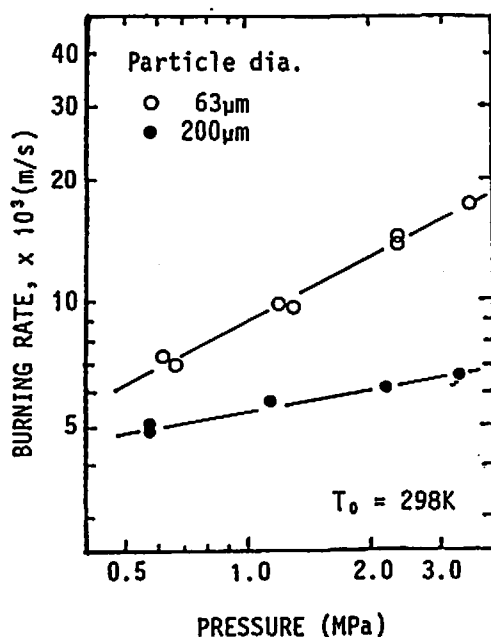


Fig. 4 Burning rate characteristics of AP/AMMO composite propellants.

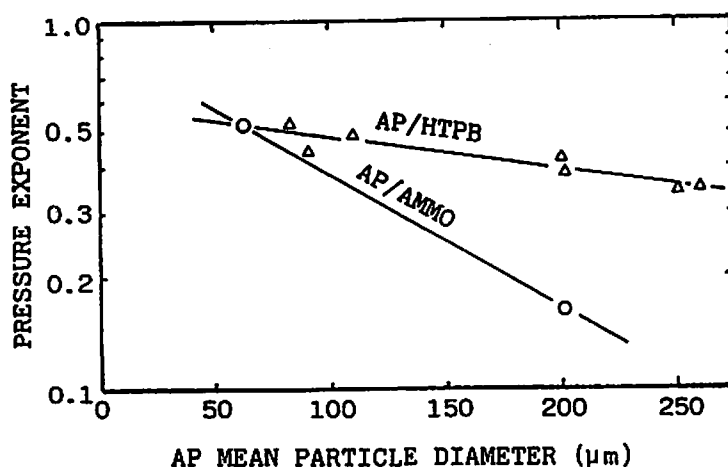


Fig. 5 Relationships between AP mean particle diameter and pressure exponent.

% AP, 18% AMMO の時に最大値  $I_{sp}$ : 260sec,  $T_f$ : 3100K を示す。この結果からバインダを HTPB から AMMO に変えることにより燃焼性能は向上し希煙性推進薬としての可能性を期待できる。

#### 4.2 燃焼特性

AP/AMMO 推進薬の 298K における燃焼速度を Fig. 4 に示す。燃焼速度は、圧力 2.0MPa で大粒 (200

$\mu\text{m}$ ) AP 推進薬が約  $6.3 \times 10^{-3} \text{m/sec}$  に対し、小粒 (63  $\mu\text{m}$ ) AP 推進薬が約  $13 \times 10^{-3} \text{m/sec}$  と約 2 倍の燃焼速度を有する。圧力指数は小粒 AP 推進薬が約 0.5 であるが大粒 AP 推進薬は約 0.16 と約 3 分の 1 の値を示している。Fig. 5 に示すように AP/HTPB 推進薬では AP 粒径による圧力指数への影響については、AP の平均粒径が大きくなるほど小さくなる傾向にあるが

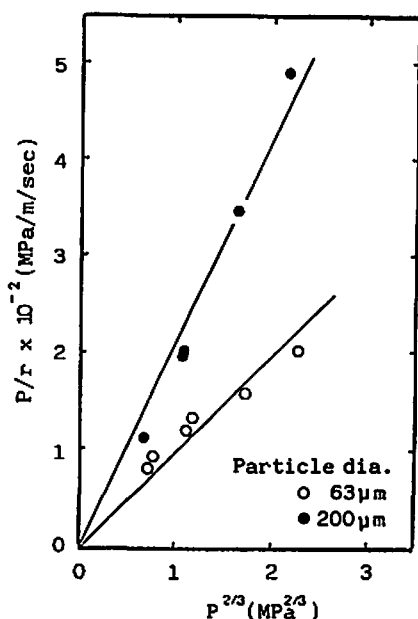


Fig. 6 GDF correlation of AP/AMMO composite propellants.

APの平均粒径が200 $\mu$ mの圧力指数は0.4の値を示す。このことからAMMOは燃焼表面においてAP粒子とバインダの分解ガスの拡散混合に対して何等かの影響を及ぼしていると考えられる。

Steinzら<sup>6)</sup>は、M. Summerfieldにより提出された粒状拡散炎モデル(Granular Diffusion Flame Model)を用いてAP系コンポジット推進薬の燃焼機構を理論的に示した。AP系コンポジット推進薬の燃焼速度式は燃焼におけるエネルギー収支式より次式であらわされる。

$$L_c = \frac{\lambda_g(T_g - T_s)}{\rho_p r_c (T_s - T_o - Q_s/c_p)} \quad (1)$$

ここで、 $L_c$ : 反応に要する距離、 $\lambda_g$ : 気相中の熱伝導率、 $T_g$ : 気相の反応温度、 $T_s$ : 燃焼表面温度、 $T_o$ : 推進薬初期温度、 $\rho_p$ : 推進薬密度、 $r$ : 燃焼速度、 $c_p$ : 推進薬比熱、 $Q_s$ : 固体反応層における推進薬単位質量当たりの発熱量である。

化学反応律速の場合、気相での反応が2次反応の時は反応に要する距離 $L_c$ は次式で近似される。

$$L_c = \alpha^2 \frac{\rho_p r_c T_g^2}{P^2} \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right) \quad (2)$$

ここで $\alpha$ : 定数、 $r_c$ : 化学反応律速の場合の燃焼速度、 $P$ : 燃焼圧力である。

(1)式及び(2)式より化学反応律速の場合の燃焼速度は次式で示される。

$$\frac{1}{r_c} = \alpha \sqrt{\frac{c_p(T_s - T_o - Q_s/c_p)}{\lambda_g(T_g - T_s)}} \times \frac{\rho_p T_g}{P} \exp\left(\frac{E}{2RT_g}\right) \quad (3)$$

同様に拡散律速の場合、拡散に要する距離 $L_d$ は次式で近似される。

$$L_d = \beta \frac{\rho_p r_d T_g^2}{T_s^{7/4} P^{2/3}} \quad (4)$$

ここで、 $\beta$ : 定数、 $r_d$ : 拡散律速の場合の燃焼速度である。(1)式及び(2)式より拡散律速の場合の燃焼速度は(5)式で示される。

$$\frac{1}{r_d} = \beta \frac{\rho_p T_g^{5/6}}{T_s^{7/8} P^{1/3}} \sqrt{\frac{c_p(T_s - T_o - Q_s/c_p)}{\lambda_g(T_g - T_s)}} \quad (5)$$

推進薬の燃焼では酸化剤成分ガスと燃料成分ガスとが拡散し、更にこれらによって発熱反応が起こることより、反応が完了するまでの距離 $L$ は $L \sim L_c + L_d$ によって近似することができる。したがって、(3)式と(5)式より燃焼速度は(6)式により表される。

$$\frac{1}{r} = \rho_p \sqrt{\frac{c_p(T_s - T_o - Q_s/c_p)}{\lambda_g(T_g - T_s)}} \times \left\{ \frac{\alpha T_g}{P} \exp\left(\frac{E}{2RT}\right) + \left( \frac{\beta T_g^{5/6}}{P^{1/3} T_s^{7/8}} \right) \right\} \quad (6)$$

(6)式は圧力以外はほとんど定数と見なすことができることより

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{P} + \frac{b}{P^{1/3}} \quad (7)$$

のように圧力の項で示すことができる。

ここで、

a: 気相の反応速度に基づく定数

b: 拡散速度に基づく定数

で、a、bともに圧力によって変化しない。

(7)式の関係において燃焼速度 $r$ と圧力 $P$ の間に直線性が見られるならば、燃焼は化学反応律速であり、 $r$ と $P^{1/3}$ の間に直線性があるならば、燃焼は拡散律速である。Fig. 6に横軸に $P^{2/3}$ 、縦軸に $P/r$ を大粒AP及び小粒APの場合についてプロットを行った。Fig. 6に示すように、いずれもほぼ直線性を示しており拡散過程が律速していることがわかる。この結果、AP/AMMO推進薬の燃焼の律速段階はAP/HTPB推進薬と同様に拡散過程であるが、AMMOが燃焼表面近傍において発熱分解することから燃焼表面上でAPの拡散に対し影響を及ぼしているため圧力指数が低くなっていると考えられる。

#### 4.3 温度感度特性

小粒AP推進薬の温度感度の測定結果をFig. 7に示

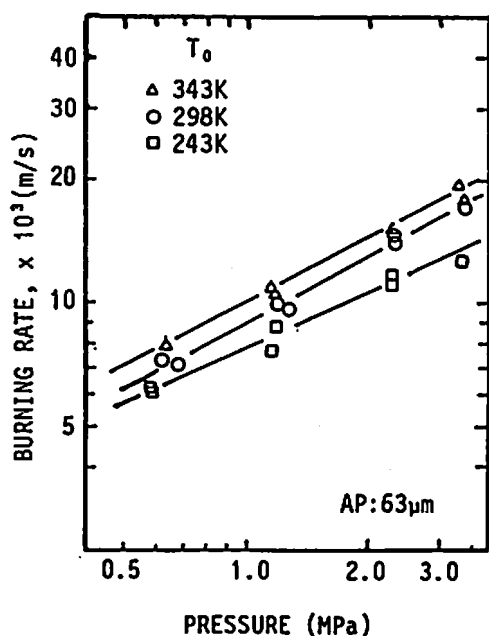


Fig. 7 Temperature sensitivity of burning rate of AP/AMMO composite propellants.

す。測定圧力範囲内では温度感度は圧力にほとんど依存せず、圧力2.0MPaで0.31%/KとAP/HTPB推進薬の温度感度とはほぼ等しい値を示す。この結果よりAP/AMMO推進薬は、AP/HTPB推進薬とはほぼ同等の燃焼速度特性を有し希煙性推進薬として十分に可能性を有している。

## 5. 結 論

AP/AMMO推進薬の燃焼性能について以下の結果が得られた。

1. 理論燃焼性能計算よりAP/AMMO推進薬はAP/HTPB推進薬より低酸化剤含有量で高比推力を示す。

2. APに大粒(約200 $\mu$ m)を使用すると圧力指数は約0.16と小粒APの場合の1/4になる。

3. AP/AMMO推進薬の律速段階をGDF理論に基づき検討した結果、AP/HTPB推進薬と同様に拡散過程が律速する。

4. 温度感度は測定圧力範囲では圧力にほとんど依存せず、圧力2.0MPaで約0.31%/KとAP/HTPB推進薬とはほぼ同程度の値を示す。

5. AP/AMMO推進薬の燃焼速度特性はAP/HTPB推進薬とはほぼ同等であり、希煙性推進薬としての可能性を十分に有している。

## 謝 辞

本報告において、防衛庁技術研究本部第三研究所久保田浪之介部長に、御指導、御助言をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) N. Kubota : Eighteenth Symposium (International) on combustion, The combustion Institute, 187 (1871).
- 2) N. Kubota, T. Sonobe, A. Yamamoto, and H. Shimizu : AIAA-Paper No. 88-3251 (1988).
- 3) N. Kubota and T. Sonobe : Propellants, Explosives, and Pyrotechnics, 13, 172 (1988).
- 4) H. Bazaki and N. Kubota : 21st International annual Conference of ICT, V45 (1990).
- 5) 御手洗善昭, 阿南敏行, 入江朱美, 大内俊二, 田村亘弘: 工業火薬, 51, 240 (1990).
- 6) Steinz, J. A., Stang, P. I., and Summerfield, M., "The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate-based Composite Solid Propellants", Aerospace and Mechanical Sciences Report No. 830, Princeton university.

## Combustion Performance of AP/AMMO Composite Propellants

by Hakobu BAZAKI\*, Tatsumi KAI\*\*, and Yoshiaki MITARAI\*\*

Numerical researches and experiments of high energetic materials have been done in order to enhance rocket performance. Azide polymers are useful as binders of rocket propellants to enhance the performance and to reduce the vulnerability of propellants. Extensive studies on azide polymers have been conducted for binders of reduced smoke rocket propellants, especially ammonium perchlorate composite propellants.

In this paper, the burning rate characteristics of AP/AMMO composite propellants are studied with a chimney type strand burner which is pressurized with nitrogen. The results show that AP/AMMO composite propellant has good compatibility as a binder of reduced smoke composite propellants.

(\*Engineering & Development Department, Ohita plant explosives division, Asahi chemical Industry Co., Ltd.

\*\*R & D Section First Group, Explosives Division, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 2620 Ohaza-Sato, Ohita city, Ohita ken, 870-03, Japan)