

AN/Al/AP系コンポジット推進薬の着火特性

桑原卓雄*, 篠崎 昇*

硝酸アンモニウム (AN) に過塩素酸アンモニウム (AP) を混合した時の燃焼速度特性, 着火特性を取得した。末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) 20wt. % に Al を 20wt. % 混合しさらに酸化剤として AN/AP を合計 60wt. % 混合した推進薬を用いた。燃焼圧力 1MPa において AN 系コンポジット推進薬の燃焼速度は 1.2mm/s に対して AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度は 4.0mm/s と 3.5 倍増加している。圧力 1MPa, 照射エネルギー 600W の条件で, AN 系コンポジット推進薬の着火遅れ時間は約 460ms であるが AP 系コンポジット推進薬は 7.5ms と非常に小さい。AN 系コンポジット推進薬の着火遅れ時間が長いのは主に化学的遅れ時間が長いことによる。AN 系コンポジット推進薬に AP を混合すると燃焼速度は一様に増加し, 着火遅れ時間は燃焼速度の増加に基づき減少することが得られた。

1. 緒言

硝酸アンモニウム (以降 AN と略) は組成中にハロゲンを含まないことから, 無公害用の酸化剤として着目されてきている。AN を酸化剤として用いた AN 系コンポジット推進薬が試作され燃焼特性が種々の方法で求められている。従来の過塩素酸アンモニウム (以降 AP と略) 系コンポジット推進薬と同様, AN 系コンポジット推進薬に金属を混合すると燃焼性能の向上がはかれることから, AN 系コンポジット推進薬に Al を混合した時の燃焼特性及び Al の燃焼効率に関する研究が進められてきている^{1)~4)}。更に, Al が非常に燃焼しにくいことから, Al にかえてマグネシウムを金属燃料として用いる研究も行われている⁵⁾。AN 系コンポジット推進薬は AP 系コンポジット推進薬と比較して着火しにくい⁶⁾が, AN 系コンポジット推進薬の着火に関する研究はほとんど行われていない。AN 系コンポジット推進薬の性能向上をはかるため Al を, 燃焼効率の向上のため AP を混合し, CO₂ レーザを用いて着火特性を求めた。

2. 推進薬組成

AN 系コンポジット推進薬の組成を Table 1 に示す。バインダには末端水酸基ポリブタジエン (以降 HTPB と略) を, 金属燃料には Al を用い混合量はそれぞれ 20

1994年3月24日受理

*日産自動車株式会社宇宙航空事業部 研究開発センター
〒350-11 埼玉県川越市市場新町21-1

TEL 0492-31-1112

FAX 0492-31-1116

Table 1 Compositions of AN/Al/AP propellants (wt. %)

Prop.	HTPB	AP	AN	Al
1	20	60	0	20
2	20	40	20	20
3	20	20	40	20
4	20	10	50	20
5	20	5	55	20
6	20	0	60	20

wt. % と一定にした。残りの 60wt. % は AN と AP である。AN と Al のみでは, Al の燃焼効率が低いことから AP を混合し, AP の混合量を 0, 5, 10, 20, 40, 60 wt. % と変えた。AP の平均粒径は 40µm のものを, AN の粒径は 20~350µm の広い分散をもつものを用い, Al の平均粒径は 2.5µm である。

3. 実験方法

燃焼速度は試料の大きさ 7mm × 7mm × 70mm でチムニー型ストランドバーナを用いて N₂ ガス雰囲気下で測定した。推進薬の物性値は熱定数測定装置を用い, 試料温度は 293K で真空雰囲気下で測定した。試料の大きさは φ10mm × 3mm のものを用い, 波長 0.7µm のルビーレーザーを用い, 照射面にはカーボン塗料を薄く塗布して実験を行った。ルビーレーザーの出力は 6W で 500µs 照射し試料表面の温度上昇により物性値を求め

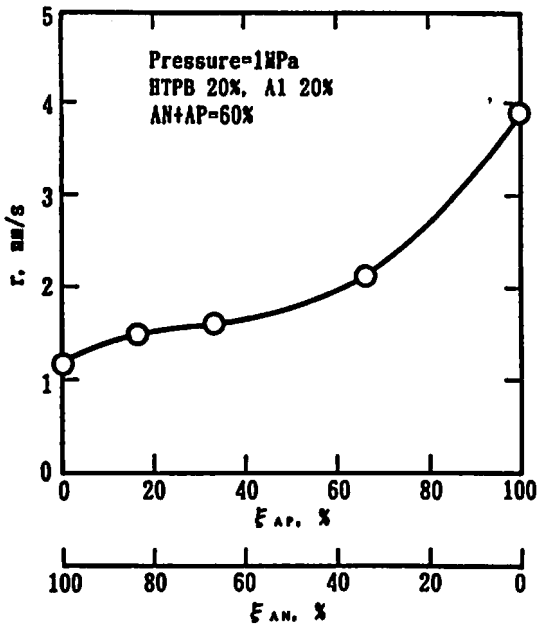


Fig. 1 Burning rate characteristics of AN/AP propellants.

た。着火特性は推進薬試料の大きさが $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 3 \sim 5\text{mm}$ のものを試料台にセットし、上方から CO_2 レーザ光を照射し測定した。照射エネルギーは 400, 500, 600W と変えた。雰囲気圧力は 1MPa であり、 N_2 ガスで加圧した。着火遅れ時間は go/no-go 法を用いて一定の時間照射して着火すれば照射時間を Δt 秒短くし、着火しなければ Δt 秒照射時間を長くした。 Δt は着火遅れ時間により 1ms ~ 50ms の範囲で調整した。

go/no-go 法で求めた値より 50% 着火する時間を着火遅れ時間 τ_{ig} と定義した。さらに表面から分解ガスの発生するまでの時間は影写真法を用いて測定した。 CO_2 レーザ光を照射して表面温度 T_s の時間変化を K 熱電対を用いて測定した。熱電対は線径 $100\mu\text{m}$ で接点が表面に接するように熱電対の両側におもりをつけて測定した。

4. 実験結果及び考察

4.1 燃焼速度特性

燃焼圧力 1MPa における燃焼速度と AP の混合量との関係を Fig. 1 に示す。AP の混合量を増加することで燃焼速度は一様に増加している。AP を含有しない AN 系コンポジット推進薬の燃焼速度は 1.2mm/s であり、AN を含有しない AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度は 4.0mm/s であり、約 3.5 倍大きくなっている。AN 系コンポジット推進薬の燃焼速度は非常に小さいが、AP を混合すると燃焼速度は増加し燃焼速度領域の拡大がはかれることが得られた。

4.2 物性値

推進薬の物性値のうち比熱 C_p と熱伝導率 λ を求めて AP の混合量との関係を Fig. 2 に示す。 ξ_{AP} は酸化剤中の AP の混合量を、 ξ_{AN} は AN の混合量を示している。 λ は AP の混合量を変えてもほぼ一定の値をとっている。 λ が約 0.7 W/mK であるのは金属を混合しない現用の AP 系コンポジット推進薬の値とはほぼ等しい⁶⁾。一方、比熱 C_p は AP の混合量を増加することで減少し、 1750 J/kgK から 1350 J/kgK と 30% 小さくなっている。AP の混合量は熱伝導率には影響していないが比熱には大きく影響している。すなわち、AN/AP 系コンポジッ

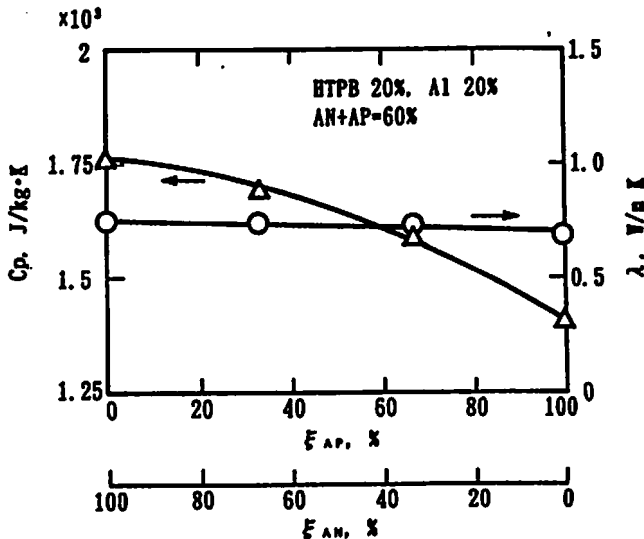


Fig. 2 Physical properties of AN/AP propellants.

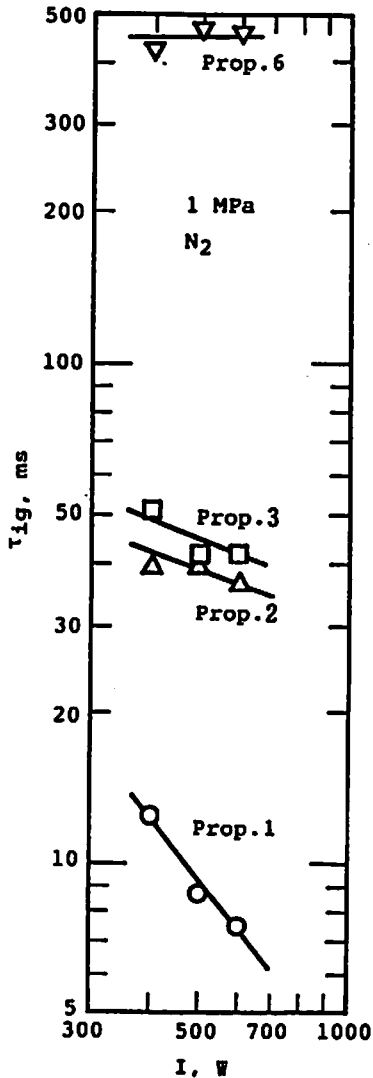


Fig. 3 Ignition delay time of AN/AP propellants.

ト推進薬において熱伝導率は混合されているバインダによって決定されているが、比熱は混合物の組成そのもので決定しているものと考えられる。AP系コンポジット推進薬の密度は $1.67 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ とAN系コンポジット推進薬に比較して10%大きいことから、(密度) × (比熱) はAP系コンポジット推進薬の方が20%小さい。AP系コンポジット推進薬はAN系コンポジット推進薬に比較して固相の温度上昇が容易に行われるものと考えられる。

4.3 着火特性

照射エネルギー I と着火遅れ時間 τ_{ig} との関係をFig. 3に示す。APの含有量が0wt. %のもの、20, 40, 60wt. %のものを示した。 ξ_{AP} は酸化剤中のAPの混合量を示しAPが40wt. %のものは $\xi_{AP}=67\%$ に相当してい

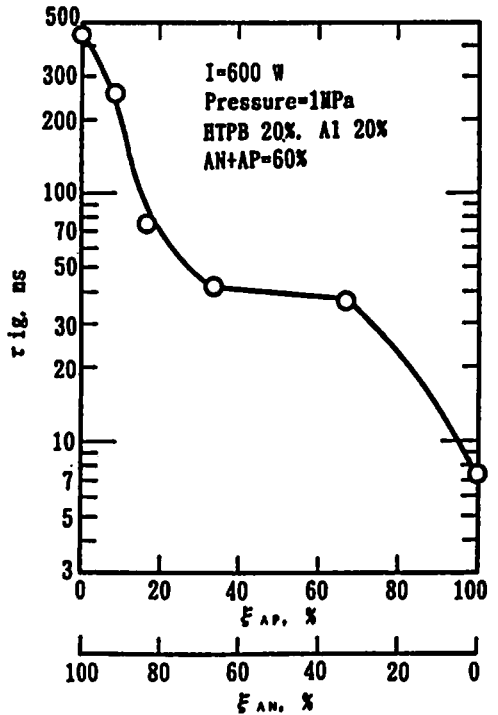


Fig. 4 Relationship between the ignition delay time and the concentrations of AP.

る。AP系コンポジット推進薬の τ_{ig} は照射エネルギー I が400Wで13msであるが600Wに増加すると7.5msに減少し、 I を増加することで急激に小さくなっている。 $\xi_{AP}=0\%$ のAN系コンポジット推進薬の τ_{ig} は I に対してほとんど変化せず約450msである。 τ_{ig} はAPの混合量を少なくすると急激に増加し、AP系コンポジット推進薬の τ_{ig} に比較してAN系コンポジット推進薬の τ_{ig} は約40~60倍大きくなっている。AN系コンポジット推進薬はAP系コンポジット推進薬に比較して非常に着火しにくい。

APの混合量と τ_{ig} との関係を求めてFig. 4に示す。照射エネルギー I は600Wと一定の値を用いた。雰囲気圧力は1MPaである。 ξ_{AP} の増加とともに τ_{ig} は急激に低下しているが $\xi_{AP}=33 \sim 67\%$ のところでは τ_{ig} は38~42msとほぼ一定の値をとり、さらに ξ_{AP} を増加すると、 τ_{ig} は急激に減少している。このように $\xi_{AP}=0\%$ のAN系コンポジット推進薬はAP系コンポジット推進薬に比較して非常に着火しにくく、さらにAN/AP系コンポジット推進薬のAPの混合量を増加しても着火遅れ時間は依然AP系コンポジット推進薬の値に比較して大きく、着火しにくいことが得られた。

4.4 燃焼速度と着火遅れ時間の関係

燃焼速度と着火遅れ時間の関係をFig. 5に示す。燃

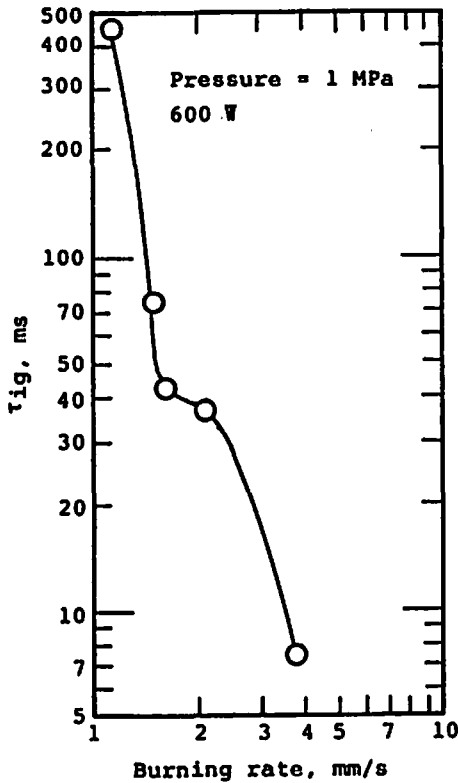


Fig. 5 Relationship between the burning rate and the ignition delay time.

焼速度及び着火遅れ時間は窒素ガス雰囲気下の圧力1 MPaで測定した値を用いており、着火遅れ時間は照射エネルギー600Wの時の値である。Fig. 1に示したようにAN系コンポジット推進薬にAPを混合していくと燃焼速度は一樣に増加している。着火遅れ時間は燃焼速度の増加とともに一樣に減少し、燃焼速度1.6-2.1mm/sにおいて着火遅れ時間は42-38msと着火遅れ時間の減少は緩やかであり、それ以上燃焼速度が増加すると急激に着火遅れ時間は減少している。燃焼速度の大きいものほど着火遅れ時間は短いことが得られた。

4.5 物理的、化学的着火遅れ時間

影写真法を用いて、CO₂レーザ光を推進薬表面に照射してから表面より分解ガスの発生するまでの時間 τ_p を求めた。ここで表面からガスが発生することは気相においては反応性のガスが存在していることになる。このことから τ_p を物理的着火遅れ時間と定義した⁷⁾。化学的着火遅れ時間 τ_c は

$$\tau_c = \tau_{ig} - \tau_p$$

と定義した。 τ_c 、 τ_p と ξ_{AP} との関係をFig. 6に示す。照

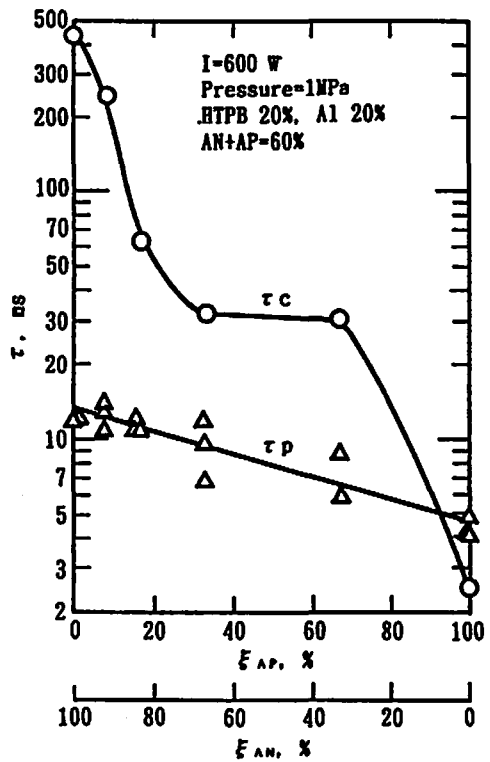


Fig. 6 Physical and chemical factors in the ignition delay time.

射エネルギーは600Wで、 ξ_{AP} を増加するにつれて、 τ_p は減少する傾向にある。AN系コンポジット推進薬の τ_p が約13msであるのに比較して、AP系コンポジット推進薬の τ_p は約5msとAN系コンポジット推進薬の1/2以下になっている。これは1つにはAP系コンポジット推進薬の(比熱) × (密度)がAN系コンポジット推進薬に比較して小さいためと考えられる。

化学的遅れ時間 τ_c は、APの混合量を増加すると急激に減少しており、AP系コンポジット推進薬の場合には τ_p に対し τ_c は約1/2と小さく、気相における反応性が高いことが得られた。一方 ξ_{AN} が30%以上の推進薬は τ_c が τ_p に比較して3倍以上大きくなっており、分解した活性なガスが存在しながらも、気相における反応速度が遅く着火に到る時間が長くなっているものと考えられる。このように、ANを含有したものは化学的着火遅れ時間が大きく、着火遅れ時間 τ_{ig} が大きくなるものが得られた。

4.6 推進薬表面の温度変化

表面の温度(T_s)と時間の関係を求めてFig. 7に示す。 t は照射時間であり0sから照射を開始し、 ξ_{AP} = 67%のとき τ_{ig} は37ms、 ξ_{AP} = 0%のとき τ_{ig} は450msである。ここで照射エネルギーは600W、雰囲気

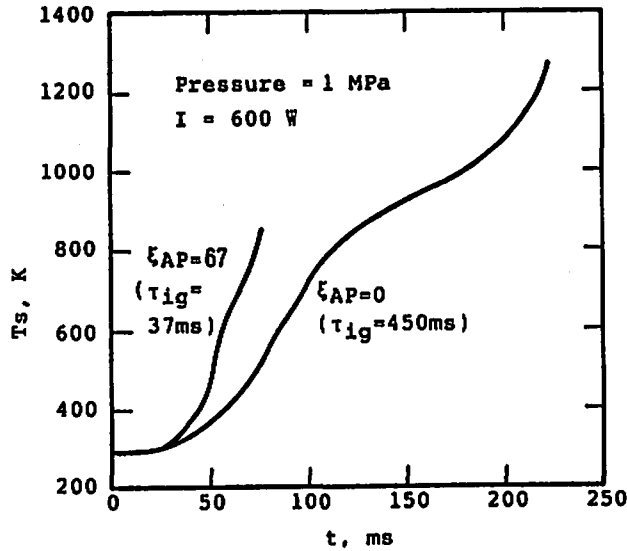


Fig. 7 Surface temperature profiles at ignition.

力は1MPaである。AN系コンポジット推進薬 ($\xi_{AP}=0\%$) のTsとAPを40wt. % ($\xi_{AP}=67\%$) 混合した推進薬の表面温度は時間とともに一様に上昇しているが、APを混合した推進薬のほうが温度上昇速度は大きい。熱電対の接点は推進薬表面に接することから大部分が気相に現れている。このため測定温度は表面近傍の温度に相当する。AN系コンポジット推進薬の場合表面近傍の温度が1000Kに達してもレーザー光の照射を止めると推進薬は定常燃焼に移行しない、すなわち着火しない。表面から活性なガスが発生しながらも気相での反応が遅く、着火に至らないものと考えられる。

5. 結論

- (1) AN系コンポジット推進薬の着火遅れ時間は400-600Wの照射時に約450msとAP系コンポジット推進薬の着火遅れ時間に比較して約40~60倍と大きく着火しにくい。
- (2) AN系コンポジット推進薬にAPを混合すると燃焼速度は増加し、それに伴い着火遅れ時間は一様に減少している。
- (3) AN系コンポジット推進薬にAPを混合していくと、物理的な着火遅れ時間の変化は小さいが、化学的な着火遅れ時間は急激に減少し着火遅れ時間に大きく影響している。
- (4) AN系コンポジット推進薬の表面近傍の温度は1000K以上に達していながら気相での反応速度が遅いため着火に至らない。

文 献

- 1) 宮内一夫, 山崎隆久, 桑原卓雄, 久保田浪之介,

“A³NPL推進薬の燃焼”, 工業火薬協会誌, Vol. 48, No. 2, pp.77-84, (1987).

- 2) H. Tokui, T. Saitoh, K. Hori, K. Notono, and A. Iwama, “Synthesis and Physico-Mechanical Properties of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and the Application of GAP/Ammonium Nitrate based Propellants to a small motor”, Proceedings of the 21st International Annual Conference of ICT, pp.7.1-7.14, (1990).
- 3) N. Kubota, K. Katoh, and G. Nakashita, “Combustion Mechanism of GAP/AN Propellants”, Proceedings of the 22nd International Annual Conference of ICT, pp.42.1-42.9, (1991).
- 4) 桑原卓雄, 篠崎昇, “硝安/Al系コンポジット推進薬の燃焼機構”, 工業火薬協会誌, Vol. 53, No. 3, pp.131-136 (1992).
- 5) M. Brewster, T. Sheridan, and A. Ishihara, “Ammonium Nitrate-Magnesium Propellant Combustion and Heat Transfer Mechanism”, AIAA Paper 91-2195, (1991).
- 6) 桑原卓雄, “RDX/AP系コンポジット推進薬の着火及び燃焼特性”, 工業火薬協会誌, Vol. 52, No. 6, pp.383-389 (1991).
- 7) 桑原卓雄, 久保田浪之介, “RDX系コンポジット推進薬の着火特性”, 工業火薬協会誌, Vol. 45, No. 6, pp.344-350 (1984).

Ignition characteristics of AN/Al/AP composite propellants

by Takuo KUWAHARA* and Noboru SHINOZAKI*

Combustion and ignition characteristics of AN/Al/AP composite propellants were investigated. HTPB/Al=20/20wt. % in all propellants and oxidizers of AN/AP were 60wt. %. Burning rate of AN composite propellant is 1.2mm/s, and that of AP composite propellant 4.0mm/s at 1 MPa being 3 times larger than that of AN composite propellant. Ignition delay time of AN composite propellant is about 450ms and that of AP composite propellant 7.5ms at I=600W, pressure= 1 MPa. The ignition delay time of AN composite propellant is mainly due to the chemical ignition delay time. The ignition delay time decreased and the burning rate increased with increasing the concentration of AP.

(*Research & Development Center Aerospace Division, NISSAN MOTOR Co., Ltd., 21-1, Matobashinmachi, Kawagoe City, Saitama Prefecture 350-11, Japan)
