

AN/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度及び着火特性

桑原 卓雄*, 松尾 信二*

過塩素酸アンモニウム (AP) 系コンポジット推進薬に硝酸アンモニウム (AN) を混合すると燃焼速度は低下しかつ着火遅れ時間が増加する。これらの推進薬を用いて初期温度をパラメータに燃焼速度, 着火遅れ時間を求めた。燃焼速度の温度感度は, AP系コンポジット推進薬とAN系コンポジット推進薬とは大きな差はなく0.2~0.3%/Kと比較的小さな値をとった。燃焼速度の圧力指数は混合量を増加するにつれて減少する傾向が得られた。一方, 着火遅れ時間の温度感度は, -0.5~-1%/Kと小さな値をとり, 燃焼速度の温度感度と同様にANの混合量による変化は小さかった。推進薬の初期温度を増加すると着火遅れ時間は減少し, 物理的な着火遅れ時間は変化せず, 主に化学的な着火遅れ時間が影響を受けていることがわかった。

1. 緒言

固体推進薬の酸化剤としては, 主に過塩素酸アンモニウム (以降APと略) が用いられている。分子中に含有される酸素の量が多く酸化能力が高いことに基づく。APを用いると排出ガス中に塩化水素 (HCl) ガスを含み空気中等の水分と結合して酸性雨の原因の一つになるという対環境性の問題がある。このことから酸性物質を含まない硝酸アンモニウム (以降ANと略) が酸化剤として着目されてきている。ANはAPに比較して密度が小さく, かつ分子中に含まれる酸素の量が少なく酸化能力は低い。しかしANは肥料をはじめ各種の用途として大量に扱われていることから安価で取り扱いやすく, 安全である。AN系コンポジット推進薬の燃焼特性をはじめ着火特性に関する研究は種々行われてきている¹⁻⁵⁾。AP系コンポジット推進薬にANを混合していくと燃焼速度は低下し, 着火遅れ時間も長くなることが知られている⁴⁾。ANを酸化剤として用いるためには, 雰囲気の変化により燃焼特性, 着火特性がどのように変化していくかを求めておく必要があるが, このような研究は行われていない。雰囲気温度をパラメータにAN/AP系コンポジット推進薬の燃焼速度特性と着火特性に関して研究した。

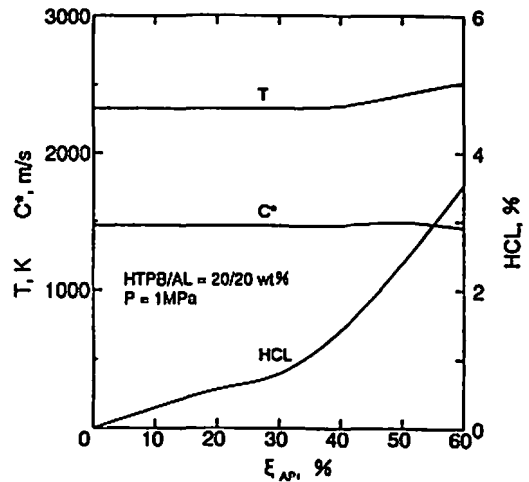


Fig. 1 Theoretical combustion performance of AN/AP composite propellants.

2. 理論燃焼特性

AN系コンポジット推進薬にAPを混合したときの理論燃焼特性をFig. 1に示す。特性排気速度 C^* , 断熱火炎温度 T とHClのモル分率を圧力1MPaの条件で計算した。末端水酸基ポリブタジエン (以降HTPBと略) /Al=20/20wt%で, 残りの60wt%は酸化剤として混合したAPとANである。 ϵ_{API} はAPの混合量であり0から60wt%まで変化させた。 C^* はAPの混合量の影響をほとんど受けず約1470m/sと一定の値をとった。一方, 断熱火炎温度はAPの混合量を増加すると2327Kか

1995年1月27日受理

*日産自動車(株)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 内線980
FAX 0492-31-1116

ら2520Kに増加している。燃料成分であるHTPB、Alの合計混合量が40wt%と多く、燃料成分過剰のため、断然火炎温度は比較的低い値を示している。HClの濃度はAPの混合量を増加するとともに増加し、APを60wt%混合したとき3.5mol%に達し、残りのClはAlと反応している。このようにAPをANに置き換えると、断然火炎温度T、HClのモル分率は変化するが、C*はほとんど変化しない。

3. 実験方法

試料の形状は7mm×7mm×70mmで、チムニー型ストランドバーナを用い、N₂ガス雰囲気下にて燃焼させヒューズ切断法により燃焼速度を測定した。雰囲気温度は-20 (253K), 20 (293K), 60 (333K)℃と変え、燃焼圧力は2~6MPaの範囲で変化させた。着火特性は試料の大きさが7mm×7mm×3~5mmのものを試料台にセットし、上方から波長10.6μmのCO₂レーザー光を照射し測定した。照射エネルギー(I)は400, 500, 600Wと変え、雰囲気ガスはN₂で、圧力は0.3, 0.6, 1MPaと変化させた。雰囲気温度は-15 (258K), 20 (293K), 60 (333K)℃と変えた。燃焼器全体を恒温槽に入れ、雰囲気温度を所定の値にセットして着火遅れ時間を測定した。着火遅れ時間はgo/no-go法を用いて求めた。即ち、一定の時間推進薬表面にレーザー光を照射し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1~50msの範囲で調整した。また、レーザー光を照射してから表面より分解ガスの発生するまでの時間を影写真法を用いて測定した。

4. 実験結果及び考察

4.1 燃焼速度特性

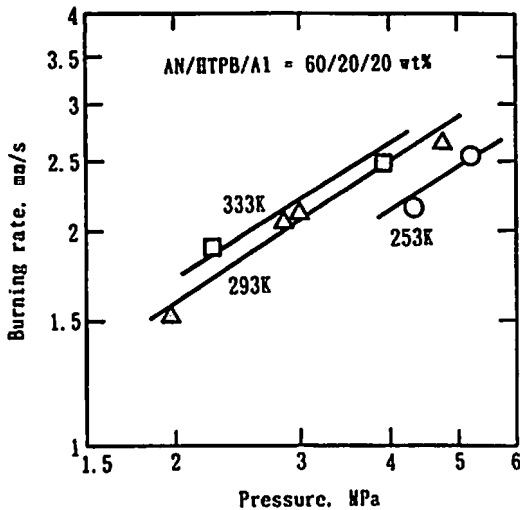


Fig. 2 Burning rate characteristics of AN composite propellant.

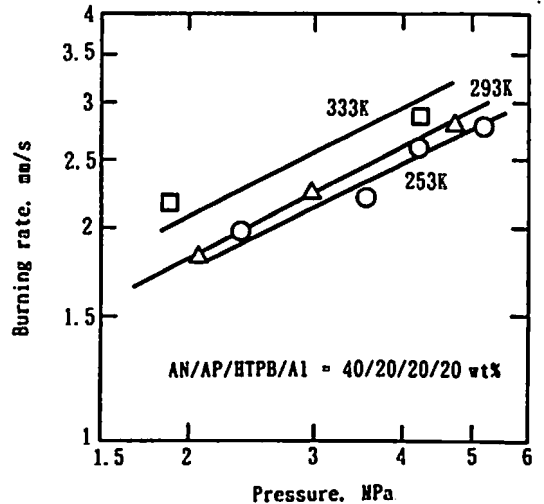


Fig. 3 Burning rate characteristics of AN/AP composite propellant.

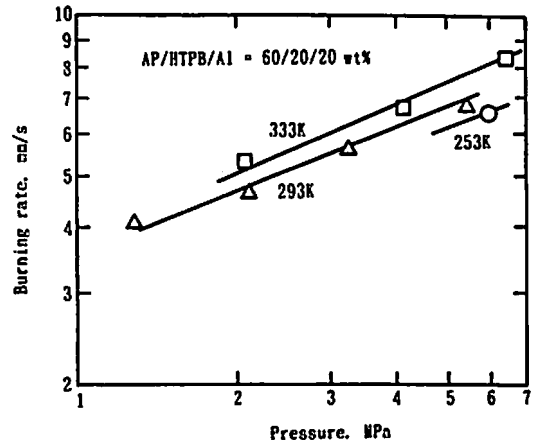


Fig. 4 Burning rate characteristics of AP composite propellant.

燃焼速度と燃焼圧力の関係をFig.2~4に示す。Fig. 2はAN系コンジット推進薬の燃焼速度特性を示す。燃焼圧力の増加に伴い燃焼速度は一様に増加している。燃焼圧力4MPa、雰囲気温度253Kで燃焼速度は2.15mm/s、333Kで2.65mm/sと推進薬初期温度の変化に基づく燃焼速度の変化は小さい。燃焼速度の圧力指数は0.6であり、温度感度は0.26%/Kである。Fig. 3はAPを20wt%、ANを40wt%混合したAN/AP系コンジット推進薬の燃焼速度特性を示す。各雰囲気温度における燃焼速度は圧力の増加に伴い一様に増加し、AN系コンジット推進薬と比較するといくぶん大きいことが得られた。温度感度は0.2%/Kであり、圧力指数は0.5とAN系コンジット推進薬と比較していくぶん小さい。Fig. 4はAP系コンジット推進薬の燃焼速度

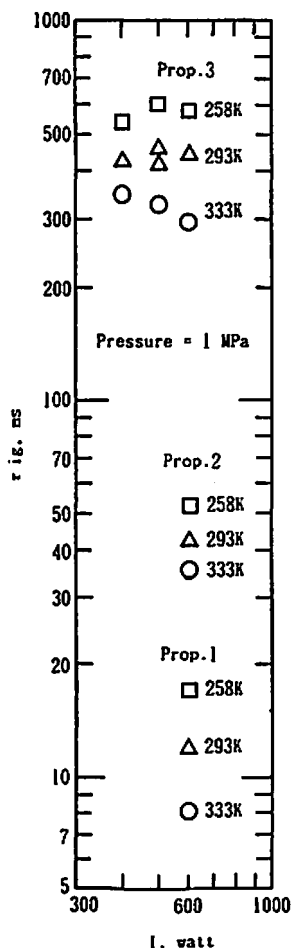


Fig. 5 Ignition delay time of AN/AP composite propellants.

を示す。圧力6 MPaのときの燃焼速度は雰囲気温度253Kで6.6mm/s, 333Kで8.2mm/sと増加し、このときの温度感度は0.27%/Kである。燃焼速度は圧力の増加とともに一様に増加しており、燃焼速度の圧力指数は約0.4である。温度感度はAPの混合量によらずほぼ一定の値を取り、圧力指数はAPの混合量の増加と共に小さくなる。

4.2 物理特性

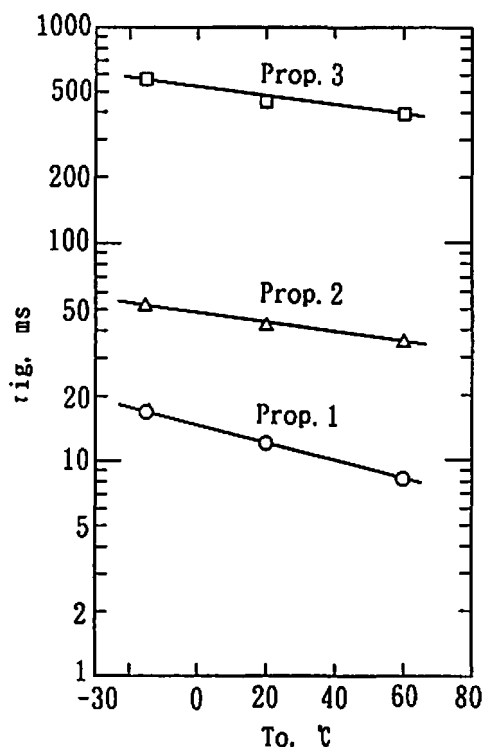


Fig. 6 Relationship between ignition delay time and initial propellants temperature.

AN系コンボジット推進薬の比熱、熱伝導率、密度をTable 1に示す。HTPB/Al=20/20wt%と一定で、残り60wt%が酸化剤である。APの混合量を増加すると比熱(C_p)は $1.76 \sim 1.41 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ と減少し、密度は逆に $1.47 \sim 1.66 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ と増加する傾向にある。熱伝導率(λ)はAPの混合量を増加することによっていくぶん減少する傾向にある。Alの熱伝導率は $237 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と非常に大きいものに対して推進薬の熱伝導率は約 $0.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と極端に小さい。HTPB単体の熱伝導率は $0.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ でAP単体の熱伝導率は $0.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と推進薬の熱伝導率に近い値を示している⁶⁾。このことから推進薬の熱伝導率は主にHTPB/酸化剤によって決定しているものと考えられる。

Table 1 Physical properties of AN/AP composite propellants.

Prop.	AN wt%	AP wt%	C_p $\text{J/kg} \cdot \text{K} \times 10^3$	λ $\text{W/m} \cdot \text{K}$	ρ $\text{kg/m}^3 \times 10^3$
1	0	60	1.41	0.68	1.66
2	40	20	1.68	0.72	1.52
3	60	0	1.76	0.74	1.47

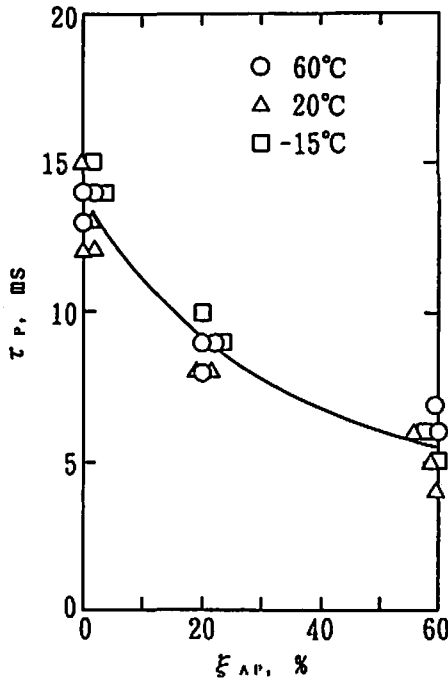


Fig. 7 Relationship between physical ignition delay time and concentration of AP.

4.3 着火特性

4.3.1 照射エネルギーと着火遅れ時間の関係

CO₂レーザー光の照射エネルギー (I) と着火遅れ時間 (τ_{ig}) との関係を図5に示す。ここで、着火遅れ時間はgo/no-go法で求めた値の50%着火する時間と定義した。AN系コンポジット推進薬のみ3種類の照射エネルギーで実験した。その他のAP含有推進薬は照射エネルギー600Wのみで実験した。APを含有した推進薬の着火遅れ時間は常温で12msであるのに対して、AN系コンポジット推進薬は常温で460msと非常に大きく着火しにくいことがわかる。AN/AP系コンポジット推進薬の着火遅れ時間はAP系とAN系コンポジット推進薬の中間の特性を示した。I=600W, 雰囲気温度293Kのとき推進薬にレーザー光を照射してからガスの発生するまでの時間を影写真法を用いて求めた。AN系コンポジット推進薬で12ms, AP系コンポジット推進薬で5msであった。AN系の着火遅れ時間がAP系コンポジット推進薬の値に比較して非常に大きいのは、推進薬表面より反応性のガスが発生してから定常燃焼に至るまでの化学的な遅れ時間が大きいことに基づく。

4.3.2 推進薬初期温度と着火遅れ時間の関係

各推進薬の初期温度と着火遅れ時間の関係をFig. 6に示す。実験条件は雰囲気圧力1MPa, 照射エネルギー600Wである。推進薬初期温度を-15°C (258K)から

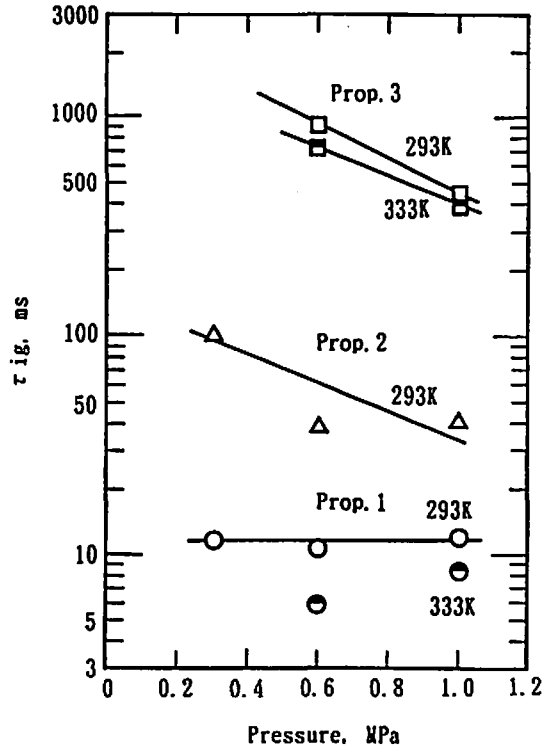


Fig. 8 Relationship between ignition delay time and pressure.

60°C (333K) に増加すると一様に着火遅れ時間は減少している。着火遅れ時間はAN系コンポジット推進薬の値が最も大きく、APを混合することによって急激に減少している。各推進薬の着火遅れ時間の温度感度を求めた。温度感度は次式のように定義した。

$$\sigma_{\tau_{ig}} = \delta \ln \tau_{ig} / \delta T \times 100$$

ここで $\sigma_{\tau_{ig}}$ は着火遅れ時間の温度感度、 τ_{ig} は着火遅れ時間、 T は推進薬初期温度である。照射エネルギー600Wのとき温度感度を求めると、AN系が-0.9%/K, AN/AP系が-0.5%/K, AP系コンポジット推進薬が-0.97%/Kである。AP系、AN系コンポジット推進薬とも着火遅れ時間の温度感度はほぼ等しく、燃焼速度の温度感度と同様にAPの混合量によってほとんど変化していない。

4.3.3 推進薬の初期温度の物理的な遅れ時間に及ぼす効果

雰囲気圧力1MPa, 照射エネルギー600Wの条件で推進薬初期温度をパラメータに物理的な遅れ時間を測定し、結果を図7に示す。APの混合量を増加することで物理的な遅れ時間は12msから5msに減少している。

AN系コンポジット推進薬の物理的な遅れ時間がAP系コンポジット推進薬に比較して大きくなっているのは、物性値 C_p が大きく、固相の温度上昇による時間が大きいためであると考えられる。一方、推進薬初期温度を変化させても物理的な遅れ時間にはほとんど影響していない。 -15°C (258K)から 60°C (333K)に推進薬初期温度を変えても物理的な遅れ時間は一定の値をとった。着火遅れ時間は物理的なものと化学的なものを加算して得られると仮定すると、推進薬の初期温度を変えると着火遅れ時間が変化するのは主に推進薬表面よりガスが発生して着火に至る化学的な遅れ時間が変化しているためである。

4.3.4 雰囲気圧力と着火遅れ時間の関係

雰囲気圧力を変えたときの着火遅れ時間を求めてFig. 8に示す。圧力は0.3, 0.6, 1 MPaと変化させた。雰囲気温度は293, 333Kである。AP系コンポジット推進薬Prop. 1の着火遅れ時間は圧力に対してほとんど変化せず、圧力に対する感度は殆どない。一方、Prop. 1で雰囲気圧力0.6MPaにおける物理的な遅れ時間を求めると5から6 msと圧力1 MPaのときとほぼ等しかった。以上のことより、AP系コンポジット推進薬においては雰囲気温度、293から333Kの範囲において着火遅れ時間は変化せず物理的なものも化学的なものも変化していないことが得られた。AP系コンポジット推進薬を容易に着火させるには、推進薬のおかれている雰囲気の状態を変化させるのではなく、多量の熱量を短時間で推進薬に流入すること、例えば輻射エネルギーであれば照射エネルギーを大きくすることが必要になる。

AN系コンポジット推進薬Prop. 3は雰囲気温度 20°C (293K)のとき雰囲気圧力を0.6MPaから1 MPaに増加することによって着火遅れ時間は950msから450msに急激に減少している。AP系コンポジット推進薬のときに得られたように物理的な遅れ時間は圧力の影響を受けていないことから、化学的な遅れ時間が大きく変化していると考えられる。雰囲気温度を 60°C (333K)にかえても圧力の増加に伴い着火遅れ時間は急激に低下した。AN系コンポジット推進薬に容易に着火させるには、例えば点火薬の薬量を増加して、推進薬

表面に単位時間に熱量を増加するばかりでなく、雰囲気圧力を高めて推進薬表面より発生したガスをいかにすばやく反応させるかにかかっている。

5. 結 論

- (1) AP系、AN系コンポジット推進薬の燃焼速度の温度感度は $0.2\sim 0.3\%/K$ と比較的小さくAPの混合量によってほとんど変化しない。
- (2) 燃焼速度の圧力指数はAPの混合量の増加とともに小さくなる。
- (3) AP系コンポジット推進薬の着火遅れ時間は、AN系コンポジット推進薬に比較して非常に小さく、推進薬表面よりガスが発生するとほぼ同時に着火している。
- (4) AN系、AP系コンポジット推進薬の着火遅れ時間の温度感度は $-0.5\sim -0.97\%/K$ と比較的小さな値が得られ、APの混合量によってほとんど変化していない。
- (5) AP系コンポジット推進薬の着火遅れ時間は物理的なものが律速し、雰囲気圧力の影響をうけない。
- (6) AN系コンポジット推進薬の着火遅れ時間は化学的なものが律速しており、雰囲気圧力を増加することによって急激に低下することが得られた。

文 献

- 1) 宮内一夫, 山崎隆久, 桑原卓雄, 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, Vol. 48, No. 2, pp. 77-84, (1987).
- 2) N. Kubota, K. Katoh, and G. Nakashita, Proceedings of the 22nd International Annual Conference of ICT, pp. 42.1-42.9 (1991).
- 3) 桑原卓雄, 篠崎 昇, 工業火薬協会誌, Vol. 53, No. 3, pp. 131-136 (1991).
- 4) 桑原卓雄, 篠崎 昇, 火薬学会誌, Vol. 55, No. 3, pp. 108-113 (1994).
- 5) M. Brewster, T. Sheridan, and A. Ishihara, AIAA Paper 91-2195.
- 6) F. S. Blomshield and J. R. Osborn, 21st JAN-NAF Combustion Meeting, Vol. 1, p. 235, 1984.

Burning rate characteristics and ignition characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate composite propellants

by Takuo KUWAHARA* and Shinji MATSUO*

Burning rates are decreased with increasing the concentration of ammonium nitrate (AN) and ignition delay times increased with increasing that of AN. Effects of initial temperature on burning rates and ignition delay times are obtained. Temperature sensitivities to burning rates of AN and ammonium perchlorate (AP) composite propellants are between 0.2 and 0.3%/K, being nearly constant. Pressure exponents of burning rates decreased with increasing the concentration of AP. Temperature sensitivities to ignition delay times of AN/AP composite propellants are between -0.5 and -1%/K, being relatively small and independent of the concentration of AN. Initial temperatures of propellants have an effect on chemical delay time but not on physical delay time.

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