

# GAP系コンポジット推進薬の燃焼特性(第3報)

## — エネルギー発生過程と燃焼速度 —

瀧塚道則\*, 青木一郎\*\*

グリシジルアジ化ポリマー(GAP)をバインダーとして微粒子のオクトーゲン(HMX)を混合して作られた高エネルギーGAP/HMX推進薬のエネルギー発生過程と燃焼速度との関係を理解するために、GAP推進薬と硝酸エステルを基剤とした推進薬との比較を行なった。両推進薬とも燃焼波は凝縮相反応層および気相反応層で構成されており、これらのエネルギー発生過程を実験的に調査した。実験は示差熱分析、熱重量分析および燃焼波の温度分布の計測によって行った。実験計測に基づく燃焼モデル解析から、燃焼速度は燃焼表面における反応率が高くなるにつれて燃焼速度が増加して、温度感度が高くなる特性を有していることがわかった。

### 1. 緒言

固体ロケットの推進薬や点火装置の主装薬に用いられる火薬類は自己反応性を有しており、燃焼により多量の熱エネルギーを生成する代表的エネルギー物質である。この種のエネルギー物質は酸化剤と燃料により構成されており、それ自体が酸化反応により発熱する。固体ロケットの推進薬の場合、推進薬の比推力を増すため、断熱火炎温度を高くし、燃焼生成物の平均分子量を小さくする努力が払われている。酸化剤成分と燃料成分が同一の分子構造に組み込まれている場合には、均質系エネルギー物質と呼ばれ、硝酸エステルの1つであるニトログリセリン及びニトロセルロースを主成分とするダブルベース(DB)推進薬やニトラミンの1つであるオクトーゲン(HMX)がその代表である。酸化剤成分を有する物質と燃料成分を有する物質が物理的に混合されている場合には、複合系エネルギー物質と呼ばれている。複合系エネルギー物質の代表的なものとしては、酸化剤として結晶状の微粒子である過塩素酸アンモニウムを、燃料として炭化水素系ポリマーである末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を用いた混合物質のコンポジット推進薬がある。燃料成分の炭化

水素系ポリマーのエネルギーを分子設計によって増加させることが可能であり、これによって複合系エネルギー物質のエネルギーを増加することができる。その代表的な物質として炭化水素系ポリマーに化学ポテンシャルの大きなアジド基を結合したアジ化ポリマー、すなわち、GAP(glycidyl azide polymer)、AMMO(azide-methyl methyloxetane)、BAMO(3,3-bisazide-methyloxetane)が用いられるようになった。

固体ロケット用エネルギー物質であるDB推進薬およびHMXにおけるエネルギー発生過程の研究については数多くの研究結果が報告されている<sup>1)~13)</sup>。また、GAPについての熱分解過程および燃焼速度についての研究も行われている<sup>14)~18)</sup>。

本研究では、GAP/HMX推進薬のエネルギー発生過程と燃焼速度との関係を理解するために、GAP推進薬のエネルギー発生過程と他のエネルギー物質、すなわち、DB推進薬およびHMXのエネルギー発生過程とを比較、検討した。実験はGAP推進薬について燃焼速度を計測するとともに、示差熱分析、熱重量分析および燃焼波の温度分布計測を行い、実験計測に基づく燃焼モデルから、GAP推進薬のエネルギー発生過程を明確にすることを試みた。

### 2. 実験

#### 2.1 GAPの物理化学特性値と理論燃焼特性

GAPは分子構造内に1個のアジド基を有する代表的なアジ化ポリマーであり、ポリエピクロロヒドリンのC-Cl結合をC-N<sub>3</sub>結合に置換することによって合成される。窒素3原子はN<sub>3</sub>としてイオン

2000年1月11日受理

\*細谷火工株式会社 製造部

〒197-0801 東京都あきる野市菅生 1847

TEL 042-558-7700

FAX 042-559-0723

\*\*細谷火工株式会社 技術開発センター

〒197-0801 東京都あきる野市菅生 1847

TEL 042-559-2578

FAX 042-559-2413

e-mail hosoya-rdc@pop16.odn.ne.jp

結合と共有結合とにより直線的に結合されている。化学構造式および理論燃焼特性を Table 1<sup>(1)</sup>に示す。GAPの生成熱は正の値で、+94.7kJ/molであり、断熱火炎温度は5MPaで1465Kである。液状GAPは末端OH基をヘキサメチレン・ジイソシアネート(HMDI)のNCO基によって架橋することによりゴム状のバインダー、すなわちGAP推進薬となる。

## 2.2 燃焼速度の測定、燃焼波温度分布計測および熱分析

GAP推進薬の燃焼速度は窒素ガスで加圧したチムニー型ストランドバーナーを使用し、推進薬初期温度に100Kの温度差を与える243K、293Kおよび343Kで計測した。燃焼波の温度分布は5μm直径のPt-Rh10%熱電対をストランド中に埋め込み、計測した。

GAP推進薬の熱化学的挙動は示差熱分析DTA、熱重量分析TGを使用して調査した。

## 2.3 燃焼速度および燃焼波温度分布計測からのデータ解析

Fig. 1<sup>(1)</sup>に示すように、GAP推進薬の燃焼波内の温度分布はI、II、IIIの3層から形成されており、推進薬初期温度 $T_0$ から凝縮相での分解反応の開始する温度 $T_d$ 、表面温度 $T_s$ 、気相の温度 $T_g$ へと変化していく。

燃焼速度 $r$ は燃焼表面における熱平衡により、次式で与えられる。

$$r = \frac{\alpha_s \phi}{\phi} \quad (1)$$

$$\phi = \left( \frac{dT}{dx} \right)_{s,s}$$

$$\phi = T_s - T_0 - \frac{Q_s}{C_p}$$

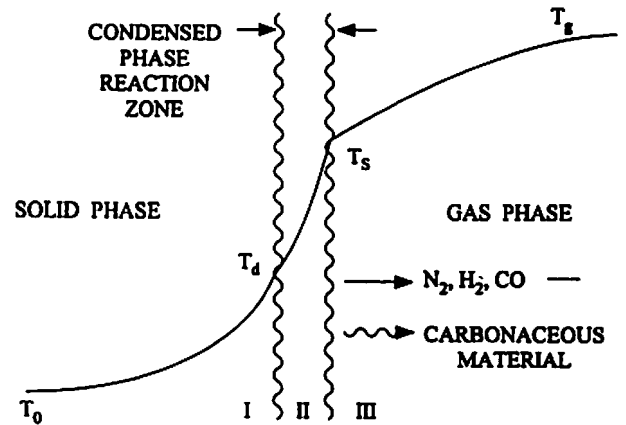


Fig. 1 Schematic representation of the combustion zones of GAP propellant

$$\alpha_s = \frac{\lambda_g}{C_p \rho_p}$$

ここで、 $\left( \frac{dT}{dx} \right)_{s,s}$  = 燃焼表面上の気相の温度勾配、 $T$  = 温度、 $x$  = 距離、 $T_s$  = 燃焼表面温度、 $T_0$  = 推進薬初期温度、 $Q_s$  = 燃焼表面近傍での凝縮相の発熱量、 $C_p$  = 推進薬の比熱、 $\lambda_g$  = 第III層の平均熱伝導率、 $\rho_p$  = 推進薬の密度である。

### 2.3.1 燃焼表面近傍での凝縮相の発熱量の見積り

式(1)において、 $\lambda_g$ 、 $C_p$ 、 $\rho_p$ は定数である。 $T_0$ を設定し、ストランド燃焼試験を行って、燃焼速度 $r$ を求め、ストランドに埋め込んだ熱電対により、燃焼表面上の気相の温度勾配 $\phi$ 、燃焼表面温度 $T_s$ を計測すれば、式(1)により、燃焼表面上の固相の発熱量 $Q_s$ を求めることができる。

Table 1 Physicochemical properties of GAP

	GAP polymer	GAP propellant
Chemical formula	$C_3H_5ON_3$	$C_{3.30}H_{5.60}O_{1.12}N_{2.63}$
Molecular mass, g/mol	99	100
Density, kg/m <sup>3</sup>	1300	1260
Heat of formation, kJ/mol	94.7	49.4
Adiabatic flame temperature at 5Mpa, K	1465	1365
Remarks	Liquid prepolymer	GAP binder crosslinked with HMDI and TMP

### 2.3.2 熱流束の見積り

気相より凝縮相へフィードバックされる熱流束は次式で与えられる。

$$\lambda = \lambda_s \left( \frac{dT}{dx} \right)_{s, s} \quad (2)$$

また、凝縮相で生成される熱流束は次式で与えられる。

$$\theta = \rho_p r Q_s \quad (3)$$

### 2.4 熱分析データの解析

サンプルへの加熱速度を変えたDTAカーブから活性化エネルギーを計算するために Kissinger の方法を用いた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 燃焼速度特性

GAP推進薬の燃焼速度と圧力の関係を両対数表示で Fig. 2<sup>10)</sup>に示す。燃焼速度は圧力  $P$  を増すと増加し、 $\ln r$  と  $\ln P$  の関係は直線になり、圧力指数  $n$  は次式で表せる。

$$n = \left( \frac{\partial \ln r}{\partial \ln P} \right)_{T_0} \quad (4)$$

ここで、添字  $T_0$  は推進薬初期温度が一定であることを示す。Fig. 2 から  $n$  を求めると  $n = 0.44$  である。Fig. 2 をもとに、燃焼速度と推進薬初期温度の関係

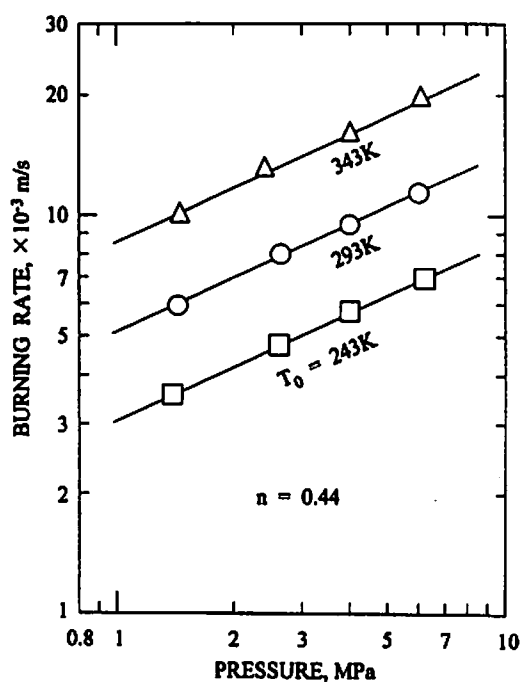


Fig. 2 Burning rate characteristics of GAP propellant

を片対数表示で Fig. 3<sup>10)</sup>に示す。燃焼速度は推進薬初期温度を増すと増加し、 $\ln r$  と  $T_0$  の関係は直線になる。燃焼速度の温度感度  $\sigma_p$  は次式で表せる。

$$\sigma_p = \left( \frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right)_p \quad (5)$$

ここで、添字  $P$  は圧力が一定であることを示す。Fig. 3 から  $\sigma_p = 0.010/K$  を得る。GAP推進薬の単位質量当たりの含有エネルギーが一般に用いられているエネルギー物質に比較して小さいにもかかわらず、GAP推進薬は大きな燃焼速度を持っていることが極めて特徴的である。また、温度感度も他のエネルギー物質に比較して大きな値である。Table 2 にGAP推進薬と代表的な他のエネルギー物質の燃焼速度と温度感度について断熱火炎温度  $T_f$  を関数として示す。

### 3.2 燃焼波構造

GAP推進薬のストランドに埋め込んだ熱電対の温度分布カーブから得られる燃焼波の温度データは 0.43MPa から 0.75MPa までの範囲では、 $T_0$  は 620K から 630K、 $T_f$  は 750K から 770K となり、圧力に関して比較的不感である。GAP推進薬には多量の炭素原子が含有されているために、燃焼表面に多量の炭素状物質が生成される。このため、 $\phi$  の測定結果

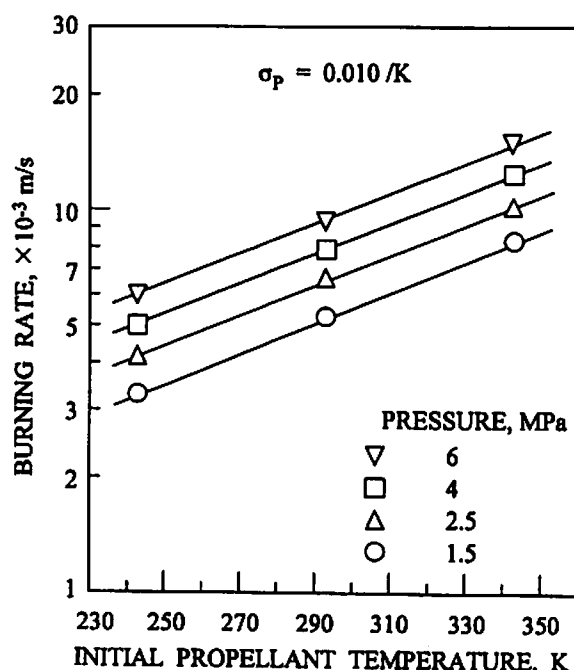


Fig. 3 Relationship between burning rate of GAP propellant and initial propellant temperature

Table 2 Thermochemical properties of energetic materials

	GAP	DB	HMX	Remarks
$T_f$ , K	1365	2716	3255	Pressure = 5 Mpa
$r$ , mm/s	10.7	6.9	9.1	
$n$	0.44	0.58	0.78	
$\sigma_p$ , K <sup>-1</sup>	0.010	0.003	—	
$Q_r$ , kJ/kg	624	335	300	Pressure = 0.5Mpa
$\Lambda$ , kJ/m <sup>2</sup> s	180	290	710	
$\Theta$ , kJ/m <sup>2</sup> s	2300	890	650	
$\Lambda/\Theta$	0.08	0.33	1.09	
$E_a$ , kJ/mol	174	278	142	

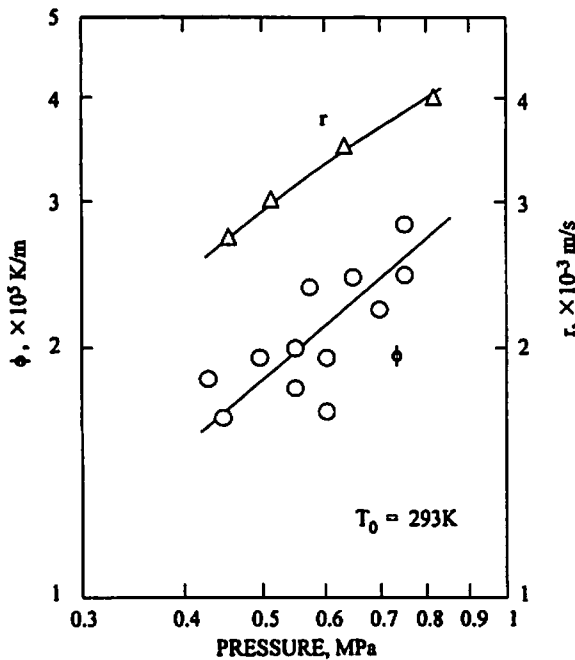


Fig. 4 Temperature gradient and burning rate of GAP propellant

は分散が大きくなるが、Fig. 4 に示すように、圧力が増すにつれて  $\phi$  は増加し、それとともに燃焼速度も増加することがわかる。

$\lambda_g = 1.01 \times 10^{-3}$  kJ/smK,  $C_p = 1.61$  kJ/kgK,  $\rho_p = 1.26 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> として、Fig. 4 に示す  $r$ ,  $\phi$  を用いて、式(1)により  $Q_r$  を求めると、 $Q_r = 624$  kJ/kg が得られる。Table 2 にGAPと代表的な他のエネルギー物質の燃焼速度と  $Q_r$  について断熱炎温度  $T_f$  を関数として示す。GAP推進薬は他のエネルギー物質と比較して燃焼表面近傍での凝縮相の発熱量  $Q_c$  が大きいことがわかる。

### 3.3 熱流束の見積り

気相より凝縮相へフィードバックされる熱流束  $\Lambda$  は式(2)により求めることができる。また、凝縮相で生成される熱流束  $\Theta$  は式(3)によって求めることができる。Fig. 4 に示す測定結果を用いて  $\Lambda$  および  $\Theta$  を計算し、熱流束比 ( $\Lambda/\Theta$ ) を求めた。 $\Lambda$  および  $\Theta$  はともに圧力が増すにつれて増加するが、Fig. 5 に示すように、 $\Lambda/\Theta$  比は圧力に関してほとんど不感である。 $T_0 = 293$  Kにおいては、0.43MPa から0.75MPa の範囲にわたって  $\Lambda/\Theta$  比は0.08 の値を取る。このことは燃焼表面における発熱反応がGAP推進薬の燃焼波内での主要な熱源であることを示している。Table 2 にGAP推進薬と代表的な他のエネルギー物質の  $\Lambda$ ,  $\Theta$ ,  $\Lambda/\Theta$  比を示した。GAP推進薬は他のエネルギー物質と比較して  $\Lambda/\Theta$  比が極端に小さいことがわかる。これは前にも述べたように、GAP推進薬の燃焼反応過程の主要な部分が燃焼表面で起こっていることを示している。他のエネルギー物質と比較すると、 $\Lambda/\Theta$  比の小さい方からGAP推進薬、DB推進薬、HMXの順序となる。 $\Lambda/\Theta$  比が0.5 を越えると気相での反応の割合が凝縮相での反応の割合を凌駕するようになる。このことから、 $\Lambda/\Theta$  比の大きいHMXの反応は気相で発生していることを示している。

### 3.4 熱分析特性

GAP推進薬のDTAとTG曲線をFig. 6 に示す。昇温速度は0.167K/s、圧力0.1MPaのヘリウム雰囲気下で行った。475Kと550Kの間で観察される発熱ピークは分解と気化反応に起因していることがわかる。

TG 曲線は2段階の質量減少過程を示している。第1段階はDTA 曲線で見られる発熱反応に対応しており、質量減少は約475Kで開始し、40%の質量減少を伴った535Kにおいて終了する。第2段階は535Kより開始し、温度が上昇するにつれて緩やかな質量減少を示す。第2段階の反応では発熱反応を伴っていないことに特徴がある。

### 3.5 活性化エネルギーの見積り

Kissinger 法を用いて、DTAの昇温速度を変化させることにより活性化エネルギーを求めることができる。

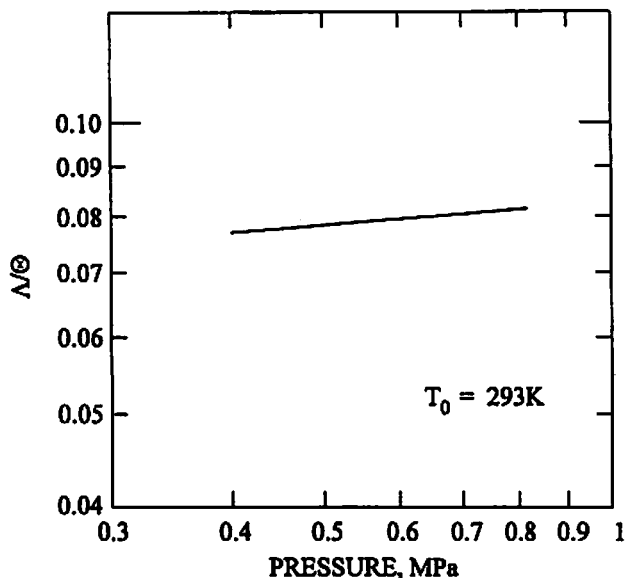


Fig. 5 Relationship of heat flux ratio ( $\lambda/\theta$ ) of GAP propellant and pressure

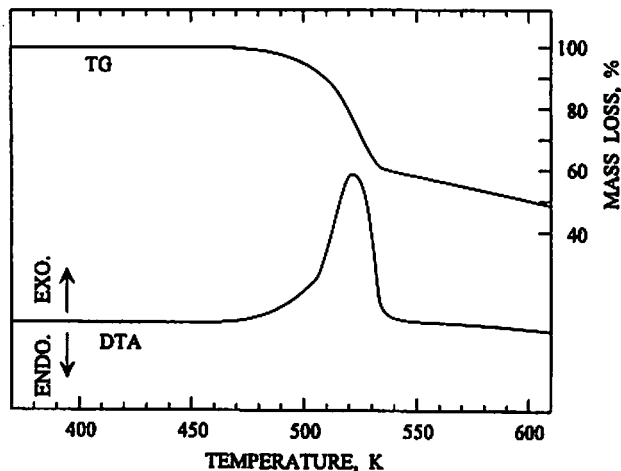


Fig. 6 TG and DTA curves of GAP propellant

Fig. 7に示すように、 $\ln\left(\frac{\theta}{T_p^2}\right)$ と $T_p^{-1}$ の関係で直線となる。ここで、 $\theta$ は昇温速度、 $T_p$ はDTA 曲線の第1段階反応での発熱ピーク温度である。Fig. 7の傾きが活性化エネルギー $E_s$ を示し、計算によると、 $E_s=174\text{kJ/mol}$ となる。Table 2にGAP推進薬と代表的な他のエネルギー物質の $E_s$ を示した。GAP推進薬の活性化エネルギーはDB推進薬よりも大きい、HMXと比べると小さい値を示している。

### 3.6 アレニウス型燃焼速度式

GAP推進薬の熱分解をアレニウス型で表すことができるものとする、燃焼速度は次式で表すことができる。

$$r = A \exp\left(\frac{-E_s}{RT_s}\right) \quad (6)$$

ここで、 $A$ は定数である。GAP推進薬の燃焼速度が燃焼表面における分解過程によって律速されることから、熱分解による燃焼速度定数は燃焼過程の速度定数と関係づけることができる。DTAの解析に

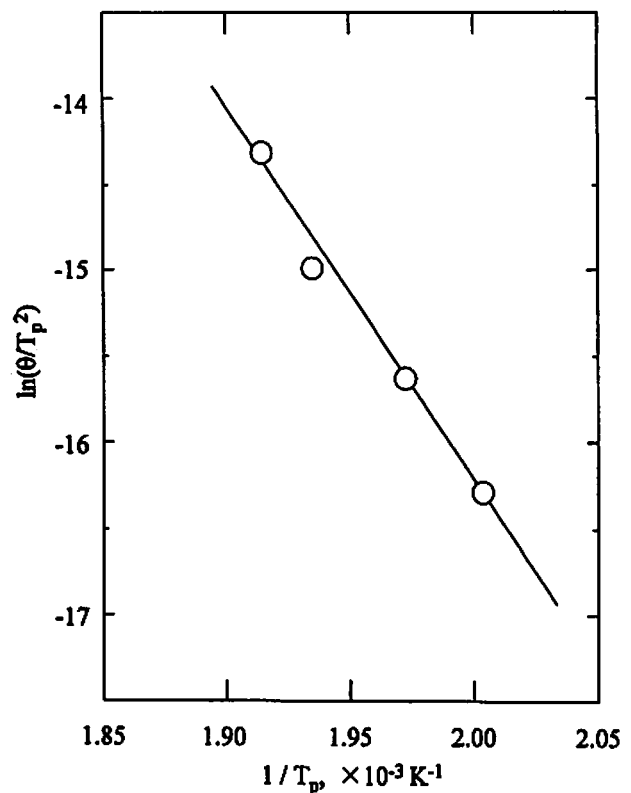


Fig. 7 Kissinger's plot of the exothermic peak temperatures obtained by DTA experiments

よって得られた熱分解の活性化エネルギーの 1/2 倍が線形な熱分解の活性化エネルギーであることが報告されている<sup>10)</sup>。したがって、式(6)に適用される活性化エネルギーは 87kJ/mol である。Fig. 2 に示す燃焼速度のデータ、および燃焼表面温度のデータを用いると、GAP 推進薬の燃焼速度式は  $r$  を m/s の単位で表すと次式のようになる。

$$r = 9.16 \times 10^3 \exp\left(\frac{-8.7 \times 10^4}{RT_s}\right) \quad (7)$$

GAP 推進薬の初期温度の変化に対応する燃焼表面温度の変化は式(6)を圧力一定の条件のもとに  $T_0$  で微分することにより、次式に示す関係を得る。

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_p = \frac{\sigma_p RT_s^2}{E_s} \quad (8)$$

$\sigma_p = 0.010/\text{K}$ ,  $E_s = 87\text{kJ/mol}$ , それに  $T_s$  のデータを式(8)に代入すると、 $\left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_p$  の値は 0.481 と求めることができる。したがって、GAP 推進薬の燃焼速度特性は式(7)と  $\left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0}\right)_p = 0.481$  の関係によって特定することができる。

#### 4. 結 言

- (1) GAP 推進薬の燃焼速度は推進薬初期温度 293K、圧力 5MPa の時、10.7mm/s である。他のエネルギー物質と比較すると、単位質量当たり含有エネルギーが一般に用いられているエネルギー物質と比較して小さいにもかかわらず、大きな値を持っていることが極めて特徴的である。圧力指数  $n$  は 0.44 で、推進薬初期温度が変化してもほとんど変化しない。
- (2) GAP 推進薬の燃焼速度の温度感度  $\sigma_p$  は 0.010/K であり、極めて大きい値を有している。燃焼圧力が変化しても  $\sigma_p$  はほとんど変化しない。
- (3) 燃焼速度の計測および燃焼波の温度分布計測により、GAP 推進薬の燃焼表面近傍での凝縮相の発熱量  $Q$  は 624kJ/kg であり、他のエネルギー物質と比較すると大きい値を持っている。
- (4) 気相より凝縮相へフィードバックされる熱流束  $A$  と凝縮相で生成される熱流束  $\theta$  の  $A/\theta$  比は  $T_0 = 293\text{K}$  において、0.08 と求めることができる。この計算結果によると、燃焼表面における発熱反応が GAP 推進薬の燃焼波内での主要な熱源であることを示している。他のエネルギー物質と比較すると、 $A/\theta$  比は小さい方から GAP、DB、

HMX の順序となる。

- (5) TG 曲線は 2 段階の質量減少過程を示している。第 1 段階は DTA 曲線で見られる発熱反応に対応しており、第 2 段階の反応では発熱反応を伴っていないことに特徴がある。
- (6) GAP 推進薬の活性化エネルギーは Kissinger 法を用いて求めると、 $E_s = 174\text{kJ/mol}$  となる。この値は DB よりも大きい HMX よりも小さい。
- (7) GAP 推進薬の燃焼速度はアレニウス型の式(7)および式(8)によって表すことができる。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、試料の提供等にご協力いただいた日本油脂(株)に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) I.Aoki and N.Kubota, AIAA Journal, 20, 100 (1982)
- 2) N.Kubota, T.J.Ohlemiller, L.H.Caveny, and M. Summerfield, "The Mechanism of Super-Rate Burning of Catalyzed Double-Base Propellants", Rept. AMS 1087, (1973), Princeton University
- 3) N.Kubota, T.J.Ohlemiller, L.H.Caveny, and M. Summerfield, AIAA Journal, 12, 1709 (1974)
- 4) N.Kubota, Propellants and Explosives, 3, 163 (1978)
- 5) G.Lengelle, J.Duterque, C.Verdier, A.Bizot, and J.F.Trubert, Seventeenth Symposium (International) on Combustion, 1443 (1979), The Combustion Institute
- 6) N.Kubota, Seventeenth Symposium (International) on Combustion, 1435 (1979), The Combustion Institute
- 7) M.W.Beckstead, AIAA Journal, 18, 980 (1980)
- 8) J.Kimura and N.Kubota, Propellants and Explosives, 5, 1 (1980)
- 9) N.Kubota and S.Sakamoto, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 14, 6 (1989)
- 10) N.Kubota and H.Okuhara, Journal of Propulsion and Power, 5, 406 (1989)
- 11) Y.Yano and N.Kubota, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, 192 (1985)
- 12) Y.Yano and N.Kubota, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 11, 1 (1986)
- 13) N.Kubota and T.Masamoto, Sixteenth Symposium (International) on Combustion, 1201

- (1977), The Combustion Institute
- 14) 瀧塚道則, 火薬学会誌, 59, 181 (1998)
- 15) N.Kubota and T.Sonobe, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 172 (1988)
- 16) N.Kubota, Journal of Propulsion and Power, 11, 677 (1995)
- 17) N.Kubota and T.Sonobe, Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, 1331 (1990), The Combustion Institute
- 18) 瀧塚道則, 青木一郎, 火薬学会誌, 60, 71 (1999)
- 19) J.A.Steinz and M.Summerfield, "Low Pressure Burning of Composite Solid Propellants", Advances in Chemistry Series, No.88, p.244 (1969), American Chemical Society

---

## Combustion characteristics of GAP based composite propellants (III)

### — Heat release process and burning rate —

Michinori TAKIZUKA\* and Ichiro AOKI\*\*

The heat release process of GAP(glycidyl azide polymer) propellant was studied by comparing with nitrate ester based propellant to clarify the relationship between heat release processes and burning rates of high energetic GAP/HMX(octogen) propellant. As both GAP propellant and nitrate ester based propellant have condensed phase reaction zone and gas phase reaction zone, the heat release processes of these zones were investigated experimentally by using thermal differential analysis, thermo-gravimetric analysis, and temperature distribution measurements in the combustion wave. The combustion model analysis based on the experimental measurements indicates that the burning rate increases, and the temperature sensitivity of burning rate becomes high as the heat release at the burning surface becomes high.

(\*Pyrotechnics Manufacturing Division, Hosoya Kako Co., Ltd., 1847 Sugao, Akiruno-City, Tokyo 197-0801, JAPAN

\*\*Pyrotechnics Research and Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd., 1847 Sugao, Akiruno-City, Tokyo 197-0801, JAPAN)