

BAMO-THF/AN 推進薬の燃焼特性

杉森活彦*, 霜田正隆**, 山谷寿夫**,
掘 恵一**, 齊藤猛男**

BAMO-THF/AN 推進薬(ビスアジドメチルオキシタン(BAMO)とテトラヒドロフラン(THF)を6:4のモル比で共重合させたバイндаと硝酸アンモニウム(AN)を酸化剤とした推進薬)の燃焼性能評価と燃焼機構の解明のため, 比推力計算, 線燃焼速度測定, 示差熱分析および温度履歴測定等を実施した。BAMO-THF/AN 推進薬は, 比推力, 燃焼速度, 圧力指数ともにGAP/AN 推進薬に近い値をとることがわかった。BAMO-THF/AN 系推進薬の燃焼特性は, 燃焼表面での発熱性に大きく影響を受けることがわかった。燃焼時の熱平衡より得られた表面での発熱量は, DTA より得られた発熱量の約1/2であった。推進薬に可塑剤としてDEPを用いると不着火, 燃焼中断等が観測されるのに対し, BDNPA-Fを用いると燃焼速度が低下するが, 燃焼持続性能を向上させることがわかった。BDNPA-Fを添加した時のこの効果の原因として, 燃焼表面での発熱性, 気相での酸化反応促進が考えられる。

1. はじめに

宇宙用ロケットモータに使用されているコンポジット固体推進薬は, 主成分である酸化剤とバイнда(燃料兼結合剤)に, 金属燃料を組み合わせたものである。現在は, 酸化剤として過塩素酸アンモニウム(AP), バイндаとして末端水酸基ポリブタジエン(HTPB), 金属燃料としてアルミニウム粉末を用いた推進薬が用いられている。この推進薬の問題点の一つとして, APが塩素原子を含むため, 燃焼に際し塩化水素を発生し, 環境への影響が懸念されることである。例えばNASAのスペースシャトルの打ち上げに使用される補助ブースタのコンポジット推進薬量はおよそ1000tonで, 燃焼後に発生する塩化水素は217tonに及ぶとされている^{1),2)}。そこで酸化剤に塩素原子を含まない硝酸アンモニウム(AN)を用い, ANの欠点である低燃焼性能を高エネルギー物質であるアジ化ポリマーをバイндаに用いることで補うアジ化ポリ

マー/AN 推進薬が注目されている。アジ化ポリマーは, グリシジルアジ化ポリマー(GAP), ビスアジドメチルオキシタン(BAMO), アジドメチルオキシタン(AMMO)等が代表的である。これらの中でBAMOは最も生成熱が高いが, プレポリマーが常温で固体であるため, バイндаとしては不適當である。BAMOをバイндаとして用いるため, BAMOを他のポリマーと共重合させ常温で液状のプレポリマーを作成する, という方法が取られている。

本研究はBAMOポリマーとTHFを6:4のモル比で共重合させたバイндаとANを酸化剤としたBAMO-THF/AN 推進薬の燃焼性能評価と燃焼機構の解明を目的とした。燃焼性能については, 理論計算より比推力(I_{sp})を, 高压チャンバーを用いて線燃焼速度を求め, GAP組成物と比較することで評価した。燃焼機構については, まず固体推進薬が融解, 気化後に燃焼するという観点から推進薬の熱分析と燃焼時の温度履歴を測定した。またBAMO-THFの粘性を補うための可塑剤を加え, その燃焼特性への影響を調べた。

2. BAMO-THF/AN 推進薬の理論性能評価

推進薬の燃焼性能を評価するのに最適なパラメータである I_{sp} は,

2000年1月4日受付

2000年1月16日受理

*石川島播磨重工業株式会社 航空宇宙事業本部

〒190-1297 東京都西多摩郡瑞穂町殿ヶ谷229

TEL 042-568-7173

FAX 042-568-7575

**文部省宇宙科学研究所

〒229-8510 相模原市由野台3-1-1

TEL 042-759-8082(ダイヤルイン)

FAX 042-759-8283

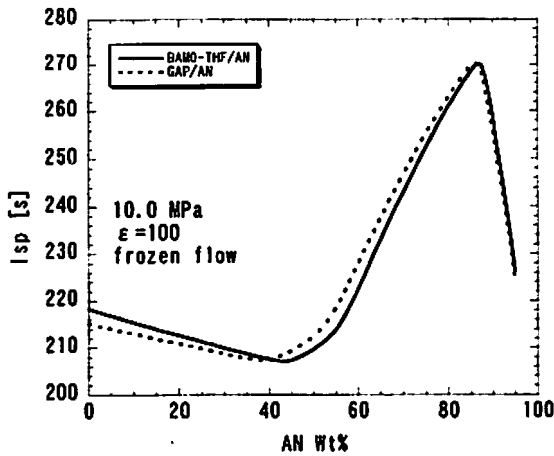


Fig. 1 Theoretical performance of BAMO-THF/AN and GAP/AN propellants

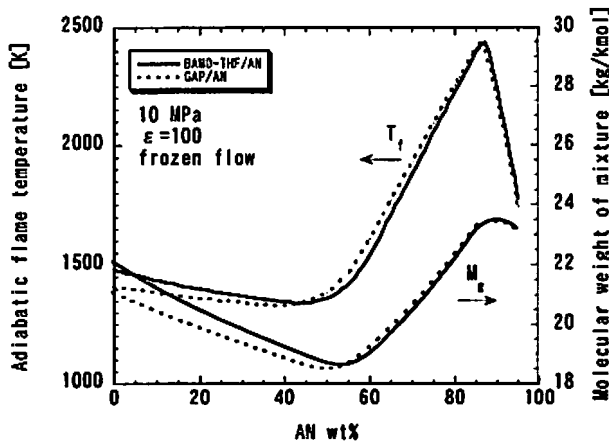
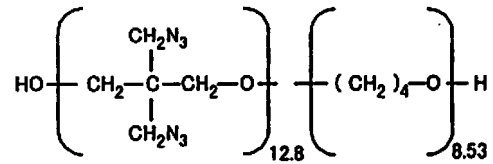


Fig. 2 Adiabatic flame temperature and molecular weight of BAMO-THF/AN and GAP/AN propellants

$$I_{sp} = \frac{F}{mg} = \frac{1}{g} \left[\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M_g} T_f \left(1 - \left(\frac{P_c}{P_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

で定義される。Fは推力、mは推進薬の単位時間あたりの燃焼重量、 γ は比熱比、Rはガス定数、 M_g は燃焼ガス分子量、 T_f は燃焼温度、 P_e はノズル出口圧力、 P_c は燃焼室圧力である。 I_{sp} は重量1kgの推進薬が燃焼し、1kgfの推力を発生し続けることができる時間と言い換えられ、値が大きいほど高性能である。

Table 2 Chemical properties of BAMO-THF



BAMO/THF	60/40 (mol%)
Molecular weight	2761 g/mol
Density	$1.27 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Viscosity	$2.8 \text{ Pa}\cdot\text{s} (50^\circ\text{C})$
Heat of formation	1185 J/g
Adiabatic flame temp.	1524 K (10 MPa)

BAMO-THF/AN推進薬をロケットモータに用いた時の理論性能を評価するため式(1)を用い I_{sp} を求めた。計算は熱化学データに基づくNASA SP-273³⁾を用い、生成熱は後述のTable 2の値、燃焼室圧力は10.0MPa、開口比(ϵ)は100、ノズル内の凍結流を仮定した。同時にGAP/AN推進薬の I_{sp} も求め比較を行った。

Fig. 1に I_{sp} 計算結果、またFig. 2に T_f 、 M_g の値を示す。横軸はANの重量%、縦軸は I_{sp} および T_f 、 M_g である。BAMO-THF/AN推進薬の I_{sp} は、ANが45wt%までは減少するが、その後増加をたどり、87wt%の時に最大値270.4sをとる。これはAN添加により T_f と M_g は共にAN含有量約85%まで増加するが、 T_f の増加の割合が M_g の増加の割合より勝るためであり、その結果 I_{sp} も増加する。またBAMO-THF/AN推進薬はGAP/AN推進薬と同程度の理論比推力をもつことがわかる。

3. 試料および実験方法

3.1 試料

試料はTable 1に示す組成である。バインダは、BAMOとTHFをモル比で6:4で共重合させたコポリマー(ダイセル化学工業(株)BT#39~40)を用いた。構造式および物理化学的特性値をTable 2に示す。酸化剤は、試薬AN(関東化学(株)鹿1級)を粉砕し、100~150 μm の粒径のものを用いた。可塑剤にはジエチルフタレート(DEP)と高エネルギー可塑剤で

Table 1 Composition of propellants (wt%)

Sample	BAMO-THF (Binder)	AN (Oxidizer)	DEP (Plasticizer)	BDNPA-F (Plasticizer)	Adiabatic flame temperature [K]	I_{sp} [s]
Prop.1	30	70	—	—	1875	243.1
Prop.2	30	70	10	—	1541	215.2
Prop.3	30	70	—	10	1872	242.8

あるビス(2,2ジニトロプロピル)アセタール/ビス(2,2ジニトロプロピル)ホルマール(BDNPA-F)を用いた。可塑剤はBAMO-THF/ANを100部に対し外割で10部加えた。またTable 1に各推進薬の断熱火炎温度と I_{sp} 結果も記しておく。

3. 2 示差熱分析実験

示差熱分析(DTA)は、理学電機高圧DTAを用い、推進薬重量を約5mg、石英オープンセル、0.1MPa窒素雰囲気下で行った。昇温速度は高エネルギー物質であるBAMO-THFの分解が激しいため1.25K/minとした。

3. 3 線燃焼速度実験

実験はチムニ型ストランド燃焼器を用い、線燃焼速度は0.1~6MPaの窒素雰囲気中でヒューズワイヤ溶断方式により求めた。試料を5mm×5mm×50mmのストランド状に切り出し、側面燃焼を抑制するためにエポキシでコーティングを施した。試料にヒューズワイヤ(300 μ m ϕ)を30mmの間隔で2本セットし、その間のヒューズワイヤの溶断時間により線燃焼速度を求めた。また並行して各推進薬の燃焼持続率を求めた。

3. 4 温度測定実験

Prop. 1, 3の燃焼時の温度-時間履歴測定を1~6MPa窒素雰囲気中で、試料の中央に埋め込んだ熱電対(素線50 μ m, クロメル-アルメル)により行った。

4. 実験結果および考察

4. 1 示差熱分析実験

Fig. 3にProp. 1~3のDTA結果を示す。Prop. 1~3に見られる約400Kおよび440Kの吸熱ピークは、それぞれANの相転移および融解によるものである。Prop. 1~3は共に約440K~480Kで発熱していることがわかる。Prop. 1~3およびBAMO-THFの発熱量 Q_d をDTA結果より求め、Table 3に示す。 Q_d は、①ANの転移熱(398K)が4.22kJ/molであること、②比較試料として溶融させた安息香酸の転移熱(395K)が17.3kJ/molであること、の2つの方

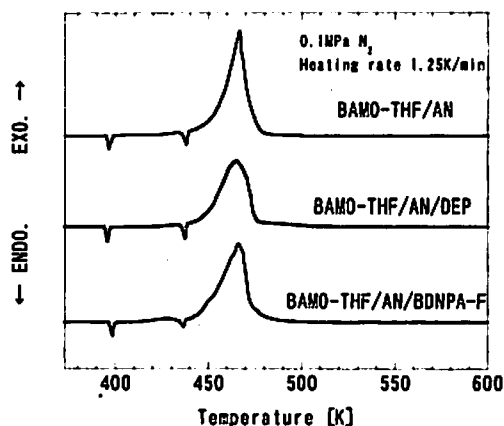


Fig. 3 DTA results of BAMO-THF/AN based propellants

法よりFig. 3中の面積比を用いて求めた。これよりBAMO-THFにANを混合することで、単位質量当たりの発熱量が増加することがわかる。また推進薬100部に対し可塑剤を10部加えることで発熱量は減少し、DEPの場合その傾向が顕著である。

4. 2 線燃焼速度実験

まず燃焼持続率を(ヒューズワイヤ2本が溶融した試行回数)/(総試行回数)で求め、Table 4に示す。()内はそれぞれの試行回数を示す。0.1MPaにおいてProp. 1~3は不着火および燃焼中断が観測された。高圧での結果よりBAMO-THF/ANにDEPを加えると燃焼持続性能が低下するのに対し、BDNPA-Fを加えると燃焼持続性能が向上することがわかる。AN系推進薬の燃焼持続性能について桑原らは、推進薬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いたらないため、と報告している⁴⁾。BDNPA-Fの燃焼持続性能向上は、気相での酸化反応がBDNPA-Fのニトロ基によって促進されたことが原因の一つと考えられる。

つぎにProp. 1~3の線燃焼速度 r および久保田らのBAMO-THF, GAP/AN(重量比は3:7)の結果^{5),6)}をFig. 4に示す。 r について、Prop. 1は、GAP/ANとほぼ同等である。Prop. 1に可塑剤としてDEPを加えると、5MPaにおいて r は約30%減少、BDNPA-Fを加えると同じく約10%減少する。圧力指数 n に

Table 3 Heat of decomposition determined by DTA

	Prop.1	Prop.2	Prop.3	Binder
Heat of decomposition	BAMO-THF/AN	BAMO-THF/AN/DEP	BAMO-THF/AN/BDNPA-F	BAMO-THF
Q_d [J/g]	2.26×10^3	1.77×10^3	1.97×10^3	1.72×10^3

Table 4 Ratio of burning capability performance under various pressures

Pressure	Prop.1	Prop.2	Prop.3
	BAMO-THF/AN	BAMO-THF/AN/DEP	BAMO-THF/AN/BDNPA-F
0.1MPa	0% (26)	0% (28)	16% (25)
1MPa~6MPa	63% (44)	8% (25)	92% (41)

(): The number of the trial

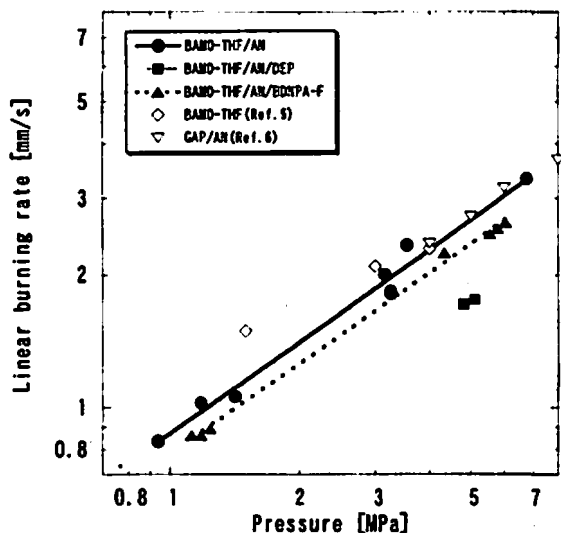


Fig. 4 Linear burning rate of BAMO-THF/AN based propellants and GAP/AN propellants

については Prop. 1 が 0.69, Prop. 3 が 0.68, GAP/AN が 0.61 である。

4. 3 温度測定実験

4. 3. 1 温度履歴と燃焼表面の熱平衡

Fig. 5 に推進薬中に埋め込まれた熱電対による温度分布測定結果の一例を示す。横軸の距離は得られた温度履歴の時間に線燃焼速度を掛けたもので、0 は任意値を基準とした。約 800K で変曲点がみられ、この温度を境に現象が変化していることが予想される。

Fig. 6 にアジ化ポリマーの熱平衡モデル⁷⁾を示す。推進薬は燃焼によって発熱し、高温ガスを発生する。この高温ガスは推進薬の未燃部分にその熱の一部をフィードバックしてその部分を熱分解させ、気化する役目をもつ。気化した分解ガスは急速な酸化反応によって発熱して高温ガスを生成する。このような一連のフィードバック機構によって推進薬が燃焼し、ある燃焼速度をもつ。

この機構に基づいた、燃焼表面での熱平衡は

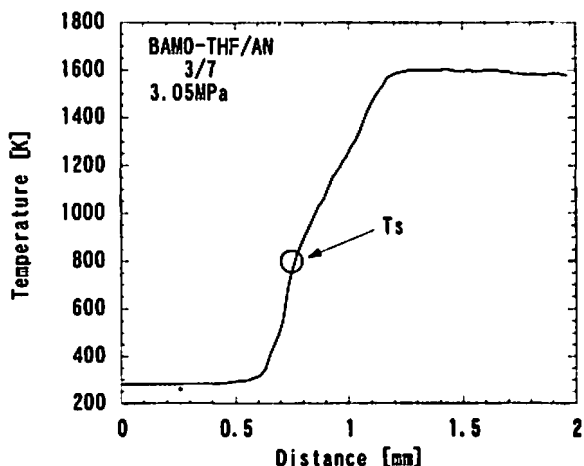


Fig. 5 Temperature profile of BAMO-THF/AN propellant (3.05MPa)

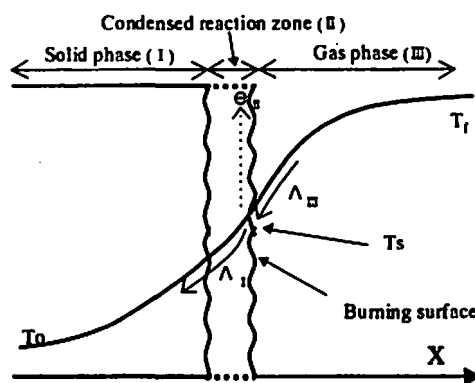


Fig. 6 Schematic representation of the combustion zone of azide polymer (Ref. 7)

$$\rho_1 c_1 r (T_s - T_0) = \lambda_{III} \left(\frac{dT}{dx} \right) + \rho_1 r Q_{II} \quad (2)$$

で表せる⁷⁾。 ρ_1 , c_1 は固相の密度および比熱, T_s , T_0 は燃焼表面温度および初期温度, x は燃焼表面からの距離, T は温度, λ_{III} は気相の熱伝導度, Q_{II} は燃焼表面での発熱量である。

Fig. 5 における変曲点 (約 800 K) を燃焼表面温度 T_s , 最高温度 (約 1600 K) を火炎温度 T_f とした。Fig. 7 に Prop. 1 についての T_s , T_f と圧力の関係を示す。 T_s , T_f は殆ど圧力に依存しないことがわかる。

ここで Prop. 1 について、式(2)に Fig. 5 より求めた T_s , T_0 , (dT/dx) , Fig. 4 より求めた r , また物性値として $\rho_1 = 1.59 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $c_1 = 2.08 \text{ kJ/kgK}$, $\lambda_{III} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ kJ/smK}$ を代入し Q_{II} を求めると、 Q_{II} は 980 kJ/kg であった。

4. 3. 2 燃焼表面の発熱と気相からの熱流束

気相から燃焼表面にフィードバックされる熱流束

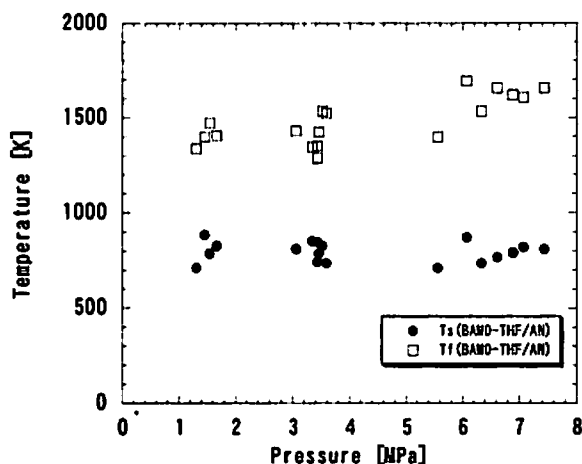


Fig. 7 T_s and T_f as a function of pressure

Λ_m は

$$\Lambda_m = \lambda_m (dT/dx) \quad (3)$$

で表せ、燃焼表面での発熱量 Θ_m は

$$\Theta_m = \rho_1 r Q_{II} \quad (4)$$

で表せる。Prop. 1について、 Λ_m 、 Θ_m と圧力の関係をFig. 8に示す。これより Λ_m 、 Θ_m は圧力が増すに従い増加することがわかる。Prop. 1の3 MPaにおける Λ_m 、 Θ_m および Q_{II} の値をFig. 8より求め、DTAで求めた Q_d と共にTable 5に示す。 $\Lambda_m/\Theta_m = 177/2880 = 0.0614$ であり、燃焼表面での発熱量がBAMO-THF系推進薬の燃焼に大きな影響を与えることがわかる。

またTable 5に示したが、 Q_{II} 値は Q_d の約1/2である。1.0 MPaにおけるProp. 1の Q_d をDTAにて計測したところ $Q_d = 2205 \text{ J/g}$ であったため、0.1~3.0 MPa程度での Q_d の圧力依存性は無視できるものと考えられ、 Q_{II} と Q_d を比較する。 Q_{II} と Q_d が異なる値を示す原因として① Q_{II} は燃焼時の火炎による一方向(linear)からの熱分解による発熱量であり、 Q_d はDTAを用い全方向的(bulk)に加熱・熱分解させた際の発熱量である②DTAによる熱分解の速度と燃焼時の熱分解の速度が異なること、などが考えられる。また熱分解の活性化エネルギーについてHouserは、hot-plateを当て一次元で熱分解させた時と全体を熱分解して求めた時の見掛けの活性化エネルギーの値は異なると述べており⁹熱分解の条件が異なれば、特性値も異なると予想される。

4. 3. 3 BDNPA-Fを加えた時の影響

同様にProp. 3について求めた結果をTable 5に示す。 Λ_m 、 Θ_m 、 Q_{II} 、 Q_d の関係はProp. 1と同様であるが、 Θ_m 、 Q_{II} 、 Q_d の値はProp. 1より小さく、 Λ_m の

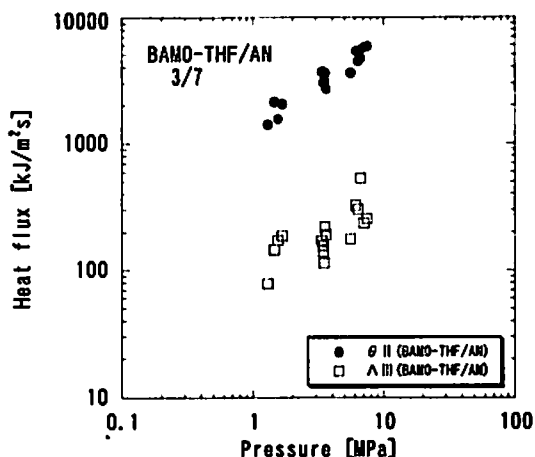


Fig. 8 Heat rate at burning surface (Θ_m) and heat flux from gas phase (Λ_m) as a function of pressure

Table 5 Heat flux from gas phase (Λ_m), heat rate at burning surface (Θ_m), heats at burning surface (Q_{II}), heats of decomposition determined by DTA (Q_d)

Sample	Prop. 1	Prop. 3
	BAMO-THF/AN	BAMO-THF/AN/BDNPA-F
¹ Λ_m [kJ/m ² s]	177	197
¹ Θ_m [kJ/m ² s]	2880	2340
¹ Q_{II} [J/g]	980	897
² Q_d [J/g]	2260	1970

¹3.0 MPa ²0.1 MPa

値は大きくなっている。

これより、BDNPA-Fを加えると r が低下する原因の一つとして次のことがあげられる。BAMO-THF/AN推進薬は、燃焼表面の熱分解の発熱が燃焼特性に大きく影響を与える。BDNPA-Fを加えると、ニトロ基の影響より気相からの熱流束が増加するが、燃焼特性に大きな影響力をもつ表面熱分解の発熱量が減少してしまう。その結果 r が低下すると考えられる。

5. 結 論

BAMO-THF/AN推進薬の性能と燃焼特性について以下のことがわかった。

- (1) BAMO-THF/AN推進薬は比推力、燃焼速度、圧力指数ともにGAP/AN推進薬に近い値をとる。
- (2) BAMO-THF/AN推進薬に可塑剤としてDEPを用いると不着火、燃焼中断等が起きる。それに対しBDNPA-Fを用いると燃焼速度の低下が見られるが、気相反応の促進により生じる燃焼持続性能

向上が見られる。

- (3) BAMO-THF/AN系推進薬の燃焼特性は、燃焼表面での発熱に大きく影響を受ける。
- (4) 燃焼時の熱平衡より得られた表面での発熱量は、DTAより得られた発熱量の約1/2であった。
- (5) BAMO-THF/AN系推進薬に可塑剤としてBDNPA-Fを用いると燃焼速度の低下するが、燃焼表面での発熱量の減少が原因であると考えられる。

文 献

- 1) 岩間彬, 工業火薬, 51, 195(1990)
- 2) A. E. Potter, J. Environmental Sciences, March/April, 15(1978).
- 3) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer

Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", NASA SP-273 (1971).

- 4) 桑原卓雄, 篠崎昇, 火薬学会誌, 55, 108(1994)
- 5) T. Miyazaki and N. Kubota, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 17, 5(1992).
- 6) N. Kubota, K. Katoh, and G. Nakasita, Proc. 22nd International Annual Conference of ICT, pp.42-1-42-9, Karlsruhe(1991).
- 7) N. Kubota, and T. Sonobe, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 172(1988).
- 8) T. J. Houser, J. Chem. Phys., 45, 1031(1966).

The combustion characteristics of BAMO-THF/AN propellants

Katsuhiko SUGIMORI^{*}, Masataka SHIMODA^{**}, Toshio YAMAYA^{**},
Keiichi HORI^{**}, and Takeo SAITO^{**}

To understand the combustion characteristics of BAMO-THF/AN propellants, theoretical calculation of specific impulse, differential thermal analysis and experimental measurements of liner burning rate and time-temperature history were conducted. As a result, specific impulse, liner burning rate and pressure exponents of BAMO-THF/AN propellants were about the same as those of GAP/AN ones. When DEP were used in BAMO-THF/AN propellants as a plasticizer, the ignition and burning were interrupted occasionally. On the other hand, when BDNPA-F of nitro-plasticizer were used, these characteristics were improved. It is suggested that the combustion characteristics of BAMO-THF/AN propellants were controlled by the heat generated on the burning surface.

^{*}Space Development Division, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 229
Tonogaya, Mizuho-machi, Nishitama-gun, Tokyo

^{**}The Institute of Space and Astronautical Science (ISAS), 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-8510)