

負燃焼触媒 LiF を含む固体推進薬の燃焼中断機構

桑原 卓雄*, 久保田 浪之介**

コンポジット推進薬にフッ化リチウム（以降 LiF と略記）を数パーセント添加することにより、推進薬の燃焼速度は減少し、燃焼中断圧力（Pressure of Deflagration Limit, P_{DL} ）が存在することがわかった。そこで、触媒添加による燃焼速度減少の機構、燃焼中断機構の検討を行った。

推進薬初期温度をパラメータに燃焼速度の測定を行い、燃焼表面のエネルギーバランスの式を用い、データを詳細に解析した。この結果、LiF は推進薬表面の気相の反応速度を遅くし、気相から推進薬表面へインプットするエネルギーが減少し、燃焼速度を遅くさせていることがわかった。燃焼中断圧力は、推進薬初期温度に大きく依存しており、推進薬初期温度の低下とともに増加している。さらに、燃焼中断機構については、気相から燃焼表面への熱移動量の減少により、推進薬表面温度 T_s が臨界値 $T_{s,c}$ 以下になって燃焼中断することがわかった。

1. 緒言

コンポジット推進薬の燃焼速度は少量の添加物を混合することで調整されている。添加物を加える前の推進薬（以降基本推進薬と略記）の燃焼速度に対して、燃焼速度を増加する添加物として鉄化合物¹⁾がよく用いられている。基本推進薬の燃焼速度に対して燃焼速度を減少する添加物（以降負触媒と略記）としてフッ素化合物、炭酸化合物が知られている²⁾。LiF は負触媒としてよく用いられ、その作用機構についての研究もさかんに行われている³⁾。

しかし、この負触媒の作用機構についてはまだ明らかにされていない点が多い。燃焼中断機構についても、過塩素酸アンモニウム（以降 AP と略記）単体の研究は行われているが⁴⁾、触媒添加による推進薬の燃焼中断機構は明らかになっていない。

そこで、推進薬初期温度をパラメータに燃焼速度の測定、燃焼表面近傍の温度こう配の測定、固相の分解状況の測定を行った。燃焼中断圧力近傍での火炎の写真、燃焼前、燃焼中断後の推進薬表面の電顕写真の撮影を行った。

これらの実験結果をもとに、燃焼表面のエネルギーバランスの式を用いて負触媒の作用機構について検討

した。さらに、燃焼中断機構については、推進薬初期温度を変えた時の燃焼中断圧力をもとめ、固相の分解に必要なエネルギー式を用いて検討した。

2. 実験

2.1 推進薬組成

推進薬組成を Table 1 に示す。推進薬の基本組成は AP 80wt% に、末端水酸基ポリブタジエン（以降 HTPB と略記）20wt% である。AP の大粒の粒径 200 μm 、小粒の粒径 20 μm であり、大粒と小粒との比率は 2 対 8 の割合で混合している。この基本推進薬 100 部に対して LiF を 0.5、1.0、2.0 部添加した。

Table 1 Propellant compositions used in this study (parts by weight).

| Prop. | AP | HTPB | LiF |
|---------|------|------|-----|
| Aa-28-1 | 80.0 | 20.0 | |
| Aa-28-2 | 80.0 | 20.0 | 0.5 |
| Aa-28-3 | 80.0 | 20.0 | 1.0 |
| Aa-28-4 | 80.0 | 20.0 | 2.0 |

2.2 燃焼速度、温度分布、固相分解の測定

推進薬を、約 $7 \times 7 \times 70 \text{ mm}$ の大きさ（以降ストランドと略記）に切断した。チムニー型ストランド燃焼器を用いて燃焼速度を測定した。燃焼器は窒素ガスで加圧し、大気圧から 30~80 ATM まで変化させて測定を行った。さらに、推進薬初期温度は、 -40°C 、 $+10^\circ\text{C}$ 、 $+60^\circ\text{C}$ と 50°C おき 3 点にセットした。

昭和56年2月4日受理

*日産自動車㈱ 宇宙航空事業部

〒350 埼玉県川越市の場

TEL 0492-31-1111

**防衛庁技術研究本部 第3研究所

〒190 東京都立川市栄町 1-2-10

TEL 0425-24-2411

燃焼速度は、ストランドに線径 0.25 mm のヒューズを 20mm おき 3ヶ所に入れ、このヒューズの切断を電気信号で取り出して求めた。

推進薬燃焼表面近傍の温度分布の測定は、推進薬を約 7×7×35 mm のストランドにし、縦に半分に割り、熱電対を推進薬のほぼ中央にはさんでセットし、ポリビニールアルコールで接着後 3日間放置して実験試料として行った。熱電対は、線径 2.5μm の Pt-Pt Rh 10% で、結合部はマイクロトーチで溶接し、結合部の大きさは熱電対の線径の 2~3 倍であった。燃焼試験は、推進薬 Aa-28-1, Aa-28-2 の 2種類を用い、推進薬初期温度 +10°C、燃焼圧力 10ATM で行った。

推進薬固相の分解は、試料約 3mg、昇温速度 20°C/min, Heガス雰囲気下、圧力 10ATM の実験条件下で、理学電気の高圧 DTA を用いて行った。

2.3 火炎構造と推進薬表面の観察

推進薬 Aa-28-1, Aa-28-2 を用い、圧力 4.5ATM, 推進薬初期温度 +10°C にて、実験を行った。チムニー型ストランド燃焼器に、ストランドを置き、燃焼器側面の観察窓より撮影した。

さらに、燃焼前の推進薬表面、燃焼中断後の推進薬表面を電子顕微鏡を用いて観察した。推進薬表面の構造、AP 粒子がはっきりわかるように電子顕微鏡の倍率は 300 倍にセットした。

3. 実験結果

3.1 燃焼速度と燃焼中断圧力

燃焼圧力と燃焼速度との関係を Fig. 1 に示す。推進薬初期温度は +10°C である。LiF の添加量を 0.5, 1.0, 2.0 部と増加すると、燃焼速度は減少し、基本推進薬に比較して、1.0 部添加した推進薬の燃焼速度は 30%

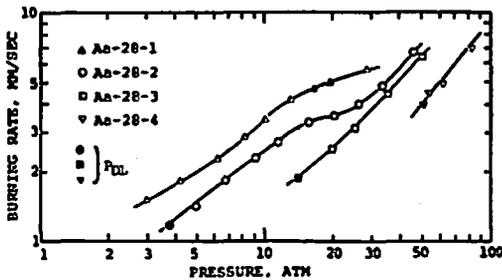


Fig. 1 Effect of LiF addition on burning rate.

以上減少している。燃焼速度はストランドにヒューズを 3本入れて測定しているが、このうち 2本切断してから燃焼中断した時には、燃焼速度は測定できていない。基本推進薬は大気圧下でも燃焼中断することはないが、LiF の添加量増加とともに、燃焼中断圧力 P_{DL} は大き

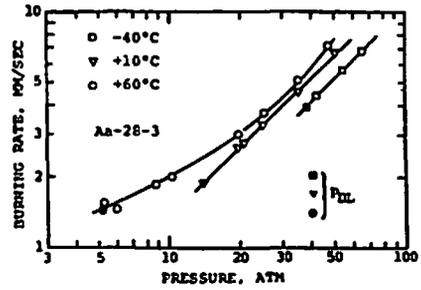


Fig. 2 Effect of the initial temperature of propellant on burning rate.

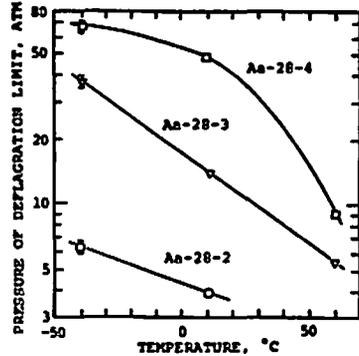


Fig. 3 Effect of the initial temperature of propellant on the pressure of deflagration limit.

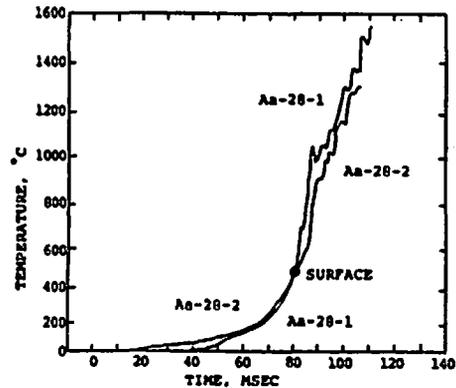


Fig. 4 Temperature profiles in the combustion waves of noncatalyzed and catalyzed propellants.

くなる。

LiF を 1.0 部添加した推進薬 Aa-28-3 について、推進薬初期温度を変えた時の燃焼圧力と燃焼速度との関係を Fig. 2 に示す。推進薬初期温度の低下とともに、燃焼速度は減少し、燃焼中断圧力 P_{DL} は増加している。

次に、LiF 0.5, 1.0, 2.0 部添加した推進薬の、推進薬初期温度と燃焼中断圧力との関係を Fig. 3 に示す。各曲線の下側では燃焼を継続することができず、推進薬初期温度の増加とともに、低圧まで燃焼を継続できる範囲が増加している。例えば、推進薬 Aa-28-3 では、推進薬初期温度 -40°C で約 40 ATM, $+10^{\circ}\text{C}$ で約 15 ATM, $+60^{\circ}\text{C}$ で約 5.5 ATM になっている。

3.2 燃焼表面近傍の温度分布

燃焼圧力 10 ATM, 推進薬初期温度 $+10^{\circ}\text{C}$ の実験条件の時、基本推進薬 Aa-28-1 の燃焼速度は 3.4 mm/sec, Aa-28-2 の燃焼速度は 2.5 mm/sec である。これらの推進薬の燃焼表面の温度分布を Fig. 4 に示す。基本推進薬 Aa-28-1 に対して、Aa-28-2 の燃焼表面気相での昇温速度 dT/dt は約 40% 減少している。

昇温速度 dT/dt を燃焼速度でわると表面の温度こう配が得られる。基本推進薬 Aa-28-1 に対して、Aa-28-2 の燃焼表面気相の温度こう配 dT/dx は約 10% 減少している。

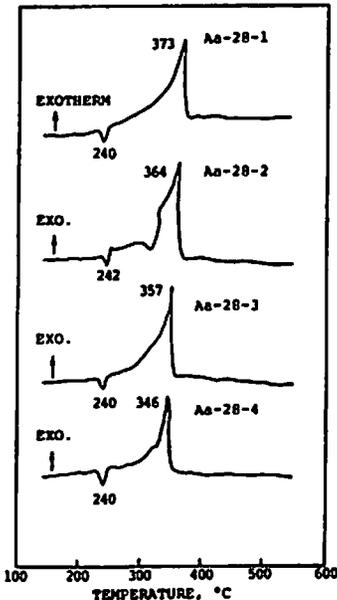


Fig. 5 DTA curves measured at $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 10 ATM in He.

3.3 固相分解

推進薬 Aa-28-1~4 の固相の分解状況を Fig. 5 に示す。AP 結晶の転移温度 240°C での吸熱ピークは LiF を添加してもかわらない。最大発熱ピークの温度は、基本推進薬 Aa-28-1 は 373°C , LiF 0.5 部添加の Aa-28-2 は 364°C , LiF 1.0 部添加の Aa-28-3 は 357°C , LiF 2.0 部添加の Aa-28-4 は 346°C と低温側に移動して

いる。

3.4 火炎構造と推進薬表面の観察

燃焼圧力 4.5 ATM では、基本推進薬の火炎は安定しているが、LiF 0.5 部添加した推進薬は、表面で部分的に火炎が消失している領域が存在し、火炎は不安定である。しかしながら LiF を 0.5 部添加した推進薬は燃焼圧力を増加するにつれて火炎が安定になり、燃焼圧力 8.5 ATM で燃焼すると火炎は定常状態となって安定する。

電顕写真によると、燃焼前の推進薬表面には、バインダーは見えず表面全体が AP の粒でおおわれている。AP の大粒と小粒とは明らかに分別できる。これに対して、燃焼中断した推進薬表面には、多数の大小の穴があいており、AP の大粒および小粒とも残留しておらず、バインダーである HTPB が融解して表面全体をおおっている。

4. 考察

4.1 負触媒の作用機構について

推進薬燃焼表面では次のエネルギーバランスの式が成立する。

$$r\rho\{C(T_s - T_0) - Q_s\} = \lambda_g \phi_s^* \quad (1)$$

ここで r = 燃焼速度, ρ = 推進薬密度, C = 推進薬比熱, T_s = 推進薬表面温度, T_0 = 推進薬初期温度, Q_s = 推進薬表面の発熱量, λ_g = 気相の熱伝導率, $\phi_s^* \equiv (dT/dx)_s^*$ である。

(1) 式のエネルギーバランスの式を用い、LiF の添加量を増加することで、変化するパラメータを求める。推進薬組成、燃焼圧力が同じで、推進薬初期温度のみ変化させた時

$$T_s, Q_s, (dT/dt)_s^* = \text{const.} \quad (2)$$

と仮定する。(2) 式の仮定の妥当性について検討する。定常燃焼している時、コンポジット推進薬の表面温度は一般に 500°C といわれている⁹⁾。また、ポリブタジエン系コンポジット推進薬に触媒を数% 添加しても T_s はほとんど変化しないと Steinz と Summerfield⁹⁾ によって証明されている。このことから推進薬 Aa-28-1~4 の T_s は 500°C とおくことができる。

推進薬組成、燃焼圧力、表面温度一定であることから、推進薬初期温度が変化しても、推進薬表面の発熱量 Q_s は一定となる。さらに火炎温度は推進薬初期温度を変えてもほとんど変化しない。このことから火炎温度は一定と考えることができる。表面温度、火炎温度が同じであるから、推進薬燃焼表面近傍の気相の平均温度は一定となる。燃焼圧力、ガス温度、ガス組成が同じことから、推進薬初期温度を変えた時、気相の

反応速度を示すパラメータ $(dT/dt)_s^*$ は一定と考えられる。以上のことから(2)式が成立する。

推進薬初期温度 T_0 をパラメータに(1), (2)式より $Q_s, (dT/dt)_s^*$ を求め Table 2 に示した。燃焼圧力は, Fig. 1 の圧力と燃焼速度の関係で, 燃焼速度のカーブが直線となっている 50ATM を選んだ。 $T_0 = -40^\circ\text{C}, +10^\circ\text{C}$ の時の $Q_s, (dT/dt)_s^*$ を求め, 次に $T_0 = +10^\circ\text{C}, +60^\circ\text{C}$ の時の $Q_s, (dT/dt)_s^*$ を求めた。この時 Q_s は 80~120 cal/g と大きくばらついた。 $Q_s, (dT/dt)_s^*$ はこれらの平均値をとって Table 2 に示した。 r は T_0 の中間値 $+10^\circ\text{C}$ の値を示した。ここで $\rho = 1.6\text{g/cm}^3, C = 0.3\text{cal/g}^\circ\text{K}, \lambda_g = 2 \times 10^{-4}\text{cal/cm} \cdot \text{sec}^\circ\text{K}$ である。

Table 2 Calculated results of the thermal characteristics of catalyzed propellants

| Prop. | LiF, parts | r | Q_s | $(dT/dt)_s^*$ |
|-------|------------|------|-------|--------------------|
| 1 | 0 | 0.7 | 88 | 2.31×10^5 |
| 2 | 0.5 | 0.77 | 99 | 2.27×10^5 |
| 3 | 1.0 | 0.67 | 110 | 1.34×10^5 |
| 4 | 2.0 | 0.4 | 104 | 0.56×10^5 |

Burning pressure, 50atm r : cm/sec, $(dT/dt)_s^*$: $^\circ\text{K}/\text{sec}$ Q_s : cal/g.

Table 2 より LiF の添加量を増加することによって Q_s は増加しているが, T_0 をパラメータに計算したばらつき, 80~120 cal/g 内に含まれており, Q_s の変化が誤差内にある。しかし, 気相の反応速度を示すパラメータ $(dT/dt)_s^*$ は LiF の添加量を増加することによって 1/4 まで減少し, 誤差の範囲を大きく越えている。よって, LiF をコンポジット推進薬に添加することで, 気相の反応速度を遅くし, 気相から推進薬表面への熱移動量を減少し, 燃焼速度を低下していると考えられる。

4.2 燃焼中断機構について

燃焼中断近傍の圧力下において, 推進薬は一様な燃焼をしていることから, (1)式のエネルギーバランスの式は成立する。(1)式のエネルギーバランスから, 燃焼表面温度 T_s は圧力低下に伴い減少している。燃焼表面の観察より得られたように, 燃焼表面で部分的に火炎が消えているところがあり, その部分では火炎のある部分に比較して表面温度はさらに下がっていると考えられる。そこで, 表面温度 T_s が臨界温度 $T_{s,c}$ 以下になった時, 燃焼中断すると仮定する。 T_s が $T_{s,c}$ 以下に減少してくる要因として(1)表面の発熱量 Q_s が減少した場合, (2)気相からの熱移動量 $\lambda_g \phi_s^*$ が減少した場合の2つの場合が考えられる。燃焼中断時の燃

焼表面でのエネルギーバランスの式は次のように表わされる。

$$r\rho\{C(T_{s,c}-T_0)-(Q_s+\delta Q_s)\}=\lambda_g\phi_s^* \quad (3)$$

$$r\rho\{C(T_{s,c}-T_0)-Q_s\}=\lambda_g(\phi_s^*+\delta\phi_s^*) \quad (4)$$

ここで δQ_s = 表面の発熱量の変化, $\lambda_g \delta \phi_s^*$ = 気相からの熱移動の変化である。推進薬組成一定, 燃焼圧力一定, $Q_s, (dT/dt)_s^*$ は一定と仮定して解析した。初期温度 T_0 の時の燃焼中断時の r を(3), (4)式に, $T_0 + 50^\circ\text{C}$ で同じ圧力の r を(1)式に代入して, (1), (3)式又は(1), (4)式より $Q_s, \delta Q_s, \alpha = (\phi_s^* + \delta \phi_s^*) / \phi_s^*$ を求めた。結果を Table 3 に示した。ここで, $\rho = 1.6\text{g/cm}^3, C = 0.3\text{cal/g}^\circ\text{K}, T_{s,c} = 773^\circ\text{K}, T_s = 800^\circ\text{K}$

Table 3 Calculated results of the heat release at the burning surface.

| Prop. | Eq. (3) | | Eq. (4) | |
|---------|---------|---------------|---------|----------|
| | Q_s | $-\delta Q_s$ | Q_s | α |
| Aa-28-2 | 131 | -4 | 123 | 1.09 |
| Aa-28-3 | 16 | 51 | 100 | 0.78 |
| Aa-28-4 | 104 | 21 | 124 | 0.80 |

とした。Table 3 で(3)式より求めた Q_s は大きくばらついている。(4)式より求めた Q_s は 100 cal/g とほぼ一定の値をとっており, Table 2 の Q_s とほぼ等しい。以上のことから, 気相から推進薬表面への熱移動量が減少して, 表面温度 T_s が $T_{s,c}$ に達して燃焼中断したと結論できる。

推進薬初期温度 T_0 から表面温度 T_s に固相の温度を単位時間に上昇するのに必要なエネルギー \dot{q} を次のように定義する。

$$\dot{q} = r\rho C(T_s - T_0) \quad (5)$$

燃焼中断時における必要なエネルギーを \dot{q}_{\min} であらわすと, (5)式において $T_s = T_{s,c}, r = r_{c,r}$ に書き換えられる。

$$\dot{q}_{\min} = r_{c,r}\rho C(T_{s,c} - T_0) \quad (6)$$

T_0 を変えた時, 推進薬 Aa-28-2~4 の燃焼中断圧力 P_{DL} が得られている。この P_{DL} 時の燃焼速度を, 燃焼圧力と燃焼速度のグラフより実測値または, 外そう値として読み取り, (6)式に代入して \dot{q}_{\min} を求めた。 $r_{c,r}$ は圧力の関数であるから, 圧力と \dot{q}_{\min} の関係を明らかにするため Fig. 6 に燃焼圧力と \dot{q}_{\min} の関係を示した。 \dot{q}_{\min} は圧力の増加とともに増加している。

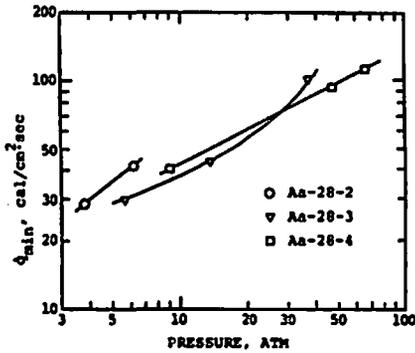


Fig. 6 Effect of pressure on the minimum energy required to sustain combustion.

\dot{q}_{\min} 以下では燃焼を持續することができず、 \dot{q}_{\min} 以上になると定常な燃焼を行う。圧力の高い点ほど、推進薬初期温度は低いことをあらわしている。

次に、推進薬初期温度の差と最少必要エネルギーとの関係を求めてみる。推進薬初期温度 $T_{0,1}$ の時は次の(7)式で、 $T_{0,2}$ の時には(8)式で \dot{q}_{\min} はあらわされる。

$$\dot{q}_{\min,1} = r_{cr,1} \rho C (T_{s,c} - T_{0,1}) \quad (7)$$

$$\dot{q}_{\min,2} = r_{cr,2} \rho C (T_{s,c} - T_{0,2}) \quad (8)$$

ここで脚符 1 は初期温度 $T_{0,1}$ の時、脚符 2 は初期温度 $T_{0,2}$ の場合を示す。(7)、(8)式の両辺をそれぞれ燃焼速度で割って差をとると次のようになる。

$$\rho C (T_{0,1} - T_{0,2}) = \frac{\dot{q}_{\min,2}}{r_{cr,2}} - \frac{\dot{q}_{\min,1}}{r_{cr,1}} \quad (9)$$

これからわかるように、推進薬初期温度差に基づくエンタルピーの差は、最少必要エネルギー \dot{q}_{\min} をその時の燃焼速度で割った差に等しい。

5. 結論

以上のことをまとめると、

- (1) HTPB, AP 混合の推進薬に、LiF を添加すると燃焼速度を低下させ、かつ燃焼中断圧力が存在する。
- (2) 燃焼中断圧力は推進薬初期温度に依存し、初期温度の増加とともに低下する。
- (3) LiF を添加することによって気相の反応速度を低下させ、気相から推進薬燃焼表面への熱移動量を減少させる。これによって燃焼速度が低下する。
- (4) 気相からの熱移動量の減少により、推進薬表面温度 T_s が臨界値 $T_{s,c}$ まで下がり燃焼中断する。
- (5) 推進薬初期エンタルピーの差は、最少必要エネルギー \dot{q}_{\min} を燃焼速度で割った差に等しい。

文 献

- 1) K. Kishore and M. R. Sunitha: AIAA Journal, Vol. 17, No. 10 pp. 1118~1125, October 1979.
- 2) Glaskova, A. P.: AIAA 12th Aerospace Sciences Meeting, 1974, AIAA Paper No. 74-120.
- 3) Johnson, W. E. and Nachbar, W.: Eighth Symposium (International) on Combustion, 1962.
- 4) Steinz, J. A.; Stang, P. L. and Summerfield, M.: Aerospace and Mechanical Science's Report No. 830, February 1969.

**Pressure of Deflagration Limit of Composite Propellant Containing
Lithium Fluoride**

by Takuo KUWAHARA* and Naminosuke KUBOTA**

The burning interruption mechanisms of catalyzed composite propellants were investigated to determine the parameters that control the interruption processes. The catalyst studied was lithium fluoride (LiF) which was mixed in an ammonium perchlorate/hydroxyl terminated polybutadiene propellant. The burning rate decreased with increasing the concentration of LiF, and burning interruption occurred at lower ambient pressures. The pressure of deflagration limit, P_{DL} , below which the burning is interrupted halfway, was determined as a function of the initial temperature of the propellant grain. The P_{DL} decreased as the initial temperature decreased because of the increased heat loss transferred from the gas phase to the condensed phase.

(*Aeronautical and Space Division, Nissan Motor Co., Ltd., Matoba, Kawagoe, Saitama 350, Japan.

**Third Research Center, Technical Research and Development Institute, Japan Defense Agency, 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.)