

Table 1 Propellant formulations tested in this study.

Prop.	Binder ^{a)}	AP	d ^{b)}	Additives
PB-A	20	80	440	—
PB-A'	20	80	220	—
PB-a	20	80	5	—
PB-Aa	20	80	20/200 ^{c)}	—
PB-AaFe	20	80	20/200 ^{c)}	Fe ₂ O ₃ (1 part)
PB-AaLi	20	80	20/200 ^{c)}	LiF(0.5 part)

a) Hydroxy terminated polybutadiene.

b) AP particle size, μm .

c) Bimodal AP, $20\mu\text{m}/200\mu\text{m} = 8/2$.

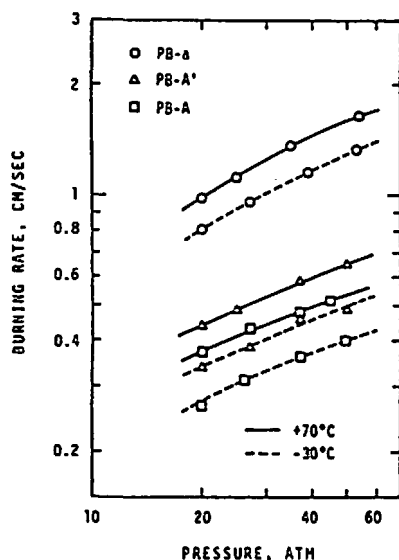


Fig. 1 Burning rate characteristics of AP propellants showing that the burning rate increases with decreasing the size of AP particles.

た。APは単一粒子系としては、5, 220, 440 μm のものを用い、複合粒子系としては、 $20\mu\text{m}/200\mu\text{m}=8/2$ のものを用いた。触媒は正触媒として酸化鉄(Fe_2O_3)、負触媒としてフッ化リチウム(LiF)を使用した。複合粒子系を基準にし、 Fe_2O_3 を外割1%添加して燃焼速度を増加させ、LiFを0.5%添加して燃焼速度を低下させた。

2. 実験方法

推進薬の燃焼速度は温度感度測定用チムニー型ストランド燃焼器を用いて測定した。推進薬を $7 \times 7 \times 70$ mmの大きさに切断し、線型0.25mmのヒューズワイヤを20mm間隔で3ヶ所に通しストランド試験片とした。燃焼速度はこのヒューズワイヤの切断を電気信号で取り出し求めた。燃焼器は窒素ガスで加圧し、15~

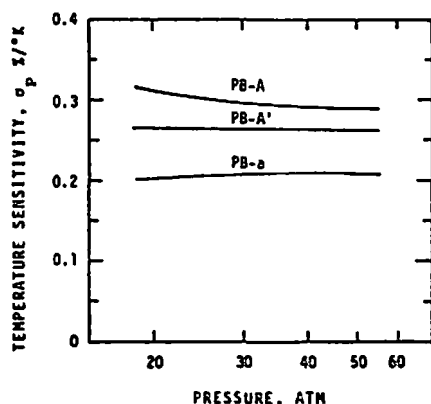


Fig. 2 Temperature sensitivity of AP propellants.

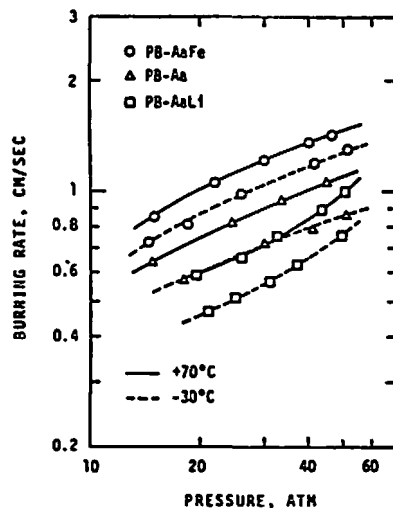


Fig. 3 Burning rate characteristics of catalyzed AP propellants.

50気圧の範囲で測定を行った。推進薬の初期温度は -30°C と $+70^\circ\text{C}$ に設定した。温度感度はこの 100°C の温度差に対する燃焼速度の変化率より計算した。

3. 実験結果

Fig. 1に含有するAPの粒径が異なる推進薬PB-A, PB-A', PB-aの 70°C , -30°C での燃焼速度特性を示す。推進薬中のAP粒径が小さいほど燃焼速度は速く、PB-aはPB-Aの約3倍の燃焼速度を有している。これらの結果はM. Summerfieldらが提唱した粒状拡散炎モデル²⁾によって説明することができる。すなわち粒径が小さくなることにより、APの酸化性分解ガスとバインダーの還元性分解ガスが拡散し混合するのに要する時間が短くなるため燃焼速度が増加する。Fig. 2には、PB-A, PB-A', PB-aの温度感度を圧力に対してプロットした結果を示す。温度感度は圧力の変化によってはほとんど変化することなく、推進薬に含まれるAP粒径が小さくなるにつれて低下する。PB-aの温度感度はPB-Aに比べ約30%低下している。

次に、PB-Aa と、それに触媒を添加した PB-AaFe、PB-AaLi の 70℃、-30℃での燃焼速度特性を Fig. 3 に示す。また、それぞれの温度感度と圧力の関係を Fig. 4 に示す。Fe₂O₃ は AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度を増加させる触媒として知られている。本実験でも PB-AaFe は PB-Aa の約 1.4 倍の燃焼速度を有している。温度感度は PB-AaFe に比べ、30 気圧で約 30%、50 気圧で約 50% 低下している。これに対して、LiF を添加した PB-AaLi は PB-Aa に比べ、30 気圧で燃焼速度が約 20% 減少し、温度感度は 6% 増加している。

4. 実験結果の検討

推進薬の燃焼速度 r は燃焼表面で成立する熱平衡より、次のように表される。

$$r = \frac{\lambda_g (dT/dx)_s^+}{\rho_p C_p (T_s - T_0 - Q_s/C_p)} \quad (1)$$

ここで、 ρ_p = 推進薬の密度、 C_p = 推進薬の比熱、 T_s = 燃焼表面温度、 T_0 = 推進薬初期温度、 λ_g = 燃焼表面上気相の熱伝導率、 $(dT/dx)_s^+$ = 燃焼表面上気相の温度傾斜、 Q_s = 燃焼表面での発熱量である。

推進薬の燃焼表面上における分解速度がアレニウス型の式に従うものとする、燃焼速度 r を次のように表わすことができる。

$$r = A_s \exp(-E_s/RT_s) \quad (2)$$

A_s 及び E_s は、基本組成が同一の (バインダーと AP の比が等しい) 推進薬では一定の値をとる。 E_s は推進薬の熱分解反応の活性化エネルギー E_d と $E_s = E_d/2$ の関係がある³⁾。 R はガス定数である。式(1)及び(2)より T_s は固有値として求まる。

温度感度 σ_p は式(2)より、

$$\sigma_p = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T_s} \right)_p \left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0} \right)_p = \frac{E_s}{RT_s^2} \left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0} \right)_p \quad (3)$$

となる。この結果から、 σ_p は推進薬の熱分解反応の活性化エネルギー E_d ($E_s = E_d/2$)、燃焼表面温度 T_s 、更に推進薬初期温度 T_0 の変化に対する燃焼表面温度 T_s の変化の割合 $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ に依存することになる。

次に、 $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ がどのような値をとるのか検討する。式(1)より、燃焼表面上気相から燃焼表面への熱のフィードバック量 $\lambda_g (dT/dx)_s^+$ を ϕ とすると、 σ_p は

$$\sigma_p = \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T_0} \right)_p + \frac{1 - (\partial T_s/\partial T_0)_p}{T_s - T_0 - Q_s/C_p} \quad (4)$$

となる。ただし、 ρ_p 、 C_p 、 Q_s の推進薬初期温度 T_0 による変化は無視できるとしている。右辺第 1 項は T_0 の変化に対する ϕ の変化率であり、すなわち ϕ の温度感度である。式(3)、式(4)より $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ は次のように表される。

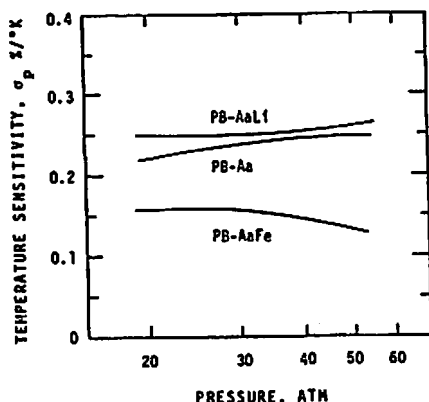


Fig. 4 Temperature sensitivity of catalyzed AP propellants.

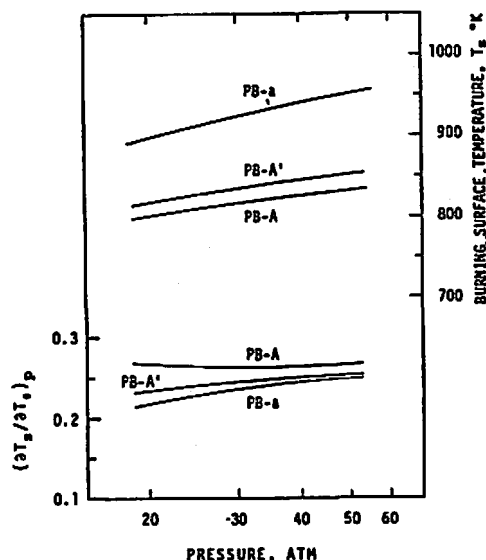


Fig. 5 Calculated $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ and T_s based on the measured σ_p .

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial T_0} \right)_p = \frac{1 + (T_s - T_0 - Q_s/C_p)(\partial \ln \phi / \partial T_0)_p}{1 + (T_s - T_0 - Q_s/C_p)(E_s/RT_s^2)} \quad (5)$$

これより、 $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ の性質について定性的に分析すると次のことがわかる。燃焼速度に対して ϕ よりも Q_s の寄与が大きい推進薬では、式(1)より $(T_s - T_0 - Q_s/C_p)$ が小さい値となり、 $(\partial \ln \phi / \partial T_0)_p$ と E_s/RT_s^2 の大きさの違いが $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ の値に現われにくく $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ は 1 に近い値をとる。逆に燃焼速度に対し ϕ よりも Q_s の寄与が小さい場合には $(T_s - T_0 - Q_s/C_p)$ は大きな値となり、 $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ と E_s/RT_s^2 の大きさの違いは $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ の値を大きく左右することになる。従って推進薬の温度感度は式(3)と式(5)によって決定されることになる。

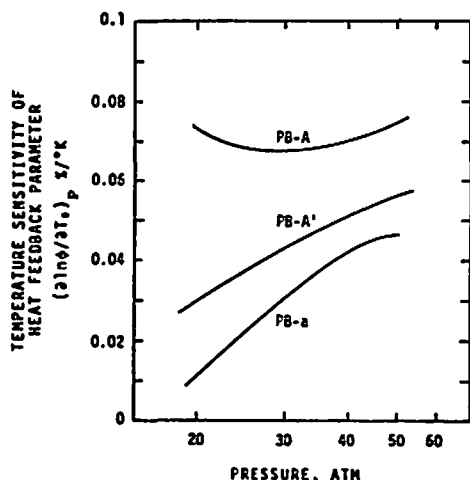


Fig. 6 Temperature sensitivity of heat feedback parameter which is dependent on the size of AP particles.

推進薬 PB-A, PB-A', PB-a は基本組成が同一であるが、含有する AP の粒径を変化させて燃焼速度を変化させたものである。従って式(2)における A_s , E_s はすべて共通の値をとることができる。AP 系コンボジット推進薬の燃焼表面温度は種々の方法で測定されており、AP の粒径及び含有量によって異なるが、20 気圧で $800^\circ\text{K} \sim 1000^\circ\text{K}$ の値を有している³⁾。PB-A の 20 気圧における燃焼表面温度を 800°K とし、 E_s に Steinz らが用いている 15kcal/mol ³⁾ を用いると、PB-A の 20 気圧での燃焼速度から A_s の値は 3990cm/sec となる。これらのパラメータと実験により求められた温度感度から、PB-A, PB-A', PB-a の燃焼表面温度及び $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ を求めた。Fig. 5 に T_s 及び $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ を圧力に対してプロットした結果を示す。PB-a の燃焼表面温度は PB-A に比べ 100°K 高く、圧力とともにわずかに上昇する。 $(\partial T_s/\partial T_0)_p$ は PB-A, PB-A', PB-a とともに $0.22 \sim 0.27$ の値を示しており、AP 粒径の大きい推進薬の方がわずかに大きい。また、圧力による変化はほとんどない。

$(\partial T_s/\partial T_0)_p$ が 1 よりも極めて小さい $0.22 \sim 0.27$ の値を示していることから ϕ の温度感度 $(\partial \ln \phi/\partial T_0)_p$ は E_s/RT_s^2 の値より小さく、 Q_s 燃焼速度に対する寄与は小さいと考えられる。 Q_s を 60cal/g としたときの $(\partial \ln \phi/\partial T_0)_p$ の値を式(5)より計算し Fig. 6 に示す。 C_p は $0.3\text{cal/g}^\circ\text{K}$ を用いた。PB-a < PB-A' < PB-A の順に ϕ の温度感度は大きくなっている。すなわち、AP の粒径が大きくなるにつれて ϕ の温度感度が大きくなっている。

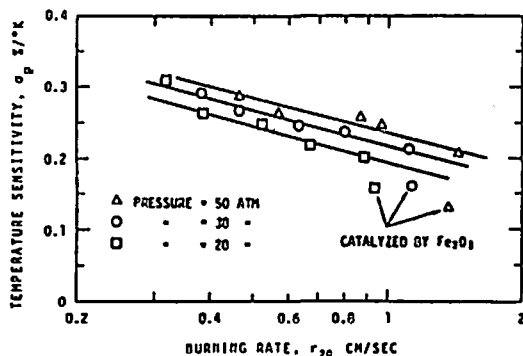


Fig. 7 Measured temperature sensitivity vs burning rate results showing that σ_p decreases with increasing r .

PB-AaFe, PB-AaLi は PB-Aa に触媒を加え燃焼速度を変化させた推進薬である。基本組成は触媒を加えたことにより、わずかに変化するが、添加量が外割で 1% 以内であるため、 ρ_p , C_p の値にほとんど影響しない。また、バインダーと AP の比率は一定に保たれている。

Fe_2O_3 の燃焼速度に対する作用機構としては、気相の化学反応を促進しているとする説と、AP の分解を促進しているとする説があり、未だに明らかではない。 Fe_2O_3 が気相反応のみに作用し、固相の分解反応には作用しないものと仮定して $(\partial \ln \phi/\partial T_0)_p$ を求めてみる。ここで A_s , E_s , Q_s は PB-A, PB-A', PB-a と同一の値を用いる。これらのパラメータにより $(\partial \ln \phi/\partial T_0)_p$ を求めると負の値となる。 $(\partial \ln \phi/\partial T_0)_p$ は正の値と考えられることから、気相反応のみに作用するという仮定に矛盾を生ずる。すなわち、 Fe_2O_3 は推進薬固相に対して燃焼速度増加のための触媒作用をしているものと考えられる。

AP 系コンボジット推進薬に対する LiF の作用機構については桑原らによる報告がある³⁾。これによると、LiF は気相反応の速度を遅くし、気相から燃焼表面への熱のフィードバック量が減少し、燃焼速度が減少するとしている。この結果をもとに Fig. 3, 4 で示される結果を解析すると、30 気圧において $(\partial T_s/\partial T_0)_p$, $(\partial \ln \phi/\partial T_0)_p$ の値はそれぞれ 0.25 及び $0.046\%/^\circ\text{K}$ となり PB-Aa とほぼ同じ値を示す。すなわち、LiF の添加によって、 ϕ の温度感度は影響されないことがわかる。

Fig. 7 に、AP 粒径あるいは触媒によって燃焼速度を変化させた各推進薬の温度感度と燃焼速度の関係を示す。 r_{20} は 20°C での燃焼速度であり次式を使って計算により求めた。

$$\ln r_{30} = \ln r_{-30} + \sigma_P \times 50 \quad (6)$$

ここで、 r_{-30} は -30°C での燃焼速度である。燃焼速度が速い推進薬ほど温度感度が小さくなっている。温度感度と燃焼速度の対数の関係は Fe_2O_3 を添加した推進薬を除き、比例関係にあり、次のような一般式で示される。

$$\sigma_P = f(P) - b \ln r \quad (7)$$

$f(P)$ は燃焼速度 $r=1\text{ cm/sec}$ 時の温度感度で圧力の関数であり、 b は圧力に依存しない値である。本実験で用いた推進薬の $f(P)$ 及び b の値は、それぞれ $f(30\text{ ATM})=0.22\%/^\circ\text{K}$ 、 $b=0.070\%/^\circ\text{K}$ のように求まる。

5. 結 論

本研究では AP 系コンポジット推進薬の温度感度について、AP 粒径の効果と燃焼触媒の効果を求め、次に示すような結論を得た。

- (1) AP 系コンポジット推進薬では、含有する AP の粒径が小さくなり、燃焼速度が増加するにつれて温度感度は低下する。これらの特性は AP 粒径が小さくなるにつれて燃焼表面温度が増大し、気相から燃焼表面への熱のフィードバック量の温度感度が減少することに起因する。
- (2) AP 系コンポジット推進薬に Fe_2O_3 を添加して燃焼速度を増加させた場合には温度感度は著しく低下する。このような温度感度の低下は、 Fe_2O_3 が推進薬固相で作用して、燃焼速度を増加させているためと考えられる。これに対して LiF を添加して燃焼

速度を低下させた場合には、温度感度はわずかに増加する。これは、LiF が気相反応に作用して反応速度を低下させ、このために燃焼速度を低下させていることを示している。

- (3) ここでとり挙げた推進薬では、基本組成が同一である限り、燃焼速度と温度感度の間に一定の関係が存在し、燃焼速度が増加するにつれて温度感度が低下することを示している。

文 献

- 1) 久保田浪之介, 「ダブルベース推進薬のプラトー燃焼」日本航空宇宙学会誌 Vol. 27, No. 305, 1979, pp. 283~293.
- 2) Summerfield, M. et al., "The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate Propellants", ARS Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1: Solid Propellant Rocket Research, Academic Press, New York, 1960, pp. 141~182.
- 3) Steinz, J. A., Stang, P. L. and Summerfield, M.: Aerospace and Mechanical Science's Report No. 830, February 1969.
- 4) Cohen, N. S., "Review of Composite Propellant Burn Rate Modeling", AIAA Journal, Vol. 18, March 1980, pp. 277~293.
- 5) 桑原卓雄, 久保田浪之介, 「負燃焼触媒 LiF を含む固体推進薬の燃焼中断機構」工業火薬協会誌 Vol. 42, No. 6, 1981, pp. 334~339.

Temperature Sensitivity of Ammonium Perchlorate-Based Composite Propellants

by Shigefumi MIYAZAKI* and Naminosuke KUBOTA**

The effects of the particle size of ammonium perchlorate (AP) and burning rate catalysts on the temperature sensitivity of burning rate (σ_p) of AP composite propellants were evaluated. The propellants tested in this study consisted of 80% AP and 20% HTPB as a binder. The burning rate of the propellants (r) increased with increasing the size of AP particles. The burning surface temperature (T_b) and the parameter $(\partial T_b / \partial T_0)_p$ were determined from the measured results of r and σ_p . It was found that the temperature sensitivity of heat feedback parameter in the gas phase increases with increasing the size of AP particles. The burning rate was increased and the σ_p was decreased by the addition of Fe_2O_3 . However, the addition of LiF decreased the burning rate and increased the (σ_p) . The measured results indicated that the σ_p decreases with increasing the burning rate for all the AP propellants tested in this study.

(*Aeronautical & Space Division, Nissan Motor Co., Ltd, 3-5-1 Momoi, Suginamiku, Tokyo 167, Japan.

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