

# 燃焼速度触媒 (nBF) の過塩素酸アンモニウム系 コンポジット推進薬に対する作用機構

桑原卓雄\*

過塩素酸アンモニウム (以降 AP と略) 系コンポジット推進薬にノルマルブチルフェロセン (以降 nBF と略) を添加することによって燃焼速度は約 2 倍増加している。燃焼表面における熱平衡より、燃焼速度律速段階を求めると、nBF は燃焼表面における発熱量を増加することで、燃焼速度を増加していることが得られた。nBF は、燃焼表面近傍気相の反応速度を増加しているが、反応次数は約 2 で nBF を添加しても変化していない。ただし、気相より固相への単位時間当りの熱移動量は nBF の添加によってほとんど変化していない。AP 系コンポジット推進薬を形成している AP 粒子の燃焼速度は nBF を添加することで増加していることが得られた。

## 1. はじめに

AP 系コンポジット推進薬は固体推進薬の中で比推力が高く、取り扱いが容易で、製造性が良いことから、種々のロケットモータに使用されている。ロケットモータはグレインの燃焼方式およびグレイン形状により性能をコントロールできる。飛翔目的に基づきロケットモータグレインの選定を行うにあたり、燃焼速度領域が拡大されていることは設計余裕が大きくなり、設計上有利であるため、燃焼速度領域の拡大の研究が行われてきている<sup>1)~4)</sup>。燃焼速度領域の拡大方法としてはバインダの添加量、AP 粒子径、バインダの種類、触媒を添加することおよび、推進薬中に銀線を入れる等がある<sup>5)</sup>。このうち燃焼速度触媒を添加することは、従来から行われており、その作用機構について数多くの論文が発表されている<sup>6)~10)</sup>。

しかし、作用機構については未だ、明確になっていない点が多く、燃焼速度コントロール手法の組合せの効果について予測することが極めて困難である。このようなことから、触媒の作用機構を明確にすることで、燃焼速度コントロールの律速段階を求めることが必要とされている。本研究においては、燃焼速度を増加する正燃焼速度触媒 (以降正触媒と略) として、nBF を用いる。推進薬中に熱電対を埋め込み気相の温度変動を測定することで、推進薬内の個々の AP 粒子

の燃焼速度を求め、正触媒が AP 粒子の燃焼速度にどのように影響しているかを明らかにする。

## 2. 実験概要

### 2.1 推進薬組成

推進薬組成を Table 1 に示す。バインダとして、末

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

PROP.	HTPB	AP (C)	AP (F)	nBF
A	20	16	64	-
B	20	16	64	2

HTPB : R-45M, AP (C) = 200  $\mu$ m,  
AP (F) = 20  $\mu$ m

端水酸基のポリブタジエン (以降 HTPB と略) を用い、添加量は 20% で、残り 80% を酸化剤として AP を添加した。触媒を添加していない基本推進薬は A で、nBF を外割で 2.0 部添加した推進薬は B である。触媒の作用効果が固相、気相で大きくあらわれるように、AP 大粒 (粒径 200  $\mu$ m) を少なく、AP 小粒 (粒径 20  $\mu$ m) を多くし、両者の比を 2:8 とした。AP 粒子と nBF とが接触する機会を大きくしたものである。

### 2.2 燃焼速度の測定

推進薬の燃焼速度は、チムニー型ストランドバーナを用い、1atm 以下では 7mm  $\times$  7mm  $\times$  40mm の推進薬片、1atm 以上の時には 7mm  $\times$  7mm  $\times$  70mm の推進薬片を燃焼

昭和60年7月1日受理

\*日産自動車㈱ 宇宙航空事業部

〒350 埼玉県川越市市場新町 1990

TEL 0492-31-1111

して測定した。推進薬片には、線径0.25 mmの低融点ヒューズを10mmおきに(1atm以上の時には20mmおき)3本埋め込み、ヒューズの切断時間間隔を測定し、燃焼速度を求めた。1atm以下の実験には、チムニー型ストランドバーナの圧力を一定に保持し、また窒素ガスを流すことにより、雰囲気状態を不活性に保つため、容量約150lのサージタンクをチムニー型ストランドバーナに接続した。

### 2.3 固相分解、温度分布の測定

推進薬の固相分解特性は理学電機製高圧示差熱分析器(以降高圧DTAと略)を用い、試料は約1mgであり、昇温速度20°C/minで行った。雰囲気ガスは窒素であり、1atmの条件で行った。

燃焼表面近傍の温度分布の計測は線径5 $\mu$ mのPt-Pt 10%Rh熱電対を推進薬片に埋め込んで行った。推進薬片を2分割し、ほぼ中央に熱電対の接点がかかるようにセットし、推進薬にプロピールアルコールで接着した。その後、デシケータに2~3日以上入れて放置した後、供試体として使用した。この時、推進薬形状は7mm $\times$ 7mm $\times$ 35mmである。

## 3. 実験結果

### 3.1 燃焼速度

推進薬A, Bの燃焼速度と圧力の関係をFig. 1に示す。圧力0.3~10atmの範囲において推進薬A, Bの圧力指数は約0.72とほぼ等しく、nBF添加の推進薬Bの燃焼速度は推進薬Aに比較して、約2倍に増加

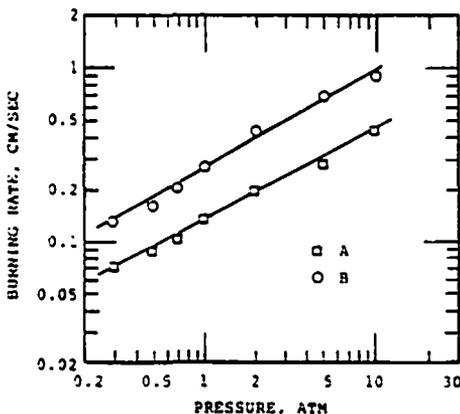


Fig. 1 Burning rate characteristics of AP propellants with and without nBF.

している。触媒の作用効果を明確にするために、次の式であらわされる触媒効率 $\eta$ を求めてFig. 2に示す。

$$\eta = \frac{r_B - r_A}{r_A} \quad (1)$$

ここで、 $r$ :燃焼速度、添字A, B:推進薬A, Bである。

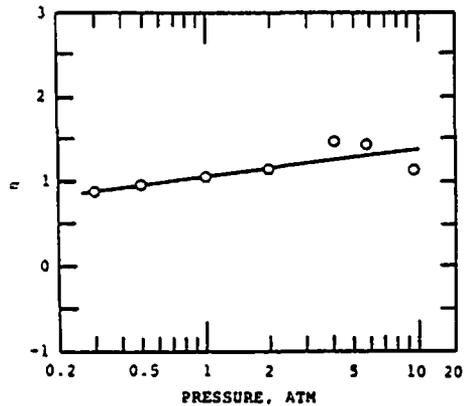


Fig. 2 nBF catalyst effects on burning rate characteristics.

横軸には圧力を縦軸には $\eta$ をとった。 $\eta$ は圧力の増加とともにいくぶん増加する傾向にあり、圧力0.3~10atmで、1~1.5の値をとっている。触媒作用効果の圧力の影響はほぼ一様であることから、ロケットモータに適用する圧力範囲の燃焼現象も1atm以下の低圧力での燃焼と同様であることが推定される。

### 3.2 固相分解

高圧DTAを用いて求めた固相分解特性で、推進薬A, BともAPの結晶転移に基づく吸熱ピークが約240°Cにあらわれている。さらに昇温していくと推進薬Aは約355°Cに発熱ピーク点を持つが、推進薬Bでは341°Cに発熱ピーク点を持っている。nBFを加えることによって発熱ピーク点は低温側へ移行し、nBFは固相で作用し、分解温度を低下する傾向にあることが考えられる。

### 3.3 燃焼速度の律速段階

燃焼圧力を低下することによって、燃焼表面近傍気相の反応速度は低下して、燃焼波は拡大され、表面近傍の状況を測定することが容易である。nBFの作用機構を明確にするために、低圧力下で燃焼し、燃焼波を拡大することにより、燃焼表面近傍の温度分布を測定し、燃焼速度の律速段階について検討した。

燃焼表面近傍の温度分布をFig. 3に示す。横軸には時間を縦軸には温度を示す。固相における温度上昇は非常に緩やかであるが、気相に入ると温度は大きく変動している。写真観察によるとAPの粒子下流に輝炎の局所的流れが現われている。この輝炎の局所的流れが、AP分解ガスとバインダ分解ガスの拡散火炎であると考えられ、熱電対が輝炎の局所的流れ内に入ることによって温度は高くなり、AP粒子が燃焼終了して、輝炎の局所的流れがなくなると温度は低下して、温度変動が発生している。熱電対接点の大きさはAP粒子に比

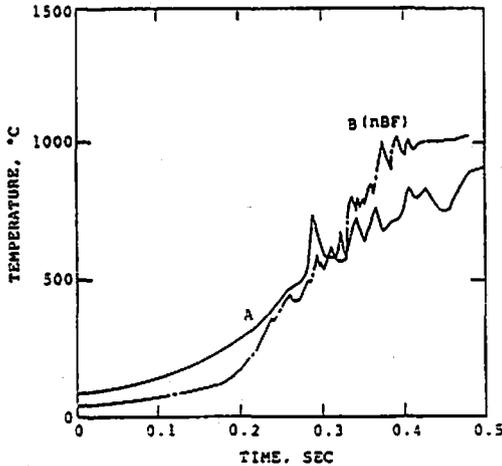


Fig. 3 Temperature profiles in the combustion zone of AP propellants with and without nBF at 0.5 atm.

較して小さく、気相における不均質な状況にそのまま追従していく。AP粒子下流の拡散火炎に熱電対接点が入った時には、温度は高く、バインダの下流の温度は低い。温度分布測定における温度変動は燃焼状況そのものをあらわしており、測定誤差ではない。表面温度、燃焼表面近傍気相の温度傾斜を平均値で評価しているのは、燃焼表面がAP、バインダの燃焼により構成されている不均質なものであることによる。

燃焼速度の律速段階を明確にするために、燃焼表面における次の熱平衡の式<sup>1)</sup>を用いて検討する。

$$r\rho_p [C_p(T_s - T_0) - Q_s] = \lambda_g (dT/dx)_s^+ \quad (2)$$

ここで、 $r$ : 燃焼速度、 $\rho_p$ : 推進薬密度、 $C_p$ : 推進薬の比熱、 $T_s$ : 表面温度、 $T_0$ : 推進薬初期温度、 $Q_s$ : 燃焼表面における発熱量、 $\lambda_g$ : 気相の熱伝導率、 $(dT/dx)_s^+$ : 燃焼表面近傍気相の温度傾斜である。燃焼表面近傍気相の時間に対する温度傾斜  $(dT/dt)_s^+$  を燃焼速度で除したものである。 $\lambda_g$ 、 $T_0$ 、 $C_p$ 、 $\rho_p$  は推進薬 A、B においてほぼ等しいことから、燃焼速度  $r$  を変化させるパラメータは (2) 式より、 $T_s$ 、 $Q_s$ 、 $(dT/dx)_s^+$  である。燃焼表面近傍の温度分布を測定することで求められるのは、 $T_s$ 、 $(dT/dx)_s^+$  であり、 $Q_s$  については (2) 式より算出できる。

燃焼表面近傍気相の温度傾斜  $(dT/dx)_s^+$  と圧力との関係を Fig. 4 に示す。 $(dT/dx)_s^+$  が圧力一定の時に変動している原因は、燃焼表面近傍の不均質さに基づくものである。推進薬 A、B の  $(dT/dx)_s^+$  は、0.3 ~ 1 atm の範囲においてほぼ等しく、気相から燃焼表面へ移動するエネルギーは正触媒 nBF を添加しても変化していないことを示している。燃焼表面温度  $T_s$  は

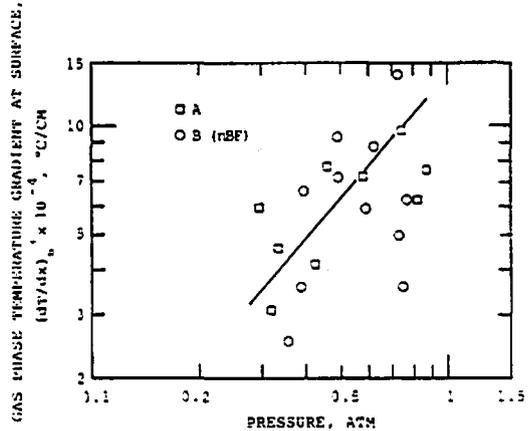


Fig. 4 Temperature gradient in the gas phase with and without nBF.

nBF を添加しても、圧力 0.3 ~ 1 atm の範囲においてほぼ等しく、約 400°C であった。このことから、nBF を添加することで、燃焼速度が増加する原因は、燃焼表面における発熱量  $Q_s$  の増加に基づいている。例えば、圧力 0.5 atm の時、(2) 式を用いて  $Q_s$  を算出すると、推進薬 A の  $Q_s$  は約 25 cal/g、正触媒 nBF を添加した推進薬 B の  $Q_s$  は約 70 cal/g となる。ここで、計算に用いた定数は  $\rho_p = 1.62 \text{ g/cm}^3$ 、 $C_p = 0.3 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ 、 $\lambda_g = 2 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^\circ\text{Csec}$ 、 $T_0 = 20^\circ\text{C}$  である。

### 3.4 気相の反応

推進薬が分解してから、最終火炎温度に達するまでの反応時間  $\tau_g$  は次の式より求められる。

$$\begin{aligned} u_g \tau_g &= dx \\ dx &= (T_f - T_s) / (dT/dx)_s^+ \\ u_g \rho_g &= r \rho_p \\ (dT/dx)_s^+ r &= (dT/dt)_s^+ \\ \tau_g &= \frac{dx}{u_g} = \frac{(T_f - T_s)}{u_g (dT/dx)_s^+} \\ &= \frac{\rho_g (T_f - T_s)}{\rho_p r (dT/dx)_s^+} \end{aligned}$$

ここで  $u_g$ : 燃焼表面におけるガス速度、 $\rho$ : 密度、 $T$ : 温度、 $dx$ : 反応層の厚さ、添字  $p$ : 推進薬、 $g$ : 気相、 $f$ : 最終火炎である。ゆえに、

$$\tau_g = \frac{\rho_g (T_f - T_s)}{\rho_p (dT/dt)_s^+} \quad (3)$$

である。燃焼表面近傍気相の温度分布より  $T_f$ 、 $T_s$ 、 $(dT/dx)_s^+$  が得られていることから、(3) 式より  $\tau_g$  を算出し、 $\tau_g$  と圧力との関連を Fig. 5 に示す。圧力の増加とともに  $\tau_g$  は減少し、 $\tau_g$  がばらついているのは、測定した  $T_f$ 、 $T_s$  が変動しているためである。nBF を

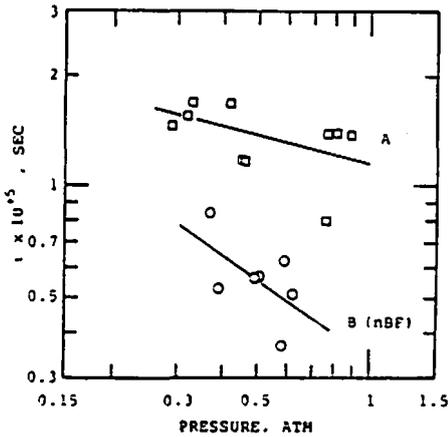


Fig. 5 Reaction time in combustion waves.

添加した推進薬の反応時間は、推進薬 A に比較して約 1/2 であり、nBF は燃焼表面近傍気相の反応速度を増加している。

ダブルベース推進薬のフィズゾンの反応次数を求めた手法<sup>12)</sup>を用いて、気相の反応次数を求める。

$$(dT/dx)_s^* = \frac{\dot{w}Q_g}{r\rho_p C_g} \quad (4)$$

$$\dot{w} = z_g P^d \exp(-E_g/RT_g) \quad (5)$$

ここで、 $\dot{w}$ : 気相の反応速度、 $Q_g$ : 気相における発熱量、 $C_g$ : 気相の比熱、 $z_g$ : 気相における衝突ひん度定数、 $E_g$ : 気相の活性化エネルギー、 $R$ : 気体定数、 $T_g$ : 気相の平均温度 ( $= (T_f + T_s)/2$ )、 $d$ : 反応次数、 $P$ : 圧力である、(4)式に(5)式を代入して整理すると、 $z_g P^d \exp(-E_g/RT_g) \cdot Q_g = (dT/dx)_s^* \cdot r\rho_p \cdot C_g$  ここで、推進薬 A, B で、燃焼速度および、 $(dT/dx)_s^*$  の圧力指数が等しいことから、推進薬 A, B とともに  $(dT/dx)_s^* \propto P^{1.3}$

$$r \propto P^{0.73}$$

である。ゆえに、

$$P^d = P^{1.9} \quad (6)$$

となり、反応次数は、推進薬 A, B とともに等しく約 2 である。nBF は気相においても作用しているが、反応次数が等しいことから、オーバールの気相の反応過程は変えていないものと考えられる。

### 3.5 AP 粒子の燃焼速度

燃焼表面近傍の温度分布より、気相において、AP 粒子燃焼に基づく温度変動が得られた。AP 粒子が燃焼することで発生している高温持続時間  $\tau$  で AP 粒子の粒径  $D$  を除すると AP 粒子の燃焼速度  $r_{AP}$  が得られる。

$$r_{AP} = D/\tau$$

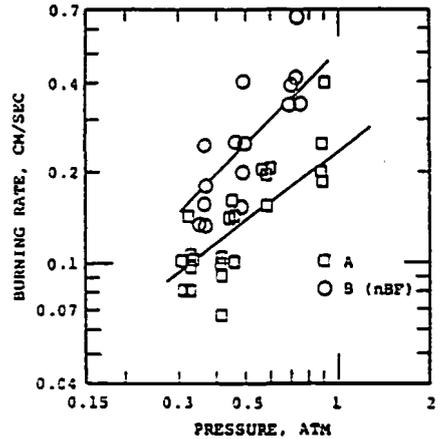


Fig. 6 Burning rate of the AP particles in AP propellants with and without nBF.

$r_{AP}$  と圧力の関係を求めて Fig. 6 に示す。AP 粒子径は  $20\mu\text{m}$  のものである。AP 粒子径の分散および、燃電対と AP 粒子との相対位置関係が一定でないことから、燃焼速度はばらついている。nBF を添加した推進薬 B 中の  $r_{AP}$  は推進薬 A 中の  $r_{AP}$  よりも大きく、約 2 倍に達している。nBF 添加による  $r_{AP}$  の増加量は触媒効率  $\eta$  に等しい。nBF は AP 粒子の分解速度を増加し、それによって、主に推進薬の燃焼速度を増加している。

### 4. 結論

nBF の作用機構をまとめて次に示す。

- (1) nBF を AP 系コンポジット推進薬に添加すると、燃焼速度は増加し、nBF を外割で 2.0 部添加した時、圧力 0.3 ~ 10atm において触媒効率は 1.0 ~ 1.5 である。
- (2) nBF を推進薬に添加すると、燃焼表面温度、気相から固相への熱移動量にほとんど影響を及ぼさないが、燃焼表面における発熱量を増加し、燃焼速度を増加している。
- (3) 燃焼表面気相の反応速度は nBF を添加することによって増加し、反応速度の逆数に比例する反応時間は、nBF を添加することによって約 1/2 に減少している。気相の反応次数は nBF の添加の有無にかかわらず約 2 であり、オーバールの気相の反応過程は変化していないものと考えられる。
- (4) nBF は AP 粒子の燃焼速度を約 2 倍に増加している。
- (5) nBF は、推進薬の固相において作用して固相分解過程における発熱量を増加させ、さらに気相反応速度を増大させる。

### 謝辞

本研究を遂行するに当り、助言をいただきました宇

宙科学研究所, 岩間教授に御礼申し上げます。

文 献

- 1) Kubota, N., "Survey of Rocket Propellants and Their Combustion Characteristics", *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Summerfield, M. Series Edited-in Chief Vol. 90, "Fundamentals of Solid Propellant Combustion", 1984.
- 2) Kubota, N., Ichida, M. and Fuzisawa, T.; *AIAA J.*, Vol. 20, No. 1. 1982.
- 3) Kubota, N., Takizuka, M. and Fukuda, T.; *AIAA Paper* 81-1582, 1981.
- 4) Kubota, N., Kuwahara, T., Miyazaki, S., Uchiyama, K., and Hirata, N. ; *AIAA Paper* 84-1435, 1984.
- 5) Pittman, C. V. Jr. ; *AIAA J.*, Vol. 7, No. 2, 1969.
- 6) Glaskova, A. P. ; *AIAA Paper* 74-120, 1974.
- 7) Kishore, K. and Sunitha, M. R. ; *AIAA J.*, Vol. 17, No. 10, 1979.
- 8) Pearson, G. S. ; *Combustion and Flame*, 14, 1970.
- 9) Kubota, N. and Hirata, N. ; *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute 1984.
- 10) 桑原卓雄, 久保田浪之介 ; *工業火薬協会誌*, 42, 6, 1981.
- 11) 久保田浪之介 ; *工業火薬協会誌*, 41, 4, 1980.
- 12) Kubota, N. ; *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute 1978.

---

Mechanism of nBF Catalyst Action on Burning Rates  
of AP Composite Propellants

by Takuo KUWAHARA\*

The burning rate of AP (ammonium perchlorate) composite propellants is increased by the addition of nBF (normal-butyl-ferrocen). Experiments to determine the site and mode of the action of nBF were carried out by using microphotographs and microthermocouples. The results indicate that the solid phase reaction process is altered and the heat release at the burning surface is increased significantly by the addition of nBF. The gas phase reaction rate is increased by the catalyst, however, the heat feedback from the gas phase to the burning surface is remained unchanged. The burning rate of the individual AP particles which are mixed with a binder and nBF is increased.

(\*Aeronautical & Space Divison, Nissan Motor Co., Ltd., 1990 Shinmachi  
Matoba, Kawagoe, Saitama 350, Japan)