

Fig. 1 Burning rate characteristics of double-base propellants with and without LiF.

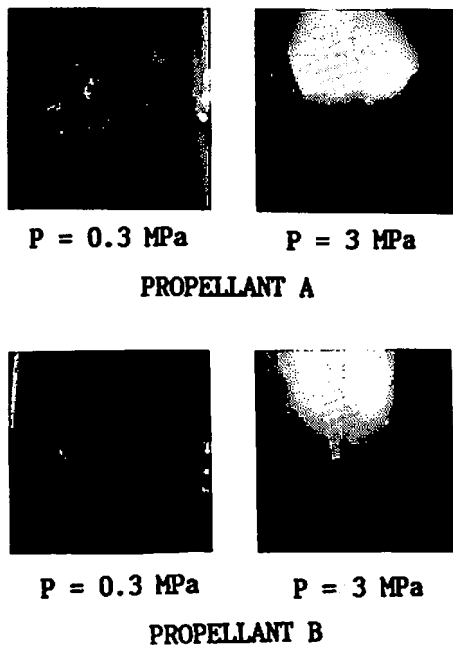


Fig. 2 Flame structures of double-base propellants with and without LiF.

焼圧力が0.7MPa以上の領域ではプラトー燃焼特性を示していることがわかる[n 指数:0.58(推進薬A)→0.27(推進薬B)]。

3.2 燃焼表面の観察

推進薬Aと推進薬B(LiF添加)の燃焼圧力 $P = 0.3$ MPaと3MPaにおける燃焼火炎の写真をFig. 2に示す。明らかに、LiFを添加したことにより燃焼状態が変化していることがわかる。 $P = 0.3$ MPaでは燃焼中に多量の固体成分が発生、 $P \geq 0.7$ MPaでは燃焼表面全体に粒状成分が生成している。

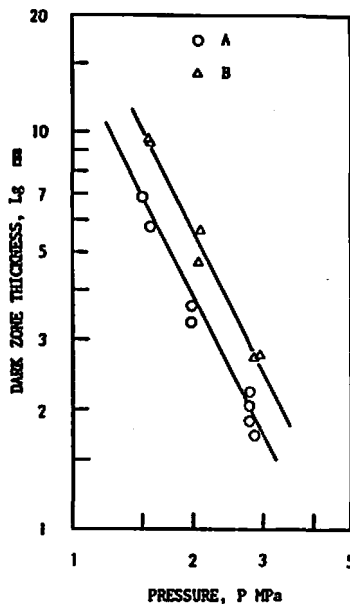


Fig. 3 Thickness of dark zone with and without LiF.

燃焼圧力 $P = 0.3$ MPaで燃焼中に生成する固体成分(燃焼残渣)は、熱分析の結果からLiFとカーボンが主成分であり、燃焼圧力 $P = 1 \sim 3$ MPaで燃焼中に生成する粒状成分は熱分析及びX線回折より、LiFであることがわかった。これは推進薬中のLiFが燃焼表面で凝縮して生成したものと考えられる。

粒状成分が完全に生成していない燃焼圧力(0.4~0.5 MPa)でも燃焼速度の増加は約2倍あり、粒が完全に生成している時(0.7~2.0MPa)と同程度の燃焼速度の増加があることから、直接的に燃焼中の粒の生成と燃焼速度の増加現象は関係がないと考えられる。しかしながら、燃焼表面に生成する物質がLiFであるということは、LiF自体は全く変化せず燃焼速度を増加させていることになる。

さらに、低圧領域($P = 0.3$ MPa)の燃焼中に多量のカーボンが発生することより、LiFの触媒作用が鉛化合物の触媒作用機構と類似していると考えられる。

3.3 火炎構造

3.3.1 気相の反応時間

推進薬A、Bについて卸炎と燃焼表面との距離 L と燃焼圧力 P との関係をFig. 3に示す。 L と P の間には次の関係式が成り立つ。

$$L = a P^d \quad (1)$$

ここで d は気相の圧力指数でこのグラフの傾きで定義される。

$$d = (\partial \ln Lg / \partial \ln P)_T \text{より}$$

Table 2 Reaction time in dark zone with and without LiF.

薬種	P (atm)	r (m/s)	Lg (m)	Td (K)	τg (s)
A	15	2.6×10^{-3}	7.0×10^{-3}	1100	8.72×10^{-3}
	30	3.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1100	2.99×10^{-3}
B	15	4.9×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1200	6.36×10^{-3}
	30	5.9×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1200	2.52×10^{-3}

推進薬 A の $d = -2.01$, 推進薬 B(LiF 入り) の $d = -2.03$ である。

気相の反応時間 τ は(2)式で定義される。

$$\tau_g = L_g / u_g \quad (2)$$

気相—固相での質量保存式(3)と固相での状態方程式(4)により τ_g は(5)式で与えられる。

$$u_g = r \cdot \rho_p / \rho_g \quad (3)$$

$$\rho_g = M \cdot P / R \cdot T_d \quad (4)$$

$$\tau_g = (L_g \cdot M \cdot P) / (\rho_p \cdot r \cdot R \cdot T_d) \quad (5)$$

ここで L は輝炎と燃焼表面との距離 (m) , r は燃焼速度 (m/s) , u_g はガス流速 (m/s) , ρ_p は推進薬密度 ($1.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) , ρ_g はガス密度 (kg/m^3) M はガス分子量 (29.24 kg/kmol) , P は燃焼圧力 (atm) , R は気体定数 ($82.06 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{K} \cdot \text{kmol}$) , T_d はガス温度 (K) を表す。輝炎と燃焼表面との距離 L と燃焼速度 r 及びガス温度 T_d の測定結果から求めた τ_g を Table 2 に示す。LiF を添加した推進薬は、LiF を添加していない推進薬に比べて気相の反応時間が短くなっていることがわかる。

3.3.2 気相の反応次数

輝炎を形成する気相の反応速度 ω_g は

$$\rho_g \cdot u_g = \int_0^{L_g} \omega_g dx \quad (6)$$

で表される。この反応速度 ω_g が燃焼表面から L_g の中で一定と仮定すると、 ω_g には次の関係式が成り立つ。

$$\omega_g = \rho_p \cdot r / L_g \quad (\rho_p \cdot r = \rho_g \cdot u_g) \quad (7)$$

$$\sim P^{n-d} \sim P^k \quad (8)$$

ここで k は気相の反応次数、 m は燃焼速度の圧力指数、 ρ_p は推進薬密度 (kg/m^3) , r は燃焼速度 (m/s) , ρ_g はガス密度 (kg/m^3) , u_g はガス流速 (m/s) を表す。Table 3 にこれら m, d, k の値を示す。

このように気相の反応次数は触媒の有無にかかわらずほぼ一定でこれは気相の基本的反応機構が触媒 (LiF) の添加によっては変化していないことを示している。

3.4 燃焼波温度分布

すでに報告されているダブルベース推進薬の燃焼波

Table 3 Overall order of chemical reaction with and without LiF

	無触媒推進薬 (A)	触媒推進薬 (B)
m	0.58	0.27
d	-2.01	-2.03
k	2.59	2.30

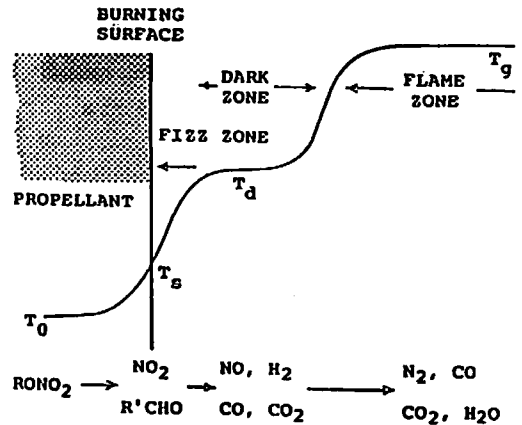


Fig. 4 Combustion wave structure of double-base propellant.

構造は Fig. 4 に示す通りである。代表的な燃焼波温度分布の測定結果を Fig. 5 に示す。温度分布の測定結果より得られた燃焼表面温度 T_s 及びダークゾーン開始温度 T_d を Fig. 6 に示す。触媒 (LiF) 添加によって燃焼表面温度は変わらないが (約 530K) , ダークゾーン開始温度が約 100K 高くなっていることがわかる。

燃焼表面での熱バランスより気相から燃焼表面へのフィードバックする熱と燃焼表面での発熱量を求めた。燃焼表面での熱バランスは次式で表される。

$$\rho_p \cdot C_p \cdot r (T_s - T_0) = \lambda_g (dT/dx)_{s^+} + \rho_p \cdot r \cdot Q_s \quad (9)$$

$$(dT/dx)_{s^+} = (dT/dt)_{s^+} / r \quad (10)$$

ここで ρ_p は密度 ($1.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) , C は比熱 (1.3

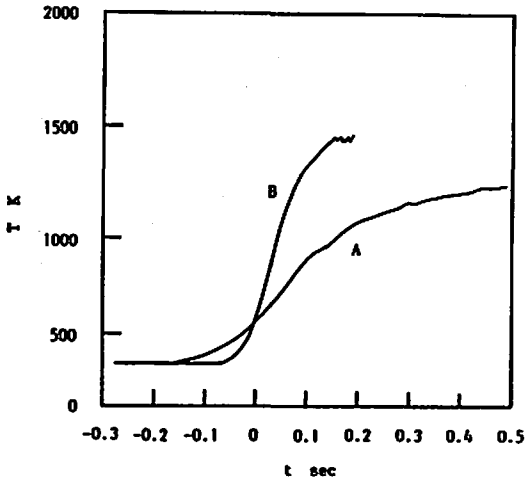


Fig. 5 Temperature profiles in the combustion wave of double-base propellants with and without LiF at 0.8 MPa.

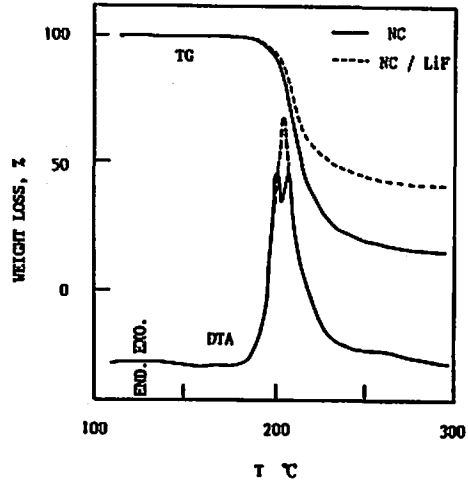


Fig. 7 DTA and TG results for NC and NC / LiF (2/1).

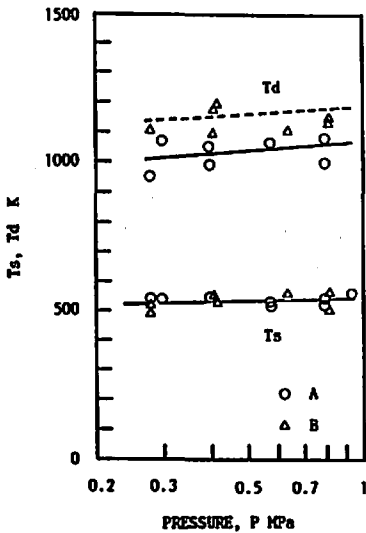


Fig. 6 Burning surface temperature (T_s) and dark zone temperature (T_d) with and without LiF

kJ/kgK), r は燃焼速度 (m/sec), λ_g は気相の熱伝達率 ($8.4 \times 10^{-3} \text{kJ/m sec K}$), $(dT/dt)_s^+$ は気相の温度の立ち上がり (K/sec), $(dT/dx)_s^+$ は気相の温度傾斜 (K/m), Q_s は燃焼表面での発熱量 (kJ/kg)を表す。

燃焼圧力 0.7MPaにおける燃焼表面上の気相の温度傾斜 $(dT/dx)_s^+$ は推進薬Aで $1.9 \times 10^6 \text{K/m}$, 推進薬Bで $2.5 \times 10^6 \text{K/m}$ と触媒 (LiF)の添加により気相の温度傾斜は大きくなっており, 気相から燃焼表面へフィードバックする熱流束が増加しているといえる。さらに,

燃焼表面で発生する反応熱 Q_s は燃焼圧力 0.7MPaにおいて推進薬Aで 250kJ/kg , 推進薬Bで 275kJ/kg の触媒の添加により Q_s も若干大きくなっていることがわかる。

3.5. 熱分解特性

燃焼状況を見る限り, 明らかにLiFの添加によりダブルベース推進薬の固相分解過程が変化していることがわかる (燃焼中に多量のカーボンが発生)。そこで, このLiF添加による固相分解過程の変化を調べるため, NC及びLiFを添加したNCの熱分解特性を調べた (Fig. 7)。NCにLiFを添加したことによりNCの発熱分解ピークが変化しており, LiFがNCの熱分解過程に影響を与えていることを示している。但し, 本研究の結果よりその作用機構を明確にすることはできなかった。

4. 結論

LiFのダブルベース推進薬の燃焼速度に対する触媒作用について以下の結論が得られた。

1. LiFはダブルベース推進薬のスーパーレイト燃焼触媒として作用する。

2. ダブルベース推進薬に添加されたLiFは, 熱分解→燃焼という過程においてそれ自身は化学的には全く変化することはないが, LiFの微粒子は燃焼表面において, 溶解して凝縮することにより, 大きな球状粒子として生成する。

3. LiFは固相で作用し, 気相に飛び出す反応種を変化させ, フィットゾンの反応速度を増大させる。その結果, 気相から燃焼表面への熱流束が増加してスー

パーライト燃焼を引き起こす。

4. 輝炎を形成する気相の反応次数はLiFを添加しても大きく変化することなく, 2.3~2.6の値を示す。

文 献

- 1) Kubota, N. and Hirata, N. : Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1984.
- 2) 石川, 荒木, 福田, 久保田 : 触媒を添加したダブルベース推進薬の燃焼速度, 工業火薬協会56年度年会講演要旨集, pp. 65~66, 1981.
- 3) Lengelle, G., Bizot, A., Duterque, J., and Trubert, J. F. : Steady-State Burning of Homogeneous Propellants, Fundamentals of Solid Propellant Combustion (K. K. Kuo M. Summerfield, Eds.) , Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, Chap. 7, pp. 361~407, AIAA, 1984.
- 4) Kubota, N. : Survey of Rocket Propellants and Their Combustion Characteristics, Fundamentals of Solid Propellant Combustion (K. K. Kuo and M. Summerfield, Eds.) , Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, Chap. 1, pp. 1~52, AIAA, 1984.

Combustion Mechanisms of Double-Base Propellants Containing LiF

by Satoshi Sakamoto* and Koichiro UCHIYAMA**

The addition of lithium fluoride (LiF) to Double-Base Propellants increases the burning rate about twofold within some burning pressure ranges. The super rate effects of LiF were investigated in a chimney type strand burner with video recording and fine thermocouple technique. The added LiF shows no chemical change throughout the propellant combustion processes. It acts on the solid phase decomposition process, and generates the gaseous species fraction which is different from that of the noncatalyzed propellant. Subsequently, the reaction rate in the fizz zone is increased and the heat flux feedback from the fizz zone to the burning surface is increased. This increased heat flux produces the observed "super rate burning".

(*Propulsion System Research Center, Daicel Chemical Industries, Ltd., 805 Umaba, Ibogawa-cho, Ibo-gun, Hyogo 671-16, Japan.

**Chemicals & Explosives Laboratory, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nishimon, Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi 470-23, Japan).