



Table 1 Propellant compositions tested in this study

| Prop | (wt%) |    |    |    |
|------|-------|----|----|----|
|      | HTPB  | AN | AP | A1 |
| 1    | 20    | 60 | 0  | 20 |
| 2    | 20    | 50 | 10 | 20 |
| 3    | 20    | 40 | 20 | 20 |
| 4    | 20    | 20 | 40 | 20 |
| 5    | 20    | 0  | 60 | 20 |

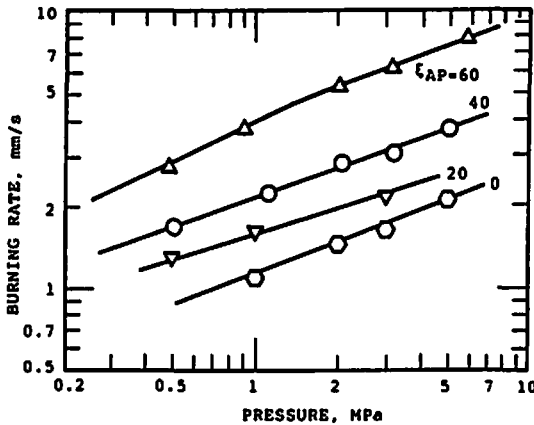


Fig. 3 Burning rate characteristics of AN propellants

物との関係をFig. 2に示す。燃焼圧力は1 MPaである。 $\xi_{AP}$ の増加とともにHCl, COの濃度が増加し,  $N_2$ ,  $H_2$ は減少している。HClの濃度はAPの混合量の増加に伴い増加しているが、最大値は $\xi_{AP}=60$ wt%の時、モル分率で約4%である。Alは反応生成物としてはほとんど存在せず酸化されて $Al_2O_3$ となり、 $Al_2O_3$ も固体又は液体の状態が存在し、理論上AlはANに酸化されている。

### 3. 実験結果及び考察

7 mm × 7 mm × 70 mmの推進薬小片を、 $N_2$ ガスで加圧したチムニー型ストランドバーナ内で燃焼し、ヒューズ切断法により燃焼速度を測定した。燃焼表面近傍での熱移動機構を求めするために線径2.5, 12.5  $\mu$ mのPt-Pt10%Rhの熱電対を推進薬中に埋め込んで温度分布を測定した。AN, AP, Alの反応性を求めるために、推進薬の示差熱分析(DTA)及び、熱重量分析(TG)を行った。これらの測定はHeガスで1 MPaに加圧して行い、昇温速度0.33K/sの条件で測定した。

#### 3.1 燃焼速度特性

実験で用いた推進薬の組成をTable 1に示す。

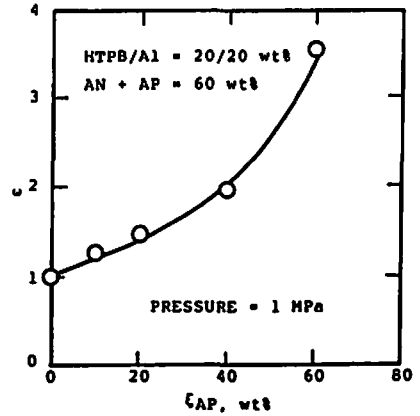


Fig. 4 Effect of the concentration of AP on burning rate ratio

HTPBの混合量は20wt%, Alの混合量は20wt%と一定であり、APとANの混合量の合計は60wt%である。APの混合量は0, 10, 20, 40, 60wt%と増加した。使用したAPの平均粒径は40  $\mu$ mでAlの平均粒径は2.5  $\mu$ m, ANの粒径は20~350  $\mu$ mで広い粒度分散を有している。

燃焼速度と圧力との関係をFig. 3に示す。燃焼速度は圧力の増加に伴い $\log(\text{圧力}) - \log(\text{燃焼速度})$ の関係で直線的に増加している。APの混合量が0 wt%のAN系コンポジット推進薬は圧力1 MPaで約1 mm/sの燃焼速度であり、現用のAP系コンポジット推進薬の燃焼速度に比較して小さい。燃焼速度の圧力指数は0.31~0.47でAPの混合量によって異なるが、現用のAP系コンポジット推進薬の圧力指数とはほぼ同じ値である。APの混合量0 wt%のAN系コンポジット推進薬は0.5 MPa以下では着火するが、途中で燃焼中断する。

APの混合量とAN系コンポジット推進薬の燃焼速度に対する燃焼速度の増加量 $\epsilon$ との関係を求めてFig. 4に示す。燃焼圧力は1 MPaである。APの混合量 $\xi_{AP}$ を増加することで $\epsilon$ は一様に増加している。 $\xi_{AP}=40$  wt%において $\epsilon$ は2に達し、 $\xi_{AP}=60$ wt%(AP系コンポジット推進薬)において、燃焼速度は $\xi_{AP}=0$  wt%(AN系コンポジット推進薬)の燃焼速度に比較して約3.4倍に増加している。ここで $\epsilon$ は $\xi_{AP}=0$  wt%のときの燃焼速度 $r_{AN}$ とAPを混合した時の燃焼速度 $r$ の比である。

#### 3.2 熱分解特性

推進薬の示差熱分析の結果をFig. 5に示す。 $\xi_{AP}=0$  wt%のAN系コンポジット推進薬は396Kと438Kに吸熱ピークを示し、522Kに発熱ピークを示す。一方、APを20wt%混合した $\xi_{AP}=20$ wt%の推進薬の場合、低温側の吸熱発熱ピークはAN系コンポジット推進薬

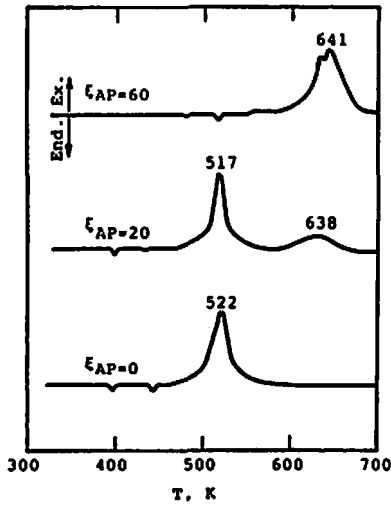


Fig. 5 DTA results of AN propellants

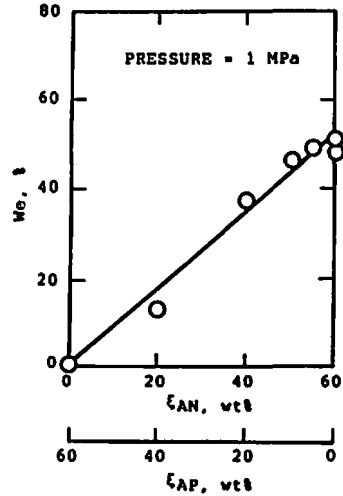


Fig. 7 Effect of the concentrations of AN on weight loss

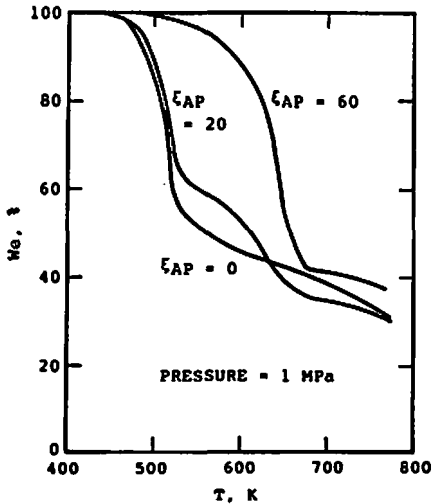


Fig. 6 Weight loss characteristics of AN propellants with TG

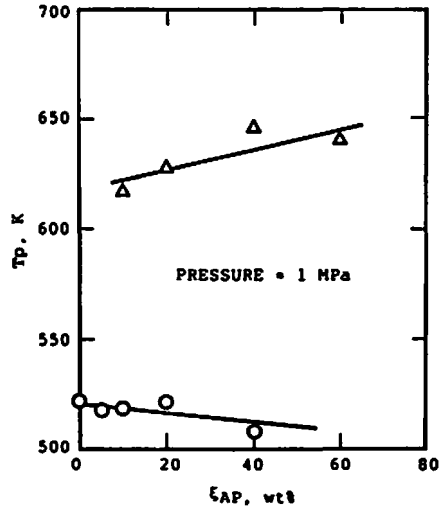


Fig. 8 Peak temperatures characteristics of AN propellants with DTA

とほぼ同様であるが、発熱ピークが638Kの高温側にも現れている。 $\epsilon_{AP}=60$ wt%のANをすべてAPに置きかえた推進薬はAPの結晶転位に基づく513Kに吸熱ピークが、641Kに発熱ピークが現れている。AN系コンポジット推進薬にAPを混合すると、ANとAPの両者のそれぞれの熱分解特性が現れている。

推進薬の熱重量分析の結果をFig. 6に示す。試料は773Kまで昇温しているが、分解特性の取得後に残渣が多量に存在しているのは、固形物として未反応のAlや反応生成物の $Al_2O_3$ が残っているためである。AN系コンポジット推進薬の場合440Kから重量は減少しており、約523Kで反応が終了している。APを20

wt%混合すると、1段目の分解はAN系コンポジット推進薬と同様に440Kで始まり、約523Kで終わっているが、それからさらに高温側に2段目の分解が発生している。AN系コンポジット推進薬にAPを混合すると、分解は2段に分かれている。AP系コンポジット推進薬の場合は、AN系コンポジット推進薬に比較して重量減少のスタートは約490Kと高温側に移動し、分解終了も高温側に移行している。次にTGの結果より1段目の重量減少 $We$ とANの混合量 $\epsilon_{AN}$ との関係を求めてFig. 7に示す。圧力は1 MPaである。 $\epsilon_{AN}$ の増加に対して $We$ は一律に増加し $\epsilon_{AN}=40$ wt%のとき $We$ は36%、 $\epsilon_{AN}=60$ wt%のとき $We$ は53%であり、両者

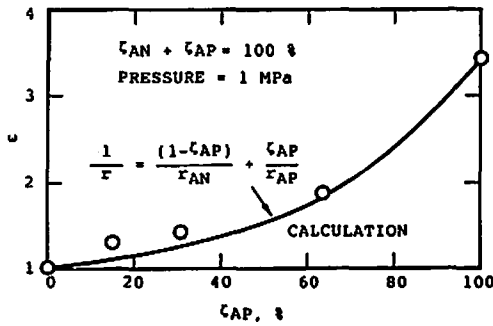


Fig. 9 Relationship between volume percents of AP and burning rate ratio

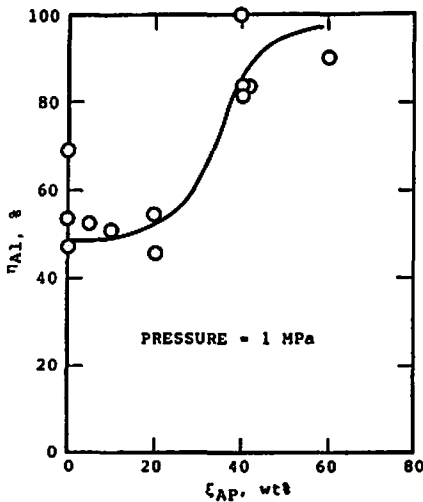


Fig. 10 Effect of the concentration of AP on combustion efficiencies of Al

は比例関係にある。APの混合量によらずANは1段ではほぼ分解を終了していることが得られた。

さらにDTAを用いて測定した結果より、発熱ピークと $\xi_{AP}$ の関係を求めてFig. 8に示す。圧力は1 MPaであり、 $\xi_{AP}$ の増加に対して発熱ピーク温度は低温側と高温側に分かれている。低温側は510~520K、高温側は620~645Kとはほぼ一様の値を示している。このことからAPとANの分解特性が $\xi_{AP}$ の混合量によらず発生し、両者が独立して分解していることが考えられる。

### 3.3 燃焼速度特性

固相の分解特性よりAPとANが独立して分解していることから、ANとAPとが独立して燃焼するモデルを用い、燃焼速度の増加量 $\epsilon$ とAPの体積充填率 $\zeta_{AP}$ との関連を求めてFig. 9に示す。推進薬の燃焼速度 $r$ は $\zeta_{AP}$ の関数として次のように表される<sup>9)</sup>。

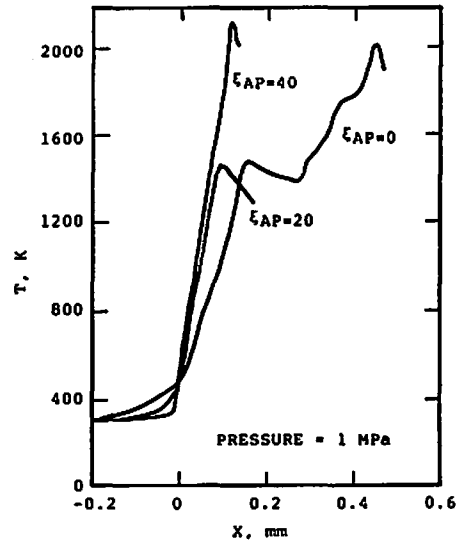


Fig. 11 Temperature profiles in the combustion wave of AN propellants

$$1/r = \zeta_{AP}/r_{AP} + (1 - \zeta_{AP})/r_{AN} \dots\dots\dots (1)$$

$r_{AP}$ はAPの混合量60wt%のときの燃焼速度で $r_{AN}$ は $\xi_{AP} = 0$  wt%のときの燃焼速度である。

$\xi_{AP}$ と $\zeta_{AP}$ との関係は

$$\begin{aligned} \zeta_{AP} &= \xi_{AP}/60/\rho_{AP}/(\xi_{AP}/60/\rho_{AP} + (1 - \xi_{AP}/60)/\rho_{AN}) \\ &= \xi_{AP}/60/(\xi_{AP}/60 + (1 - \xi_{AP}/60)\rho_{AP}/\rho_{AN}) \\ (\xi_{AP}/60 = \eta \text{ とすると}) \\ &= \eta/(\eta + (1 - \eta)\rho_{AP}/\rho_{AN}) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

であり、ここで $\rho_{AP}$ はAP粒子の密度、 $\rho_{AN}$ はAN粒子の密度である。Fig. 9に示すように、 $\zeta_{AP}$ と $\epsilon$ の関係で計算値と実験値はほぼ一致しており、AP粒子とAN粒子とが独立して燃焼しているものと考えられる。

### 3.4 Alの燃焼性

熱重量分析において773Kまで昇温したのち常温に戻して残渣の量を求め、残渣がAlと $Al_2O_3$ で構成されているとしてAlの燃焼効率 $\eta_{Al}$ を求めた。 $\eta_{Al}$ は次の式で与えられる。

$$\eta_{Al} = W_{Al}/W \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $W_{Al}$ : $Al_2O_3$ 中のAlの重量、 $W$ は初期Alの重量である。 $Al_2O_3$ 中のAlの重量は次の式より求めた。

$$\begin{aligned} 102/54 \times W_{Al} + W_i &= W_r \\ W_{Al} + W_i &= 0.2W_i \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで $W_r$ は残渣量、 $W_i$ は初期試料重量で、 $W_i$ は未反応のAlの重量である。 $\eta_{Al}$ と $\xi_{AP}$ との関係をFig. 10に示

す。 $\xi_{AP}$ が20wt%以下では $\eta_{AI}$ は約50%と低いが、APが40wt%以上混合されるとAIの反応量は増加し、 $\eta_{AI}$ は約80%以上に達していることが得られた。

### 3.5 燃焼波構造

APを0, 20, 40wt%混合した推進薬の燃焼表面近傍の温度分布を求めFig. 11に示す。燃焼圧力は約1 MPaである。AN系コンボジット推進薬にAPを混合することで、気相での温度上昇は大きくなっている。Xは燃焼表面からの距離でありX=0のところが燃焼表面である。APの混合量によらず理論断熱火炎温度は約2300K以上に達しているが、測定した火炎温度は1500~2100Kとばらついている。燃焼圧力が1 MPaにおける燃焼表面近傍の気相の温度傾斜  $(dT/dx)_{s^*}$  を求めると、 $\xi_{AP}=0$  wt%のとき  $(dT/dx)_{s^*}$  は平均値で約  $5 \times 10^3 \text{K/cm}$  で、 $\xi_{AP}=20$  wt%で  $10 \times 10^3 \text{K/cm}$ 、 $\xi_{AP}=40$  wt%で  $16 \times 10^3 \text{K/cm}$  である。AN系コンボジット推進薬の  $(dT/dx)_{s^*}$  に比較してAPを40wt%混合すると  $(dT/dx)_{s^*}$  は約3倍大きくなっている。推進薬の燃焼生成物はAPの混合量に対して大きな差がないことから、気相における熱伝導率は等しいものと考えられる。ゆえに、AN系コンボジット推進薬にAPを混合することで  $(dT/dx)_{s^*}$  は増加し、気相から燃焼表面への熱の移動量が大きくなり、燃焼速度は増加していることが得られた。

### 4. 結 論

- (1) AN系コンボジット推進薬にAPを混合すると燃焼速度は増加し、ANをすべてAPに置き換えると燃焼圧力1 MPaのとき、燃焼速度は3.4倍に増加している。
- (2) AN系コンボジット推進薬にAPを混合した時、分解は2段に分かれており、ANの混合量と1段目の分解量とはほぼ等しく、発熱ピーク温度もAN分解に基づく510~520Kと、AP分解に基づく620~645Kと2つに分かれてあられ、ANとAP

とはそれぞれ独立して分解している。

- (3) 推進薬の燃焼速度とAPの混合量との関係は、AN粒子とAP粒子が独立して燃焼するモデルであらわされる。
- (4) AN系コンボジット推進薬にAPの混合量を増加すると、AIの燃焼効率は増加し、ANに比較してAPのほうがAIを酸化する能力が高い。
- (5) AN系コンボジット推進薬にAPを混合すると、気相から燃焼表面への熱の移動量が増加し、燃焼速度を増加している。

### 文 献

- 1) 宮内一夫, 山崎隆久, 桑原卓雄, 久保田浪之介, "ANPL推進薬の燃焼", 工業火薬, 48, 77, (1987).
- 2) H. Tokui, T. Saitoh, K. Hori, K. Notono, and A. Iwama, "Synthesis and Physico-Mechanical Properties of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and the Application of GAP / Ammonium Nitrate based Propellants to a small motor", Proceedings of the 21st International Annual Conference of ICT, PP. 7. 1-7. 14, (1990)
- 3) M. Brewster, T. Sheridan, and A. Ishihara, "Ammonium Nitrate-Magnesium Propellant Combustion and Heat Transfer Mechanism", AIAA Paper 91-2195, (1991).
- 4) N. Kubota, K. Katoh, and G. Nakashita, "Combustion Mechanism of GAP / AN Propellants", Proceedings of the 22nd International Annual Conference of ICT, PP. 42.1-42.9, (1991)
- 5) N. Kubota and T. Masamoto, "Flame structures and Burning rate Characteristics of CMDB Propellants", Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute pp. 1201-1209, (1977).

## Burning mechanism of ammonium nitrate/aluminum composite propellants

by Takuo KUWAHARA\* and Noboru SHINOZAKI\*

The combustion characteristics and Aluminum (Al) combustion efficiencies of Ammonium Nitrate (AN) / Ammonium Perchlorate (AP)/ Al propellants were studied. The burning rate of AN propellants is increasing with increasing the concentration of AP, however the pressure exponent of burning rate is not changed. AP particles decompose independently of AN particles. The heat feedback from the gas phase to the burning surface of AN propellants is increasing with increasing the concentration of AP particles. Al combustion efficiency in AN / Al propellants increases with increasing the concentration of AP and it is rapidly increasing at  $\xi_{AP}$  40wt%.

(\*Research & Development Center Aerospace Division, Nissan Motor Company Ltd, 1990, Matobashinmachi, Kawagoe-City, Saitama-Prefecture, 350 Japan)

---