

高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構(第4報)

—高エネルギーバインダの効果について—

馬崎 運*, 甲斐竜己*, 阿南敏行*

過塩素酸アンモニウム(AP)系コンポジット推進薬のバインダ成分中のエネルギー量が高い

ほど燃焼速度は速くなる。本研究に供試した推進薬は全て本試験圧力範囲内では燃焼中断を示さず、

バインダ成分中のアジドメチルメチルオキサタン(AMMO)の含有量が80%以上になると、
圧力4MPaで燃焼が中断した。推進薬の断熱火炎温度が高くなるほど燃焼速度が速くなる傾向を示す。
推進薬の燃焼熱は、バインダ成分中のAMMOの含有量が80%以下では、AMMOの含有量が多くなるほど高くなり、燃焼熱が高くなるほど断熱火炎温度も高くなる傾向を示す。
推進薬の燃焼熱が高くなるほど燃焼速度も高くなる。アジ化ポリマ単体の燃焼速度の律速段階は凝縮相反応であることが一般的に知られているが、本研究の結果及び第3報の結果より、AP系コンポジット推進薬においては気相から燃焼表面への熱流束が推進薬の燃焼速度の律速段階に影響を与えていると考えられる。

1. はじめに

第2報及び第3報において、AP系コンポジット推進薬のバインダ成分が燃焼速度に対してどのような影響を与えるのかを種々なバインダ成分を使用して検討を行った。その結果、バインダ成分により燃焼機構に及ぼす影響が異なり、ポリエステリポリオール(PO)及びポリプロピレングリコール(PPG)をバインダとする推進薬はGranular-Diffusion-Flame(GDF)理論が適用できないが、AMMOはGDF理論が適用できることが確認できた。また、AMMOをバインダとする推進薬は測定圧力領域において拡散過程が律速段階になっていることが確認された。更に、温度感度に及ぼす影響についても検討を行った結果、低圧域では燃焼表面近傍における凝縮相反応が律速していると考えられた。しかしながら、燃焼表面近傍における気相反応の温度感度に及ぼすバインダの影響が燃焼速度の温度感度に対しても影響を与えていることが考えられた。これらの結果より、バインダ成分はAP系コンポジット推進薬の燃焼速度の律速段階に影響を与えることが確認された。又、高エネルギーバインダであるア

ジ化ポリマーは、ポリマー中のアジド基含有量が多くなるに従い燃焼速度が速くなる傾向を示す¹⁾。

そこで本研究ではアジ化ポリマーの燃焼速度に対する影響を明確にするために、バインダ成分中のアジ化ポリマーの含有量を変化させ燃焼速度に対してどのように影響を与えるのかを検討した。アジ化ポリマーとしては、前報まで試料として使用していたAMMOを使用した。

2. 実験

2.1 試料

実験に使用した推進薬は重量比率でAP/バインダ=80/20に固定した。バインダ成分中のアジ化ポリマー含有量をコントロールするため、AMMOと不活性ポリマーを一定の割合で混合したものを使用した。AMMOと混合する不活性ポリマー成分としては、AMMOと相溶性がよく、負の生成熱を有するポリプロピレングリコール(以下PPG)を使用した。バインダ中のAMMOとPPGの比率は重量比で、AMMO/PPG=100/0、80/20、60/40、40/60、20/80、0/100とした。バインダの硬化にはイソシアネート(IPDI)を使用した。また、バインダ成分には可塑剤を重量で20%含んでいる。AP粒子は200 μ m/35 μ m/5 μ mの粒径のものを重量比で50/25/25で混合し重量平均粒径を110 μ mとし、第2報と第3報で供試した推進薬よりも重量平均粒径を小さく

1997年1月28日受理
*旭化成工業(株)化学研究所
〒870-03 大分県大分市大字里2620
TEL 0975-92-2340
FAX 0975-92-9603

Table 1 Composition of the propellants used in this study

AP (wt.%)	AMMO/PPG (wt.%)
80	20(100/0)
80	20(80/20)
80	20(60/40)
80	20(40/60)
80	20(20/80)
80	20(0/100)

The parenthesis indicates weight ratio of AMMO and PPG.

した(第2報; 第3報では201.4 μ m)。組成をTable 1にまとめて示す。

2.2 実験方法

推進薬の燃焼速度はクロフォード型のストランド燃焼装置を使用して測定した。サンプルは7mm \times 7mm \times 70mmの形状に加工したものを使用した。サンプルは側面を樹脂にてコーティングをし、所定の温度に所定時間調温した後、ストランド燃焼装置に設置し、窒素ガスにより所定の圧力に加圧し、圧力が一定になった時点でストランド上端に取り付けたニクロム線により着火し燃焼させた。推進薬の初期温度は293Kとした。燃焼速度は、サンプルに一定間隔で取り付けられたヒューズ線の溶断時間をデジタルマルチメーターにより測定し、線間距離と溶断時間より求めた。

推進薬の断熱火炎温度は、GordonらのNASA-SP 273の熱化学平衡計算により求めた。計算に使用した各成分の示性式及び生成熱をTable 2に示す。また、不活性ガス中における燃焼熱(爆発熱)は、島津製作所製のポンプカロリメーターを使用し、窒素ガス圧力2MPaで測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度特性

各推進薬の燃焼速度を測定した結果をFig. 1に示す。バインダ中のAMMOの割合が多くなるに従い燃焼速度が高くなる。AMMOの比率が60%以下の場合、メサプラトー燃焼が見られる。AMMOの比率が100%になるとAMMOが80%の時より燃焼速度が低くなる。更に、いずれの推進薬も高圧では燃焼中断が確認されており、AMMOの比率が高くなるほど低圧で燃焼中断を示し、AMMOが60%以上では4MPaで燃焼が中断した。これは、第2報²⁾で報告したように本圧力領域ではAMMOの溶融層が燃焼表面を覆うために気相からのフィードバック熱が融解層表面に吸収され、燃焼を持続するための熱が酸化剤粒子へ十分に伝わらないためと考えられる。これらの結果から、

Table 2 Thermochemical data of the propellants

Component	Rational formula	Heat of formation (kJ/mol)
AP	NH ₄ ClO ₄	-295.9
AMMO	C ₅ H ₇ ON ₃	94.7
PPG	C ₃ H ₈ O ₂	-499.1
IPDI	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂	-296.2
Plasticizer	C ₂₂ H ₄₂ O ₈	-143.3
Bonding agent	C ₆ H ₁₄ O ₃	-768.0

Plasticizer : Adipate compound

Bonding agent : Trimethylol propane

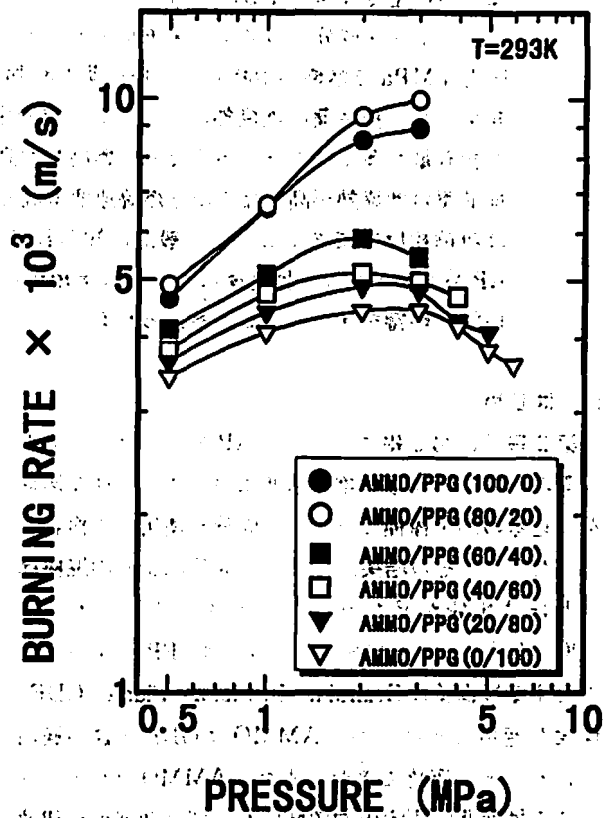


Fig. 1. Burning rate characteristics of AP composite propellants at 293 K

AMMOの比率が100%になるとAMMOが80%の時より燃焼速度が遅くなる原因としては、AMMOの含有量が多くなるに従い燃焼表面の融解層が厚くなるため燃焼が不安定になっているためと考えられる。融解層の厚みが薄く燃焼速度への影響が少ないと考えられる低圧(0.5 MPa)では、AMMOが増加するに従い燃焼速度が増加する傾向を示す。圧力0.5~3 MPaの範囲において、AMMOが80%以上になると圧力指数がAMMO 60%以下のものより大きくなる。これは、第3報²⁾で示したようにAMMOは燃焼表面近傍の気相の温度感度に対して影響を与えているため、AMMO

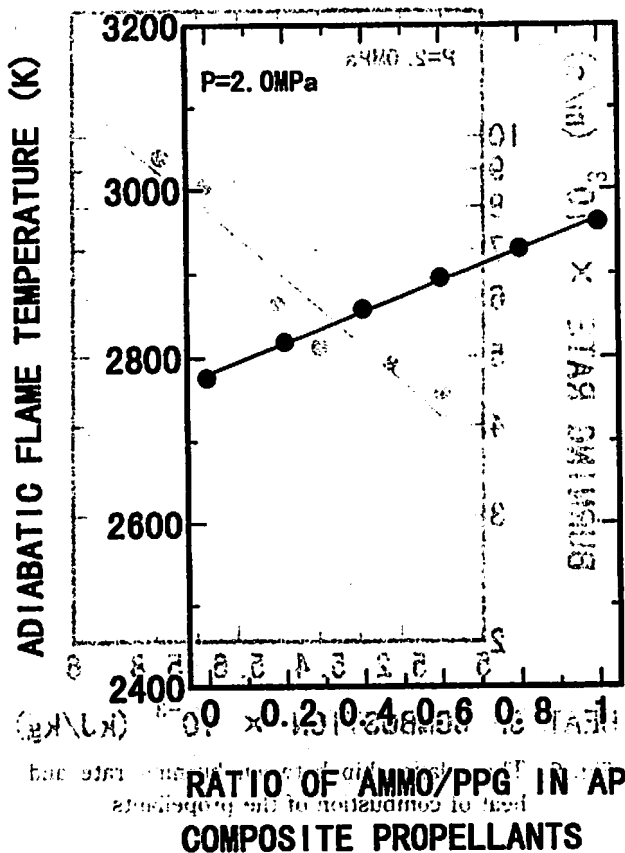


Fig. 2 The computational result of adiabatic flame temperature of the propellants

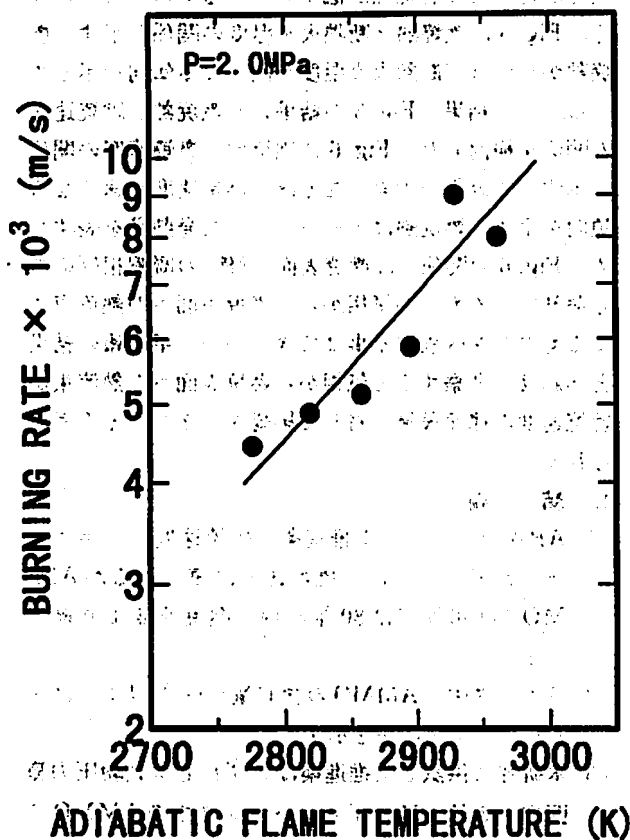


Fig. 3 The relationship between burning rate and adiabatic flame temperature

が多くなると燃焼表面近傍の気相反応に対して影響を与え、圧力指数が大きくなっているものと考えられる。

3.2 断熱火炎温度の影響

各推進薬の断熱火炎温度を理論的に計算した結果を Fig. 2 に示す。圧力 2 MPa における断熱火炎温度はバインダ中の AMMO の割合が増加するに従い増加する。Fig. 3 に示すように AMMO の比率が 80% 以下の場合、断熱火炎温度が高くなるほど燃焼速度も速くなる傾向を示した。但し、AMMO が 100% の時は前述したように融解層の厚みが厚くなるために燃焼が不安定になっていると考えられるため、AMMO が 80% の時より断熱火炎温度が高くなっても燃焼速度が低くなる。一般に燃焼表面近傍における熱エネルギーバランスを考慮した燃焼速度は以下の式で表される⁴⁾。

$$r = \frac{\lambda_g (dT/dx)_g}{C_{pp} (T_s - T_0 - Q_s / C_p)} \quad (1)$$

ここで、 r : 燃焼速度、 λ_g : 気相における熱伝導度、 $(dT/dx)_g$: 気相から燃焼表面への温度の傾き、 C_p : 推進薬の比熱、 ρ_{pp} : 推進薬密度、 T_s : 燃焼表面温度、 T_0 : 推進薬初期温度、 Q_s : 凝縮相、燃焼表面(近傍)における分解熱を示す。

(1)式より燃焼速度が増加するためには、(1)式の分子に当たる気相から燃焼表面への熱流束が大きくなるか、分母の燃焼表面温度(T_s)が低くなるか或いは燃焼表面(近傍)における発熱量が大きくなる必要がある。燃焼表面温度(T_s)に関しては、供試体の熱分解温度で近似的に評価できると仮定すると、第 1 報に見られたように⁵⁾、AP/AMMO と AP/PPG ではほぼ同等の熱分解温度を示すことから、燃焼表面温度もほぼ同等と考えられる。

一方、本供試体において AMMO の比率が 80% 以下の場合、断熱火炎温度と燃焼速度の間に相関が見られることから、気相からの燃焼表面への熱流束が大きくなるか、燃焼表面(近傍)における発熱量が大きくなっていることが考えられる。アジ化ポリマー単体の燃焼速度は燃焼表面(近傍)でのアジ基の発熱分解反応が律速段階になっており^{6,7)}、また燃焼速度の温度感度の結果より、凝縮相反応だけでなく気相反応に対してもバインダ成分が影響を与えていることから²⁾、燃焼表面(近傍)における分解熱或いは気相から燃焼表面への熱流束が燃焼速度の律速段階に影響を与えていることが考えられる。

3.3 燃焼熱の影響

そこで、各推進薬の燃焼熱(爆発熱)を測定し、それらの燃焼速度との相関を検討した。Fig. 4 に示すようにバインダ中の AMMO の量が 80% 以下では AMMO

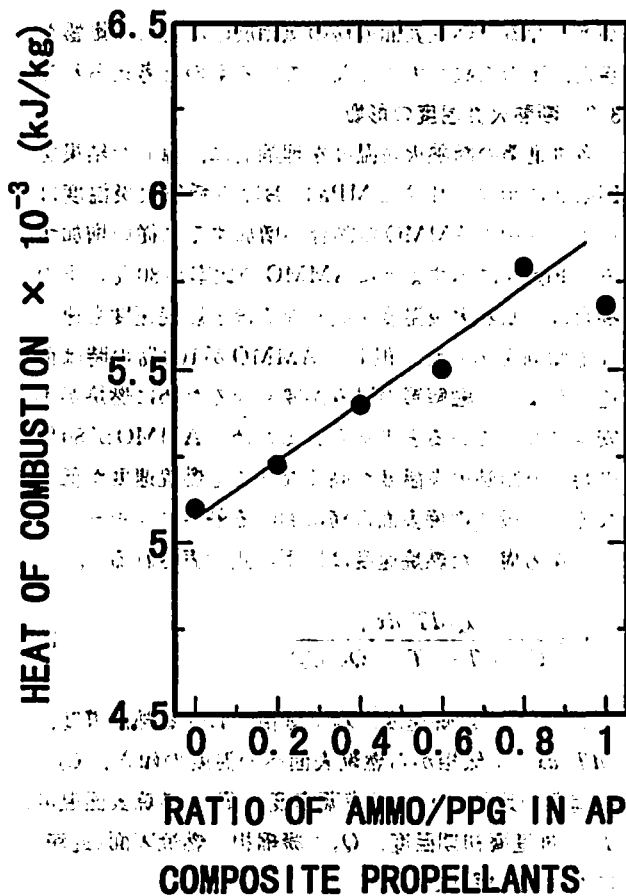


Fig. 4 The measurement results of heat of combustion of the propellants

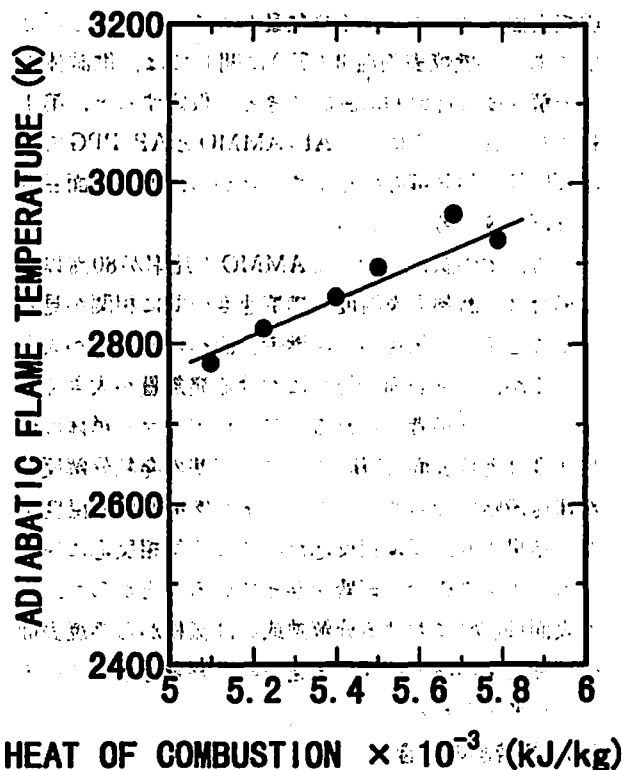


Fig. 5 The relationship between adiabatic flame temperature and heat of combustion of the CRAMA propellants

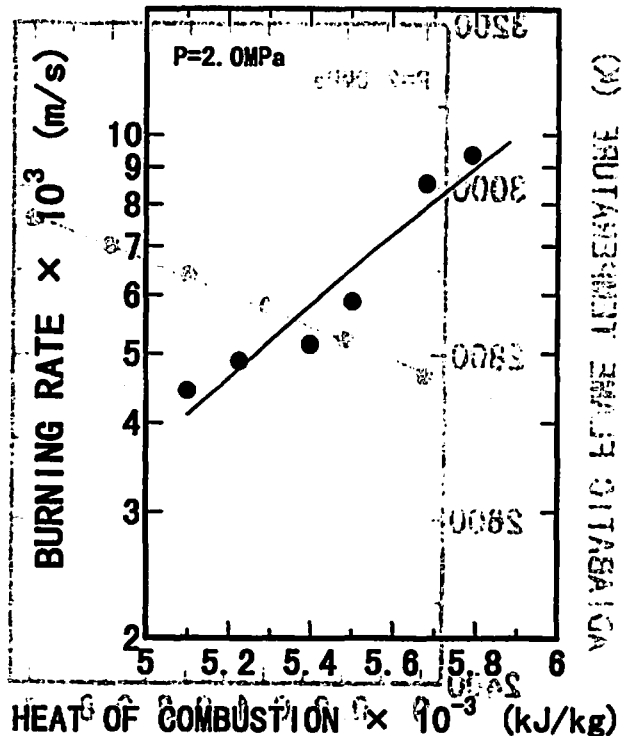


Fig. 6 The relationship between burning rate and heat of combustion of the propellants

の量が増加するに従い燃焼熱は増加する傾向を示す。AMMOの比率が100%の時は表面の融解層形成時の吸熱反応により燃焼熱が低下しているものと考えられる。Fig. 5に燃焼熱と断熱火炎温度の関係を示す。燃焼熱が高いほど断熱火炎温度が高くなる傾向を示している。この結果とFig. 3の結果より燃焼熱と燃焼速度の関係を検討した。Fig. 6に燃焼熱と燃焼速度の関係を示す。燃焼熱が大きくなるほど燃焼速度が速くなる傾向を示す。燃焼熱はオーバオールな発熱量を表すため、Fig. 6の関係では燃焼表面(近傍)の凝縮相反応の分解熱によるものか気相からの燃焼表面への熱流束によるものかを区別する事はできないが、第3報の結果とあわせて考察すると気相から燃焼表面への熱流束が燃焼速度の律速段階に対して影響を与えていると考えられる。

4. 結論

- (1) AP系コンポジット推進薬の燃焼速度は、エネルギーが高くなるほど燃焼速度は速くなるがAMMOが100%では80%の時の燃焼速度より遅くなる。
- (2) バインダ中のAMMOの含有量が60%以下ではメサニプラドニ燃焼を示す。
- (3) 本研究に供試した推進薬はいずれも本試験圧力範囲内で燃焼中断を示し、バインダ中のAMMOの含有量が80%以上になると4 MPaで燃焼が中断した。

- (4) バインダ中の AMMO の比率が 80% 以下の推進薬では推進薬の断熱火炎温度が高いほど燃焼速度は速くなる傾向を示す。
- (5) バインダ中の AMMO の比率が 80% 以下の推進薬ではバインダ中の AMMO の含有量が多くなると燃焼熱も高くなる。また、燃焼熱が大きいほど燃焼速度は速くなる傾向を示す。この結果及び第 3 報の結果より気相から燃焼表面への熱流束が推進薬の燃焼速度の律速段階に影響を与えていると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご助言を頂いた防衛庁第 3 研究所久保田所長に対しお礼申し上げます。

文 献

- 1) 馬崎運, 甲斐竜巳, 阿南敏行, “高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構(第 2 報)—燃焼速度特性について—”, 火薬学会誌, 57, No. 4, 148 (1996).
- 2) 馬崎運, 甲斐竜巳, 阿南敏行, “高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構(第 3 報)—温度感

度特性について—”, 火薬学会誌, 57, No. 4, 153 (1996).

- 3) N. Kubota, “Combustion of Energetic Azide Polymers”, Journal of Propulsion and Power, Vol. 4, No. 4, 677 (1995)
- 4) 例えば M. Summerfield, “Solid Propellant Rocket Research”, Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, 141-182.
- 5) 馬崎運, 甲斐竜巳, 阿南敏行, “高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構(第 1 報)—熱分解特性について—”, 火薬学会誌, 56, No. 3, 105 (1995).
- 6) H. BAZAKI and N. KUBOTA, “Energetics of AMMO”, Propellants, Explos., Pyrotech., 16, 68-72 (1991).
- 7) N. KUBOTA, “Combustion Mechanism of Azide Polymer (III): Combustion Performance and Burning Rate Characteristics of GAP Propellants”, TRDI Technical Report, JDA (1988).

Combustion mechanism of high energy composite propellants (IV)

— Effect of energetic binders —

by Hakobu BAZAKI*, Tatsumi KAI* and Toshiyuki ANAN*

The effect of energy content of binders on the burning rate of ammonium perchlorate (AP) based composite propellants was studied. The binders used in the present study were 3-azidomethyl-3-methyl oxetane (AMMO) with high energy and polypropylene glycol (PPG). From the experiments, the burning rate of the propellants is influenced by the amount of azide polymer in the propellant. The burning rate of the propellants increases with increasing the adiabatic flame temperature, which increases with increasing the amount of azide polymer in the propellants. Heat of combustion also increases with increasing the amount of azide polymer in the propellants. The result indicates that the rate control process of the burning rate of the AP based composite propellants which consist of azide polymer is influenced by the heat flux from gas phase to the burning surface.

(*Oita Plant Explosives Division, Asahi Chemical Industry Co. Ltd. 2620 Oazasato, Oita 870-03, Japan)