

## GAP系コンポジット推進薬の燃焼特性(I)

### —理論燃焼性能と燃焼速度—

瀧 塚 道 則\*

ロケットに用いられる固体推進薬には比推力の増加と広域な燃焼速度を有する特性が求められる。本研究では、高い比推力を得るためにグリシジルアジ化ポリマー(GAP)を燃料成分として用いたコンポジット推進薬の理論燃焼性能及び燃焼速度を求めた。酸化剤としては、過塩素酸アンモニウム(AP)、硝酸アンモニウム(AN)、オクトーゲン(HMX)、それにトリアミノグアニジンナイトレート(TAGN)を用いた場合について検討した。GAPは生成熱が49.37kJ/molの値を有する高エネルギー物質であってそれ自体で可燃性であり、高燃焼速度で燃焼できることから燃料成分として優れたバインダ特性を有している。GAPの圧力指数および温度感度は高いが、ANまたはHMXの添加によって著しく温度感度を減少させることができる。また、GAP系コンポジット推進薬の燃焼速度は、酸化剤がAP、HMX、TAGNの場合、その粒径に依存するが、ANの場合、粒径依存性はほとんどないことが、粒状拡散炎モデルを用いた検討によりわかった。

#### 1. まえがき

固体ロケットで用いられる推進薬は組織が均質であるダブルベース推進薬と不均質であるコンポジット推進薬とに大別される。ダブルベース推進薬はニトロセルロースとニトログリセリンを基剤としているために、燃焼ガスが無煙性である特性を有しているが、比推力で代表されるエネルギーが低いこと、および燃焼性能が限定的である難点がある。これに対して、コンポジット推進薬は酸化剤として結晶状の微粒子を用いることから、その種類および混合比率を変化させることにより多様な燃焼性能を得ることができる<sup>1,2)</sup>。

本研究では、コンポジット推進薬の比推力を増加させることと、燃焼する速度の領域を拡大させるために燃料成分としてグリシジルアジ化ポリマー(glycidyl azide polymer : GAP)を用いたコンポジット推進薬<sup>3)</sup>について研究した。GAPは-N<sub>3</sub>基を有していることを特徴としており、高エネルギー物質として合成された<sup>4)</sup>。結晶状酸化剤としては、過塩素酸アンモニウム(AP)、硝酸アンモニウム(AN)、オクトーゲン

(HMX)、それにトリアミノグアニジンナイトレート(TAGN)を用いた場合について検討した<sup>5-16)</sup>。

燃焼速度の測定では燃焼速度と燃焼圧力の関係を求めて、

$$n = (\partial \ln r / \partial \ln P)_{T_0} \quad (1)$$

$$\sigma_p = (\partial \ln r / \partial T_0)_p \quad (2)$$

式(1)で定義される圧力指数nと式(2)で定義される温度感度 $\sigma_p$ を求めることができる。ここで、rは燃焼速度、Pは圧力、 $T_0$ は推進薬の初期温度である。これらの特性はロケットモータ設計には不可欠なパラメータであり、比較的高い測定精度が求められる<sup>17)</sup>。

#### 2. 理論燃焼性能

ロケット推進薬の燃焼性能は、

$$I_{sp} = \frac{1}{g} \left[ \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M_g} T_f \left\{ 1 - \left( \frac{P_e}{P_c} \right)^\gamma \right\} \right]^{1/2} \quad (3)$$

で与えられる比推力 $I_{sp}$ で評価することができる。ここで、gは重力加速度、 $\gamma$ は比熱比、Rは普遍ガス定数、 $M_g$ は燃焼ガス分子量、 $T_f$ は燃焼温度、 $P_e$ はノズル出口圧力、 $P_c$ は燃焼室圧力である。

計算は熱化学データに基づくNASA SP-273, 1971 (Gordon, S. and McBride, B. J.)のプログラムを使

1997年11月4日受理

\*細谷火工(株)技術開発センター

〒197-0801 東京都あきる野市菅生1847

TEL 042-559-2578

FAX 042-559-2413

Table 1 Theoretical characteristics of components

	Chemical formula	Heat of formation (kJ/mol)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
GAP	C <sub>3.30</sub> H <sub>5.60</sub> O <sub>1.12</sub> N <sub>2.63</sub>	49.37	1260
AP	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-295.9	1950
AN	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-365.1	1730
HMX	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	74.98	1900
TAGN	CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>7</sub>	-46.90	1500
HTPB	C <sub>7.00</sub> H <sub>10.89</sub> O <sub>0.26</sub> N <sub>0.05</sub>	-57.74	900

用し、GAPおよび各種酸化剤の生成熱はTable 1に示す値を用いた。GAPの主要な燃焼生成物はN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、C(s)、COであり、圧力10MPaにおいて断熱火炎温度は1400Kに達する。

コンポジット推進薬に用いられる燃料成分は、結晶状酸化剤を結合するバインダの役割も必要である。さらに、推進薬としては低温度および高温下の環境下において推進薬としての機械的物性を有することが条件でもある。したがって、液状のGAPに推進薬バインダの役割をはたせるようにする必要がある。

GAPはポリエピクロロヒドリンを原材料として製造される常温で液状のポリマーであり、GAPのポリマー分子末端を構成する-OH基は-NCO基を有するイソシアネート、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネート(hexamethylenediisocyanate: HMDI)によって架橋され硬化することができる。さらに、トリメチロールプロパン(trimethylolpropane: TMP)によってGAPの分子構造を3次元的に拡大することができる。Fig. 1に架橋過程の代表例を示す。

Table 1に示すように、GAPは末端水酸基ポリブタジエン(hydroxyl terminated polybutadiene: HTPB)に比較すると、生成熱が大きく、密度が大きい高エネルギーの性質を有していることがわかる。また、GAPは常温での粘度が小さいことから、結晶状の酸化剤微粒子および金属微粒子との混合も容易である。したがって、GAPは現有のHTPB系コンポジット推進薬の燃焼性能を増加させることができる。このようなGAPをバインダとして用いた推進薬はGAP系コンポジット推進薬とよばれる。

### 3. 理論比推力と断熱火炎温度

前述のNASAプログラムによって、酸化剤成分の変化による比推力、燃焼温度すなわち断熱火炎温度、および分子量の変化を求めた。理論比推力は式(3)で示

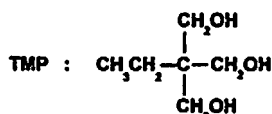
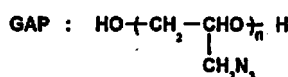
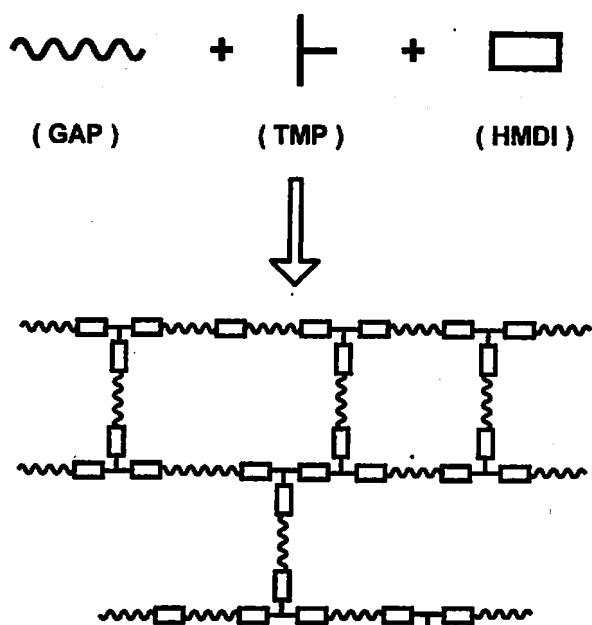


Fig. 1 Typical crosslinking process of GAP binder

されるが、推進薬の燃焼ガスでは、比熱比( $\gamma$ )が変化しても比推力に与える変化が少ないことが知られている。したがって、比推力(Isp)は近似的に、

$$Isp \sim \sqrt{T_f/M_g} \quad (4)$$

のように表すことができ、燃焼温度( $T_f$ )の1/2乗に比例し、燃焼ガス分子量( $M_g$ )の1/2乗に反比例することがわかる。

#### 3.1 AP/GAP推進薬

Fig. 2に示すように、GAPにAPを添加すると添加量が40%までは燃焼温度が微小な増加はするが、分子量が急激に低下するために、比推力は増加する。さらに80%までの添加では分子量は急激に増加するが、燃焼温度も急激に増加するために比推力は増加して、AP/GAP推進薬での最大の比推力である260sに達する。このAP添加量において燃焼温度も最大となり3060Kに達する。これ以上のAP添加量では分子量はわずかに増加するが、比推力と燃焼温度は急激に低下

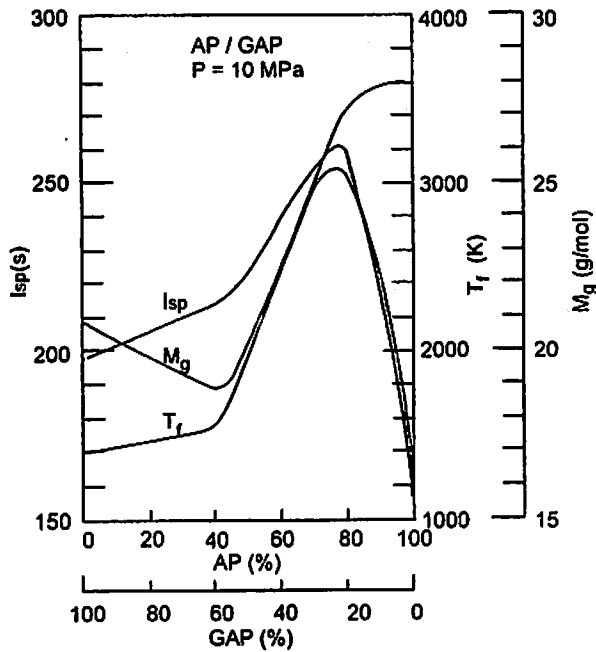


Fig. 2 Theoretical performance of AP/GAP propellant

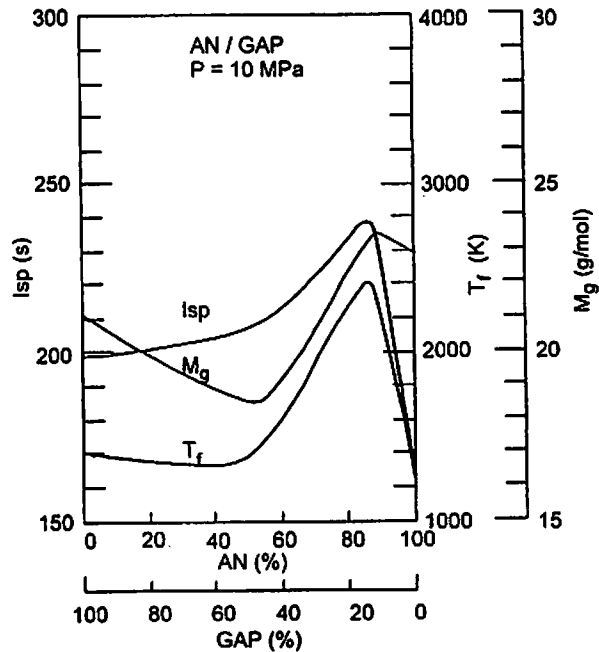


Fig. 3 Theoretical performance of AN/GAP propellant

する。

APはコンポジット推進薬の酸化剤として、酸化力が強く、安全性に優れており、物性が安定であり、比較的low価格であることなどの理由により多用されているが、塩素の含有率が高いために燃焼することにより環境に有害である塩化水素を多量発生する難点がある。さらに、塩化水素は大気中の水分を凝縮させて白煙を発生することから秘匿性を求められるロケットの推進薬としては用いることができない。これらの観点からすると、AP/GAP推進薬も同様であることから、実用化されるためには制限されることになる。

### 3.2 AN/GAP推進薬

Fig. 3に示すように、GAPにANを添加すると添加量が40%までは燃焼温度は微小な低下はするが、分子量は53%の添加量まで急激に低下するために、比推力は増加する。ANを53%以上添加すると分子量は増加するが、燃焼温度が急激に増加するために比推力は増加する。添加量が85%になると比推力がAN/GAP推進薬の最大値である238sに達する。さらにANを増加すると、比推力と燃焼温度は急激に低下するようになる。

ANは吸湿性が高く、結晶変態するために推進薬に成型した場合に機械的物性が低下する難点がある。ただし、ANは低価格であり、燃焼によって有害な物質が生成されないために極めて有用な酸化剤ではある。さらに、発煙性物質を生成しないことから、無煙性コンポジット推進薬として用いることができる。

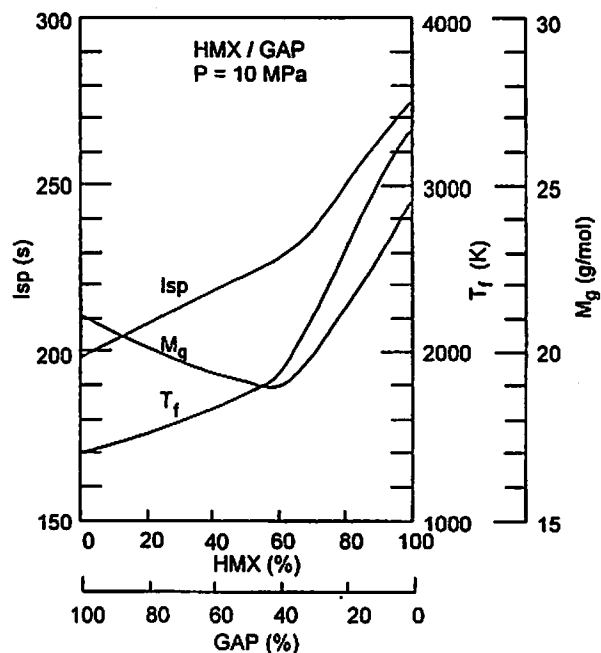


Fig. 4 Theoretical performance of HMX/GAP propellant

### 3.3 HMX/GAP推進薬

代表的なニトラミンであるHMXを用いたHMX/GAP推進薬についての比推力、燃焼温度、分子量についての関係をFig. 4に示す。HMXを添加するにつれて分子量は低下して燃焼温度が増加するために比推力は増加する。HMXの添加量が60%以上になると、分子量は増加するが、燃焼温度が急激に増加するために比推力は増加する。HMXは生成熱が74.98kJ/mol

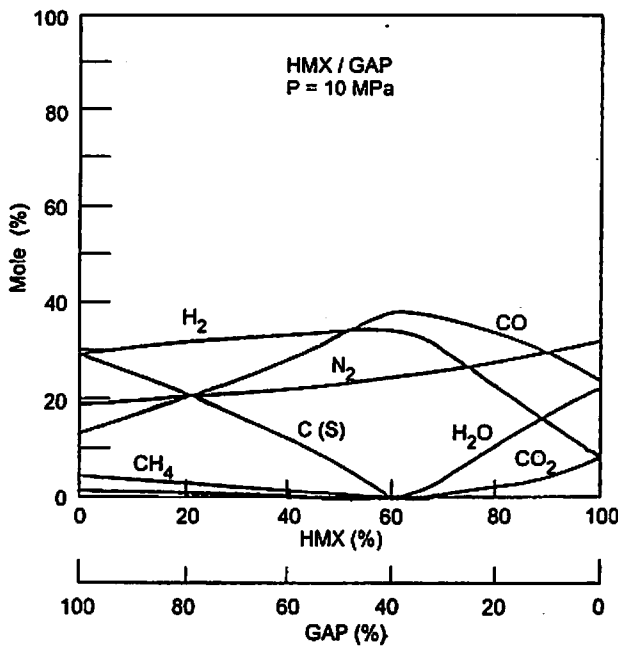


Fig. 5 Theoretical combustion products of HMX/GAP propellant

であり、APあるいはANに比較すると高エネルギー物質であることから<sup>1)</sup>、GAPを添加しない場合に燃焼温度が最大となる。すなわち、GAPの添加によって燃焼温度が低下して比推力も同時に低下する特性を有している。

HMX/GAP推進薬についての燃焼生成物質をHMXの添加量の関数としてFig. 5に示す。HMXの添加量を増加するにつれてGAPの生成する固体炭素C(s)は減少して、HMX 60%においてほとんど消滅する。この混合比率ではCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oの生成もほとんど無いことから、燃焼ガスからの赤外線放射が少ない特性を示すことが予測される。HMXの添加量を増加すると、H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>の量が増加するようになり、COおよびH<sub>2</sub>が急激に低下することから、Fig. 4に示されるように燃焼温度は増加する。

ニトラミンとしてはHMXと同様な化学的性質を有しているヘキソゲン(RDX)も用いることができる。HMXはわずかではあるがRDXに比較して密度が高く、結晶形β形HMXは感度も低いために有望なニトラミンである。ただし、RDXを用いた推進薬の燃焼性能はHMXの場合とほぼ同様な値となる。これらのHMXあるいはRDXを80%以上含有した推進薬は高性能爆薬と同等のエネルギーレベルとなり、製造工程および取り扱いには細心の注意が必要となる。

### 3.4 TAGN/GAP推進薬

硝酸グアニジンの誘導体であるTAGNはFig. 6に示すように、TAGN単体で燃焼温度が最大の2060Kとな

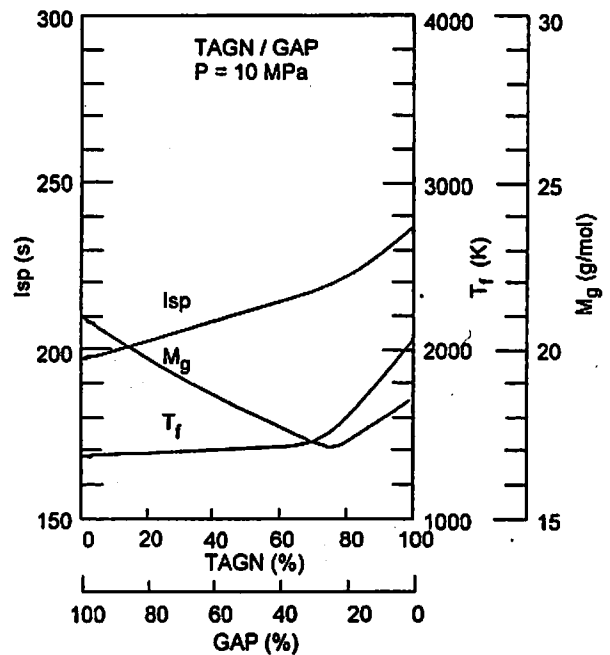


Fig. 6 Theoretical performance of TAGN/GAP propellant

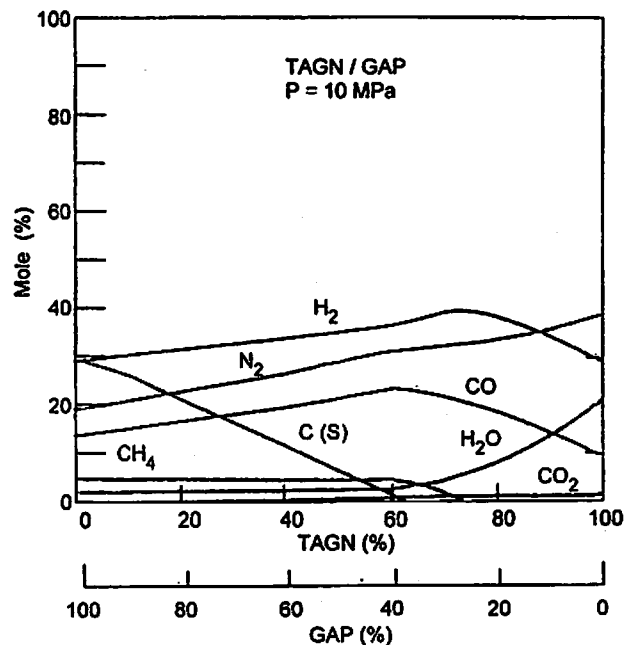


Fig. 7 Theoretical combustion products of TAGN/GAP propellant

るが、分子量も大きくなるために比推力の最大値は237sである。GAPを添加するにつれて燃焼温度、分子量も減少するが、比推力も低下する。GAPを23%添加すると分子量は最小値である17.2 kg/kmolとなり、さらにGAPを添加すると分子量は増加する。GAPを約30%以上添加しても燃焼温度はほとんど変化することなく、1400K近傍の値となり、GAP単体の燃焼温度と同等となる。したがって、GAPにTAGN

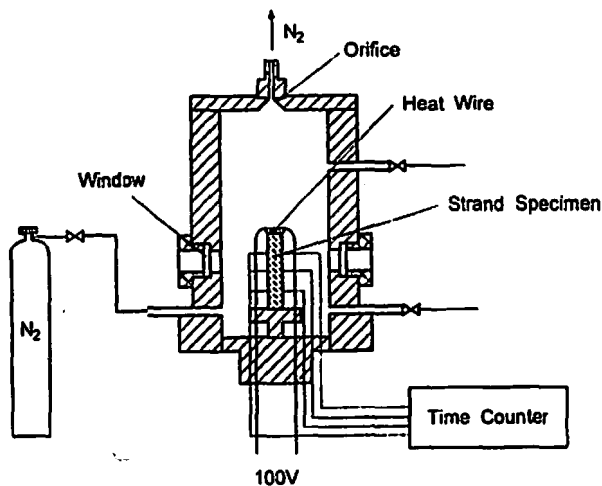


Fig. 8 Chimney type strand burner

を添加したTAGN/GAP推進薬では、緩やかではあるが比推力は増加することになる。

Fig. 7に示すように、TAGN 70% (GAP 30%)では主要な燃焼生成物は $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ であり、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $C(s)$ の生成は極めて少量である。すなわち、APおよびANなどの酸化剤に比較すると、TAGNは水素原子の比率が高く、酸素の比率が低いことから、酸化剤としての役割が小さいことがわかる。

TAGNの酸化剤となる構成成分は $HNO_3$ であり、イオン結合で燃料となる構成成分に結合されているが、ニトラミンあるいは硝酸エステルの酸化剤となる構成成分-N- $NO_2$ あるいは-O- $NO_2$ が共有結合で燃料となる構成成分に結合されていることと対照的である。

#### 4. 燃焼速度測定

##### 4.1 測定装置

燃焼速度は窒素ガスで加圧したストランド燃焼器を用いたフューズ線の溶断方式により測定した。ストランド燃焼器はチムニー型とよばれ、Fig. 8に示すように、高圧窒素ボンベより供給された窒素ガスは、減圧弁により所定の圧力に設定されてストランド燃焼器の下方より供給され、ストランド推進薬の周囲を流れながら、上部の流出オリフィスを通過して配管を通して大気へ排出される。したがって、ストランド推進薬が燃焼すると、その燃焼ガスも窒素ガスと同時に上部の流出オリフィスより排出されることになる。

減圧弁は下流の燃焼器圧力がストランド推進薬の燃焼により増加すると、窒素ガス流量を低減させて燃焼器圧力を所定の圧力に保つように自動的に調整される。ストランド燃焼器の側壁には石英製の観測窓が装着されており、ストランド推進薬の燃焼状況が観察できる。

ストランド推進薬は断面7mm×7mm、長さ70mmの形状であり、長さ方向に20mm間隔で0.5mmのフューズ線が3本貫通している。ストランド推進薬の上端には0.5mmの鉄線が装着されており、100Vの電圧を与えることにより、鉄線は加熱されてストランド推進薬を着火するようになっている。フューズ線の間には電気抵抗が与えられておりフューズ線が溶断するごとに電圧値が変化することから、時間と距離との関係を求めることにより燃焼速度が算出できる。

##### 4.2 燃焼速度の温度感度測定

チムニー型ストランド燃焼器を恒温槽内に取り付けて、燃焼器全体を恒温槽で設定した温度にすることにより、燃焼器内の推進薬ストランドの温度も同様な温度にすることができる。外部より供給される窒素ガスは恒温槽内にある熱交換器を通すことにより、ストランド燃焼器内に入るまでには恒温槽の温度と同等となるようにされている。したがって、恒温槽の温度が2時間～3時間の間に安定した高温あるいは低温になるとストランド燃焼器も同様の温度に達し、その後は推進薬ストランドを設定してから5分～7分の間だけ窒素ガスを供給するだけで推進薬ストランドの温度は恒温槽の設定温度と同等になることが確認されている。

本研究では、推進薬ストランドの温度を標準温度として293K、高温として343K、低温として243Kを選定した。高温と低温の温度差を100Kとして、圧力については0.6MPa～7MPaの範囲で測定を行った。

#### 5. 燃焼速度の測定結果

GAPの燃焼速度はすでに報告されているように<sup>2,3)</sup>、燃焼温度が低いにもかかわらず燃焼速度が高いことに特徴がある。また、式(1)で定義される圧力指数および式(2)で定義される温度感度は高いが、これはロケットモータ設計にとって好ましい特性ではない。本研究で用いたGAPについて、Fig. 9に示すような燃焼速度と圧力との関係が得られた。式(1)および式(2)によって $n=0.44$ 、 $\sigma_p=0.010/K$ のように求まる。これに対して、GAPと同様に自己燃焼性を有している硝酸エステル系のダブルベース推進薬では $n=0.4\sim 0.6$ であり<sup>5,6)</sup>、GAPの圧力指数と同程度であるが、ダブルベース推進薬では $\sigma_p=0.003/K$ であることから、GAPの温度感度が極めて高い値であることがわかる。

##### 5.1 AP/GAP推進薬

Fig. 10に示すように、GAPにAPを添加すると燃焼速度特性が大きく変化する。圧力0.6MPaにおいてAP添加量、すなわち $\xi(AP)=0$ であるGAP単体では燃焼速度が4.7mm/sであるが、10%添加した $\xi(AP)=0.1$ の推進薬では、2.1mm/sに低下する。さらに添

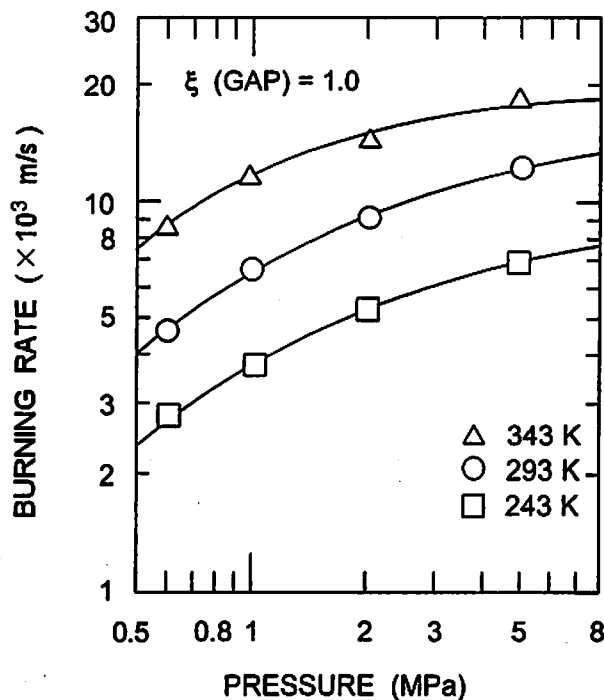


Fig. 9 Burning rate characteristics of GAP binder

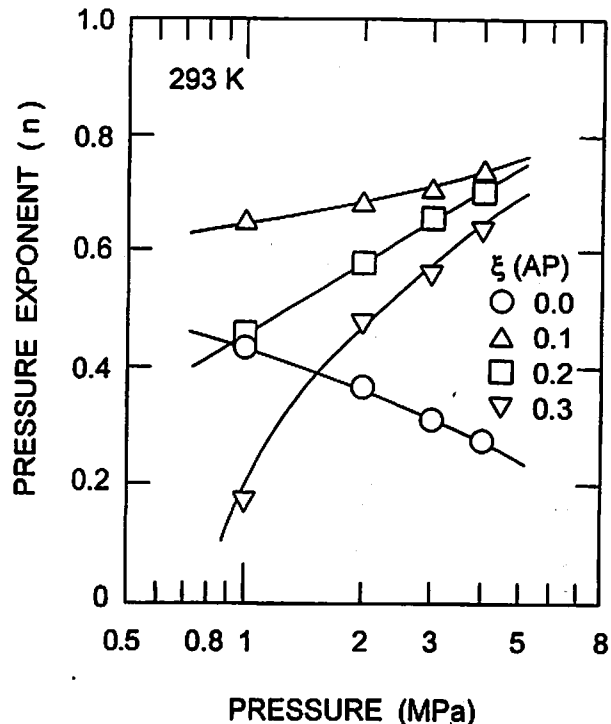


Fig. 11 Pressure exponent characteristics of dependency on AP concentration in AP/GAP propellant

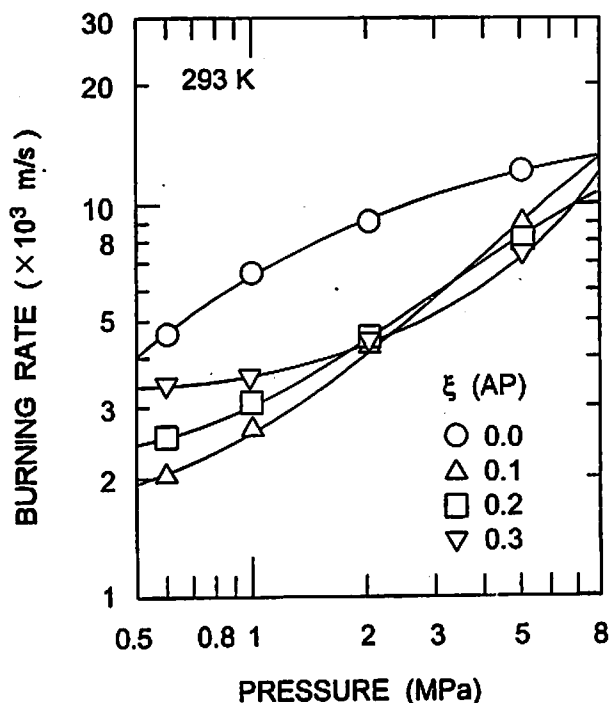


Fig. 10 Burning rate characteristics of dependency on AP concentration in AP/GAP propellant

加した  $\xi(\text{AP})=0.2$  および  $0.3$  では添加量を増加するにつれて燃焼速度は増加する。ただし、 $\xi(\text{AP})=0$  の燃焼速度を越えることはない。圧力を増加するにつれて、燃焼速度は増加するが、添加量の低い推進薬についての増加率が高く、8MPaにおいては、GAP単

体の燃焼速度に達する。また、2.2MPaにおいては、 $\xi(\text{AP})=0.1, 0.2$  および  $0.3$  についての燃焼速度が等しくなり、これ以上の圧力では燃焼速度は逆転した特性を示す<sup>7, 8)</sup>。

Fig. 11には、AP/GAP推進薬の圧力指数のAP添加量依存性を示す。 $\xi(\text{AP})=0$  であるGAP単体では圧力に伴う圧力指数増加率が負の値を示すのに対し、APを添加すると逆に増加率が正の値をとる。 $\xi(\text{AP})=0.1$  では、わずかな圧力指数増加であるが、 $\xi(\text{AP})=0.2, 0.3$  と添加量を増加するにつれて圧力指数増加率も大きくなる。また、APの添加量によって、圧力指数が巾広く変化することがわかる。

$\xi(\text{AP})=0.2$  についての温度感度特性を求めると、Fig. 12のようになる。両対数表示による圧力と燃焼速度の関係では、 $\xi(\text{AP})=0$  では圧力指数が変化するのに対して、直線的であり、初期温度を243K, 293K, それに343Kと変化させた場合においても、この直線性は保たれている。式(1)および式(2)の定義によって圧力指数と温度感度を求めてみると、 $n=0.60$ ,  $\sigma_p=0.008/\text{K}$  のようになる。 $\xi(\text{AP})=0$  に比較すると、APの添加によって温度感度が減少していることがわかる。

## 5.2 AN/GAP推進薬

Fig. 13に示すようにGAPにANを添加するとAPの

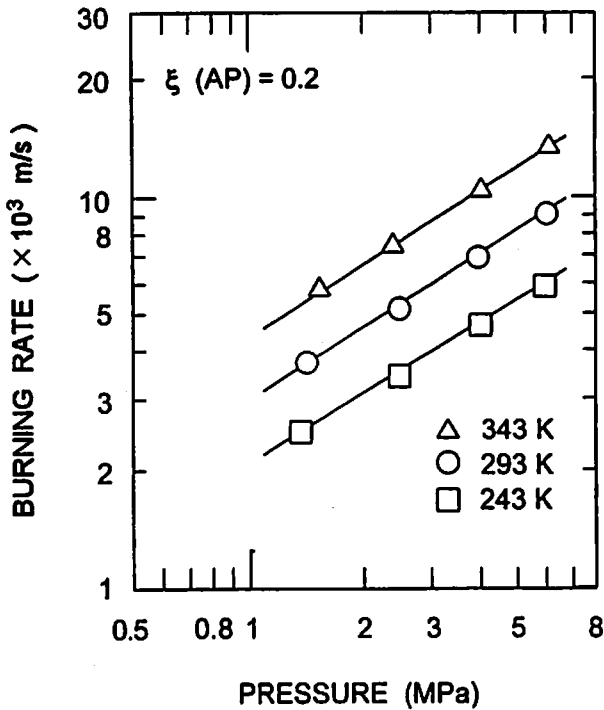


Fig. 12 Burning rate characteristics of AP/GAP propellant

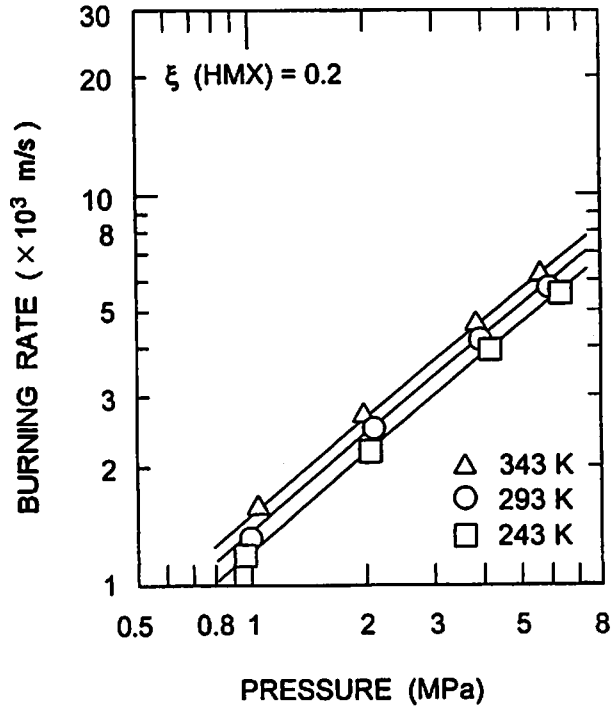


Fig. 14 Burning rate characteristics of HMX/GAP propellant

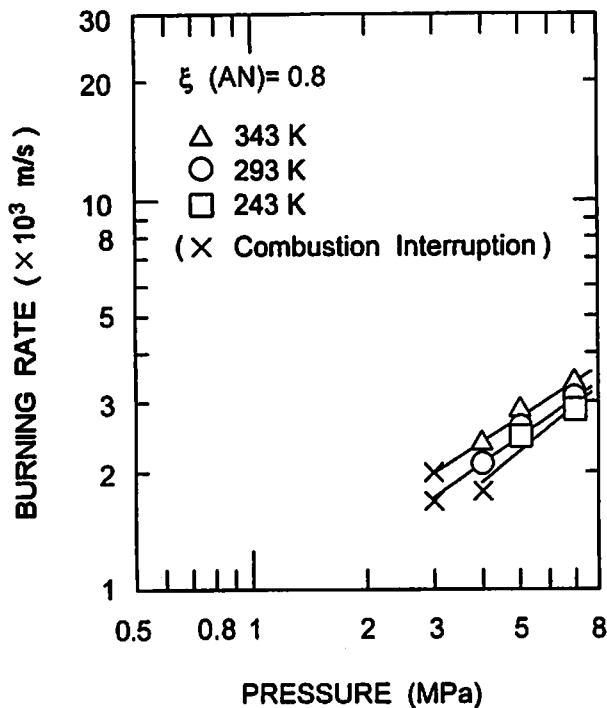


Fig. 13 Burning rate characteristics of AN/GAP propellant

場合と同様に低下する。Fig.13では、他の酸化剤を用いたGAP系推進薬と比較する目的で同一の圧力-燃焼速度のスケールで示しているが、ANを用いることにより極めて低い燃焼速度であることがわかる。両対数表示による圧力と燃焼速度の関係では、直線的にな

る。圧力指数と温度感度を求めてみると、 $n=0.67$ 、 $\sigma_p=0.002/K$ となる。温度感度も著しく低い値となっているが<sup>9)</sup>、温度感度の理論解析によると、燃焼表面での反応熱が小さくなるにつれて温度感度が低下することが知られており、ANを酸化剤としたGAP系推進薬でも同様の効果によるものと考えることができる。後述するように、ANは燃焼表面において融解し、蒸発しながら分解していく。その吸熱反応も含まれていることから燃焼表面の発熱量を低下させているものと考えることができる。

### 5.3 HMX/GAP推進薬

代表的なニトラミンであるHMXを用いたHMX/GAP推進薬についての $\xi(\text{HMX})=0.2$ の燃焼速度特性を求めてみると、Fig.14に示すようになる<sup>10-12)</sup>。両対数による圧力と燃焼速度の関係ではAPの場合と同様に直線的に増加して、圧力指数が一定値をとるようになる<sup>13)</sup>。 $\xi(\text{HMX})=0.2$ については、 $n=0.82$ 、 $\sigma_p=0.002/K$ となり、温度感度がAN添加の場合と同様、HMXの添加によって著しく減少していることがわかる<sup>14,17)</sup>。

### 5.4 TAGN/GAP推進薬

Fig.15に示すように、TAGN単体の燃焼速度は両対数表示による圧力と燃焼速度の関係では直線的に増加する。 $\xi(\text{TAGN})=1.0$ についての圧力指数は $n=0.78$ であり、HMX単体の圧力指数 $n=0.78$ と同じ値である。TAGNのエネルギーレベルがHMXのエネルギーレベ

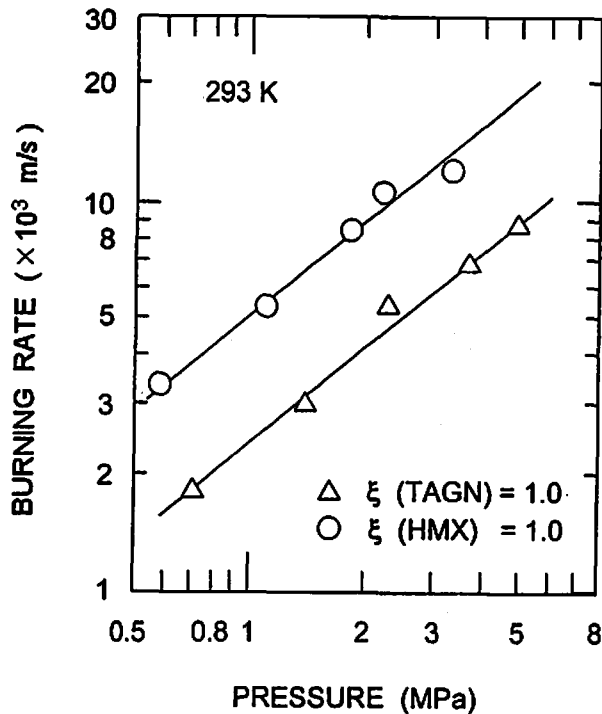


Fig. 15 Burning rate characteristics of TAGN and HMX oxidizers

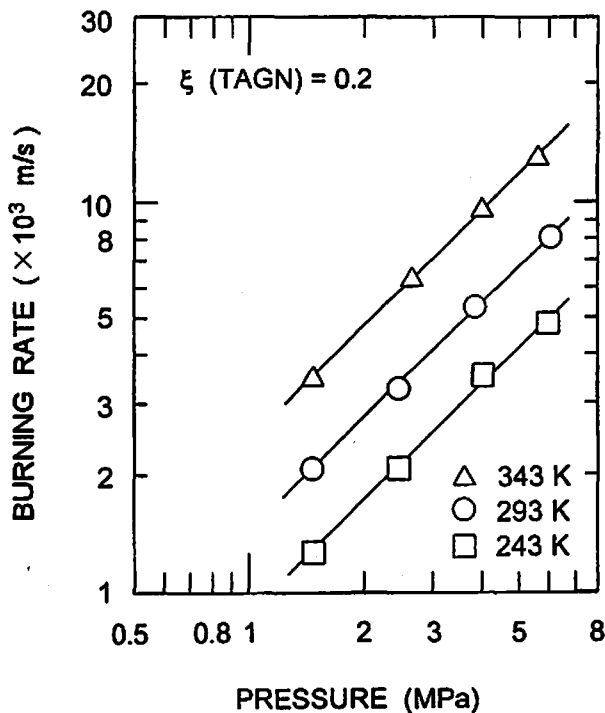


Fig. 16 Burning rate characteristics of TAGN/GAP propellant

ルよりも低いにもかかわらず、高い燃焼速度を有していることが特徴的である<sup>15, 16)</sup>。

Fig. 16に示すように、このような燃焼速度特性を有するTAGNをGAPと混合すると、 $\xi(\text{TAGN})=0.2$ においてはHMXの場合と同様に燃焼速度は低下する

が、 $n=0.95$ ,  $\sigma_p=0.010/\text{K}$ となり、HMXの温度感度とは異なり大きな値を有している。TAGN固有の温度感度を求められていないが、 $\xi(\text{TAGN})=0.2$ とGAP単体である $\xi(\text{TAGN})=0$ とを比較すると同程度の温度感度となっていることがわかる。

#### 6. GAP系推進薬の燃焼速度についての考察

コンポジット推進薬の特徴が結晶状酸化剤成分とポリマー系燃料成分が推進薬内で分離されて混合されていることから、燃焼の形態は拡散燃焼の特性を有している。現在まで一般に用いられているコンポジット推進薬は燃料成分が不活性なポリマーであることから、酸化剤の役割が大きく、酸化剤によって燃焼させられている形態を有していることが知られている<sup>18)</sup>。本研究で得られた自然性を有している燃料成分となるGAPと特性の異なった4種の酸化剤との組合せによるコンポジット推進薬の燃焼形態を理解しておくことは、この種の推進薬のそれぞれの応用範囲を拡大するために必要である。

コンポジット推進薬の燃焼速度を律速する条件は、推進薬の燃焼表面において発生する酸化剤成分と燃料成分の分解ガスが互いに拡散して燃焼可能な混合ガスを生成する段階によって決定される。これらの過程を記述するのにいくつかの理論が提唱されているが、ここではM. Summerfieldによる不活性ポリマーを用いたAP系コンポジット推進薬の燃焼形態を説明できる粒状拡散炎モデル(granular diffusion flame model: GDF model)を用いて、GAP系コンポジット推進薬の燃焼速度特性を検討した。

GDFモデルによると、推進薬の燃焼速度は、

$$\frac{P}{r} = a + bP^{2/3} \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $P$ は圧力、 $r$ は燃焼速度、 $a$ は燃焼表面上での可燃性ガスの反応速度に依存する係数、 $b$ は燃焼表面上での酸化剤成分ガスと燃料成分ガスの拡散速度に依存する係数である。推進薬の燃焼速度がガスの反応速度に依存する場合は $b$ の依存性が小さくなり、拡散速度に依存する場合は $a$ の依存性が小さくなることが示される。すなわち、横軸に $P^{2/3}$ をとり、縦軸に $P/r$ をとって、それぞれのGAP系コンポジット推進薬の燃焼速度をプロットすることにより、燃焼速度の特性が見いだせることになる。

Fig. 17に示すように、酸化剤としてAP、HMX、TAGNを用いた場合には直線関係が得られ、ANを用いた場合には曲線となる。自然性であるGAPを燃料成分とした場合でも、AP、HMX、TAGNでは拡散速度に依存する特性を有していることから、これらの



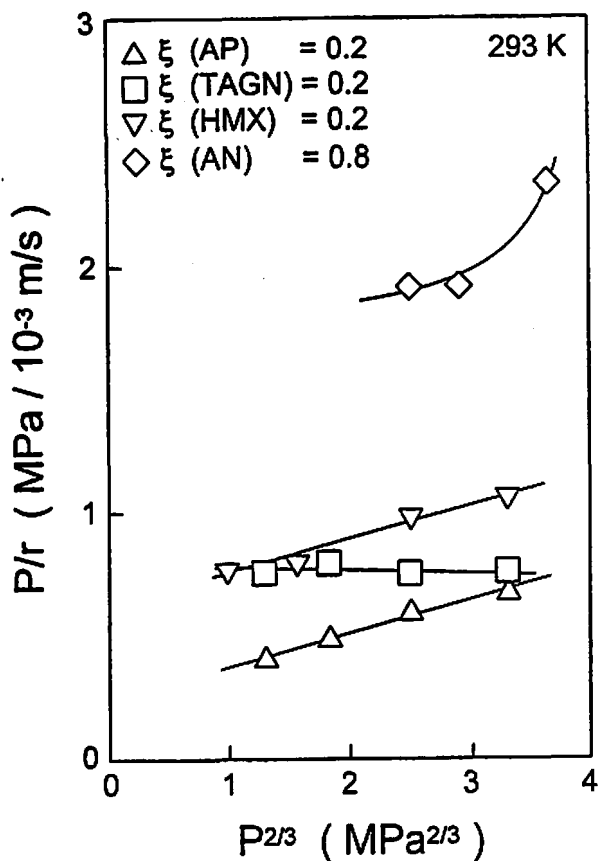


Fig. 17 Burning rate characteristics of GAP based composite propellants containing various oxidizers in accordance with GDF model

燃焼速度は粒径に依存していることがわかる。これに対して、ANの場合にはAN粒子径に対する依存性が小さいことがわかる。

これらの検証のために、チムニー型ストランド燃焼器の側壁に取付けられた石英製視測窓を通して燃焼状況を観察した。AP、HMX、TAGNを用いたGAP系コンポジット推進薬では、燃焼表面は粒子の状態がガス化しており、表面上に融解した状態が見られない。一方、ANを用いた推進薬では、ANが融解して推進薬燃焼表面を覆いながら燃焼していく状況が観察される。すなわち、ANを用いたGAP系コンポジット推進薬では、ANの粒径に依存しない燃焼速度特性が得られることがわかる。ANを用いた場合には、AN粒子の融解過程を含む燃焼表面での熱分解過程に依存するものと考えられる。

## 7. 結論

GAPバインダに各種酸化剤を添加したGAP系コンポジット推進薬の理論燃焼性能と燃焼速度特性について研究を行った結果、以下のことがわかった。

(1) AP/GAP推進薬では、AP添加量80%で最大比推力260sおよび最高燃焼温度3060Kが得られる。燃

焼ガス分子量は添加量40%で最小となる。APを添加するとGAP単体に比し、燃焼速度は低くなるが、燃焼速度の添加量依存性は特異な挙動を示す。また、圧力指数は添加量の増加に伴い、その増加率が大きくなる傾向にあり、AP添加によって圧力指数は大巾に変化する。

AP添加量20%において、圧力指数0.60、温度感度0.008/Kが得られ、GAP単体の圧力指数0.44、温度感度0.010/Kに比し、圧力指数が増加し、温度感度が減少する。

(2) AN/GAP推進薬では、AN添加量85%で最大比推力238sが得られる。燃焼温度は添加量85%で最大となり、燃焼ガス分子量は添加量53%で最小となる。

AN添加量80%において、圧力指数0.67、温度感度0.002/Kが得られる。圧力指数は増加するものの、温度感度は大巾に減少する。

(3) HMX/GAP推進薬では、比推力、燃焼温度ともHMX添加量100%で最大となるが、燃焼ガス分子量は添加量60%で最小となる。また、添加量60%の点でCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oの生成がほとんど無くなることから、赤外線不感用途の可能性が考えられる。

HMX添加量20%において、圧力指数0.82、温度感度0.002/Kが得られる。AN/GAP推進薬と同様、温度感度は大巾に減少する。

(4) TAGN/GAP推進薬では、比推力、燃焼温度ともTAGN添加量100%で最大となるが、燃焼ガス分子量は添加量77%で最小となる。

TAGN添加量20%において、圧力指数0.95、温度感度0.010/Kが得られる。温度感度は添加量0%のGAP単体の温度感度と同程度である。

(5) 燃焼速度はGAP単体に比し、AP、TAGN、HMX、AN添加の順で低下するが、最も低くなるのはAN/GAP推進薬である。

(6) GAP系コンポジット推進薬では、酸化剤にAP、HMX、TAGNを用いた場合、従来の不活性ポリマーを燃料成分とするAP系コンポジット推進薬と同様に燃焼速度は酸化剤粒子径に依存する。一方、酸化剤にANを用いた場合は、燃焼速度は粒子径に依存せず、ANの融解過程を含む燃焼表面熱分解過程に依存すると考えられる。

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、試料の提供およびデータの取得に多大なご協力を頂いた日本油脂(株)武豊工場の研究者諸氏に対し、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 青木一郎, “高エネルギーCMDB推進薬の燃焼特性 (II) — HMX添加の効果 —”, 火薬学会誌, 58, No. 4, 169(1997).
- 2) 久保田浪之介, “アジ化ポリマーの燃焼機構 (II) GAP推進薬の理論燃焼性能と燃焼速度特性”, 技術研究本部技報-1040(1988).
- 3) Kubota, N. and Sonobe, T., “Combustion Mechanism of Azide Polymer”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics”, 13, pp. 172-177 (1988).
- 4) 園部直, 中下吾郎, 高野義教, “GAPの合成”, 火薬学会誌, 51, No. 4, 216(1990).
- 5) Aoki, I. and Kubota, N., “Combustion Wave Structure of High- and Low-Energy Double Base Propellants”, AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, Jan., pp. 100-105(1982).
- 6) 青木一郎, “高エネルギーCMDB推進薬の燃焼特性 (I) — 基本推進薬の燃焼特性 —”, 火薬学会誌, 58, No. 4, 162(1997).
- 7) Kubota, N., Sonobe, T., Yamamoto, Y. and Simizu, H., “Burning Rate Characteristics of GAP Propellants”, Journal of Propulsion and Power”, Vol. 6, No. 6, pp. 686-689(1990).
- 8) Kobayashi, K., and Kato, K., “Burning rate characteristics of GAP propellants”, Twenty-Third Internal Pyrotechnics Seminar, pp. 338-345(1997).
- 9) 加藤一成, 中下吾郎, “GAP/AN推進薬の燃焼速度特性”, 火薬学会誌, 56, No. 3, 130(1995).
- 10) Kubota, N., “Combustion of Nitramine Composite Propellants”, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., pp. 187-194 (1981).
- 11) Yano, Y. and Kubota, N., “Combustion of HMX-CMDB Propellants (I)”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, pp. 192-196 (1985).
- 12) Yano, Y. and Kubota, N., “Combustion of HMX-CMDB Propellants (II)”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 11, pp. 1-5(1986).
- 13) Boggs, T. L., “Fundamentals of Solid Propellant Combustion (K. K. Kuo and M. Summerfield, Eds.)”, Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, Chapter 3, AIAA(1984).
- 14) Kubota, N. and Sakamoto, S., “Combustion Mechanism of HMX”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics”, 14, pp. 6-11(1989).
- 15) Kubota, N., Hirata, N., and Sakamoto, S., “Combustion Mechanism of TAGN”, Twenty-first Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1925-1931 (1986).
- 16) Kubota, N., Hirata, N., and Sakamoto, S., “Decomposition Chemistry of TAGN”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, pp. 65-68(1988).
- 17) Kubota, N. and Okuhara, H., “Burning Rate Temperature Sensitivity of HMX Propellant”, Journal of Propulsion and Power”, Vol. 5, No. 4, pp. 406-416(1989).
- 18) 久保田浪之介, “固体推進薬の燃焼現象 (IV)”, 工業火薬協会誌, 41, No. 5, 255(1980).

## Combustion characteristics of GAP based composite propellants (I)

### —Theoretical combustion performance and burning rate—

by Michinori TAKIZUKA\*

High specific impulse and wide range of burning rate are the most important parameters for solid propellants used for rockets. Theoretical combustion performance and burning rate of propellants composed of glycidyl azide polymer (GAP) which was used as a fuel component was examined in this study. Ammonium perchlorate (AP), ammonium nitrate (AN), octogen (HMX), and triaminoguanidinenitrate (TAGN) were used as an oxidizer component. Since the heat of formation of GAP is 49.37 kJ/mol and GAP burns relatively high burning rate without any additives, it is very useful used as a binder. The pressure exponent and temperature sensitivity of GAP are high. However, the temperature sensitivity becomes low remarkably by the addition of AN or HMX. It was found by the examining the GDF model that the burning rate of GAP propellant containing AP, HMX or TAGN depends on the particle size of the oxidizer as the conventional AP composite propellant, while the burning rate of GAP propellant containing AN does not.

(\*Research & Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd., Sugao 1847,  
Akiruno, Tokyo 197-0801, Japan)

---