

マグナリウム (Mg/Al)-AP系固体推進薬の 燃焼速度特性に関する研究

羽生宏人[†], 堀 恵一

独立行政法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 〒229-8510 神奈川県相模原市由野台3-1-1

[†]Corresponding address: hiroto@isas.jaxa.jp

2006年9月11日 受付 2006年10月12日 受理

要旨

マグナリウム (Mg/Al) -AP系コンポジット推進薬は, 金属燃料にマグネシウムを適用した中和型推進薬と同様の観点で金属燃料にMg/Alを適用し, Mg/Alに含まれるMg成分の塩素固定化とエネルギー損失抑制の両立を狙っている。当該推進薬の燃焼速度は, 金属燃料にAlを用いた同組成の推進薬よりも1~10 MPaの窒素雰囲気においておよそ40%高い値を示す。燃焼表面の熱バランス式に基づいて燃焼速度増加に影響を及ぼす要因について検討した。すでに知見として得ていた燃焼表面近傍気相側の温度勾配や燃焼表面におけるMg/AlおよびAlの状態等の解析結果から, 当該推進薬の燃焼特性はMg/Al粒子の燃焼機構に強く依存していることが分かった。Mg/Al粒子はAl粒子よりも表面近傍で着火, 燃焼するため燃焼表面近傍気相側の温度勾配が急になり, その結果燃焼表面への熱流入量が增大して燃焼速度が増大したことを定量的に明らかにした。

1. 緒言

わが国の固体ロケットに適用されている末端水酸基ポリブタジエン(以下HTPBと略記), 過塩素酸アンモニウム(以下APと略記), アルミニウム(Al)の3成分系固体推進薬は, 機械物性や燃焼性能など実用面で世界的に優れており, 今や完成の域に達しているといっても過言ではない。固体推進薬の燃焼に関する研究は, AP粒子やAl粒子の燃焼を基礎として世界中で幅広く取り組まれ, その研究例については枚挙のいとまがない。昨今では燃焼機構のモデル化と高度化した計算機を駆使した数値解析的な研究も多く見受けられる。

近年, 燃焼ガスに含まれる塩化水素低減の必要性が再び強く論じられるようになり, APに替わる新しい酸化剤あるいは高エネルギー物質の燃焼特性に関する研究や, Alの代替金属燃料としてMgを添加した中和型固体推進薬の研究が行われるようになった^{1,2)}。マグナリウム(以下Mg/Alと略記)-AP系コンポジット推進薬は, 中和型推進薬と同様の観点で代替金属燃料にMg/Alを適用し, Mg/Alに含まれるMg成分によって塩素の固定化を狙っている。Mg/Al-AP系固体推進薬は燃焼速度特性に特徴があり, 金属燃料にAlを用いた同組成の推進薬よりも燃焼速度が高い。Fig. 1に示すように, その値は1~10 MPaの窒素雰囲気においておよそ40%上回る³⁻⁴⁾。この現象は金属燃料をAlからMg/Alに置き換えることによって生じていることから, Mg/Al粒

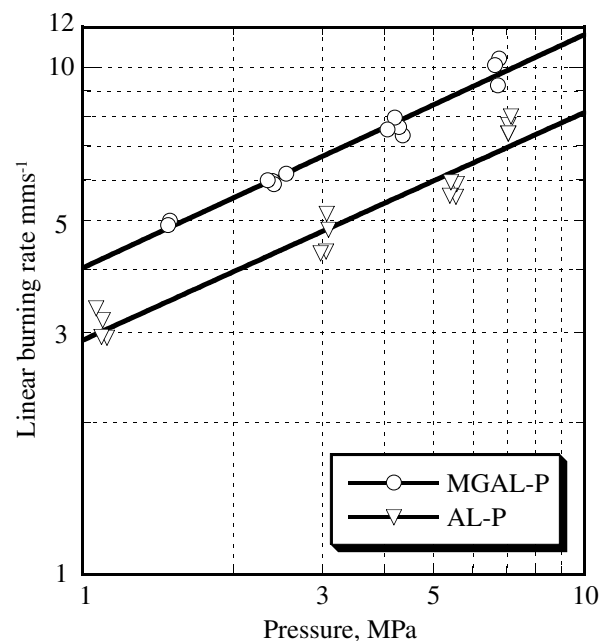


Fig. 1 Comparison of the linear burning rate³⁾.

子の燃焼機構に強く依存していると考えられる。

Mg/Al粒子の燃焼特性についてはA. W. Blackman⁵⁾らの研究に代表されるように, AlあるいはMgの単体粒子と異なる燃焼特性を有することが知られている。その特徴は,

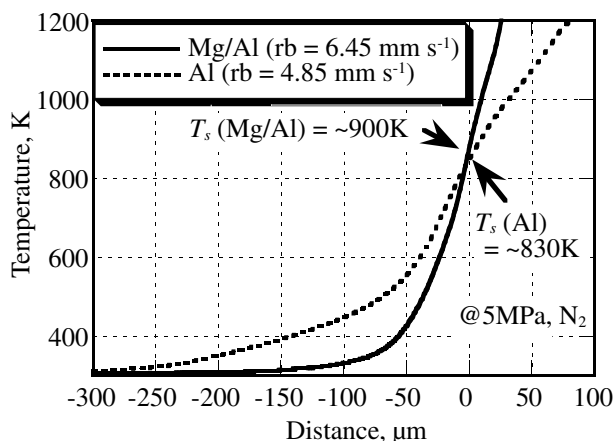


Fig. 2 Comparison of the temperature profile³⁾.

燃焼初期の自己微粒化現象による短い燃焼特性時間やMg先行の2段階燃焼特性である。Mg/Al粒子の燃焼特性についてはいくつかの研究報告⁶⁾⁻¹³⁾がある。

Fig. 2に示すように、著者らの研究³⁾において、極細熱電対(φ5 μm)による燃焼表面近傍の温度場計測および温度測定点近傍の局所燃焼速度測定法により、金属燃料がAlとMg/Alの場合において燃焼波構造が異なることを示し、Mg/Alを適用した場合は燃焼表面近傍の温度勾配が急であることを明らかにした。

本研究では、燃焼表面の熱バランスに注目し燃焼速度が高まる要因について定量的に検討した。上述した温度場計測より得られた燃焼表面近傍の気相の温度勾配、燃焼表面における金属粒子の状態変化に伴う熱量の推定値、そして既往の研究の知見に基づく推進薬の諸物性値の引用等から燃焼速度を導き出し、得られた値の評価とともに燃焼速度に影響を及ぼす要因について検討した。

2. 実験

2.1 推進薬試料組成

推進薬試料の組成はHTPB/AP/金属燃料 = 15/65/20 (mass%)で共通とした。金属成分のみをパラメタとして、AlとMg/Alをそれぞれ適用した試料を作製した。Al粉は実用推進薬で適用されている平均粒子径 8 μmのものを用了。Mg/Alは(有)丸中金属により粉碎して、目開き 45 μmのメッシュを通ったものを用了。APは日本カーリット(株)社製APQ400, 200, 50を重量比 6:2:1として混和した。推進薬組成についてTable 1にまとめた。

2.2 推進薬の急減圧消炎

推進薬を燃焼中断させ、消炎した燃焼表面上のAl粒子の状態に関する詳細な解析を行うため、小池、高野ら¹⁴⁾は高

Table 1 Composition of propellants.

	HTPB	AP	Al	Mg/Al ^{*)}
MGAL-P	15	65	—	20
AL-P	15	65	20	—

^{*)} Mg/Al = 50/50 mass% unit, mass%

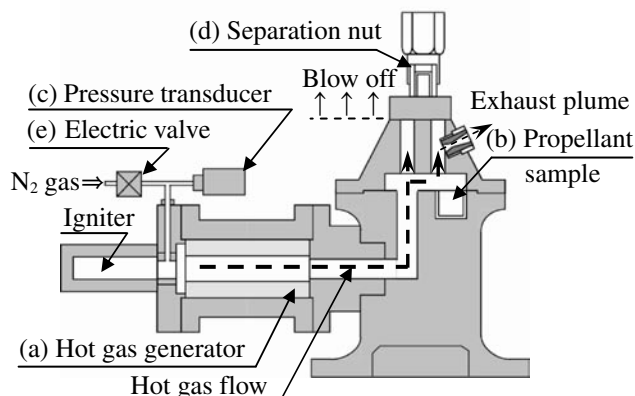


Fig. 3 Solid propellant quench device¹⁴⁾.

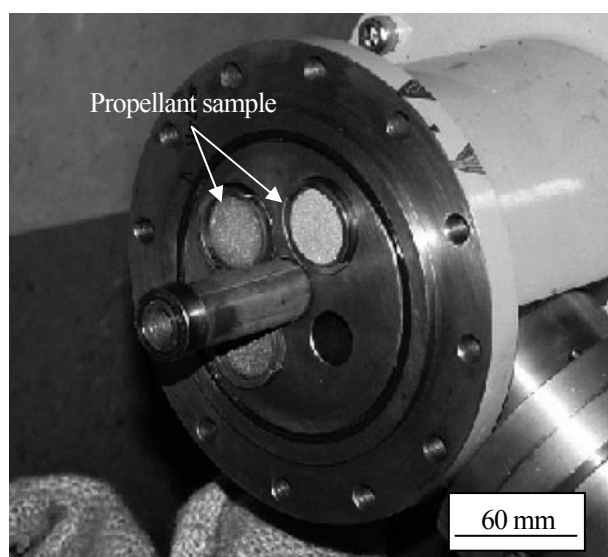


Photo. 1 Sample setup of quench test.

圧の定常燃焼状態にある推進薬を急減圧によって消炎させる実験を行った。本研究では、この実験手法を利用して各推進薬を同条件で消炎させ、それぞれの推進薬の燃焼表面の解析を行った。

装置概略図をFig. 3に示す。(a)には金属を含まない両端内面燃焼型推進薬グレインが設置されており、これを点火モータにて着火させた。燃焼室内が高温ガスで満たされることにより、燃焼室内に設置された3個の推進薬試料(b)が着火する。燃焼室内圧は、高温ガス発生部上流に設置した導圧ポートの圧力センサ(c)にて計測した。(d)にはセパレーションナット(以下S/Nと略記)が装備される。S/N内部には火工品が装填されており、これが着火すると3分割ナットを固定する保護するケースが瞬時に離脱し、ナットが分解する。S/Nによって固定されていたフランジは、燃焼器の内圧で瞬時に離脱して燃焼室内圧が解放されて急減圧が達成される。また、S/Nの作動と同時に電磁弁(e)を開放して燃焼器内部に導圧管を通じて窒素ガスを流し、装置内部および消炎面を冷却することで、推進薬の再着火および消炎面の熱分解による後退を抑制した。

高温ガス発生用固体推進薬の組成はAP/HTPB = 80/20 (mass%)で、ベークライト筒に注塑して硬化させた。寸法は外径 60 mm^φ (内孔径 30 mm^φ) × 100 mm、質量は約 350 gであった。Mg/Al系推進薬およびAl系推進薬の試料組成は寸法が28 mm^φ × 20 mmのベークライト筒に注塑し硬化させた。Photo. 1にサンプルの設置状況を示す。3個の試料はそれぞれMg/Al系推進薬、Al系推進薬および高温ガス発生用推進薬であった。

消炎後の推進薬表面についてはSEMによる状態の観察を行い、燃焼表面に蓄積したAl粒子またはMg/Al粒子については、エネルギー分散型X線検出装置 (Energy Dispersive Analysis of X-ray : 以下EDAXと略記) を用いて表面組成解析を行った。

3. 結果

3.1 固体推進薬の消炎

Fig. 4に燃焼中断をさせない予備燃焼試験の全燃焼圧力履歴および消炎時の圧力履歴を示す。

着火遅れは短く、全燃焼と燃焼中断試験時の再現性は良好であった。燃焼圧はおよそ4.3 MPaで全燃焼時に約2秒間の定常状態が得られた。各推進薬試料が異なる燃焼速度を有するため、高燃焼速度を示すMg/Al系推進薬を基準に消炎時間を設定した。着火後およそ+1.4秒でS/Nを作動させ、7.5 msの間に減圧速度 -694 MPa s⁻¹を達成して推進薬を消炎させた。減圧開始時の燃焼圧力は4.3 MPaであった。

3.2 消炎試料の表面観察と蓄積金属粒子表面組成解析

Photo. 2~5に各推進薬の消炎面のSEM写真を示す。

Photo. 2にAl系推進薬の消炎面を示す。写真中央の破線で囲まれた部分がAPの大粒子で、表面上に実線で囲まれた領域にAl粒子が蓄積している。周囲のHTPB領域にもAlの蓄積が見られる。Photo. 3はHTPB領域の拡大写真である。Al粒子は一部集塊し始めているが、多くのAl粒子の形状は判別でき、ほぼ初期状態を保っている。EDAXを用いたAl粒子の表面組成解析によると、混和時の初期状態と酸化率に差は見られず、状態はほとんど変化していないことが判った。

Photo. 4はMg/Al系推進薬の消炎面である。破線で囲ま

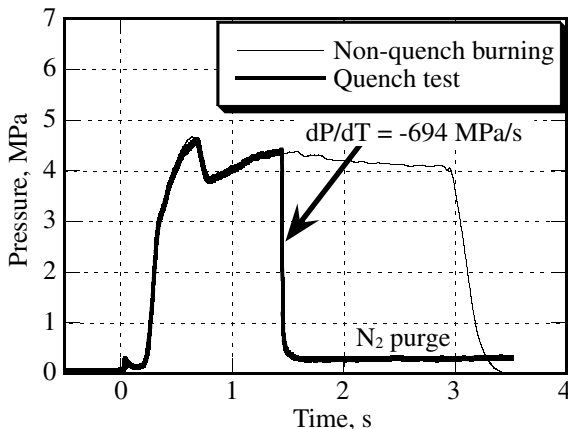


Fig. 4 Pressure profile of quench test.

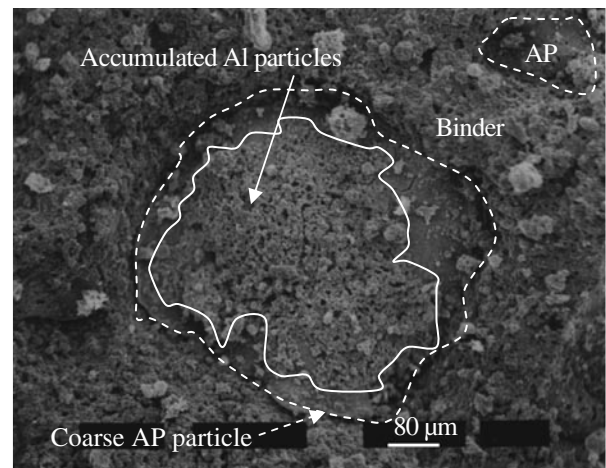
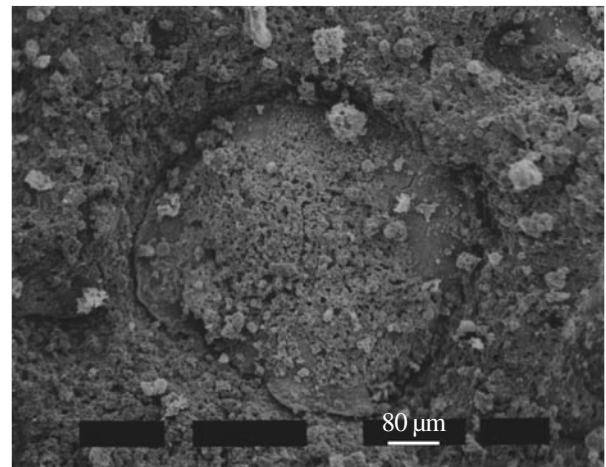


Photo. 2 Quenched surface of AL-P sample.

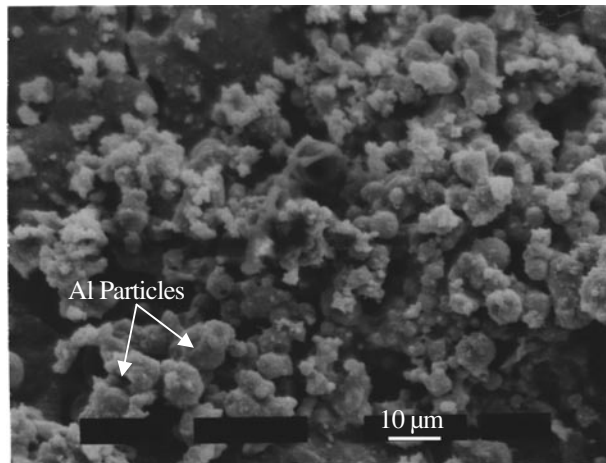


Photo. 3 Al Particles on the quenched surface.

れるAP粒子の隙間の燃結剤域にMg/Al粒子の蓄積が確認され、Al系推進薬と異なりAP粒子上にはMg/Al粒子が蓄積する傾向は弱い。AP粒子はAl系推進薬の場合に見られたような燃焼平均面より低くなっている状態と異なり、逆にやや突き出した様子が観察された。Photo. 5に示すように詳細に観察すると、粒子のほとんどは融解し、凝集塊を形成していることが確認できた。Mg/Al粒子の表面についてEDAXによって解析した組成をTable 2にまとめた。

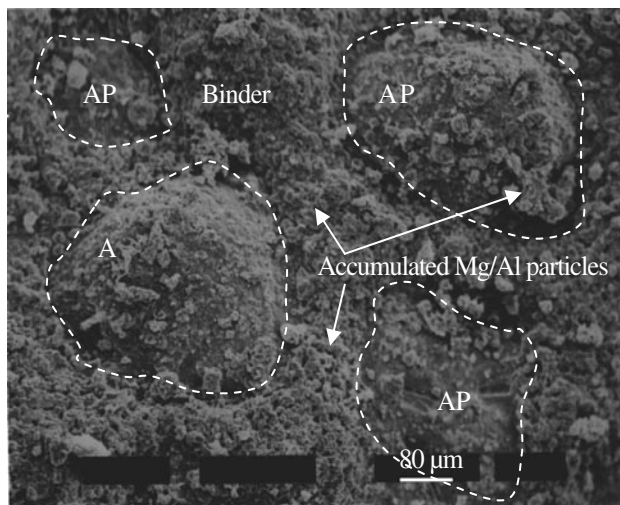
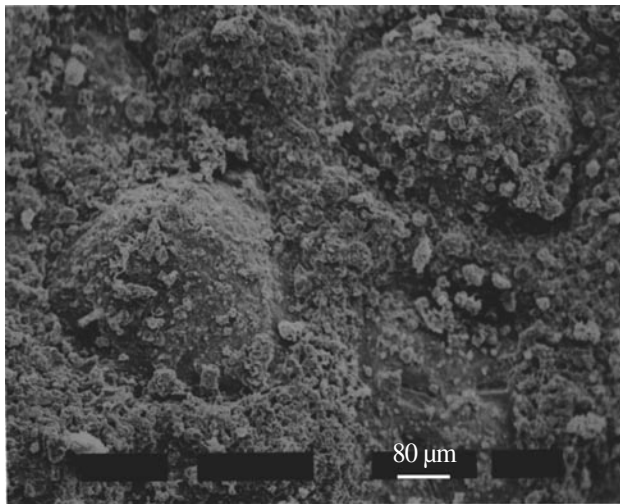


Photo. 4 Quenched surface of MGAL-P sample.

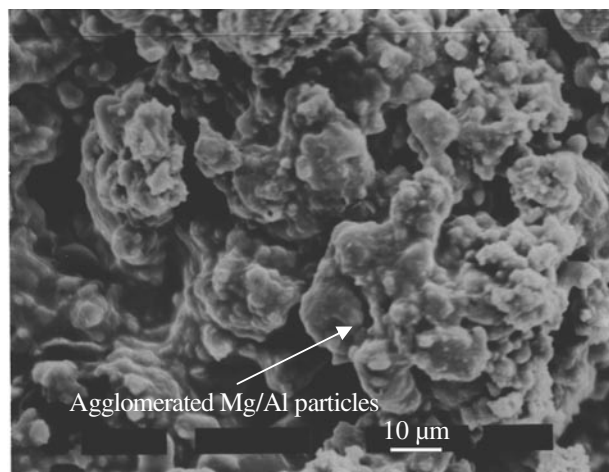


Photo. 5 Mg/Al particles on the quenched surface.

Table 2 Composition of quenched Mg/Al particle surface.

	Mg/Al	O	Cl
Mass %	97.2	0.69	2.11
Mol %	98.1	1.10	0.80

酸素原子は初期状態においても約 1 mass%程度検出されるため、消炎面で酸化反応はほとんど進行していない。塩素原子は初期状態で検出されないが、消炎面では0.80 mol%検出された。定量的な評価としては、大きな発熱を伴うほど反応が進行したとは判断できないが、Mg/Alは燃焼表面で融解して反応活性が高い状態にあり、反応開始(または着火)に極めて近い状態になっていることが分かった。

4. 燃焼波構造解析

上述の実験結果を踏まえ、Mg/Al系推進薬の燃焼速度が高まる原因について、(1)式で示される燃焼表面における熱平衡式から解析を試みる。

$$\rho_p r_b C_p (T_s - T_0) = Q_c + \rho_p r_b Q_s + I_f \quad (1)$$

ここで、 ρ_p :推進薬密度、 r_b :線燃焼速度、 C_p :固相の比熱、 T_s :燃焼表面温度、 T_0 :初期温度、 Q_c :気相から固相への伝導熱、 Q_s :燃焼表面層での発熱(あるいは吸熱)、 I_f :放射熱を表す。

一般に金属を含まない固体推進薬の燃焼機構を解析する場合、放射の影響は考慮せず、 $I_f = 0$ として扱うことが多い。金属を含む推進薬においても放射の効果が多く議論されてきたが、例えば、Alの混合の有無で燃焼速度に大きな違いが見られないという実験的事実から、放射の影響は小さいと考えられている。本解析では放射の影響はないものと仮定した。

(1)式に基づいて各物理量から燃焼速度の値を評価するため、必要となる物理量を整理する。推進薬の成分について標準状態における比熱はTable 3のように与えられる。

Al系推進薬およびMg/Al系推進薬について、各成分の比例配分によって得られた推定値は4桁まで同値で $C_p = 1.10$ ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)を得た。燃焼表面近傍の気相側の温度勾配 Φ については、Table 4に示すように著者らの研究³⁾で得られた実験値を用いた。

(1)式を扱うにあたり、現状では λ_g と Q_s の値が未知数となっている。いずれも実験的に評価することが困難な値であるが、久保田ら¹⁵⁾⁻¹⁶⁾の研究で、金属を含まないAP/HTPB推進薬(84/16 mass%)の Q_s の値が 100 kJ kg^{-1} であると示しており、当該実験値を引用してAl系推進薬の λ_g を算

Table 3 Specific heat ¹⁷⁾.

Composition	HTPB	AP	Al	Mg
Specific heat	1.923	1.09	0.901	1.01

unit, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

Table 4 Temperature gradient (Φ)³⁾.

	AL-P	MGAL-P
$\Phi (\times 10^6 \text{ K m}^{-1})$	6.37	11.1

Table 5 Characteristic values of AL-P.

Characteristic values	Symbol (unit)	Value	Method for estimation
Specific heat of solid phase	C_p (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	1.10	Calculation
Density of propellant	ρ_p ($\times 10^3$ kg m ⁻³)	1.72	Calculation
Exothermic heat of surface	Q_s (kJ kg ⁻¹)	100	Ref. ^{15), 16)}
Surface temperature	T_s (K)	833 ($T_0 = 293$ K)	Experimental value ³⁾
Temperature gradient of gas phase	Φ ($\times 10^6$ K m ⁻¹)	6.37	Experimental value ³⁾
Burning rate (@5 MPa)	r ($\times 10^{-3}$ m s ⁻¹)	4.85	Experimental value ³⁾

Table 6 Characteristic values of MGAL-P.

Characteristic values	Symbol (unit)	Value	Method for estimation
Thermal conductivity of gas phase	λ_g (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.654	Calculation
Specific heat of solid phase	C_p (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	1.10	Calculation
Density of propellant	ρ_p ($\times 10^3$ kg m ⁻³)	1.68	Calculation
Exothermic heat of surface	Q_s (kJ kg ⁻¹)	39.2	Calculation
Surface temperature	T_s (K)	903 ($T_0 = 293$ K)	Experimental value ³⁾
Temperature gradient of gas phase	Φ ($\times 10^6$ K m ⁻¹)	11.1	Experimental value ³⁾

出した。燃焼表面に蓄積されたAl粒子は消炎面の解析結果から酸化されていないことが明らかとなっている。これらの結果から、燃焼表面層はAPとHTPBのみの反応に支配されていると仮定した。Al系推進薬に関する物理量の計算値および実験値をTable 5にまとめた。

$Q_c = \lambda_g \Phi$, $I_f = 0$ として(1)式を λ_g について書き換えると以下のように示される。

$$\lambda_g = \rho_p r [C_p (T_s - T_0) - Q_s] / \Phi \quad (2)$$

推進薬中のAl粒子の燃焼挙動については多くの知見があり、以下に説明するようなメカニズムによって燃焼が進行すると考えられている。燃焼表面では火炎からの熱還流によってバインダとAPの熱分解が先行し、着火温度の高いAl粒子は燃焼表面で蓄積し、凝集する。凝集したAl粒子は集塊を形成し、初期粒径より大きな粒子となって気相で着火に至る。Photo. 2で観察される直径100 μ m程度の粒子の存在は上述の説明と整合している。着火前の集塊粒子は気相側に突き出た状態にある。集塊の程度の差はあるが、Photo. 4および5から観察されるようにMg/Al粒子でも同様の状態が観察された。つまり、燃焼表面における凝集・集塊特性の程度は金属の種類によって差異はあるものの、両者共に気相側に金属粒子が突き出す状況にあることは共通の現象である。また、両者とも気相には表面を離脱した金属液滴も存在する。 λ_g はこのような金属の存在も考慮した値として扱う。

計算条件では、燃焼表面近傍の気相側における金属粒子は液滴で存在し、着火には至っていないものと仮定する。得られた気相の熱伝導率の値はAlおよびMg/Al問わず本組成の推進薬に共通の値として扱う。Table 5の値を用いて λ_g の値を算出すると、 $\lambda_g = 0.654$ (W m⁻¹ K⁻¹)が得られた。

3.2項で述べた燃焼表面解析の結果から、燃焼表面におけるMg/Alの状態観察から粒子が融解していることを確認

しているため融解熱を考慮する必要がある。T. A. Robertsらの研究¹³⁾から、Mg/Al (50/50 mass%)の融解熱は304 kJ kg⁻¹と示されている。本組成の推進薬1 kg当りに換算すると60.8 kJ相当となる。したがって、 Q_s は39.2 kJとなる。また、消炎試料の表面観察において合金の化学反応はほとんど進行していないことも明らかとなっているため、反応熱は無視することができる。以上より、Al系推進薬の値を用いて得た1 gからMg/Al系推進薬の燃焼速度の算出を試みた。Al系推進薬と同様にTable 6に物理量の計算値および実験値をまとめた。

(2)式を燃焼速度 r について書き換えると、

$$r = \lambda_g \Phi / \rho_p [C_p (T_s - T_0) - Q_s] \quad (3)$$

となり、Table 6の各数値を代入して燃焼速度の計算値を算出すると $r_c = 6.77$ mm s⁻¹が得られる。雰囲気気圧5 MPaにおける燃焼速度の実験値 $r_e = 6.45$ mm s⁻¹と約4.9%の差異はあるが、実験値に非常に近い値が得られた。ここで、 $\alpha = Q_c / (Q_c + \rho_p r Q_s)$ と定義すると、 α は固相への総熱流入量に対する気相からの熱流入量の寄与率を意味する。Table 7に(1)式右辺各項の値と α をまとめた。Mg/Al推進薬の場合では気相からの熱流入量の絶対量が増加している。両者を比較すると、Mg/Al系推進薬の値が大きく、気相からの熱流入量が熱平衡において支配的であることが示された。

Table 7 The value of heat input and α .

	Q_c ($\times 10^3$ kW)	$\rho_p r Q_s$ ($\times 10^3$ kW)	α
AL-P	4.17	0.84	0.832
MGAL-P	7.26	0.42	0.945

5. 結論

Mg/Al-AP コンポジット推進薬の燃焼速度がAl-AP コンポジット推進薬に比べて高くなるのは、気相からの熱流入量の増大が主な要因であるという結論を得た。これはMg/Al粒子の燃焼機構に依存するところが大きい。Mg/Al粒子の着火温度はAl粒子よりも低いため、Al粒子よりも燃焼表面近傍で着火、燃焼する。その結果、燃焼表面近傍の気相の温度勾配が急になり、燃焼表面への熱流入量が増大している。Mg/Al-AP系固体推進薬の燃焼速度が高くなった要因は、Mg/Alの燃焼機構に強く依存していることが示された。

References

- 1) D. W. Doll and G. K. Lund, AIAA Paper, 91, 2560 (1991).
- 2) G. K. Lund and R. R. Bennett, 43rd Congress of the International Astronautical Federation, (1992), Sponsored by AIAA, NASA and NAS, Washington DC.
- 3) H. Habu, K. Hori, T. Saito and M. Kohno, 32nd International Annual Conference of ICT, v-7 (2001).
- 4) H. Habu, K. Hori, T. Saito and M. Kohno, Proceedings of ISTS, 00-a-27 (2000).
- 5) A. W. Blackman and D. K. Kuehl, ARS Journal, September, pp. 1265-1272 (1961).
- 6) M. Summerfield, "Solid Propellant Rocket Research", Academic Press, New York (1960).
- 7) A. L. Breiter, L. Y. Kashporov, V. M. Mal'tsev, P. F. Pokhil, E. I. Popov, V. I. Pepekin, and A. G. Stasenko, Comb. Expl. and Shock Waves, 7, pp. 186-190 (1973).
- 8) E. I. Popov, L. Ya. Kashporov, V. M. Mal'tsev and A. L. Breiter, Comb. Expl. and Shock Waves, 9, 204 (1973).
- 9) E. S. Ozerov and A. A. Yurinov, Comb. Expl. and Shock Waves, 13, 778 (1977).
- 10) T. Takeno and S. Yuasa, Comb. Sci. and Tech., 21, 109 (1980).
- 11) S. Yuasa and T. Takeno, Nineteenth Symposium (International) on Combustion, pp. 741-748 (1982), The Combustion Institute, the Technion-Israel Institute of Technology Haifa, Israel.
- 12) S. Yuasa, "An Experimental Study on Ignition of Magnesium and Magnesium-Aluminum Alloy", Ph.D. Thesis, University of Tokyo (1978).
- 13) T. A. Roberts, R. L. Burton and H. Krier, Combustion and Flame, 92, 125 (1993).
- 14) A. Koike, K. Kobayashi and M. Kohno, Symposium on Space Transportation, pp. 40-43 (1992), The Institute of Space and Astronautical Science, Sagamihara.
- 15) N. Kubota, T. Kuwahara, S. Miyazaki, K. Uchiyama and N. Hirata, J. Propulsion, 2, 296 (1986).
- 16) T. Kuwahara, and N. Kubota, Comb. Sci. and Tech., 47, 81 (1986).
- 17) The Chemical Society of Japan, "Chemical Handbook", Vol. 3, (1984), Maruzen.
- 18) H. Habu, "Study on Hydrogen Chloride Suppression in Exhaust gas of Composite Propellant by Magnalium", Ph. D. Thesis, University of Tokyo (2002).

The burning rate characteristics of magnalium (Mg/Al)-AP based solid propellant

Hiroto Habu[†] and Keiichi Hori

Magnalium (Mg/Al)-AP based composite propellant has been studied as an improved neutralized propellant. Mg in Mg/Al particles plays a role of neutralizing agent. Mg/Al enhances the burning rates of AP based propellants by 40% in the range from 1.0 MPa to 10.0 MPa. To clarify the cause of the high burning rate, the thermal balance at the burning surface was analyzed by the temperature profiles, the observation of the metal particle condition on the burning surface and the calculated characteristic values of the solid propellant.

From the results of the quenched burning surface observation, it was found that Mg/Al particles were ready to ignite on the burning surface different from Al particles. As Mg/Al particle ignites and burns closely to the burning surface, the temperature gradient of the gas phase near the burning surface became steep. The heat input from the gas phase to the burning surface was estimated quantitatively with the characteristic value of the propellants. It is considered that the high burning rate of the propellant with Mg/Al depends mainly on the high temperature gradient in the gas phase at the burning surface.

Keywords: Solid propellant, Magnalium, Combustion mechanism, Burning rate, Burning surface

Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space and Astronautical Science (ISAS/JAXA), 3-1-1, Yoshinodai, Sagamihara, Kanagawa 229-8510, JAPAN

[†] Corresponding address: hiroto@isas.jaxa.jp