

Table 1 Composition of AP composite propellants (wt. %)

AP	HTPB	PPG	PS	PO	AMMO	Fe ₂ O ₃
80	20	—	—	—	—	—
80	20	—	—	—	—	1
80	—	20	—	—	—	—
80	—	20	—	—	—	1
80	—	—	20	—	—	—
80	—	—	20	—	—	1
80	—	—	—	20	—	—
80	—	—	—	20	—	1
80	—	—	—	—	20	—
80	—	—	—	—	20	1

Table 2 Chemical properties of binders

	HTPB	PPG	PS	PO	AMMO
Formulation of binder	C 4.0	C 17.37	C 11.44	C 20.0	C 16.0
	H 6.04	H 39.7	H 22.39	H 37.37	H 31.95
	N 0.036	N 0.58	N 0.34	N 0.05	N 5.61
	O 0.080	O 8.92	O 4.58	O 7.10	O 6.15
			S 4.1		
Oxygen blance g/g	-3.13	1.83	-1.28	-1.43	-1.67
ΔH of binder kJ/mol	-21.1	-499.1	-1153	-424.6	-5.8
Adiabatic flame temperature (K)	1408	915	1180	1105	1339
Decomposition products P=10.13MPa (mol%)	H ₂ 9.9	H ₂ 7.6	H ₂ 15.1	H ₂ 16.9	H ₂ 28.4
	H ₂ O 1.5	H ₂ O 22.1	H ₂ O 7.3	H ₂ O 12.5	H ₂ O 2.9
	CH ₄ 27.5	CH ₄ 24.9	CH ₄ 7.2	CH ₄ 17.9	CH ₄ 7.8
	N ₂ 0.4	N ₂ 1.1	N ₂ 0.8	N ₂ 0.9	N ₂ 15.3
	C ₂ 60.4	C ₂ 37.0	C ₂ 38.2	C ₂ 43.1	C ₂ 34.6
		CO 1.0	CO 8.9	CO 5.0	CO 10.4
		CO ₂ 6.2	CO ₂ 3.3	CO ₂ 3.6	CO ₂ 0.6
			H ₂ S 17.9		

2.2 実験方法

バインダ及びAPを推進薬にした場合の化学的特性値(熱分解ガス特性値)については、Gordonら⁵⁾のNASASP273熱化学平衡計算により求めた。熱分解特性は、理学電機製の高圧DTA及びTG試験装置を使用した。実験は窒素ガス雰囲気下で実施した。熱分解の速度論的検討には高圧DTA、TG装置よりも精度の高い理学電機製のTAS300を使用しヘリウムガス雰囲気中で測定した。熱分析には推進薬を約3mg、バインダ単体は約10mg、各々の硬化体より切り出したものを使用した。

3. 結果及び考察

3.1 バインダの特性

Table 2にバインダの化学的特性値を示す。Table 2に示すように、本研究で使用したバインダは、PS以外はC、H、N、O元素よりなる物質である。酸素バランスはいずれのバインダも負の値を示し、HTPBが最も小さくPSが最も大きい。生成熱はいずれも負の値を示す。アジ化ポリマーであるAMMOはプレポリマーの状態では正の生成熱を示すが、バインダとした場合は架橋剤や可塑剤等の成分を含有するため負の値を示している。これらのバインダ成分について特性を把握するためにGordonらのNASASP-273による熱化学平衡計算により、圧力10.13MPaにおける断熱

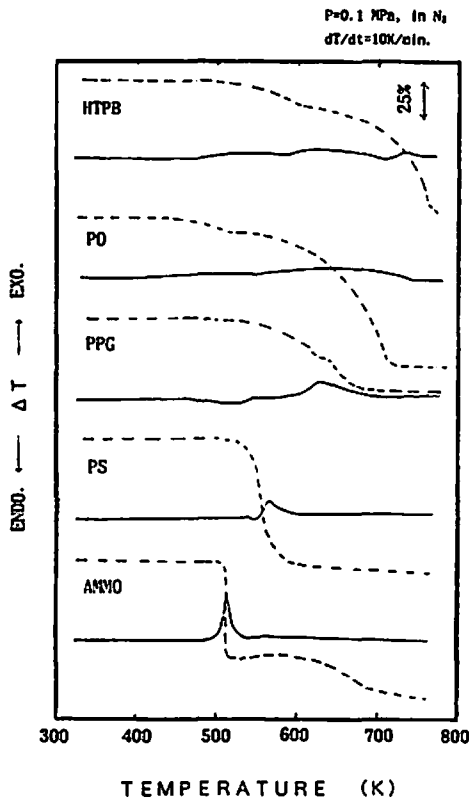


Fig. 1 Thermal decomposition of binders.

火災温度及び分解ガス生成物を求めた。断熱火災温度は1000~1400Kの値を示し、HTPBが最も高くPPGが最も低い。分解ガス生成物は、全てのバインダに於いてカーボン(Cs)が最も多く、その他にメタン、水素、水が多く生成される。AMMOは分子内にアジド基を有するため、他のバインダと比較すると窒素ガスの割合が多いのが特徴である。

Fig. 1にバインダ単体の熱分解特性(DTA, TG)を示す。一般にAP系コンジット推進薬に使用されるバインダ成分は有機高分子で吸熱分解することが知られている⁶⁾。また、アジ化ポリマーは分子内のアジド基の分解により発熱することが知られている。^{7) 6)}しかしながら、Fig. 1に示すようにいずれのバインダ成分も僅かではあるが発熱分解を示している。これは、高分子の熱分解は結合の解裂反応は吸熱であるが、同時に発熱反応である架橋あるいは環状化等が起こり全体として発熱分解になっているものと考えられる。この結果よりバインダ成分の熱分解は、HTPB、PO及びAMMOのように2段階の重量減少を示すものと、PPGやPSの様に1段階の重量減少を示すものに分けられる。

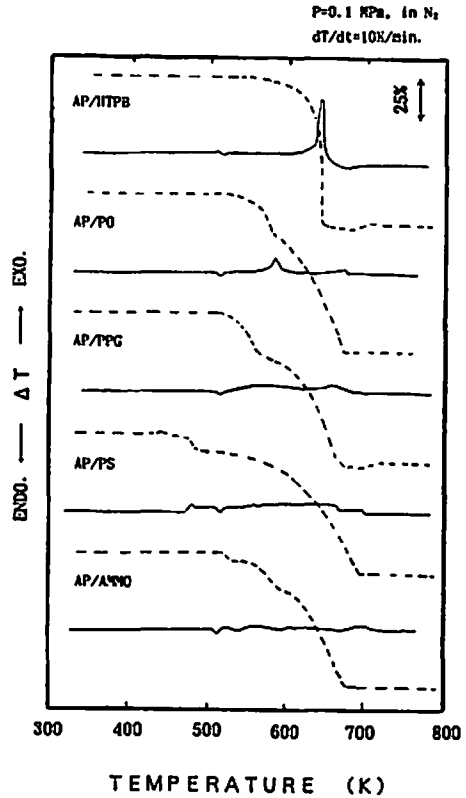


Fig. 2 Thermal decomposition of AP composite propellant

3.2 AP系コンジット推進薬の熱分解特性

推進薬中でのバインダ成分の影響を検討するために、AP/バインダ系推進薬の熱分解特性をDTA, TGにより検討した。酸化鉄を含有しないAP系コンジット推進薬の熱分析の結果をFig. 2に示す。DTAの結果、HTPBをバインダ成分とする推進薬は約640KにAPの熱分解によると思われる鋭い発熱ピークを示し、TGは1段階の重量減少を示す。一方、HTPB以外のバインダを成分とする推進薬は発熱ピークは小さく、またTGも2段階或いは3段階の重量減少を示し、いずれの推進薬もTGより分解率は80~100%を示した。

これらの結果から、AP系コンジット推進薬はバインダ成分の種類によりその熱分解温度が異なっている。これはバインダ成分の分解のしやすさ、APとバインダ成分との反応(凝縮相反応)、APとバインダ分解ガスの反応(気相反応)のしやすさ等の差によるものと考えられる。そこで、バインダの熱分解特性を速度論的に検討してみた。Fig. 3にTGより得られた小沢プロットを示す。いずれも良い直線性を示す。これら直線の傾きにより活性化エネルギーを求めた。また、AP系コンジット推進薬のサンプルについても活性

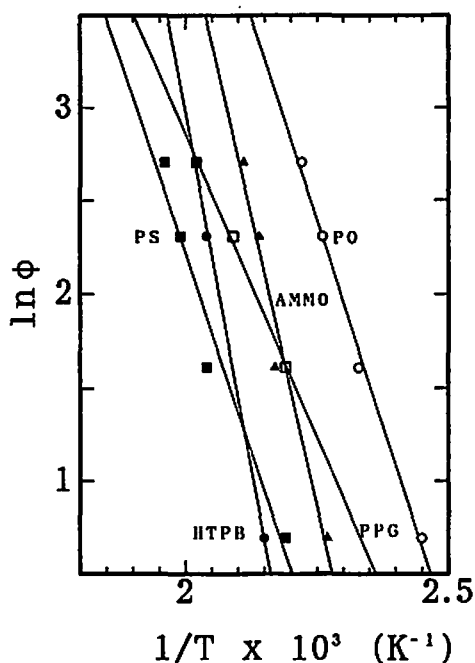


Fig. 3 Ozawa's plots for binders.

Table 3 Activation energy of binders and AP composite propellants.

BINDER	E _{BINDER} (kJ/mol)	E _{PROP.} (kJ/mol)
HTPB	126.5	98.7
PPG	54.0	74.0
PS	114.3	88.1
PO	72.6	70.4
AMMO	152.3	123.6

化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは、全てのバインダ成分において小沢プロットの直線性が最もばらつきの小さかった分解率約5%での値を、AP系コンポジット推進薬についてはバインダが5%分解したと仮定して、分解率約1%での値をそれぞれ求めた。求めた活性化エネルギーをTable 3に示す。Table 3に示すように活性化エネルギーはバインダの種類により異なっている。このバインダ単体の活性化エネルギーと推進薬の活性化エネルギーの関係をFig. 4に示す。この結果、バインダ単体の活性化エネルギーとAP系コンポジット推進薬の活性化エネルギーはほぼ直線関係があり、AP系コンポジット推進薬の熱分解初期はバインダ単体の分解が律速反応に参与していることが推定される。

3.3 加圧下に於ける熱分解特性

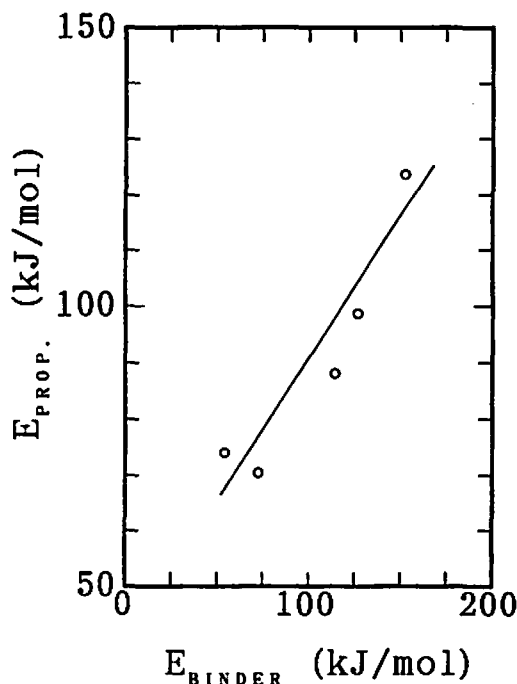


Fig. 4 Relationship of activation energy between binders and AP composite propellants.

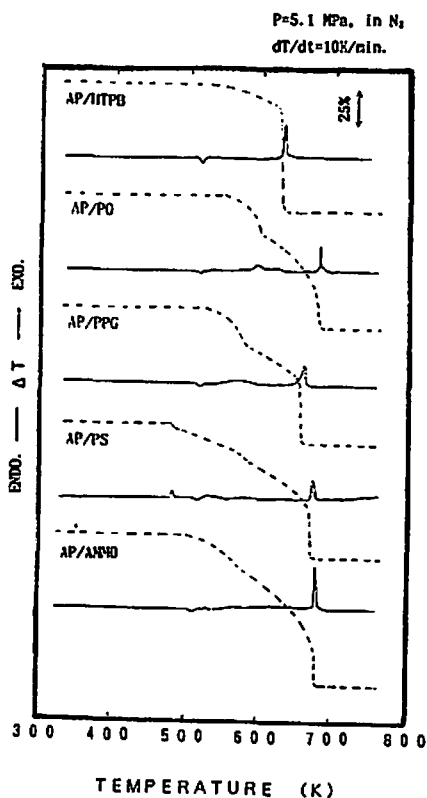


Fig. 5 Thermal decomposition of AP composite propellants under pressurized condition.

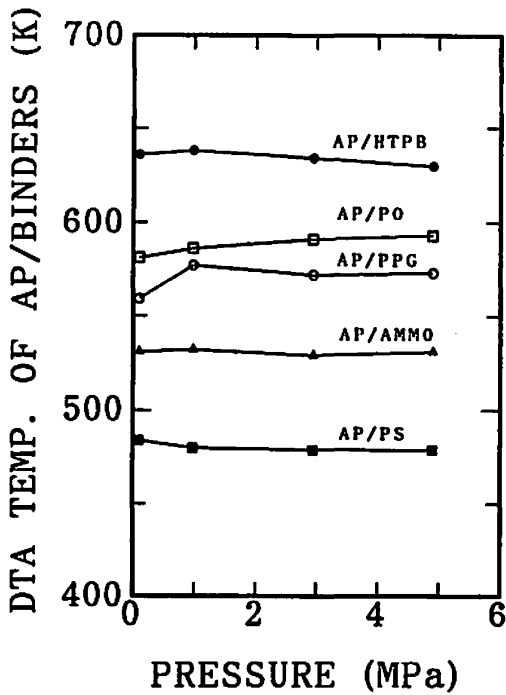


Fig. 6 Relationships between pressure and DTA temperature of AP composite propellants.

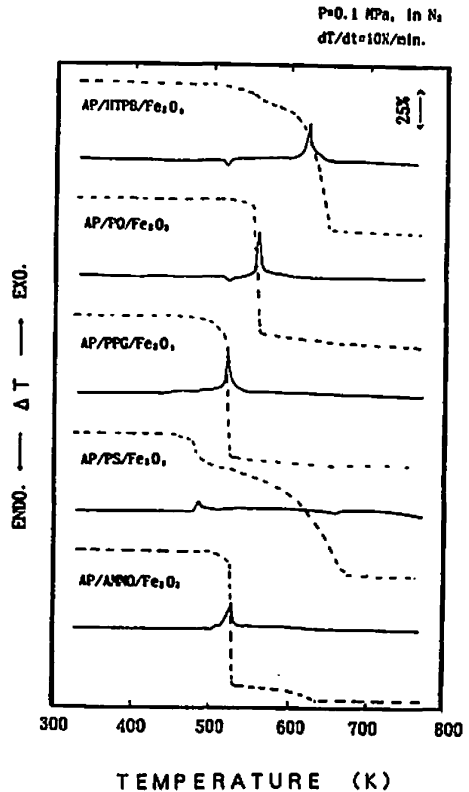


Fig. 8 Thermal decomposition of AP composite propellants with ferric oxide (Fe_2O_3)

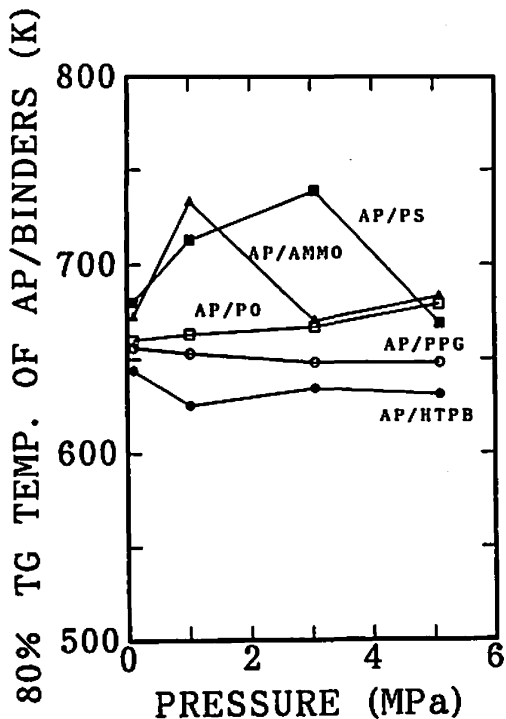


Fig. 7 Relationships between pressure and TG temperature of AP composite propellant.

次に、雰囲気圧力の熱分解反応への影響を検討するために、加圧DTAにより各推進薬の熱分解を検討した。

Fig. 5 に圧力5.1MPaに於けるDTA-TGの結果を示す。Fig. 2の結果と比較すると、いずれの推進薬も高温でAPのものと思われる分解が促進されている。TGに関しては、殆ど変わらず、圧力の影響は小さい。加圧圧力とDTAの1段目のピーク温度の関係を各推進薬についてFig. 6に示す。Fig. 6の結果より、各推進薬とも圧力による分解温度の変化は見られない。しかしながら、1段目のピーク温度はバインダの種類により異なっている。更に推進薬の分解率が80%~100%であるので、TGに於ける80%分解点の温度と圧力の関係を検討した。Fig. 7にその結果を示す。一部圧力の上昇に伴いTGの温度が高くなっているものが見られるが、全体として圧力の影響は小さい。これらの結果から、本研究にて検討した推進薬系は、圧力の凝縮相反応に対する影響は殆ど認められなかったが、熱分解のピーク温度はバインダの種類に依存し、これは前述したAPとバインダ成分との反応のしやすさ或いはバインダ成分の分解のし易さによる影響と思

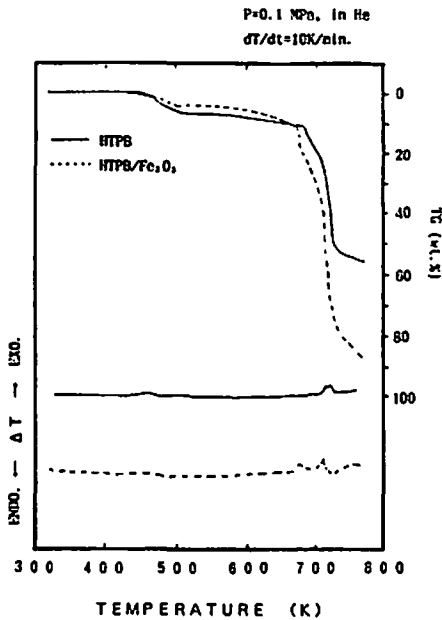


Fig. 9 Thermal decomposition of HTPB and HTPB/Fe₂O₃

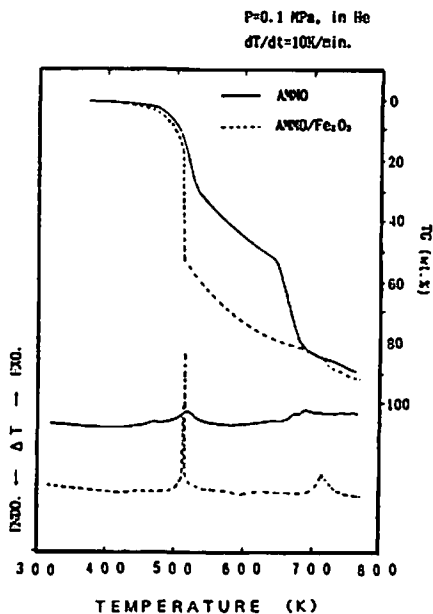


Fig. 10 Thermal decomposition of AMMO and AMMO/Fe₂O₃

われる。

3.4 酸化鉄の影響

AP系コンポジット推進薬に対する酸化鉄の影響を検討するために、酸化鉄を添加した推進薬の熱分解特性を検討した。Fig. 8に酸化鉄を添加した推進薬の

常圧下での熱分析の結果を示す。Fig. 2と比較するといずれも分解が促進されており、特にPO、PPG及びAMMOをバインダとする推進薬の熱分解が促進されており、これらはほぼ1段の重量減少で分解している。また、これらは発熱ピークも鋭くなっている。酸化鉄は、APの分解を促進することが知られており⁹⁾、本研究においても酸化鉄がAPの分解を促進している為に、DTAの発熱ピークが鋭くなり、TGにおける分解速度も速くなっていると考えられる。しかしながら、AP系コンポジット推進薬の燃焼においては、酸化鉄がバインダの分解に対して影響を与えているという報告も見られ^{10) 11)}、本研究においても熱分解温度がバインダ種により異なっていることから、バインダに対して酸化鉄が何らかの影響を与えていることが考えられる。そこで、各バインダ単体に対して酸化鉄を添加したサンプルについてその分解特性を検討した。バインダ単体に対し5%の酸化鉄を添加したサンプルの熱分解の結果の内、代表的な結果としてHTPBとAMMOの結果をFig. 9とFig. 10に示す。これらの結果よりいずれのバインダも僅かではあるが酸化鉄の添加により熱分解が促進されており、特にAMMOについては発熱ピークも鋭くなりTGにおける分解速度も促進されている。これらの結果から、酸化鉄はAPの分解だけではなくバインダ成分の分解も促進しており、そのため各種推進薬の熱分解特性のバインダの種類による依存性にも影響をあた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熱分解特性はバインダ成分の種類により異なっており、熱分解初期の律速段階にバインダの熱分解過程が関与している。
- (2) 加圧下では圧力による熱分解への影響は小さいが、バインダの種類により熱分解ピーク温度が異なっている。
- (3) 酸化鉄を添加すると、APの熱分解を促進するだけではなく、バインダ成分の熱分解も促進し、更にいずれの推進薬についても熱分解が促進される。

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研究所久保田所長並びに文献等の提供を頂いた日本油脂武豊工場加藤氏に対してお礼申し上げます。

文 献

- 1) M. Summerfield, "Solid Propellant Rocket Research", Progress in Astronautics and Rocketry, Vol. 1, 141-182.
- 2) K. K. Kuo and M. Summerfield, "Fun-

- damentals of Solid-Propellant Combustion", Progress in Astronautics and Aeronautics.
- 3) N. Kubota, "Burning Rate and Temperature Sensitivity of Ammonium Perchlorate Based Composite Propellants", TRDI Technical Report, JDA (1984).
 - 4) N. Kubota, "Combustion Mechanism of Azide Polymer (III); Combustion Performance and Burning Rate Characteristics of GAP Propellants", TRDI Technical Report, JDA (1988).
 - 5) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", NASA SP-273 (1971)
 - 6) A. Michael Varney and Warren C. Strahle, "Thermal Decomposition Studies of Some Solid Propellant Binders", Combustion and Flame, 16, 1-8 (1971).
 - 7) H. Bazaki and N. Kubota, "Energetics of AM-MO", Propellants, Explos., Pyrotech., 16, 68-72 (1991).
 - 8) N. Kubota, "Combustion Mechanism of Azide Polymer (I); Combustion of Azide Polymer", TRDI Technical Report, JDA (1988).
 - 9) F. Solymosi, "Structure and Stability of Salts of halogen Oxyacids in the Solid Phase", A Wiley-Interscience Publication
 - 10) E. W. Price and J. K. Sambamurthi, "Mechanism of Burning rate Enhancement by Ferric Oxide", JANNAF Combustion Meeting, 213-231 (1984).
 - 11) E. W. Price, "Review of Sandwich Burning", 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 259-279 (1993).

Combustion mechanism of high energy composite propellants (I) — Thermal decomposition characteristics —

by Hakobu BAZAKI*

Thermal decomposition characteristics of ammonium perchlorate (AP) composite propellants were studied to determine the parameters which control the burning rate. From the experiments, it was found that the thermal decomposition of AP composite propellants was influenced by that of binders. There were little effects of pressure for the thermal decomposition of AP composite propellants. Burning catalyst (ferric oxide) has an effect on the thermal decomposition of binders, too.

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