

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—

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燃焼速度の温度感度特性は、酸化鉄を含有しない推進薬においてはバインダの種類により低温で燃焼が安定しないものが見られるが、酸化鉄を含有すると低温でも安定して燃焼する。AP/AMMO や AP/PPG のように燃焼表面に融解層を形成する推進薬は燃焼速度の温度感度が高い。酸化鉄を添加すると温度感度は小さくなる傾向がある。燃焼速度の温度感度は酸化鉄を含有しない場合は圧力が上昇するに従い大きくなるが、酸化鉄を含有する推進薬は圧力に対する依存性が小さくなる。気相反応及び凝縮相反応の温度感度特性を解析した結果、AP 系コンポジット推進薬は、酸化鉄の有無に関わらず、低圧領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る。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対するバインダ成分の影響も大きく、それらが燃焼速度の温度感度に対しても影響を与えていると考えられる。

1. はじめに

AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度は、バインダ成分によって影響される。^{1), 2)} また、燃焼触媒として添加した酸化鉄はバインダの種類によりその律速段階への効果が異なる。²⁾ 燃焼速度の律速段階に影響を及ぼす因子は、燃焼速度の温度感度に対しても影響を与えることが考えられる。推進薬の燃焼速度の温度感度に関しては、多くの研究がなされており、^{3), 4)} その機構に関する研究も成されている。一般的に燃焼表面近傍における化学反応が燃焼速度を律速しているものは温度感度が大きく、それ以外の過程が律速しているものは温度感度が小さい。そのため、AP の分解ガスの拡散過程が律速となる AP 系コンポジット推進薬の温度感度は比較的小さい。これら温度感度に対しては推進薬の成分の内 AP の平均粒子径及び燃焼触媒が影響を及ぼすことは知られているが、⁵⁾ バインダ成分がどのような影響を与えるかは充分に知られていない。また、燃焼速度の温度感度からその燃焼機構を検討する研究も成されており気相或いは固相(凝縮相)反応の影響についての報告が成されている。⁵⁾

本研究では第2報に引き続き AP 系コンポジット推

進薬の燃焼速度特性の内温度感度に対するバインダ成分の影響を検討し、高エネルギーコンポジット推進薬の燃焼機構に対する効果について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

実験に使用した推進薬は第2報に供試したものと同一とした。

バインダ成分は以下の5種類を使用した。

- | | |
|------------------|--------|
| ① 末端水酸基ポリブタジエン | (HTPB) |
| ② ポリプロピレングリコール | (PPG) |
| ③ ポリサルファイド | (PS) |
| ④ ポリエステルポリオール | (PO) |
| ⑤ アジドメチルメチルオキセタン | (AMMO) |

詳細については第1報及び第2報に記載しているため省略する。^{2, 6)}

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試験装置を使用して測定した。サンプルは 7 mm × 7 mm × 70 mm の形状に加工したものを使用した。樹脂にてコーティングをしたサンプルを所定の温度に所定時間調温した後、ストランド試験装置に入れ、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一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 243 K, 293 K, 343 K とし低温と高温で 100 K の温度差をつけた。燃焼速度は、サンプル

1996年5月14日受理

*旭化成工業(株) 化薬研究所

〒870-03 大分県大分市大字里2620

TEL 0975-92-2340

FAX 0975-92-2263

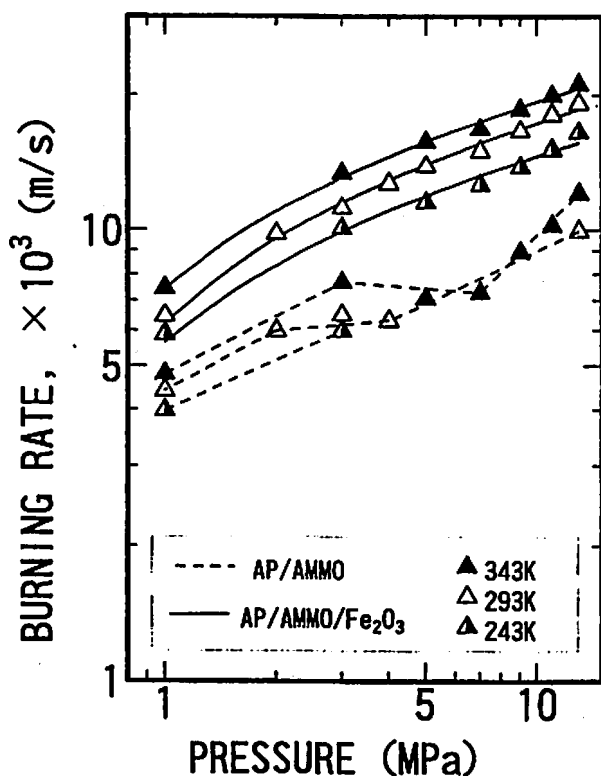


Fig. 1 Burning rate characteristics of AP/HTPB composite propellants at -30 , 20 and 70 $^{\circ}\text{C}$

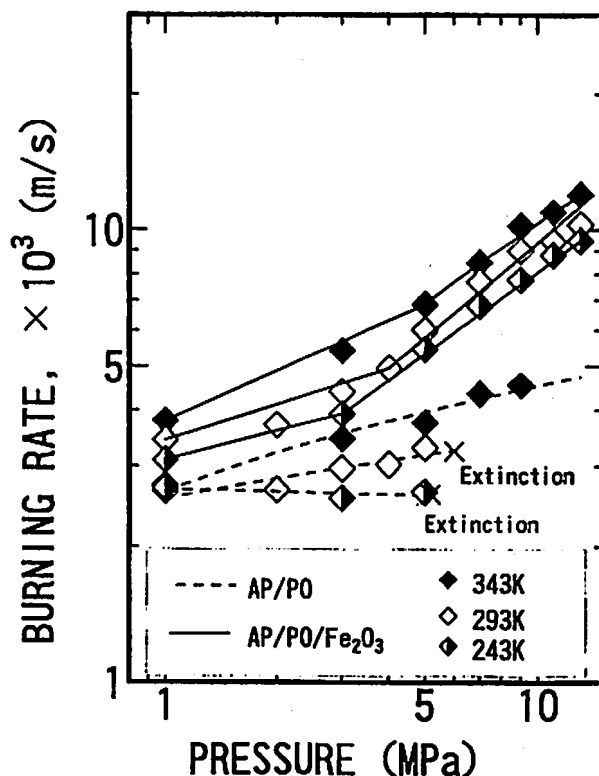


Fig. 3 Burning rate characteristics of AP/PPG composite propellants at -30 , 20 and 70 $^{\circ}\text{C}$

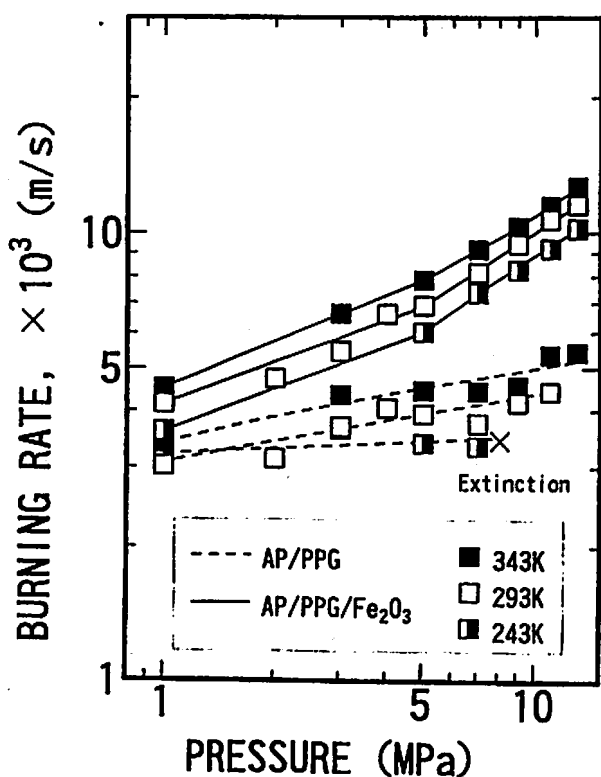


Fig. 2 Burning rate characteristics of AP/PO composite propellants at -30 , 20 and 70 $^{\circ}\text{C}$

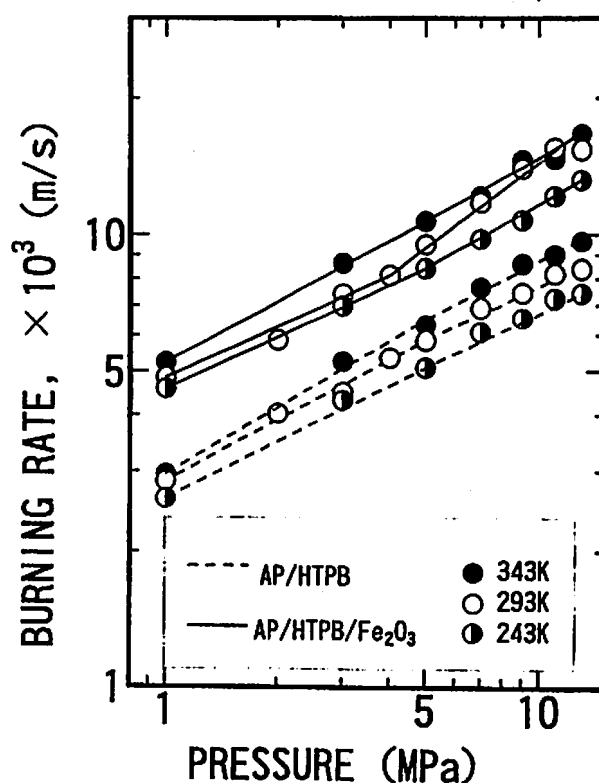


Fig. 4 Burning rate characteristics of AP/AMMO composite propellants at -30 , 20 and 70 $^{\circ}\text{C}$

に一定間隔で取り付け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。

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度特性

各バインダ成分による初期温度の違い及び酸化鉄の

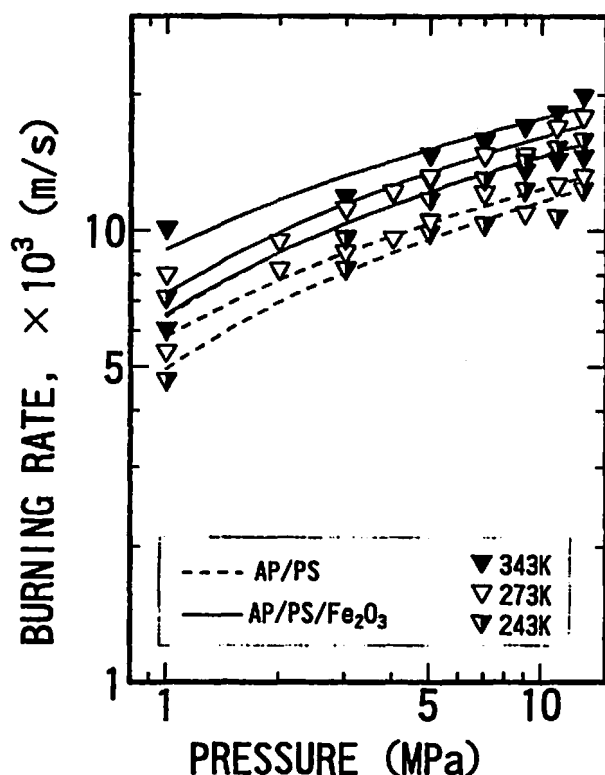


Fig. 5 Burning rate characteristics of AP/PS composite propellants at -30, 20 and 70°C

有無による燃焼速度を測定した結果をFigs. 1~5に示す。燃焼速度はいずれも酸化鉄の有無に関わらず高温になるほど速くなる。293Kで燃焼が不安定なAP/PO, AP/PPG, AP/AMMO推進薬は243Kでは燃焼中断が見られた。これらは、第2報²⁾でも述べたように燃焼表面に融解層が形成されており、低温では燃焼表面近傍の化学反応速度が遅くなるため単位時間当たりの発熱量も小さくなり、凝縮相へ充分な熱が移動しないため燃焼が中断していると考えられる。AP/AMMO推進薬は293Kでプラトー燃焼を示し、更に343Kでもプラトー燃焼を示した。しかしながら、243Kでは前述したように約4 MPaで燃焼が中断し不安定な燃焼を示した。AP/HTPB及びAP/PS推進薬は、測定圧力及び温度範囲内で燃焼中断等も見られず安定して燃焼した。

酸化鉄を添加するといずれの推進薬も安定した燃焼を示す。293Kの燃焼速度特性では、AP/HTPB, AP/PPG, AP/PO推進薬は酸化鉄を添加すると約5 MPa前後の圧力以上では圧力指数が変化する傾向を示したが、AP/HTPB以外の推進薬は243K及び343Kでも圧力指数の変化を示した。AP/HTPB推進薬は243K及び343Kでは圧力指数の変化は確認されず測定した圧力範囲では一定であった。これらの結果から酸化鉄を伴ったAP/PPG及びAP/PO推進薬は高温及び低温においても、ある圧力以上では燃焼の律速過程

が異なっていると考えられる。

3.2 温度感度特性

(1)式で表される各推進薬の温度感度を各圧力において求めた。

$$\sigma_P = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right)_P \quad (1)$$

ここで、 σ_P : 温度感度、 r : ある圧力における燃焼速度、 T_0 : 推進薬初期温度を示す。

Fig. 6に酸化鉄を含有していない推進薬の燃焼速度の温度感度と圧力の関係を、Fig. 7に酸化鉄を含有する推進薬の燃焼速度の温度感度と圧力の関係を示す。Fig. 6に示すように酸化鉄を含有しない推進薬は、AP/PS推進薬以外圧力が増加すると温度感度も大きくなる傾向を示す。また、バインダ種類により温度感度が異なっており、AP/AMMO, AP/PPG, AP/PO推進薬は低圧域から温度感度が大きい。これらの推進薬はいずれも常温或いは低温で燃焼が不安定な推進薬であり、燃焼表面近傍の化学反応が燃焼速度に影響を与えていると考えられる。また、AP/PS推進薬は本試験の圧力範囲では、ほとんど温度感度が一定であった。

Fig. 7に示すように酸化鉄を添加するとAP/PS推進薬は酸化鉄を含有しない場合と温度感度の圧力に対する依存性は変わらないが、それ以外の推進薬は測定圧力範囲内における温度感度の圧力依存性は酸化鉄を含有しない推進薬より小さくなる。酸化鉄を含有する場合もバインダ種類により温度感度が異なっており、AP/AMMOは約0.0026~0.0028K⁻¹の温度感度を示す。酸化鉄を含有しない場合に温度感度が割合大きかったAP/PPG推進薬は酸化鉄を含有すると温度感度は小さくなり約0.0022~0.0023K⁻¹を示す。

これらの結果から、酸化鉄を含有しない推進薬は、圧力の上昇に伴い温度感度を律速している反応の温度感度が大きくなるために燃焼速度の温度感度も大きくなるが、酸化鉄を含有する推進薬は、燃焼表面近傍における酸化鉄による触媒反応により燃焼速度の温度感度を律速している反応が圧力の影響を受けにくくなっているものと考えられる。

3.3 温度感度機構

各バインダ成分による温度感度への影響を検討するために、Kubota³⁾により検討されている燃焼速度の温度感度に対する気相及び凝縮相反応の温度感度を求め燃焼機構の解析を行った。Kubotaによると、燃焼速度の温度感度は燃焼表面近傍における熱バランスを考慮すると以下の式で表される。

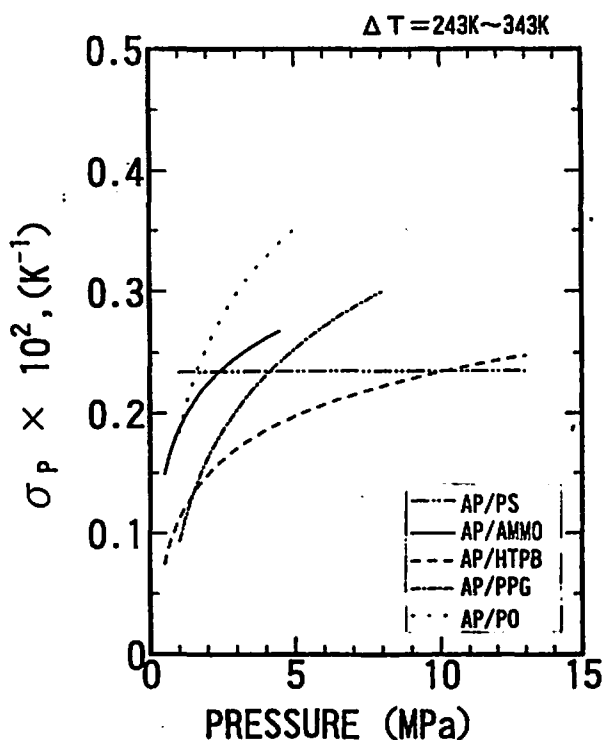


Fig. 6 Temperature sensitivity of AP composite propellants without ferric oxide

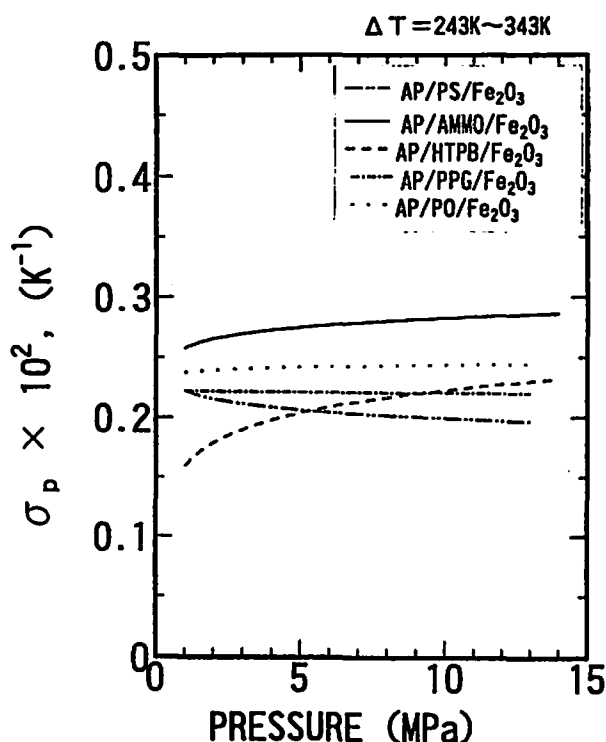


Fig. 7 Temperature sensitivity of AP composite propellants with ferric oxide

$$\sigma_P = \left(\frac{\partial \ln \alpha_s}{\partial T_0} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T_0} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial T_0} \right)_P \quad (2)$$

ここで、 ϕ ：気相反応に関する項、 ψ ：凝縮相反応に関する項、 α_s ：定数項を示す。

α_s 項は定数項であり T_0 に依存しないと仮定をし0とおく。そこで(2)式の右辺第2項及び第3項を各々 Φ と Ψ と示すと(2)式は以下のように示される。

$$\sigma_P = \Phi + \Psi \quad (3)$$

(3)式において、第1項の Φ は気相の温度感度を、第2項の Ψ は凝縮相の温度感度を示す。

更に燃焼速度がArrheniusタイプの熱分解によって示されると仮定すると、凝縮相の温度感度は以下の式で表される。

$$\Psi = \frac{1 - \sigma_P R T_s^2 / E_s}{T_s - T_0 - Q_s / C_P} \quad (4)$$

ここで、 E_s ：活性化エネルギー、 T_s ：燃焼表面温度、 Q_s ：燃焼表面近傍における発熱量、 C_P ：推進薬の比熱を示す。

また(3)式より以下の式が得られる。

$$\Phi = \sigma_P - \Psi \quad (5)$$

これらの式(4)式及び(5)式を用い気相の反応の温度感度と凝縮相の反応の温度感度を各推進薬について検討を行った。

ここで、燃焼表面に於ける活性化エネルギーは、第1報²⁾で求めた値を使用し、その値及び各圧力の燃焼速度から次式を用いて燃焼表面温度 T_s を求めた。

$$T_s = \frac{E_s}{R(\ln Z - \ln r)} \quad (6)$$

ここで、 Z ：前指数因子、 r ：燃焼速度を示す。

また、燃焼表面近傍に於ける反応熱は、各推進薬の不活性ガス中における燃焼熱(爆発熱)の値を使用した。比熱は一般的なAP系コンジット推進薬に使用されている値(1.3kJ/kg/K)を使用した。

結果をFigs. 8~11に示す。Fig. 8に酸化鉄を含有しない推進薬の気相反応の温度感度結果を示す。Fig. 8に示すようにいずれの推進薬も圧力の上昇に従い Φ が大きくなる傾向を示し、バインダ成分によりその程度が異なっている。また、燃焼速度の温度感度はほとんど圧力に依存しなかったAP/PS推進薬についても、圧力の上昇に伴い Φ が大きくなる傾向を示す。

Fig. 9に凝縮相反応の温度感度結果を示す。Fig. 9に示すように、 Ψ は圧力が上昇するに従い減少する。またいずれの推進薬も4MPaより小さい圧力では Φ より大きい。また、各推進薬においてほとんど差がなくほぼ同等の値を示す。

酸化鉄を含有する推進薬もFigs. 10, 11に示すように、酸化鉄を含有しない推進薬と同様の傾向を示す。また酸化鉄を含有する推進薬の Ψ の値は酸化鉄を含有

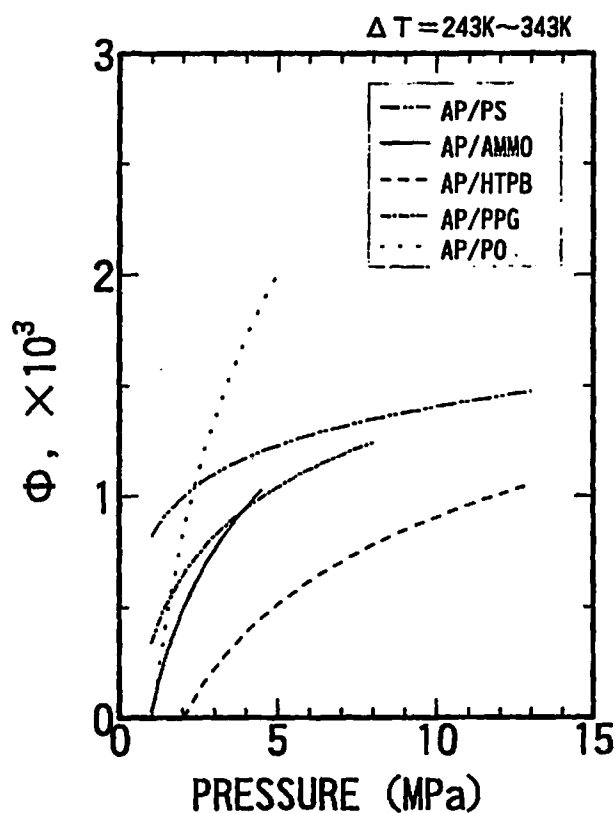


Fig. 8 Temperature sensitivity of gas phase reaction of AP composite propellants without ferric oxide

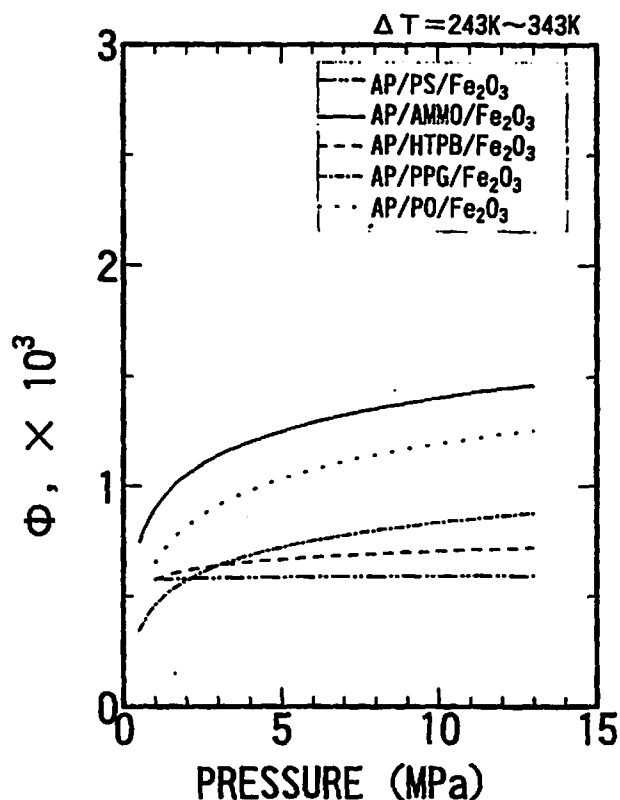


Fig. 10 Temperature sensitivity of gas phase reaction of AP composite propellants with ferric oxide

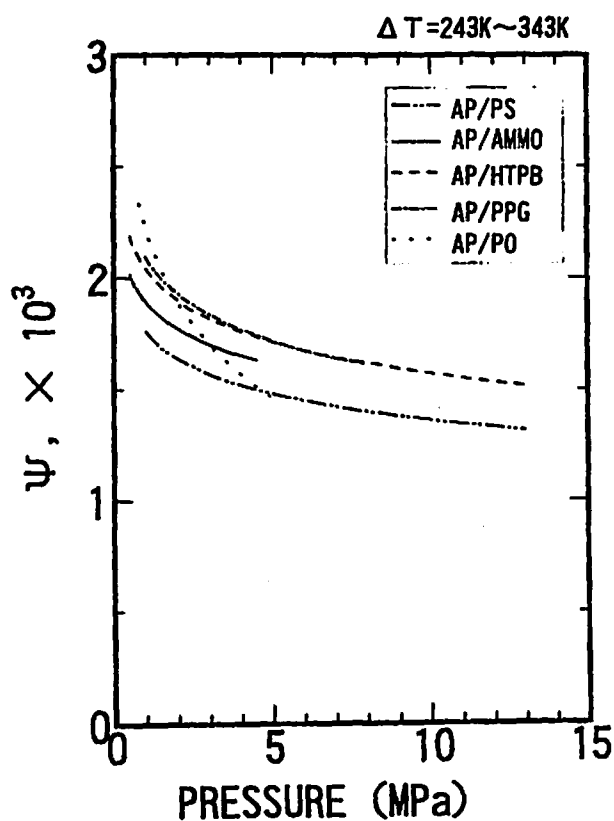


Fig. 9 Temperature sensitivity of condensed phase reaction of AP composite propellants without ferric oxide

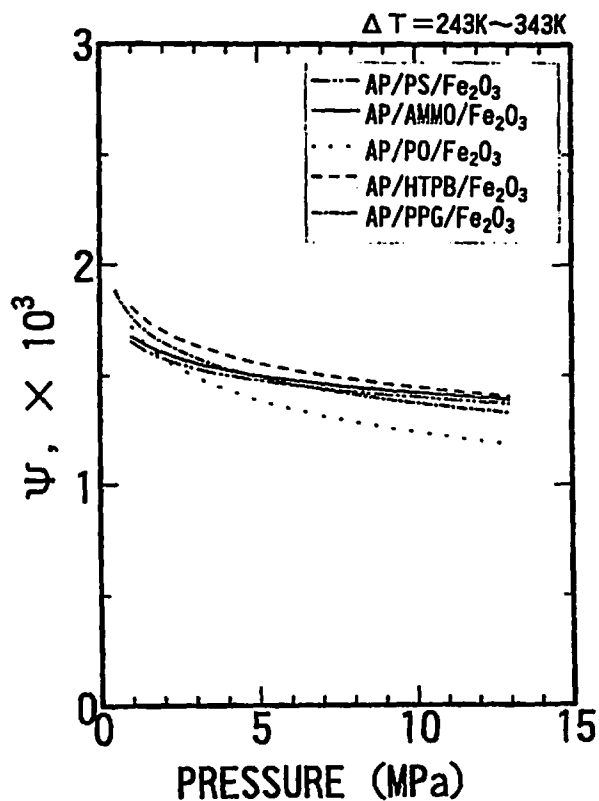


Fig. 11 Temperature sensitivity of condensed phase reaction of AP composite propellants with ferric oxide

しない推進薬とはほぼ同等であるが、 Φ の値は酸化鉄を含有しない推進薬に比較して圧力に対する依存性が小さくなっている。また Φ の値において、AP/AMMO及びAP/PO推進薬は他の推進薬よりも大きくなっており、これら2種の推進薬の燃焼速度の温度感度も他の推進薬より大きくなっていることから、燃焼表面近傍における気相反応が燃焼速度の温度感度に対して影響を与えていると考えられる。

これらの結果からAP系コンポジット推進薬の燃焼速度の温度感度は、バインダ成分の影響が大きくまた、酸化鉄の有無に関係なく低圧域では燃焼表面近傍の凝縮相反応が温度感度を律速していると考えられる。しかしながら、気相反応の温度感度が圧力の上昇に従い大きくなっていることから、燃焼速度の温度感度には気相反応の温度感度も重要な役割を果たしていると考えられる。

結 論

- (1) 酸化鉄を含有しないAP系コンポジット推進薬はバインダの種類により低温で燃焼が安定しないものが見られる。
- (2) 酸化鉄を含有する推進薬は、バインダの種類に依らず本研究の温度範囲内でいずれも安定に燃焼した。また常温で圧力指数が圧力に依存する推進薬は、AP/HTPB推進薬を除き低温及び高温においても圧力指数が圧力に依存した。
- (3) 酸化鉄を含有しない推進薬の燃焼速度の温度感度は、AP/PS推進薬以外は圧力の上昇に従い大きくなる傾向を示し、更に燃焼が不安定な推進薬の温度感度は安定に燃焼する推進薬に比較して大きい。
- (4) 酸化鉄を含有する推進薬の燃焼速度の温度感度は圧力に対する依存性が小さく、更に温度感度は酸化鉄を含有しない推進薬よりも小さくなる。
- (5) AP系コンポジット推進薬の温度感度に対する影

響は、酸化鉄の有無に関わらず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る。しかしながら、バインダ成分による影響も大きく特に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) N. Kubota, "Burning Rate and Temperature Sensitivity of Ammonium Perchlorate Based Composite Propellants", TRDI Technical Report, JDA, (1984).
- 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2報) — 燃焼速度特性について —", 火薬学会誌投稿中。
- 3) N. Kubota and A. Ishihara, "Analysis of the Temperature Sensitivity of Double-Base Propellants", Twentieth Symposium (International) on Combustion, 2035 (1984).
- 4) N. S. Cohen and D. A. Flanagan, "Mechanisms and Models of Solid-Propellants Burn Rate Temperature Sensitivity: A Review", AIAA Journal, 23, No. 10, 1538 (1985).
- 5) L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield, "Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants", Progress in Astronautics and Aeronautics, 143, chap. 4, 111 (1992).
- 6) 馬崎 運, "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 —", 56, No. 3, 105 (1995).

Combustion mechanism of high energy composite propellants (III)

—Temperature sensitivity characteristics—

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

Temperature sensitivity characteristics of ammonium perchlorate (AP) composite propellants with various kinds of binders were studied to determine the parameters which control the temperature sensitivity of burning rate. From the experiments, some propellants without ferric oxide indicated unstable combustion at 243K. Analysis of the temperature sensitivity of propellants revealed that the temperature sensitivity of burning rate of the propellants without ferric oxide is influenced by the temperature sensitivity of gas phase reaction near burning surface. Azide polymer increases the temperature sensitivity of the propellants with and without ferric oxide.

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