

GAP推進薬の燃焼速度特性(第1報)

小林 康*, 加藤一成*

酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP), バインダ主成分に2種類のグリシジルアジドポリマー(GAP), 燃焼触媒に酸化鉄を用いた推進薬の燃焼速度特性をストランド燃焼試験によって評価し, 粒状拡散火災(GDF)モデルへの適用性を評価した。2種類のGAPには, ホモポリマーGAPとテトラヒドロフラン(THF)共重合GAP(M-GAP)の2種類を使用した。燃焼速度特性に影響を及ぼす要因として, 推進薬中のAP含有量, 2モードAP系の粒径比, 酸化鉄含有量及びGAP中のTHF共重合率についてそれぞれ評価した。その結果, AP含有率(AP(ξ))が20wt%より多いGAP推進薬において, GDF理論を適用できることが確認できた。2モード系APの粒径評価においては, 小粒APの配合割合の増加に伴って, 拡散過程が速くなる。酸化鉄含有量の増加は, バインダ及びAPの分解生成物の拡散速度を促進する。酸化鉄の触媒効果は, GAP及びM-GAPの両者とも3~10MPaの圧力領域で, より効果的に作用する。しかし, 1MPa以下の低圧領域では, その触媒効果はほとんど認められない。GAP中のTHF共重合率の増加は, 拡散過程が遅くなり, その拡散過程が, 分解生成物の変化等によって律速方向へ移動するものと考えられる。

1. 緒言

高エネルギー物質であるGAPは, 高い生成熱及び高密度を有するため, 固体推進薬のバインダとして用いられている^{1,2)}。また, GAPは自燃性を有するため, ダクトドロケットやエアターボロケット及びハイブリッドロケットのようなエアブリージングエンジンの燃料として用いられている³⁾。一般的にGAP系推進薬の燃焼速度は, 従来のHTPB系推進薬よりも高い。GAP/AP推進薬は, 燃焼速度がHTPB/AP推進薬と同様に酸化鉄を添加することにより増加し, 高圧領域でプラトー特性を有することが知られている⁴⁾。筆者らは, 低圧領域での機械的特性を改善するために, GAP-THFコポリマーを用いたM-GAP/AP推進薬の開発を行っている⁵⁾。また, 燃焼速度領域を拡大するために, N-GAP及びM-GAPを用いた種々のAP系推進薬を調製し, 10MPaで7~52mm/sの燃焼速度を有するGAP/AP推進薬のデータを得ている⁶⁾。本研究の目的は, GAP及びM-GAPを用いた種々のGAP/AP推進薬の燃焼速度特性の実験的研究と, GDF理論に基づくGAP系推進薬の燃焼機構の研究である。

2. 実験方法

2.1 GAP系推進薬の調製

AP含有量の影響を確認するために調製された一連の推進薬は, バインダ組成として一定量のGAP, 硬化剤及び硬化触媒の3成分を用い, 酸化剤には15μmの小粒APを用いて, その含有量を変えて調製した。その他の推進薬については, バインダ組成として一定量のGAPあるいはM-GAP, 硬化剤, 架橋剤, 硬化触媒, 可塑剤及びボンディングエージェントを用いて調製した。また, 酸化剤は平均粒径15μmと200μmの2モード系APを, その他添加剤としては, GAP/AP推進薬100部に対し外割で振動燃焼抑制剤(Al)を2部, 燃焼触媒(酸化鉄)を0~1.0部を配合して評価した。

2.2 ストランド試験

燃焼速度の測定は, チムニー型ストランド燃焼器を用いた。ストランド片の形状は4mm×4mm×80mmである。本研究では, 燃焼速度は窒素気流中, 0.05~12MPaの圧力領域で評価された。

3. 実験結果

3.1 AP含有量の影響

AP含有量と燃焼速度の関係をFig. 1に示した。AP含有率(AP(ξ))を, 0~0.6で変化させた。その燃焼速度は, AP(ξ)の増加とともに直線的な変化とはならず, AP(ξ)が0.1~0.2の時に一旦低下し, 0.4で急激

1997年9月26日受理

*日本油脂(株)愛知事業所武豊工場研究開発部
〒470-2379 愛知県知多郡武豊町字北小松谷61-1
TEL 0569-72-1954
FAX 0569-73-7376

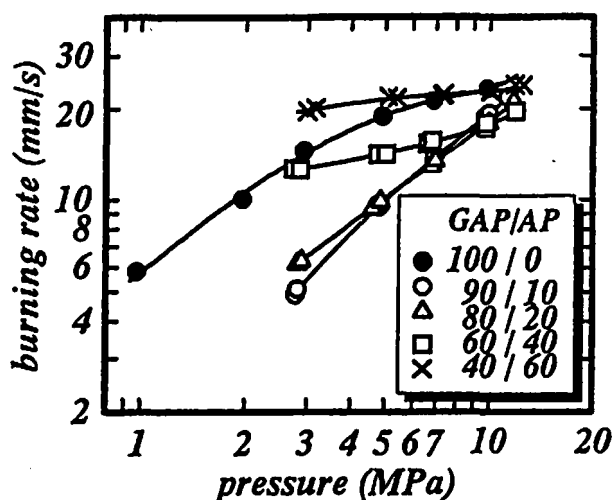


Fig. 1 Relationship between AP contents and burning rate for GAP/AP propellants (AP size; $15\mu\text{m}$)

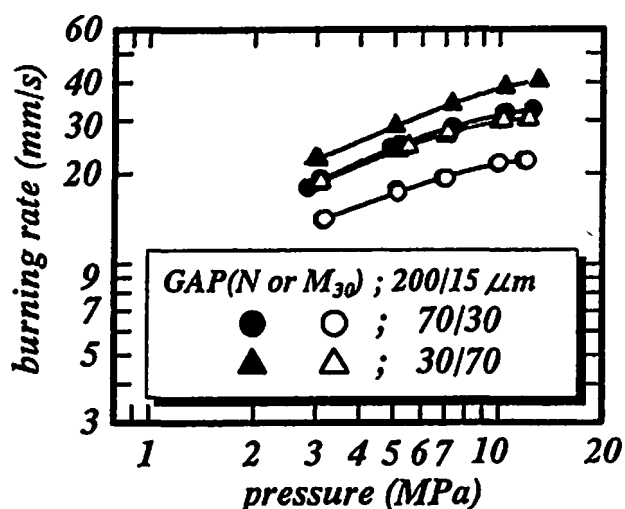


Fig. 2 Relationship between AP particle size and burning rate for GAP/AP propellants (Fe_2O_3 cont.; 1.0 part/100 parts = GAP/AP)

に低圧側で増加した。

3.2 AP粒径の影響

2モード系でのAP粒径の燃焼速度に与える影響についてFig. 2に示した。ここでは、高圧領域でプラトー特性を有する推進薬でAP粒径の影響を確認するため、酸化鉄を外割で1部配合した組成で評価した。GAP及びTHFを30wt%共重合させたGAP(以下 M_{30} -GAP)を用いた両推進薬ともに、小粒APの増加に伴って燃焼速度は増加した。

3.3 酸化鉄含有量

酸化鉄によってGAP/AP推進薬の燃焼速度を変化させることが可能であることはよく知られている。小粒APを多く含む推進薬において、特に、その影響は大きい⁴⁾。Fig. 3と4は酸化鉄含有量の異なるGAP及び M_{30} -GAPを用いたAP系推進薬の燃焼速度を示す。燃

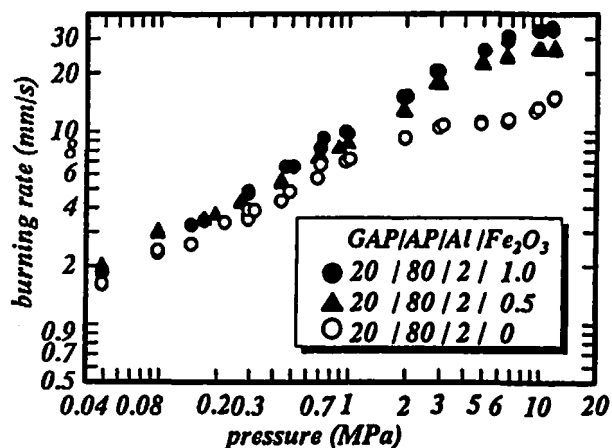


Fig. 3 Effects of Fe_2O_3 on burning rates of GAP propellants

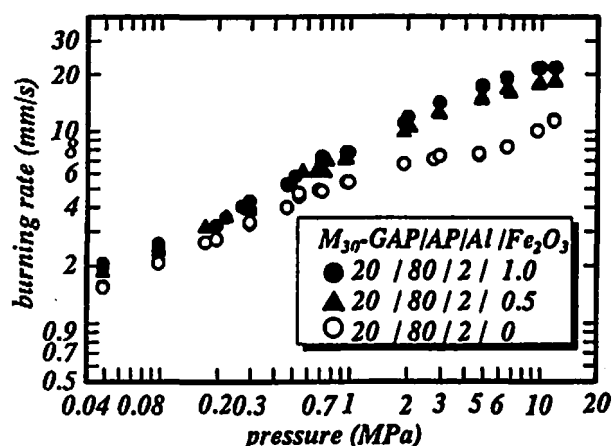


Fig. 4 Effects of Fe_2O_3 on burning rates of M_{30} -GAP propellants

焼圧力は、0.05~12MPaの領域で評価した。外割で酸化鉄を0.5部以上添加したGAP/AP推進薬は、高圧領域でプラトー特性を示した。酸化鉄の燃焼速度への影響は、GAP及び M_{30} -GAPとも3~10MPaの圧力領域で最も効果的に作用している。

3.4 GAP中のTHF共重合率の影響

Fig. 5は、GAP/AP推進薬の、GAP中のTHF共重合率と燃焼速度との関係を示した。評価した一連の M -GAP系推進薬は、THFを20wt%共重合させたGAP(以下 M_{20} -GAP)を用いた推進薬の理論比推力(I_{sp})が最大となるようなバインダ量として18%でGAP系推進薬と比較評価した⁶⁾。GAP/AP推進薬は、THF共重合率の増加に伴って、燃焼速度は低下するが、高圧領域でプラトー特性を有することが確認できる。

4. 燃焼速度機構

GDF理論は、AP系コンボジット推進薬の燃焼速度機構を説明するために用いられている⁷⁾。GAPは、240℃付近で分解を開始するが、このGDF理論がGAP/AP推進薬に適用可能であるか評価した。GDF理論

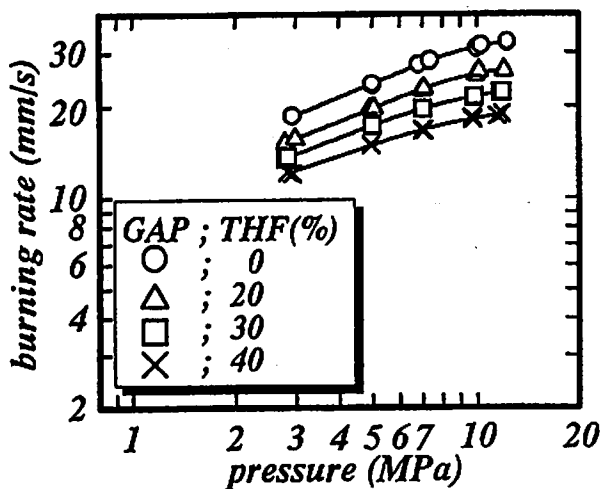


Fig. 5 Relation between THF contents in GAP and burning rate for GAP/AP propellants

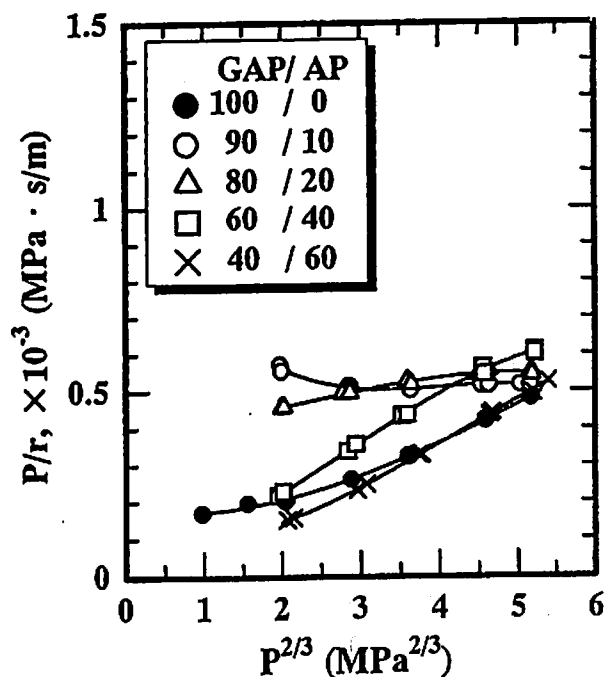


Fig. 6 Relationship between P/r and $P^{2/3}$ in GDF theory for different GAP/AP ratios

は、以下の式に従って表すことができる。

$$1/r = a/P + b/P^{1/3} \quad (1)$$

(1)式は、次のように変形できる。

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

ここで、 r ：燃焼速度、 P ：圧力、 a ：拡散火炎中の化学反応時間に基づく定数、 b ：拡散時間に基づく定数。式(1)中の ' a ' 及び ' b ' の定数は、実験的な燃焼速度データによって得ることができ、これらの定数の比較から燃焼速度の律速段階への影響を評価することができる。

Table 1 The values of ' a ' and ' b ' in GDF theory for different GAP/AP ratio

GAP/AP ratio		Pressure region (MPa)			
		1 ~ 3	3 ~ 7	7 ~ 12	3 ~ 12
100/0	a	139.9	43.8	43.2	
	b	32.2	76.4	101.2	
90/10	a		624.9	483.4	
	b		-35.1	6.5	
80/20	a				406.9
	b				29.4
60/40	a				4.2
	b				119.8
40/60	a				-94.4
	b				113.6

4.1 AP含有量

Fig. 6 は、AP含有量の異なる推進薬の燃焼速度を式(2)に従ってプロットした。また、そのプロット曲線の各圧力領域での ' a ' 及び ' b ' 項をTable 1 に示した。

ここで、GDF理論を適用する場合、まず、プロットの直線性についての議論がなされるが、本報で取り扱ったGAP/AP推進薬は、変曲点を有する曲線となり、GDF理論だけでは、全圧力領域の燃焼速度特性の全てを説明することができない。この変曲点を有する現象は、気相中の化学反応時間及び酸化剤粒径(拡散時間)以外にも、圧力に依存する因子が燃焼速度に影響することを示唆しており、各圧力領域でのバインダ種の違いによる物理的要因等が影響していると考えられる⁸⁾。そこで、本報では、同一の圧力領域においては、これらの変曲点を生じる影響が一定であると仮定して、GDF理論を用いて比較評価することとした。従って、GDF理論の適用に際し、' a ' 及び ' b ' に負の値を有するものがあるが、この絶対値は、見かけ上の値として取り扱い、気相反応時間と拡散時間への影響を比較評価した。

GAPバインダ100%のサンプルは、均一系の推進薬であるため、GDF理論を適用できないことは明らかであり、その燃焼速度は化学反応速度に影響される。AP(ξ)が増加するとともにこのプロットは直線に近い値を示すようになる。GAP60/AP40は、GAP80/AP20と比較すると定数 ' a ' が小さく、定数 ' b ' が大きくなる傾向を示す。この結果から、AP(ξ)の増加とともに拡散過程が遅くなり、一方、気相での化学反応時間は推進薬の火炎温度の増加と共に速くなり、拡散

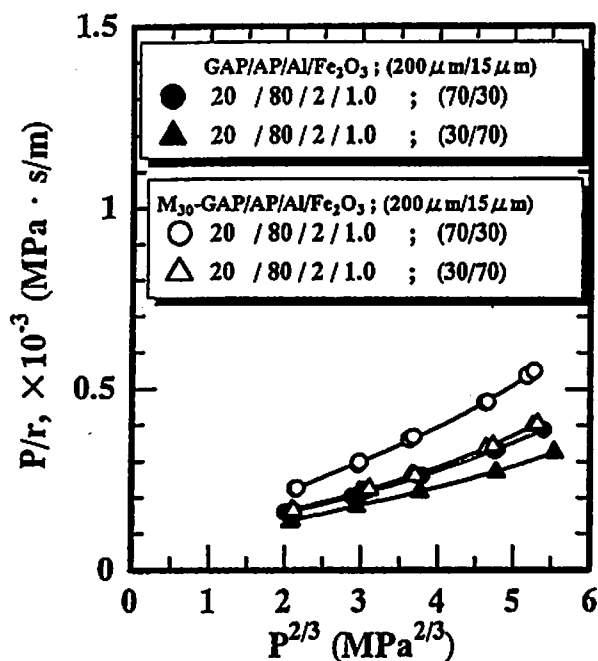


Fig. 7 Relationship between P/r and $P^{2/3}$ in GDF theory for different AP particle sizes and GAPs

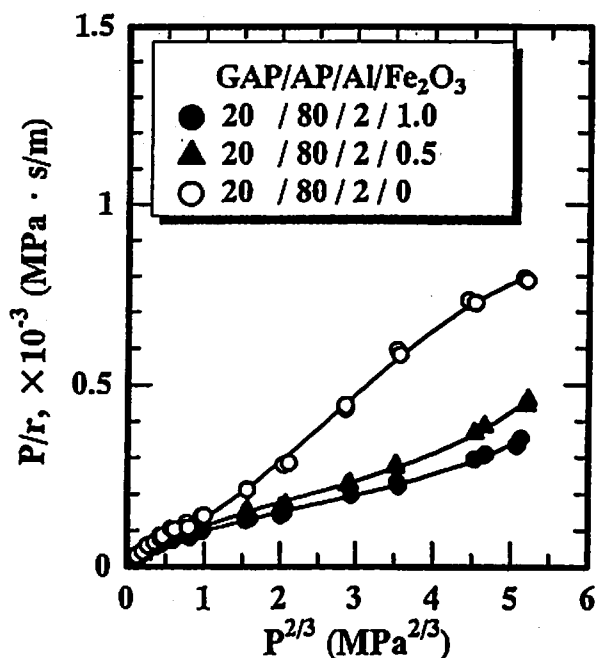


Fig. 8 Relationship between P/r and $P^{2/3}$ in GDF theory for N-GAP propellants with various Fe_2O_3 contents

Table 2 The values of 'a' and 'b' in GDF theory for different AP particle sizes and GAPs

GAP	AP ratio			Pressure region (MPa)	
	μm	wt%		3 ~ 7	7 ~ 12
GAP	200	70	a	38.4	-33.9
	15	30	b	57.8	77.3
	200	30	a	33.3	-13.0
	15	70	b	48.6	60.5
M_{30}	200	70	a	23.2	-52.2
	15	30	b	92.5	112.9
	200	30	a	34.5	-62.4
	15	70	b	61.1	87.3

過程が律速段階になる方向へ移動することが推察できる。

4.2 AP粒徑

2モード系APの粒徑の差が燃焼速度へ及ぼす影響について評価した (Fig. 7 及び Table 2)。定数 'b' は、GAP 及び M_{30} -GAP 系推進薬の両者とも小粒APの増加に伴って減少する。この結果は、小粒APをより多く含有することによって、拡散時間が短くなることを示している。この傾向は、HTBP/AP 推進薬においても、同様である。また、高圧領域では 'a' は、負の値となる。この結果は、高圧領域でバインダ溶融相が及ぼす物理的影響に起因するものと考えられる⁸⁾。

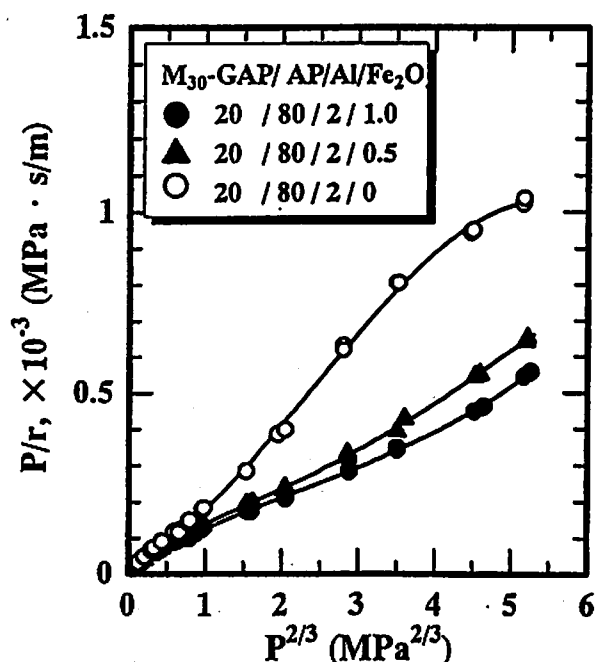


Fig. 9 Relationship between P/r and $P^{2/3}$ in GDF theory for M_{30} -GAP propellants with various Fe_2O_3 contents

4.3 酸化鉄含有量

酸化鉄含有量の影響について Fig. 8 と 9 及び Table 3 で評価した。酸化鉄含有推進薬は、1 ~ 7 MPa 付近の圧力領域で燃焼触媒を含有しないものと比較して定数 'b' が小さくなっていることから、酸化鉄は、拡散過程を速めると考えられる。

Table 3 The values of 'a' and 'b' in GDF theory for GAP propellants with various Fe_2O_3 contents

GAP	Fe_2O_3 wt%		Pressure region (MPa)				
			~0.3	0.3~1	1~3	3~7	7~12
N	1.0	a	16.3	32.1	58.1	32.7	-43.9
		b	104.1	66.6	42.8	54.6	75.5
	0.5	a	5.0	29.8	71.1	13.4	-108.8
		b	141.3	85.1	48.0	74.0	107.0
	0.0	a	8.2	36.9	8.4	-152.2	147.5
		b	163.5	101.1	130.5	207.1	125.6
M_{30}	1.0	a	5.7	22.8	51.0	17.1	-76.6
		b	150.6	103.3	77.2	93.4	118.9
	0.5	a	7.0	22.5	35.4	-2.4	-102.6
		b	152.6	113.5	99.2	116.1	143.9
	0.0	a	7.2	11.4	-25.2	-150.8	324.2
		b	186.8	169.2	206.0	273.0	137.2

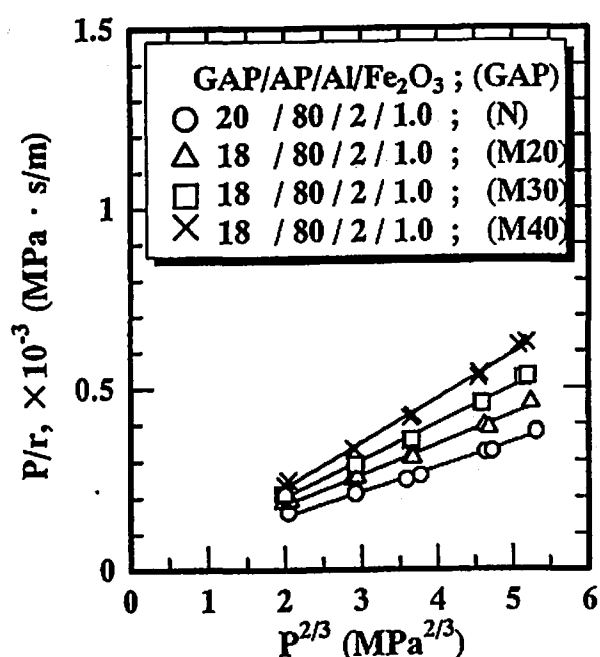


Fig. 10 Relationship between P/r and $P^{2/3}$ in GDF theory for various GAPs

酸化鉄含有量の増加に伴って定数 'b' が減少する結果は、気相反応の影響が大きくなることを示唆しており、酸化鉄が推進薬の分解生成物と拡散過程に影響を及ぼしていることが推察できる。Priceらは polybutadiene-acrylonitrile (PBAN) をバインダとする AP コンボジット推進薬において、酸化鉄がバインダの分解に影響していることを報告している⁹⁾。また、

Table 4 The values of 'a' and 'b' in GDF theory for GAP propellants with various GAPs

GAP		Pressure region (MPa)	
		3~7	7~12
GAP	a	39.2	-26.6
	b	58.5	75.7
M_{20}	a	35.5	-34.7
	b	74.7	93.0
M_{30}	a	31.9	-56.7
	b	88.4	112.8
M_{40}	a	17.1	-76.3
	b	109.3	135.1

馬崎らは高エネルギーコンボジット推進薬においては酸化鉄の有無に関わらず拡散過程が律速段階であると示唆している¹⁰⁾。

また、GAP、 M_{30} -GAPの1 MPa以下の圧力領域での定数 'a'、'b' は、両者とも酸化鉄の増減に関わらずほぼ同一の値を示す傾向にあり、1 MPa以下の低圧力領域においては、もはや酸化鉄の触媒効果はほとんど認められない。

4.4 GAP中のTHF共重合の影響

THF共重合率の影響に関して、Fig.10及びTable 4に示した。本実験においては、AP粒径を一定として

評価している。3～7 MPaでは、THF含有量の増加に伴って‘a’が減少し、‘b’が増加し、THF含有量の増加に伴って拡散過程が律速となる方向へ移動することが推察できる。この要因としては、バインダ分解生成物の変化あるいはバインダ種の差異による物理的要因などが考えられるが、これらは現在の所、推察の域を逸していない。

5. ま と め

種々のGAP/AP推進薬の燃焼速度データに基づき、以下に示す結論を得た。

- (1) GAP/AP推進薬において、AP含有率が20wt%より多い推進薬においてGDF理論を適用することが可能である。AP(%)の増加は拡散過程を遅くし、気相反応速度を高める。また、2モード系APでの粒径効果は、小粒APの増加に伴って、拡散過程は速くなる。
- (2) GAP/AP推進薬中の酸化鉄含有量の増加は、APとバインダ分解生成物の拡散過程を促進する。しかしながら、酸化鉄含有量は、1 MPa以下の低圧力領域では、火炎反応の拡散速度に影響を及ぼさないことが明らかとなった。また、酸化鉄の触媒効果は、GAP及びM-GAPを用いた両者の推進薬とも3～10 MPaの圧力領域で最も効果的に作用する。
- (3) GAP中のTHF共重合率の増加は拡散過程を遅くし、この結果は分解生成物の変化あるいはバインダ種の影響による物理的要因により影響されることが示唆された。

文 献

- 1) N. Kubota, et al. "Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants", AIAA, Temperature Sensitivity of Solid Propellants and Affecting Factors: Experimental Results, 35-137.
- 2) N. Kubota, "Survey of Solid Propellant Combustion, International Annual Conference of ICT, V40, 40-1, 1991.
- 3) N. Kubota, K. Miyata, T. Kuwahara, M. Mitsuno, I. Nakagawa, "Combustion Characteristics of Ducted Rocket, International Annual Conference of ICT, V37, 37-1, 1991.
- 4) 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, Vol.56, 130-134.
- 5) K. Kato, K. Kobayashi, and Y. Seike, NOF Corp., K. Sakai, and Y. Matuzawa, Nissan Motor Co., Ltd., "Mechanical Properties of GAP Reduced Smoke Propellants", 32nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, AIAA96-3253, July 1-3, 1996.
- 6) 加藤一成, 小林康, 清家蒼志男, 坂井邦彦, 松沢陽一, "GAP推進薬の燃焼速度特性", 第33回燃焼シンポジウム, (38), 114-116, Nov., 1995.
- 7) J. A. Steinz, P. L. Stang and M. Summerfield, "The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate-based Composite Solid Propellants", 4th AIAA Propulsion Joint Specialist Conference, June 10-14, 1968.
- 8) 内山幸一郎, "過塩素酸アンモニウムコンボジット推進薬の燃焼速度特性", 防衛技術, 20-30, June 1985
- 9) E. W. Price and J. K. Sambamurthi, "Mechanism of Burning Rate Enhancement by Ferric Oxide", JANNAF Combustion Meeting, 213-231 (1984).
- 10) 馬崎運, 甲斐竜巳, 阿南敏行, "高エネルギーコンボジット推進薬の燃焼機構(第2報)ー燃焼速度特性についてー", 火薬学会誌, Vol.57, 148-1

Burning rate characteristics of GAP propellants

by Koh Kobayashi* and Kazushige Kato*

Burning rate characteristics of glycidyl azide polymer (GAP)-based propellants were investigated by strand burner tests. The various factors which affect the burning rate characteristics of GAP and GAP-THF copolymer-based propellants were evaluated. These factors contain the weight fraction of AP, the particle distribution of bimodal AP, ferric oxide contents and copolymerization ratio of THF in GAP. It is also examined whether the experimental data can be explained by the granular diffusion flame (GDF) model or not. As the results, it is indicated that GDF theory can be applied for GAP/AP propellants in which AP concentration is more than 20 wt%. When the particle size of AP becomes finer, the diffusion process became faster. The increase of ferric oxide contents in GAP/AP propellants accelerates diffusion rate and binder decomposition product pair. However, it was revealed that ferric oxide contents did not affect the diffusion rate of AP at low pressure region below 1 MPa. Catalysis of ferric oxide used in both GAP and M-GAP propellants became more effective at pressure region from 3 to 10 MPa. As THF concentration in M-GAP increases, diffusion process approached the rate-determinant step. It is considered that the diffusion process becomes slower because of the change of decomposition products or their physical properties.

(*NOF Corporation, 61-1 Kitakomatudani, Taketoyo-cho Chita-gun, Aichi, 470-2379, Japan)
