

HTPB/Mg-Al/AN 推進薬の消炎機構

村田博一^{*1}・東保男^{*2}・堀恵一^{*3}・齊藤猛男^{*4}

Extinction Mechanism of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene/Mg-Al/ Ammonium Nitrate Solid Propellants

by

Hirokazu MURATA, Yasuo AZUMA, Keiichi HORI, Takeo SAITO

(received on Mar. 29, 2002, accepted on July 7, 2002)

Abstract

The combustion characteristics of HTPB/Mg-Al/AN solid propellant with two kinds of plasticizers, Dioctyl adipate and Nitroplasticizer, were studied in terms of Mg-Al content. PDL of the propellants with DOA decreased with increasing contents of Mg-Al, while that with NP showed a constant value of about 0.5 MPa, and PEX of about 0.5 MPa was unchanged in spite of the type of plasticizer used. These results indicate that HTPB/Mg-Al/AN solid propellant can be expected to be put into practical use in the near future.

Keywords: Mg-Al, AN, PDL, PEX

1. はじめに

過塩素酸アンモニウム(Ammonium Perchlorate, AP)系固体推進薬の燃焼ガスによる環境汚染が懸念され、クリーンな酸化剤である硝酸アンモニウム(Ammonium Nitrate, AN)を使用したAN系固体推進薬が再び脚光を浴びるようになってきた。AN系推進薬は、現在、多くのロケットエンジンに用いられているAP系推進薬に比べて燃焼速度が遅く、火炎温度が低く、着火性も悪い等、燃焼特性上の問題を抱えている。このようなAN系固体推進薬の燃焼特性改善のためには、金属燃料、高エネルギー可塑剤、高エネルギーバインダの使用を考える必要がある。

金属燃料としては、AP系推進薬に用いられているアルミニウム(Al)やAN系推進薬に用いられているマグネシウム(Mg)がある¹⁾。しかしAlは、燃焼熱が大きいもののAN系推進薬に用いた場合、燃焼効率が悪く、一方Mgは、燃焼効率は良いものの貯蔵性や特性は劣るなどの欠点があり、いずれも単体での使用は困難と考えられる。そこで我々は、AlとMg、それぞれの優れた特性を同時に発現するマグナリウム合金(Mg-Al)添加の可能性について検討し、HTPB/Mg-Al/AN推進薬の燃焼速度、および燃焼特性がHTPB/Al/AN推進薬に比べて良好であることを明らかにした²⁾。

一方、燃焼特性向上のために、低圧での燃焼安定性や固体ロケットモータの消炎・再着火等、推進薬の着火性や低圧可燃限界((low-Pressure Deflagration Limit, PDL)に関する様々な研究が

行われてきた。例えば、E.C. NirはAPモノプロペラントのPDLについて研究し、APペレットの断面積の増加によってPDLが低下することを見出し、PDLを支配する熱損失が燃焼表面からの輻射損失ではなく、対流冷却である可能性を指摘している。さらに、APの粒径が大きい場合、または初期温度が高い場合にはPDLが低下すると結論づけている³⁾。また、Cookson等は、P13ポリエステル樹脂バインダにAPを78%、または80%を加えた推進薬試料の燃焼実験から、PDLと燃焼表面における水力半径の逆数の間に直線関係が成り立つことを見出し、断熱条件下におけるPDLを算出している。一般に、APの一次元熱分解速度の活性エネルギーは、燃料成分の活性エネルギーより大きいために、圧力の減少と共に燃焼表面温度は低下する。従って、圧力の減少によって、気相火炎中では酸化剤の熱分解速度が燃料成分より低下するために燃料過多となり、消炎する⁴⁾と考えられている。

上で述べた様に、AP系推進薬に関するPDLや急減圧による消炎圧力(Extinguishment Pressure, PEX)に関する研究は多いが、AN系推進薬については見当たらない。そこで本研究においては、Mg-Alを添加したAN系推進薬におけるPDL、PEXでの消炎機構、およびロケット推進薬として用いられている可塑剤DOA(Dioctyl Adipate)、または高エネルギー可塑剤であるNP(Nitro Plasticizer)を添加した場合のPDL、PEXへの効果について検討した。

* 1 東海大学大学院工学研究科工業化学専攻

* 2 東海大学大学院工学研究科工業化学専攻教授

* 3 文部科学省宇宙科学研究所助教授

* 4 文部科学省宇宙科学研究所教授

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いた推進薬組成を Table 1 に示す。バインダとしては末端水酸基ポリブタジエン(HTPB), これに粒径が $53 \mu\text{m}$ 以下の組成 50/50(質量比)の Mg-Al, 粒径が $425\text{--}300 \mu\text{m}$ の AN を混合し, イソフォロンジイソシアネート(IPDI)で硬化したものを用いた。また可塑剤として DOA, もしくは NP を 2mass% 加え, 各々 1, 2 と区別して示した。

推進薬組成はバインダおよび可塑剤の総量を 20mass% とし, 残り 80mass% は AN と Mg-Al の混合物である。試料の詳細であるが, A 系列は Mg-Al を含まず, B, C, D 系列は AN と Mg-Al をそれぞれ 8/2, 7/3, 6/4 の割合で混合した試料である。

Table 1 Propellant Composition

SAMPLES	AN	Mg-Al	BINDER	DOA	NP-1
A-1	80	0	18	2	0
A-2	80	0	18	0	2
B-1	64	16	18	2	0
B-2	64	16	18	0	2
C-1	56	24	18	2	0
C-2	56	24	18	0	2
D-1	48	32	18	2	0
D-2	48	32	18	0	2

(mass%)

2.2 燃焼速度

チムニ型燃焼器を用い, 窒素雰囲気中 10MPa 以下で燃焼速度を測定した。なお, 燃焼速度は, 直方体に成形した試料($7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 70\text{mm}$)に $0.25\text{mm}^{\frac{1}{2}}$ のフューズワイヤを 20mm 間隔で 3 本通し, そのワイヤの融断時間から求めた。

2.3 PDL および PEX 測定

PDL は試料を定常燃焼させ, 燃焼場に擾乱が生じないように開放バルブを徐々に開き, 火炎強度が 0 になった時の圧力である。また, PEX は試料を定常燃焼させ, 排気バルブを瞬時に全開放した時に認められる火炎強度が 0 になった時の圧力である。なお, 火炎強度は燃焼器側面の観察窓に取り付けたソーラーパネルにより測定した。

3. 結果および考察

3.1 燃焼速度

DOA を含む推進薬の燃焼速度を Fig. 1a に, また NP を含む推進薬の燃焼速度を Fig. 1b に示す。

Fig. 1a から DOA を可塑剤に用いた場合には, Mg-Al 量を増やすと燃焼速度は増加し, AN/Mg-Al=6/4 の場合には, 5MPa の燃焼速度は基本推進薬と考えられる A-1 の約 3 倍, 3.45mm/s となり, 圧力指数は低下することが分かる⁹。一方, Fig. 1b より, NP を可塑剤に用いた場合にも, 燃焼速度は Mg-Al 添加により増加するが添加量には無関係であることが分かる。

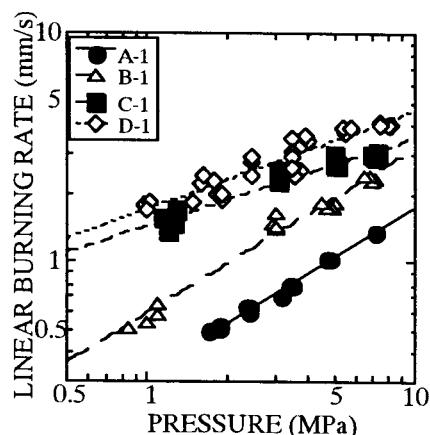


Fig. 1a Linear Burning Rates of DOA based Propellants

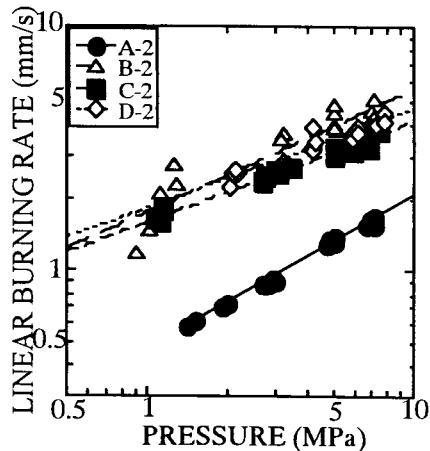


Fig. 1b Linear Burning Rates of NP -1 based Propellants

3.2 PDL と PEX

3.2.1 PDL

Fig. 2a と 2b に, 徐々に減圧して消炎した時の推進薬 A-1 と C-1 の PDL, および圧力とソーラーパネルの出力, さらにその出力から得られる火炎強度の時間履歴を示す。Mg-Al を含まない推進薬 A-1 は, 圧力の低下と共に火炎強度が徐々に弱まり, 消炎している。なお, Fig. 2b は Mg-Al を含む推進薬 C-1 の結果であり, PDL に達すると急激に火炎強度が減衰している。なお, B, D 系列は C 系列と同様な結果であった。

Fig. 3 は, Fig. 2 を始めとする各試料から得られた PDL である。推進薬 A-1 の PDL は約 1.4MPa であるが, Mg-Al 量の増加に伴って減少し, D-1 では約 0.5MPa にまで低下した。Peterson 等によって, AP 系推進薬に Mg-Al を用いると PDL は低下すること⁹が報告されている。本研究においても可塑剤に DOA を用いた場合には同様の結果が得られた。これは, Mg-Al を添加することにより, 推進薬の熱伝導度が増加した為である。また, NP を添加した推進薬は Mg-Al 量に関わらず, PDL は約 0.5MPa にまで減少した。なお, これは NP が高エネルギー可塑剤であり, 熱エネルギーが増える為である。

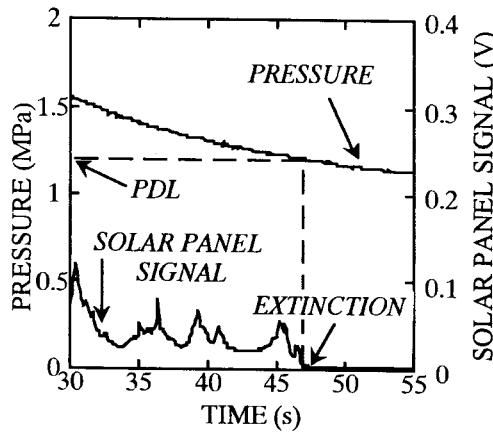


Fig. 2a Time-Histories of Pressure and Solar Panel Signal (PDL for A-1)

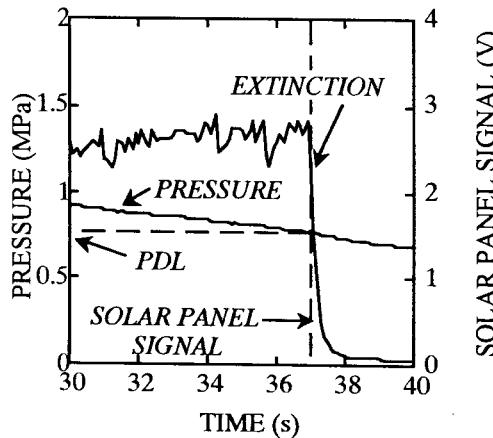


Fig. 2b Time-Histories of Pressure and Solar Panel Signal (PDL for C-1)

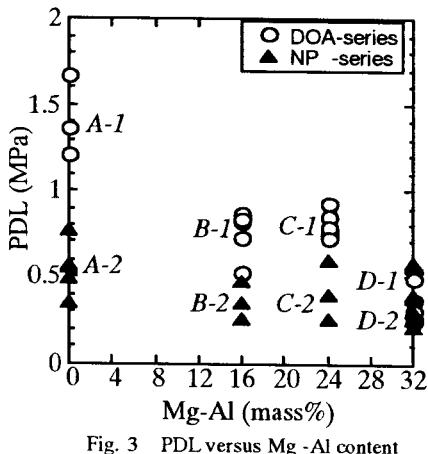


Fig. 3 PDL versus Mg-Al content

3.2.2 PEX

Fig. 4a は、基本推進薬 A-1 が約 3.3MPa で定常燃焼している状態から、瞬時に減圧した時の消炎圧力と火炎強度の時間履歴である。火炎強度は、減圧開始直後わずかに増加するが、その後低下し、消炎した。その時の PEX は PDL と同様の圧力、1.4 MPa であった。一方、Fig. 4b に示す C-1 の火炎強度は、減圧開始時に一旦増加し、消炎までチャッフィング現象を起こしながら数秒間燃焼を続け、ほぼ大気圧で消炎した。なお、B, D 系列の推進薬も、C 系列と同様な現象が認められた。

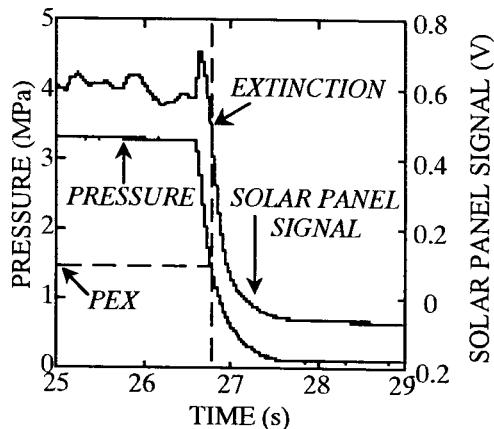


Fig. 4a Time-Histories of Pressure and Solar Panel Signal (PEX for A-1)

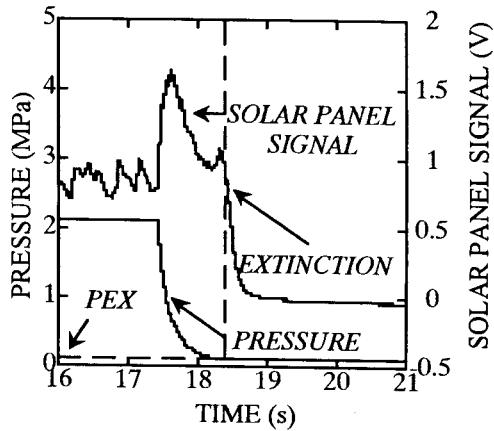


Fig. 4b Time-Histories of Pressure and Solar Panel Signal (PEX for C-1)

3.3 消炎機構

固体推進薬の減圧時における非定常燃焼速度(r)は Elbe⁷により、(1)式で表わされている。

$$r = bP^n [1 + (2\alpha n/b^2)P^{-(2n+1)}(dP/dt)] \quad (1)$$

ただし、 b および n は、Fig. 1 より得られる定常燃焼時の速度式($r_0 = bP^n$, vieille 則)における定数と圧力指数であり、 α は固相の熱拡散率である。なお、 $\alpha = \lambda/\rho C_p$ であり、 dP/dt は減圧速度、 C_p は定圧比熱、 ρ は密度、 λ は熱伝導率であるが、 λ は精密迅速熱物性測定装置を用いて測定した値である。この式(1)に消炎点を考慮し、 $r=0$ を代入すると式(2)が得られ、これは、可燃域と消炎域の境界線 (Theoretical Extinction Boundary, TEB) である。

$$-(dP/dt) = [(bP^n)^2/2\alpha n]P = (r_0^2/2\alpha n)P = (b^2/2\alpha n)P^{(2n+1)} \quad (2)$$

TEB を計算するために用いた値は Table 2 のとおりであり、これらの値を用いて得られた計算結果の一部を Fig. 5a, 5b に示す。なお、Fig. 5 においては理論上、TEB より下側は可燃域であり、上側は消炎域である。Fig. 5a, 5b から分かるように、Mg-Al を含まない A 系列の PEX は TEB に一致するが、Mg-Al を含む C 系列では一致せず、0.1MPa 付近で消炎している。C 系列と同様の結果が B, D 系列にも認められたが、このように PEX が TEB

と一致しないことは Steinz 等⁸⁾⁹⁾も指摘している。この理由を次に考察する。

推進薬が定常燃焼している状態から圧力を減少させていくと、推進薬はヒートシンクの役目をするため、反応に必要なエネルギーが奪われる。この場合、式(3)に示すように、熱緩和の特性時間(α/r^2)と減圧の特性時間($1/(d \ln P)/dt$)の比が定常燃焼速度の圧力指数(n)に比例することが知られている¹⁰⁾。Table 3 にPDLとPEX の α/r^2 と $1/(d \ln P)/dt$ を示す。なお、 λ は定数である。

$$\frac{1}{(d \ln P)/dt} / \frac{\alpha}{r^2} = n/\lambda \quad (3)$$

PDLにおいては減圧の特性時間が 30~40 秒と長いため、この間、燃焼に必要な熱が奪われて燃焼表面は燃焼温度に達せず、消炎する。一方、A-1, C-1 共に熱緩和の特性時間は約 1/3 程度の低下で止まるのに対し、減圧の特性時間は約 1/100 程度にまで減少している。つまり、PEX は圧力の減圧の影響を受けにくくなるために消炎しないと考えられる。

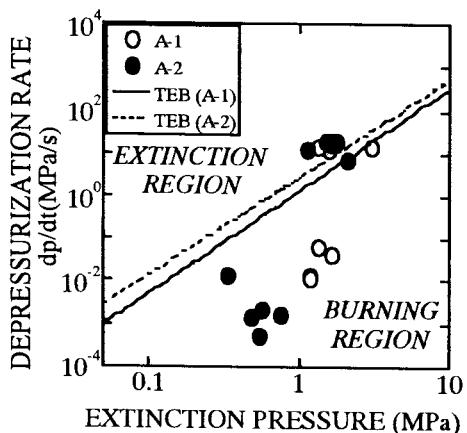


Fig. 5a Theoretical Extinction Boundary (A series)

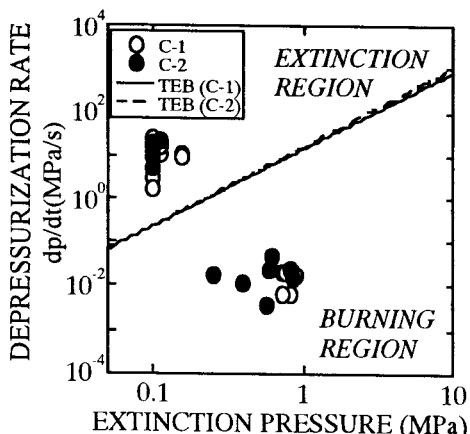


Fig. 5b Theoretical Extinction Boundary (C series)

Table 2 Some Characteristics of A-1 & C-1 Propellants

SAMPLES	b	n	λ (cal/cm · sec · K)	ρ (g/cm ³)	C_p (cal/g · K)	α (cm ² /s)
A-1	0.338	0.707	4.10×10^{-4}	1.560	0.424	6.21×10^{-2}
C-1	1.440	0.391	1.16×10^{-3}	1.677	0.366	1.84×10^{-1}

Table 3 Characteristic Times of A-1 & C-1 Propellants

SAMPLES	$1/(d \ln P)/dt$ (s)	α/r^2 (s)	PDL or PEX (MPa)
A-1	38.23	0.27	1.66 (PDL)
C-1	32.34	0.11	0.75 (PDL)
A-1	0.28	0.10	1.32 (PEX)
C-1	0.26	0.04	0.12 (PEX)

4. まとめ

可塑剤として DOA、または NP を添加した HTPB/Mg-Al/AN 系推進薬の燃焼特性を評価し、以下の結果を得た。

1. PDL は、可塑剤が DOA の試料では Mg-Al 添加量の増加と共に減少し、Mg-Al を 32mass% 含む推進薬における PDL は約 0.5MPa になった。また、可塑剤が NP の試料では、Mg-Al の有無に関わらず、PDL は約 0.5MPa であった。
2. PEX は、可塑剤の種類に関わらず、理論的な消炎圧力以下の 0.1MPa で消炎した。

以上の結果から、AN 系推進薬の実用化への道が開かれた。

参考文献

- 1) M. Brewster, T. Sheridan and A. Ishihara "Ammonium Nitrate-Magnesium Propellant Combustion and Heat Transfer Mechanisms", AIAA Paper, No. 91-2195, 1991.
- 2) 村田博一, 東保男, 東原千春, 霜田正隆, 山谷寿夫, 堀恵一, 齋藤猛男, "AN 系固体推進薬の燃焼特性へのマグナリウム(Mg-Al 合金)による影響", 火薬学会誌, Vol.61, 2000, pp.58-66.
- 3) Ephraim Cohen Nir, "An Experimental Study of the Low Pressure Limit for Steady Deflagration of Ammonium Perchlorate", Combustion and Flame, Vol.20, 1973, pp.419-435.
- 4) Barere, M. and William, F.A., "Advances in Tactical Rocket Propulsion", Proceedings 25th Meeting, AGARD Combustion and Propulsion Panel, La Jolla, Calif, April, 1965.
- 5) Roy A. Cookson and John B. Fenn, "Strand Size and Low-Pressure Deflagration Limit in a Composite Propellant", AIAA J., Vol.8, 1970, pp.864-866.
- 6) John A. Peterson, Russel Reed Jr. and Allan J. McDonald, "Control of Pressure Deflagration Limits of Composite Solid Propellants", AIAA J., Vol.5, 1967, pp.764-770.
- 7) Guenther von Elbe, "Solid Propellant Ignition and Response of Combustion to Pressure Transients", AIAA Paper, No.66-668, 1966.
- 8) J. A. Steinz and H. Selzer, "Depressurization Extinguishment of Composite Solid Propellants: Flame Structure, Surface Characteristics, and Restart Capability", Combustion Science and Technology, Vol.3, 1971, pp.25-36.
- 9) Johan A. Steinz and Martin Summerfield, "Low Pressure Burning of Composite Solid Propellants", Propellants Manufacture, Hazards and Testing (Advances in Chemistry, Vol.88), American Chemical Society, Washington D.C., 1969.

- 10) C. P. Park, N. W. Ryan and A. D. Baer, "Extinguishment of Composite Propellants at Low Pressures", AIAA Paper, No.73-175, 1973.
- 11) Luigi De Luca, "Extinction Theories and Experiments", Fundamentals of Solid-Propellant Combustion, K. Kuo and Martin Summerfield, 1984, pp.6 61-732.