

Fig. 1 Propellant sample configuration in test chamber.

料表面における強度の誤差は±3.5%以内であった。着火は、可視から1.9 μ m迄の応答波長で、1.4 μ mに最高感度を持つフォトトランジスター(OS-14, 東芝製)により検知され、着火時間が測定された。実験は、500Torr以下のアルゴンガス雰囲気中で行なわれた。試料表面に放射した熱流束は8cal/cm²sec以下である。実験装置の詳細は文献4を参照されたい。また着火現象が16mm中速度カメラ(Photo-Sonics Inc.)(100fps)によりチャンパー側面の観察窓を通して撮影された。さらに、示差熱分析(DTA)、熱重量測定(TG)により、各試料の熱的性質をN₂ガスの減圧下で調べ、着火現象との相関関係が検討された。

3. 結果と考察

3.1 着火特性図

図2は、基本推進薬(AP-80)の着火特性図である。横軸には雰囲気気圧(Torr)を、縦軸には入射熱流束(cal/cm²sec)をそれぞれ表示してある。着火領域は2つに大別される。着火直後、外部加熱源であるCO₂レーザーの照射を停止した時、着火から定常燃焼へ移行する自立着火領域I(S.S.I.)と、消炎してしまう非自立着火領域II(Non-S.S.I.)に分けられる。さらに、非自立着火領域は、試料への外部加熱を継続した時に、定常燃焼を続ける放射支援燃焼領域II(a)(R.A.C.)と、不安定な振動燃焼を行なう放射支援不安定燃焼領域II(b)(R.A.U.)に分けられる。不安定燃焼領域は、圧力の減少と共に熱流束に応じて、気相振動燃焼あるいは気相振動着火から、固相表面における振動燃焼、振動着火へと移行し、雰囲気気圧が真空近になると固相表面が徐々に灼熱されてくるが、着火と認められるような急激な発熱反応が生じない、灼熱を伴った不着火領域の5つの現象に詳細に分けられるが、ここではこれ以上の考察は省略する。

基本推進薬AP-80は、現在使用した熱流束範囲内(<8

- I : S.S.I. (Self-Sustaining Ignition)
- II : Non-S.S.I. (Non-Self-Sustaining Ignition)
 - (a) R.A.C. (Radiation-Assisted Combustion)
 - (b) R.A.U. (Radiation-Assisted Unstable Combustion)
- △ P.C.G. (Pulsating Combustion in Gas Phase)
- P.C.S. (Pulsating Combustion in Solid Phase)
- ▲ P.I.G. (Pulsating Ignition in Gas Phase)
- P.I.S. (Pulsating Ignition in Solid Phase)
- N.I.I. (No Ignition with Incandescence)
- × III : N.I. (No Ignition)

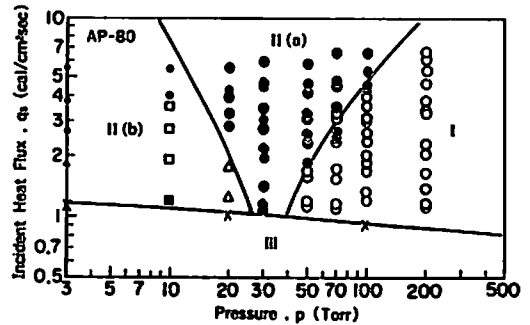


Fig. 2 Ignition characteristic map for basic propellant AP-80.

cal/cm²sec)では、雰囲気気圧200Torr以上で常に自立着火した。圧力が高く、気相反応速度が大きい自立着火領域では、着火時間は、固相の発熱反応によって支配されると考えられる³⁾。圧力が減少するとともに、物質拡散速度は大きくなるが、これに反して気相反応速度は小さくなり、着火は気相反応が律束するようになる。非自立着火領域では、外部加熱を中断した時、気相反応速度が小さいため、火炎反応を維持出来るだけの熱分解ガスを発生するに十分なエネルギーが、火炎から試料表面に供給されずに消炎してしまう。しかし、そのまま外部加熱を継続すれば、外部エネルギーの支援により定常燃焼を続けることが可能となる。さらに低圧になり、気相反応速度が減少すると、外部加熱の支援にもかかわらず、火炎反応と固体表面での熱分解速度(吹き出し速度)との平衡が保持出来なくなり不安定な振動燃焼へと移行する。

図3は、NH₄Clの着火特性図への影響を示す。煩雑さを避けるため境界のみが示される。添加量の増加と共に熱流束に基づく着火下限界は上昇し、自立-非自立着火境界は高圧側に移動し、特にNH₄Cl 4部添加のAP-80(AC-4)推進薬では急激に自立着火性が悪くなり、200Torrにおいてさえ非自立着火であった。16mmフレイム写真(100fps)の観察とフォトトランジスターの出力曲線から、NH₄Cl添加推進薬では、II(a)領域内のI-II(a)境界付近では、形成された火炎は、外部加熱の中断と同時に消炎するのではなく、加熱中断後も2~3秒間不安定な燃焼が継続した後に、消炎することが示された。またII(a)-II(b)境界は、

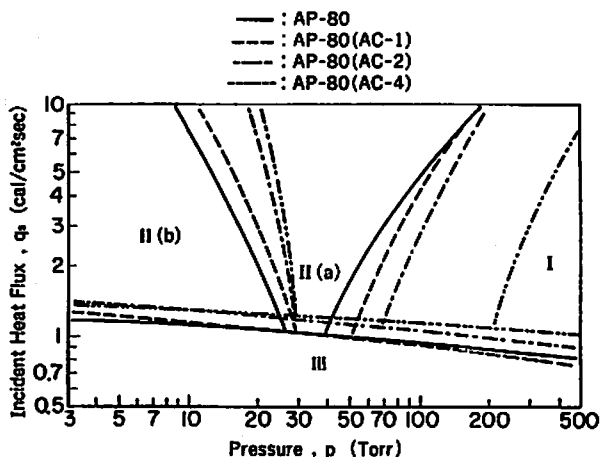


Fig. 3 Effect of NH_4Cl concentration on ignition characteristic map.

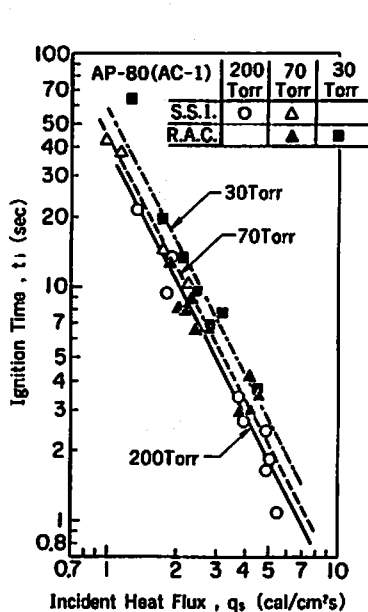


Fig. 4 Effect of ambient pressure on ignition time for AP-80 (AC-1) propellant.

自立-非自立着火境界には、 NH_4Cl の存在によって影響されなかったが、気相振動燃焼現象が起こり易くなった。これらの現象は、 NH_4Cl の分解によって生じた NH_3 ガスが、着火後の準定常状態において、APの解離平衡に微妙な影響を与えているためと考えられる。

3.2 着火時間と着火エネルギー

図4は、 NH_4Cl を1部添加した推進薬AP-80(AC-1)の着火時間の圧力依存性を示す。着火時間 t_i は、圧力の増加につれ、また熱流束の増大とともに短くなる。この事実は全ての組成の推進薬について成立した。

	AP-80	AP-80 (AC-2)	AP-80 (AC-4)
S.S.I.	○	△	□
R.A.C.			■

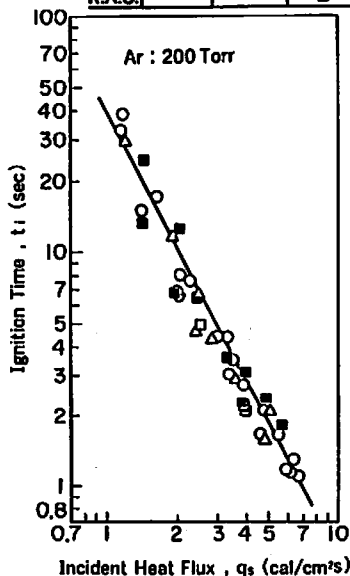


Fig. 5 Effect of NH_4Cl concentration on ignition time at 200 Torr.

図5は、着火時間は推進薬に添加した NH_4Cl の濃度にはほとんど影響されないことを示している。この事実も、全ての圧力において成立した。

図6は、(入射熱流束×着火時間)によって定義される着火エネルギー(E_i)を雰囲気気圧100Torrの場合について示す。自立着火のために必要な最小エネルギーは、 NH_4Cl の添加量とともに増加し、自立着火性が悪化する事がわかる。4部添加のAP-80(AC-4)は、全て非自立着火となっている。

	AP-80	AP-80 (AC-1)	AP-80 (AC-2)	AP-80 (AC-4)
S.S.I.	○	△	□	
R.A.C.	●	▲	■	▼

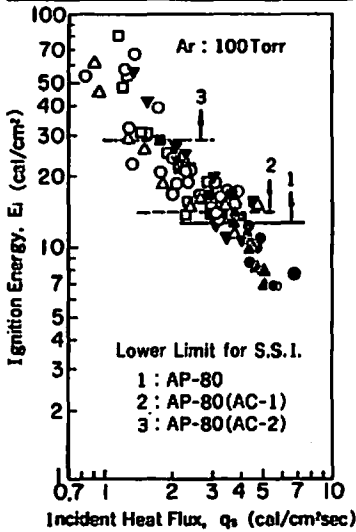


Fig. 6 Effect of NH_4Cl concentration on minimum ignition energy for self-sustaining ignition at 100 Torr.

以上の着火実験から、 NH_4Cl は着火時間へはほとんど影響を与えないが、自立着火性を悪くすることが示された。

3.3 DTAとTG曲線

図7は NH_4Cl 添加量のDTA曲線への影響を示す。一番上の曲線は、 NH_4Cl のみのDTA曲線である。 NH_4Cl は184.3℃で CsCl 型立方晶系から NaCl 型立方晶系へ遷移する時の吸熱を示す。その後、解離昇華を始め、350℃にピークを持ち、全体として-39.8kcal/moleの吸熱を示す⁶⁾。推進薬中の NH_4Cl 含量が増加するとともに、約190℃における NH_4Cl の結晶形の遷移による吸熱ピークがわずかに現れてくる。AP-80の250℃~400℃の間でのAPとCTPBの反応による発熱曲線、及び380℃における発熱ピークは NH_4Cl によってほとんど影響されなかった。

図8の熱重量測定曲線から、190℃~240℃の間で NH_4Cl の添加量にはほぼ相当する約4%の重量減少があることがわかる。これは、 NH_4Cl が推進薬の他の成分と独立に熱分解する事を示す。16mm写真からも、 NH_4Cl 含有推進薬はAP-80推進薬よりも、着火前のより早い時期に熱分解ガスを発生し始める事が観察された。その後の挙動はAP-80同様、280℃から、重量減少が始まり、380℃で分解速度が少し増加する。

Ambient Gas : N_2
Ambient Pressure : 1 atm
DTA Sensitivity : $\pm 250 \mu\text{V}$
Heating Rate : 20 K/min

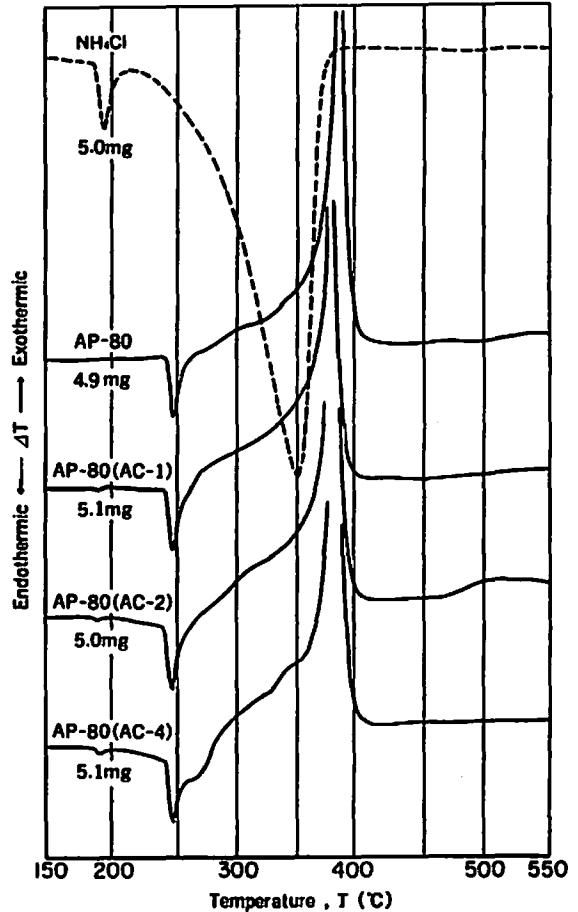


Fig. 7 Effect of NH_4Cl concentration on DTA curve.

NH_4Cl は、AP-80の固相反応にはほとんど影響を与えないから、固相の最大発熱ピーク温度が着火時間を支配するという考え方に従えば⁵⁾、塩化アンモニウムが着火時間に影響を与えない事が説明出来る。自立着火性は、着火の時点で、外部加熱を中断しても、急激な表面温度の低下が生じない様に、十分な厚さの熱層を固体表面近傍に形成しておく必要がある⁷⁾。 NH_4Cl 含有推進薬では、その含有率は4%以下であるから、 NH_4Cl による物理化学的性質の影響は無視出来る。従ってAP-80の自立着火領域内の条件で、 NH_4Cl 含有推進薬もまた、自立着火しうるだけの固相の条件を満足しているはずにもかかわらず、非自立着火である事から、 NH_4Cl 含有推進薬の自立着火性は、気相反応によって支配されると考えられる。低温で分解し易い NH_4Cl から生じたアンモニアガスが、着火後の準定常状態においてAPの解離平衡

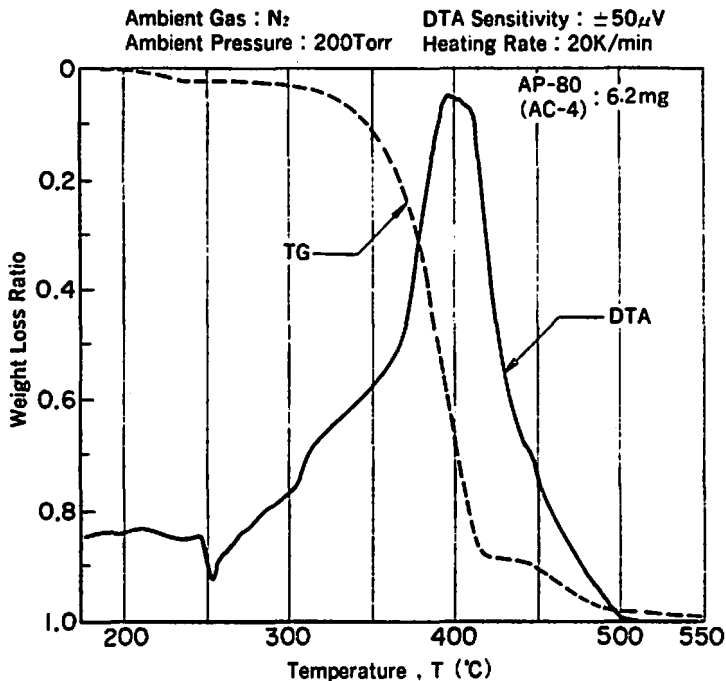
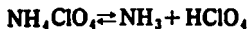


Fig. 8 DTA and TG curves for AP-80 (AC-4) propellant.



により生じる HClO_4 の量を抑える傾向にあるため、自立着火性が悪くなるとされる。

4. 結 論

AP系固体推進薬に、低温で熱分解しやすい燃焼抑制剤である NH_4Cl を添加すると、着火時間へは影響を与えないが、自立着火性が悪化する事がわかった。また DTA, TG 曲線から、 NH_4Cl は基本推進薬の固相発熱反応にほとんど影響をあたえなかった。従って、着火時間は固相の発熱反応によって、一方自立着火性は気相反応によって支配されると考えられる。

文 献

- 1) A. P. Glaskova, AIAA Journal, Vol. 13, No. 4, pp.438~442 (1975).
- 2) L. J. Shannon, AIAA Journal, Vol. 8, No.2, pp. 346~353 (1970).
- 3) E. W. Price, H. H. Jr. Bradley, J. D. Hightower and R. O. Jr. Fleming, Proceedings of AIAA Solid Propellant Rocket Conference, Palo alto, Calif., 1960, pp.64~120.
- 4) 齊藤猛男, 原山美知子, 岩間 彬, 工業火薬, Vol. 41, No. 3, pp.131~140(1980).
- 5) T. Saito, T. Yamaya, and A. Iwama, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 10, pp.129~138 (1985).
- 6) R. D. Schultz and A. L. Dekker, Fifth International Symposium on Combustion, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955, pp.260~267.
- 7) 齊藤猛男, 山谷寿夫, 霜田正隆, 岩間 彬, 工業火薬, Vol.47, No.3, pp.150~157 (1980).

**Effects of NH_4Cl Additive on Ignition Characteristics of
AP-Based Solid Propellant at Subatmospheric Pressures**

**Takeo SAITO*, Masataka SHIMODA*, Toshio YAMAYA*
and Akira IWAMA**

The effects of ammonium chloride as a combustion inhibitor on the ignition characteristics of AP-based composite solid propellant have been investigated using CO_2 laser at subatmospheric pressures. The addition of ammonium chloride has little effect on the ignition time of basic propellant consisting of 80 parts of ammonium perchlorate and 20 parts of carboxyl-terminated polybutadiene but made the self-sustaining ignitability poorer with an increase in the additive content. Further, it was found from the results of thermal differential analysis and thermogravimetry that ammonium chloride decomposes independently of the other ingredients comprised in the propellant at lower temperatures and it has little effects on the exothermic reactions in the condensed phase of basic propellant. From these results, it is deduced that the ignition time of composite solid propellants at subatmospheric pressures is controlled by the maximum exothermic reaction in the condensed phase and the self-sustaining ignitability is controlled by the reaction in the gas phase.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, 3-1-1 Yoshinodai,
Sagamihara, Kanagawa 229)
