



アルミニウム含有 AP 系コンポジット推進薬の CO₂ レーザによる減圧着火特性へのバインダーの影響

斉藤猛男*, 関 紀宏**, 山谷寿夫*,
霜田正隆*, 岩間 彬***

新しい飽和炭化水素系バインダ HHTPI を用いたアルミニウム入りコンポジット推進薬 HHTPI/AP/Al の低圧着火特性が慣用推進薬 HTPB/AP/Al と比較検討された。HHTPI/AP/Al 推進薬では、今までの低圧着火実験において観察されなかった新しい自己消炎着火現象が 300 torr の低熱流束領域から 700 torr の高熱流束領域の範囲で現われた。両推進薬の間で着火遅れ時間に差はないが、HHTPI 系推進薬では、500 torr 以上でない自立着火しないのに対し、HTPB 系推進薬では、100 torr 以上で自立着火した。DTA 曲線から HTPB 系と HHTPI 系の着火ピーク温度は殆ど等しかった。微細 CA 熱電対により測定された着火までの表面温度の時間履歴から、HTPB 系の着火温度は HHTPI 系より高温を示した。この理由は、HHTPI 系では熱電対が液状表面に埋没し、見掛け上低温を示すからと考えられる。種々の着火条件下で消炎された試料表面の SEM 写真から、AP 周辺での不均質反応もしくは均質反応の痕跡が認められた。同時に HHTPI 系では、バインダの流出と共に AP 周辺の熱分解消失部分や AP 表面上へアルミニウムが運ばれたと思われる形跡が見られる。HHTPI 系が自立着火性において劣るのは、HHTPI が着火時迄に融解し AP 表面を覆い、AP の熱分解が妨げられ酸化性成分の火炎への供給が絶たれるからであると考えられる。従って、減圧状態では着火時間は凝縮相反応に依存し、自立着火性は気相反応(火炎反応)により支配されることが考えられる。

1. はじめに

慣用の宇宙用固体推進薬のバインダーとしては、末端水酸基ポリブタジエン (HTPB; Hydroxyl-Terminated Polybutadiene) が主流を占め、酸化剤としての過塩素酸アンモニウム (AP; Ammonium Perchlorate) と金属燃料としてのアルミニウム (Al) からなる HTPB/AP/Al 推進薬は、優れた性能を持っている。しかし、バインダーの HTPB は、分子中に二重結合を持ち、空気中の酸素や水分と反応し劣化し易い欠点を持ち、推進薬の経時変化の原因となる。そこで、以前 HTPB の二重結合部分に水素原子を添加した飽和炭化水素高分子である水(素)添(加)末端水酸基ポリブタジエン

(HHTPB, Hydrogenated Hydroxyl-Terminated Polybutadiene) が固体ロケット用バインダーとして開発されたが、プレポリマーの粘度が非常に高く、推進薬の物性も悪く推進薬バインダーとして注目されなかった。

最近、天然ゴムの原料であるポリイソプレンの末端に水酸基を付け、更に二重結合部分に水素添加した水添末端水酸基ポリイソプレン (HHTPI; Hydrogenated Hydroxyl-Terminated Polyisoprene) が推進薬のバインダーとして開発された。HHTPI の室温での粘度は、HTPB に比べ一桁大きいのが、温度の上昇による粘度の低下が非常に大きく 75℃ まで加熱すると HTPB の粘度と等しくなる。HHTPI をバインダーとした HHTPI/AP/Al 推進薬は、ミゼットモータでの燃焼実験で HTPB/AP/Al 推進薬と同等な燃焼性能を発揮することが実証されたが、着火性が悪く、推進薬表面にペースト状の点火用推進薬を塗布し着火させた¹⁾。

本研究は、加熱源としての炭酸ガスレーザーにより実用組成の HHTPI 系推進薬を低圧で着火させ、慣用の HTPB 系推進薬の着火特性と比較検討したものである。

1999年2月5日受理

*宇宙科学研究所 宇宙推進研究系
〒229-8510 神奈川県相模原市由野台 3-1-1
TEL 042-759-8282
FAX 042-759-8461

**東海大学 工学部工業化学科
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目1117番地

***日本工機(株) 研究開発部
〒961-8021 福島県西白河郡西郷村長坂字土生2-1

2 実 験

用いた推進薬組成をTable1に示す。酸化剤は、大粒、中粒、小粒の3種類の粒子径を持つAPを6/2/1の質量比で使用した。バインダー-HHTPI及びHTPBは、各々(株)クラレ製TH-21及び(株)日本合成ゴム製P-41プレポリマーを、硬化剤としてのIPDI(イソフォロンジイソシアナート; (株)ヒュルス(ドイツ))で硬化したものである。Alの粒径は5 μ mである。

所定の圧力のアルゴンガスで満たされた減圧チャンパー内の試料スタンド上に水平に設置された3 \times 3 \times 15mmのストランド試料の一端が、10.6 μ mの波長のCO₂レーザーにより加熱される。着火はフォト・トランジスタにより検知され、着火時間は試料表面へのレーザーの照射開始から、最初の火災発生までの時間と定義された。また、着火時の表面温度が、試料表面に密着

するように張られた素線径20 μ mのCA熱電対により測定された。さらに、着火現象の理解に資するため、試料の熱的性質が、TG, DTAにより測定された。又、DTA曲線からの各試料の発熱量は、安息香酸の121 $^{\circ}$ Cにおける融解熱を基準にして求めた。

3. 結果と考察

Fig.1に、横軸にアルゴン雰囲気圧力を、縦軸にCO₂レーザーの試料表面への入射熱流束を、両対数グラフ上に描いたHHTPI-12推進薬とHTPB-12推進薬の着火特性図を示す。Fig.1(a)のHHTPI-12推進薬では、自立着火(着火直後にCO₂レーザーを停止させても定常燃焼に移行する)は、500 \sim 600torr以上で熱流束が2cal/cm²s以下で生じ、圧力700torrになると高熱流束領域の7cal/cm²sでも起こるようになる。100torrから300torrでの高熱流束領域側では、放射支援定常燃焼(非自立着火で

Table 1 Propellant composition (mass %)

Ingerdient	HHTPI	HTPB	AP*	Al**
HHTPI-12	12		70	18
HHTPI-14	14		68	18
HTPB-12		12	70	18

- : S.S.I. (Self-Sustaining Ignition)
- : R.A.C. (Radiation Assisted Steady-State Combustion)
- ◆ : S.Q.I. (Self-Quenching Ignition)
- △ : P.C.G. (Pulsating Combustion in Gas Phase)
- ▲ : P.I.G. (Pulsating Ignition in Gas Phase)
- ▼ : C.S. (Combustion on Surface)
- : P.I.S. (Pulsating Ignition on Surface)
- : P.C.S. (Pulsating Combustion on Surface)
- +
- ×

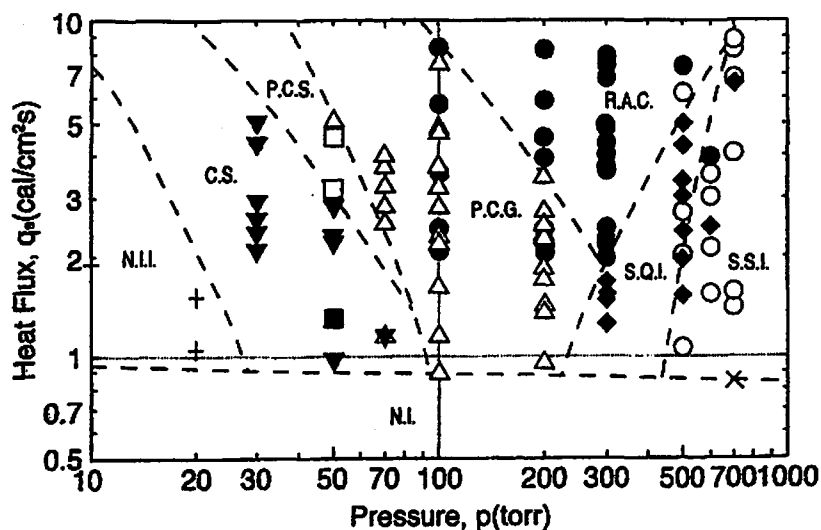


Fig. 1 (a) Ignition characteristic map of HHTPI-12 in argon gas.

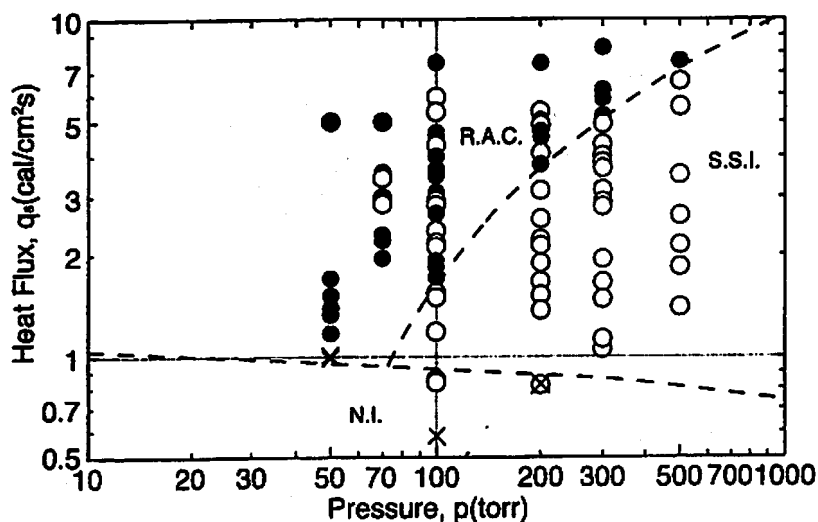


Fig. 1 (b) Ignition characteristic map of HTPB-12 in argon gas.

はあるが、放射し続けることにより定常燃焼する)領域が現われる。300torr~600torrの自立着火領域と放射支援定常燃焼領域の間の狭い領域に自己消炎着火(着火直後外部放射源を取り去ると、しばらく不安定燃焼を継続した後、自己消炎する)領域が現われる。この現象は、我々のこれまでの低圧着火実験においては見出されなかった新しい事象であり、アルミニウム含有HHTPI推進薬に特有な現象である。70torr~200torrでは気相振動燃焼(非自立着火で、放射し続けることにより火炎の放射強度が周期的に変動する)、さらに低圧になると表面振動燃焼(非自立着火で、放射し続けると表面燃焼による放射強度が周期的に変動する)領域が現われる。

Fig. 1 (b)のHTPB-12に関しては、100torr以上の低熱流束領域で自立着火領域が現われる。HTPB-12では、70torrの時ですえ、自立着火になることもある。高熱流束側の、広い圧力範囲にわたって放射支援定常燃焼領域が現われる。この様に、HTPB-12はHHTPI-12に比べ、非常に自立着火性が良い。また、HTPB-12には、自己消炎着火現象が現われない。従って、自己消炎着火現象は、金属燃料を含む推進薬のバインダの違いにより生ずる現象である事が分かる。HHTPI-14の着火特性図は、大体HHTPI-12の場合と似ている。

Fig 2 にHHTPI-12の100torrと300torrにおける着火遅れ時間を示す。圧力が高いほど、着火時間は短くなる。300torrでは、熱流束が $2\text{cal/cm}^2\text{s}$ 以下で自己消炎着火現象が現われる。熱流束が低いときには、着火時間が長くなるとアルミニウム入りのため推進薬の熱伝導性が良く、熱が固相内部に浸透し表面近傍の固相中の熱層が厚くなり、自立着火し易くなるが、HHTPI-12では、表面のHHTPIが融解し試料表面を覆うため

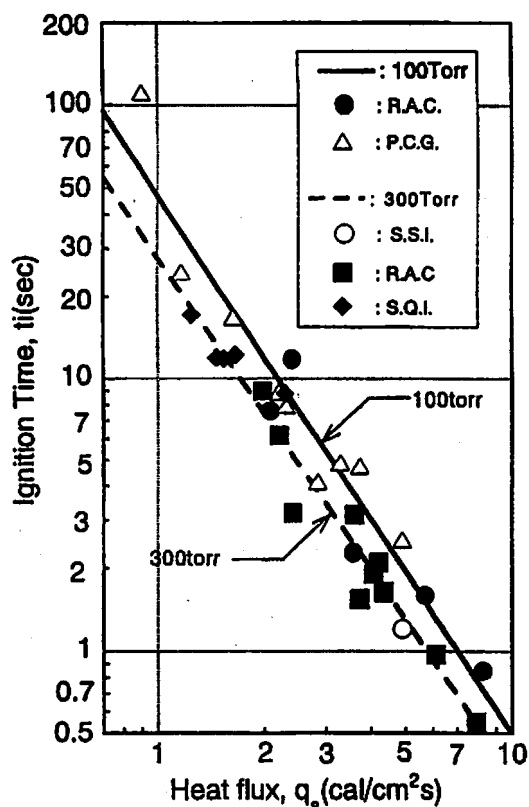


Fig. 2 Ignition times of HHTPI-12 at Ar 100 and 300torr.

AP粒子の熱分解が妨げられ、火炎へのAPからの酸化成分の供給が不安定になり、ある期間不安定な燃焼を行うが、結局は消炎してしまう自己消炎着火現象が起こる。HTPB-12でも圧力の増加と共に着火時間は短くなる。

Fig.3は、Ar200torrにおけるHHTPI-12, HHTPI-14, HTPB-12の着火時間を示す。煩雑さを避けるために実

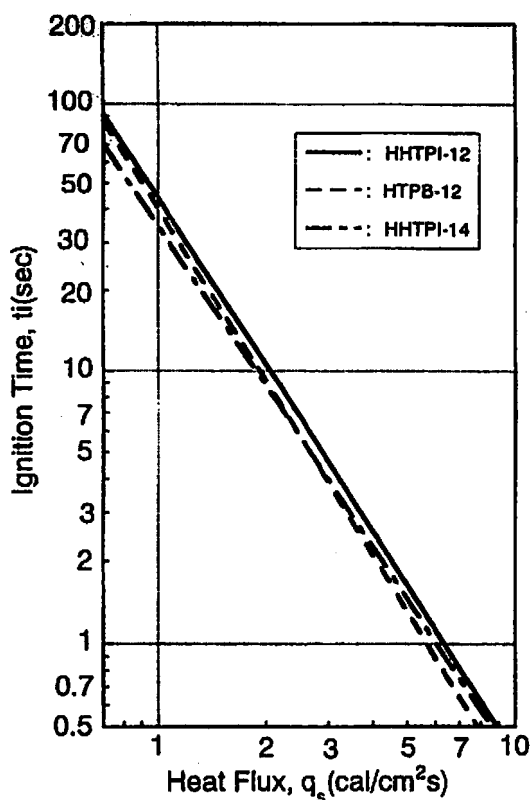


Fig. 3 Ignition times of HHTPI-12, HHTPI-14 and HTPB-12 propellants at Ar 200torr.

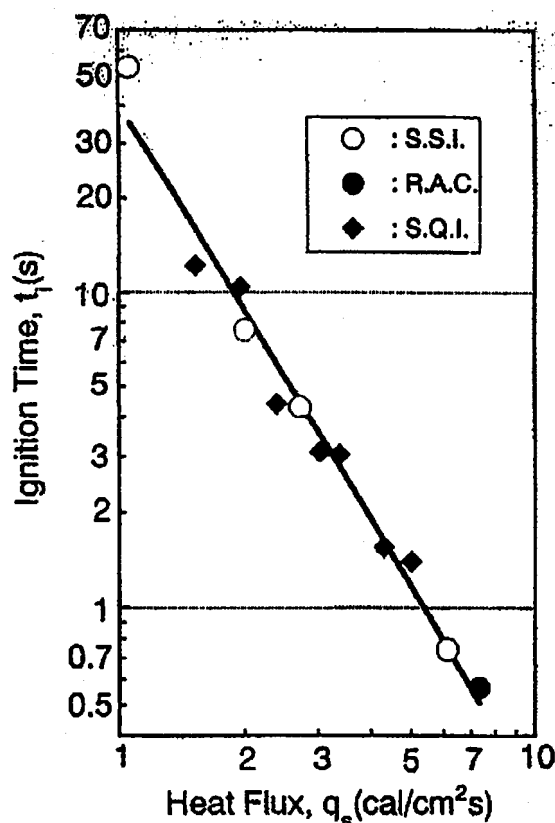


Fig. 4 Ignition times of HHTPI-12 at Ar 500torr.

験点を省略したが、これら三推進薬間の着火時間に関する差は小さいが、HHTPI-12がHTPB-12やHHTPI-14より僅かに長くなる傾向がある。従って、低圧においてHHTPI系推進薬とHTPB系推進薬とで着火遅れ時間に関しては大きい差が無いにもかかわらず、自立着火性に関しては、HTPB系の方が非常に優れている事が分かる。

Fig.4はAr500torrにおけるHHTPI-12の着火遅れを示す。全熱流束範囲にわたって自己消炎着火現象を示すが、熱流束に無関係に自立着火点が現われている。従って、Ar500torrは、HHTPI-12にとって、自立着火するかしないかの下限圧力になっている。一方、HTPB-12推進薬の場合には、Ar500torrで熱流束7cal/cm²s以下では常に自立着火し、HHTPI-12やHHTPI-14と殆ど着火時間に差は無かった。従って、見掛け上着火時間はバインダに殆ど依存性しない。一方自立着火性はバインダにより影響されることが示された。

Fig.5(a)は、各試料のDTA曲線を示す。昇温速度は、5K/minである。全ての試料において、約245℃にAP結晶の斜方晶系から立方晶系への相遷移による吸熱が現われている。又、HTPB-12推進薬においては、添加物を含まないAP/CTPBのみの推進薬のDTA曲線同様^{2,3)}、310℃近辺にAPの低温分解に伴う発熱、360℃

近辺にAPの高温分解に伴う発熱反応が現われている。従って、400℃近辺における、発熱ピークはアルミニウムとAPの反応により生じた発熱ピークと考えられる。一方、HHTPI/AP/Al推進薬では、APの低温分解に関係するピークは、350℃近辺での鋭いピークの高温分解の中に吸収されている。その後、約380℃でAlに関係したピークが現われる。

Fig.5(b)は昇温速度を20K/minに増加した時のDTA曲線である。3つの試料は、全て370℃~375℃付近に着火ピークを示し、すべての試料が同一の実験条件下で着火遅れ時間に殆ど差が無い事実と一致する。従って、着火遅れ時間は凝縮相反応に依存していると考えられる。

Fig.6のTG結果から、重量減少反応終了後の400℃における残留物は、HHTPI-12とHHTPI-14では19.5%、HTPB-12試料では22.0%となり、アルミニウムの含有率18%より増加している。これはAlの一部が酸化されAl₂O₃になり重量増加したものと考えられる。アルミニウム18%含有試料中のアルミニウムが全て酸化されたとすると残留物は34.2%となる。従って、HHTPI系推進薬では含有アルミニウムの9.3%、HTPB系推進薬では25%が酸化された計算になる。アルミニウムの発熱量は次のようになる

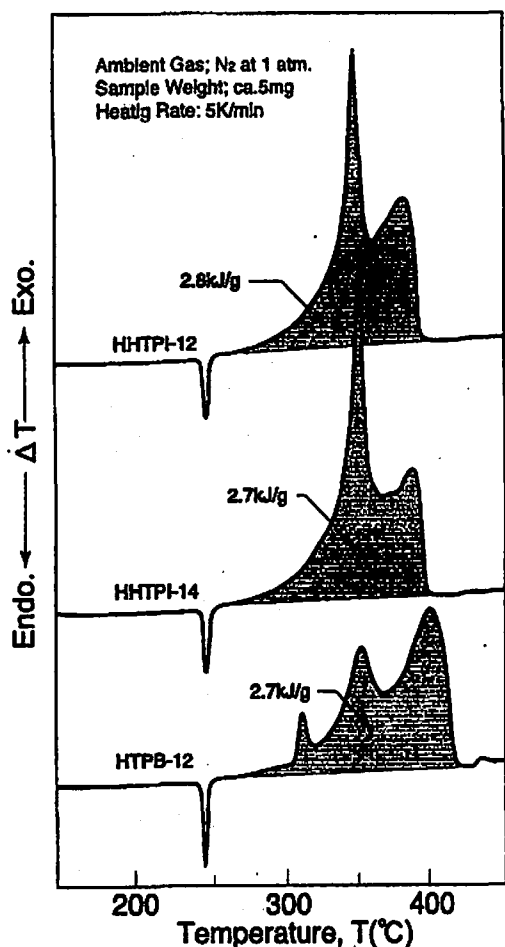


Fig. 5 (a) DTA curves of HHTPI-12, HHTPI-14 and HTPB-12 at a heating rate of 5K/min.

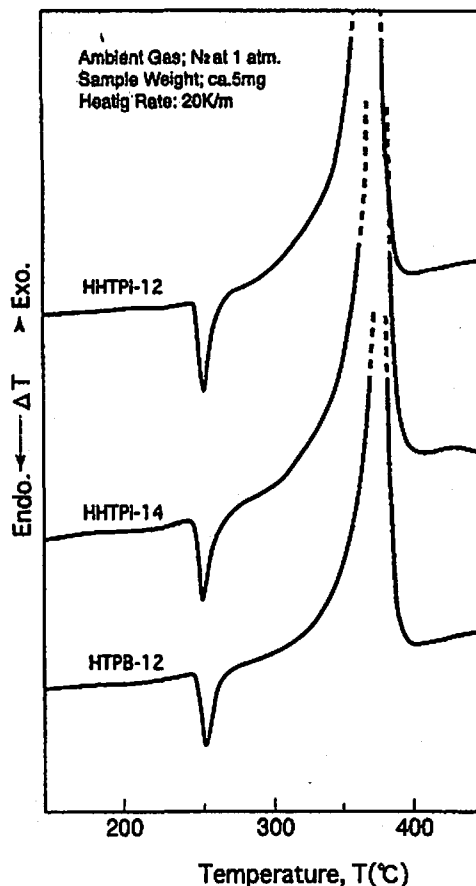


Fig. 5 (b) DTA curves of HHTPI-12, HHTPI-14 and HTPB-12 at a heating rate of 20K/min.

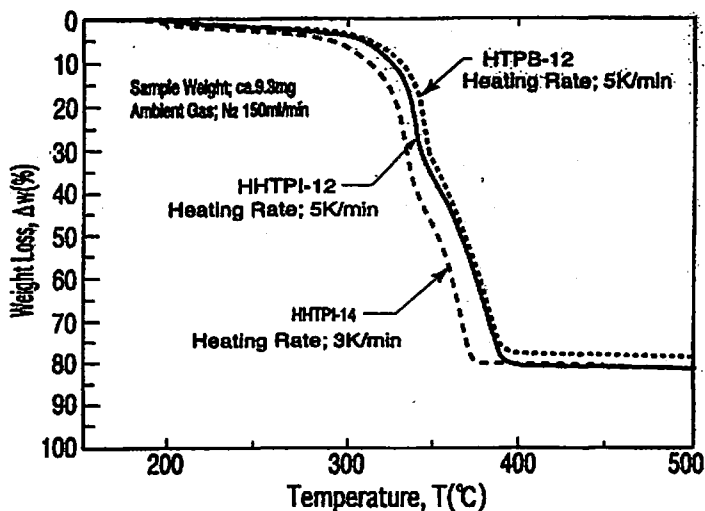


Fig. 6 TG curves of HHTPI-12, HHTPI-14 and HTPB-12.



上式よりアルミニウム1g当たりの発熱量は31.0kJであるから、試料1g中にAlが0.18g含有され、Alが全て完全酸化されたと仮定した時の試料1g (アルミニウム0.18g) 当たりの発熱量は5.59kJとなり、HHTPI系では

その9.3%に相当する0.52kJ、HTPB系ではその25%に相当する1.40kJの発熱となる。一方、Fig.5(a) のピーク下の面積から求めた発熱量は、3,4回の平均値として、HHTPI-12では2.8kJ/g、HHTPI-14では2.7kJ/g、HTPB-12では2.7kJ/gであるから、HHTPI系では

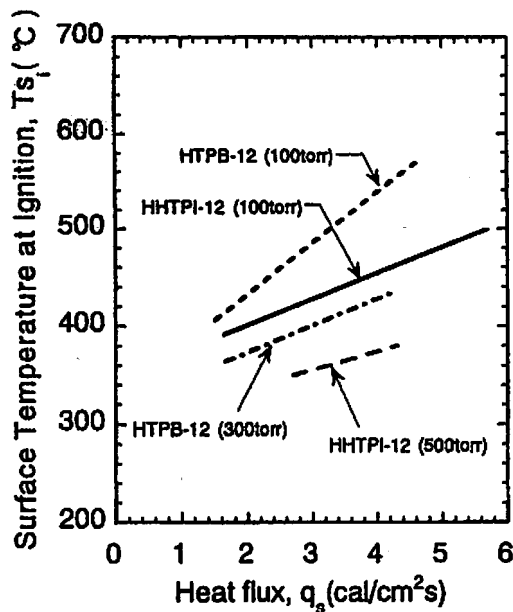


Fig. 7 Comparison of surface temperatures at ignition for HHTPI-12 with those for HTPB-12.

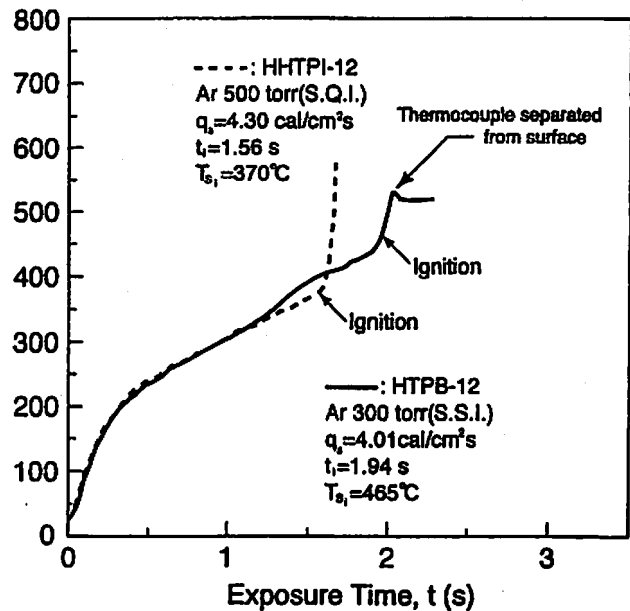


Fig. 8 Surface temperature traces till ignition for HTPB-12 and HHTPI-12.

Table2 Pyrolysis initiation temperature (T_p) and ignition temperature (T_i)

Temperature	T_p (°C)	T_i (°C)
HTPB-12	218	361
HHTPI-12	198	353
HTPPI-14	202	354

発熱量の内約18%, HTPB系では約53%がアルミニウムの固相における発熱量と考えられる。HHTPI系推進薬の固相におけるアルミニウムの酸化効率がHTPB系推進薬に比べて悪いのは、HHTPIバインダが液状になるためAPとAlの間に必ずHHTPIの液状の膜が介在し、APからの酸化性分解生成物気体とAlの接触が妨げられるからと考えられる。それにも関わらず発熱量に関して両者に差がないのは、HHTPI系ではバインダの融解によりAPとAlの接触は悪くなるが、逆にAPとバインダの接触が良くなり、バインダとAP間の発熱量がHTPB系より増加するためであると考えられる。

Table2は、加熱速度20K/minの時のTG実験からの熱分解開始温度(重量減少開始温度) T_p と着火温度(急激な重量減少開始温度) T_i を示す。HTPB系推進薬はHHTPI系に比べ、開始温度は約20°C高温を示すが⁹⁾、Fig.5(b)のピーク温度同様、着火温度に関しては両推進薬で大きい差は無い。

Fig.7より着火時の表面温度は表面入射熱流束が高い程、また雰囲気圧力が低い程高くなる傾向にある。同

じ雰囲気圧力で比較すると、HTPB-12の着火表面温度はHHTPI-12より高く、熱流束4cal/cm²sでは約100°C高い。これはHHTPI系推進薬では着火直前から表面に液相が生じ、熱電対が液相中に埋没し、真の表面温度を示していないと考えられる。熱流束が低いほど液相の厚さが薄くなり、表面温度は表面の乾いたHTPB系推進薬に近づく。更に熱流束が低くなると両推進薬共Table2のTG実験で求めた着火温度に近づく傾向にある。Suh等⁹⁾のダブルベース推進薬に関する低圧での着火実験では、熱流束が高くなると着火表面温度が低くなる結果を得、現在の実験結果と逆の傾向を示した。

Fig 8にHTPB-12とHHTPI-12の各々Ar300torrとAr500torrにおける着火までの表面温度履歴を示す。着火時はフォト・トランジスタとの同期から求めている。HTPB-12推進薬は300°C以上になると不活性な加熱曲線から発熱方向へ逸脱してくる。高温部分での発熱は主にアルミニウムの発熱に起因すると考えられる。一方、HHTPI-12推進薬では、着火直前の発熱部分がHTPB系程顕著には現われない。これは熱電対が表面の液相に埋没するからである。両推進薬とも熱伝導度、比熱、密度等の物理的性質は殆ど変わらないので、DTA曲線から示されるように250°C以下の不活性な加熱時間での表面温度の時間履歴は、熱流束に大きな差がなければ殆ど変わらない。

Fig.9に種々な着火状態における消炎後の各試料の表面構造SEM写真を示す。HTPB系、HHTPI系とも減圧状態での着火現象のため、バインダの熱分解速度が

APの熱分解速度よりも大きくAP面がバインダ面より凸になっている。写真(a),(b)のHTPB系ではバインダの熱分解により枯れ葉様炭素質物質が生成し、その薄層が重なり合っているのが見られる。表面に存在するアルミニウムは、着火時に放出されるため写真(c),(d)のHHTPI系と比較して少ない。炭素質物質は通気性が良いためAlはAPの酸化性分解ガスに曝され易くAlの酸化効率は良い。一方、写真(c),(d)において示されるように、HHTPI系ではバインダが着火時に一旦融解するため、アルミニウム粒子は液状HHTPIによりカリフラワ様に含まれ、その粘着性により着火表面に多数残存していると考えられる。Fig.8において示されるように、着火時の表面温度はAlの融点である660℃よりは低温であるから、Alが融解して凝集しているとは考えにくく、バインダにより塊状にされていると考えられる。HHTPI系ではバインダ中のAl粒子は液状HHTPIに包まれるためAP分解ガスに触れにくく酸化されにくい。しかしながら、HHTPI系のAP表面上に見られるアルミニウムの粒径に相当するクレータは、液状バインダ

によりAP上に押しつけられたAl粒子とAP間の反応によるAlの酸化自己加熱によりAP面が分解した痕と思われる。多分APの縁上に存在するAl粒子も同様なクレータ状の凹みに位置していると思われる。さらに、Fig.9の全ての写真において見られるように、着火現象に違いがあるにも関わらずマトリクスバインダと接触するAP粒子周辺にえぐられた痕跡が存在する。R.L.Derr等の研究から⁹⁾、300psi以下の低圧でのAP/PU系推進薬の燃焼において生じていると思われるAP粒子からの酸化性ガスとバインダ間の不均質反応、あるいはAP粒子からの酸化性ガスとバインダからの熱分解ガス間の均質反応が、着火時にもAP周辺で起こっている可能性がある。しかし、AP周囲のえぐり取られ方が顕著であるHTPB系に比べて、HHTPI系では、その境界が曖昧であるのは、その痕を液状バインダが埋めたためと考えられる。

Fig.10は、上記のバインダの熱分解の違いを一層はっきり示すための表面SEMの一層の拡大写真である。

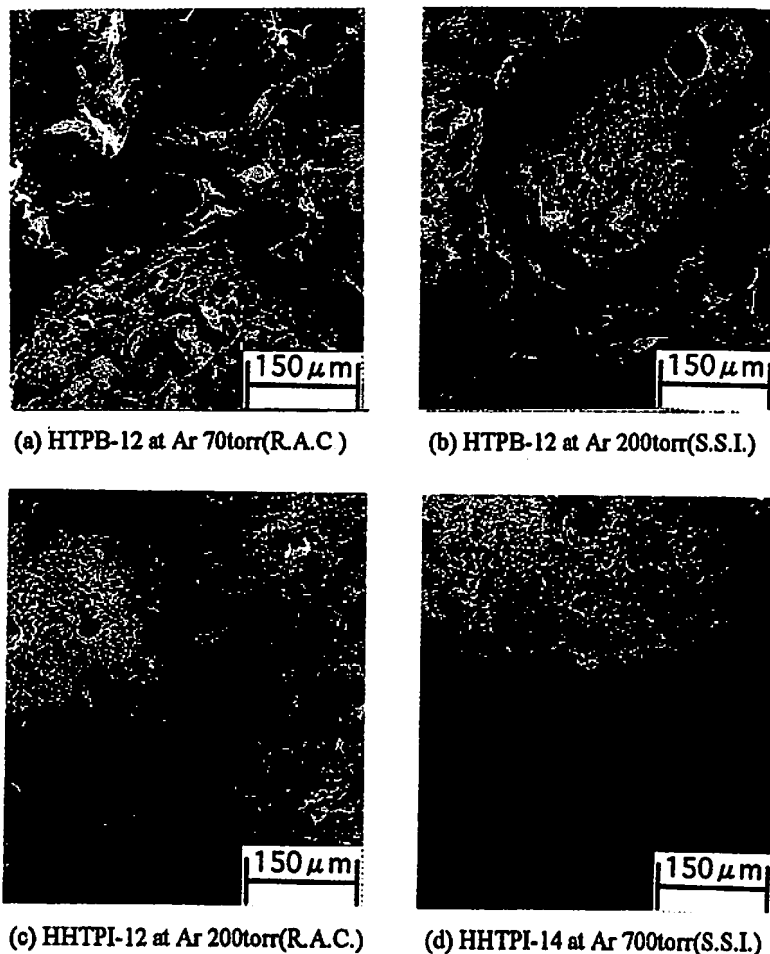


Fig.9 SEM photographs showing the undercut appearance and the craters of AP crystals in the samples quenched under various ignition conditions.

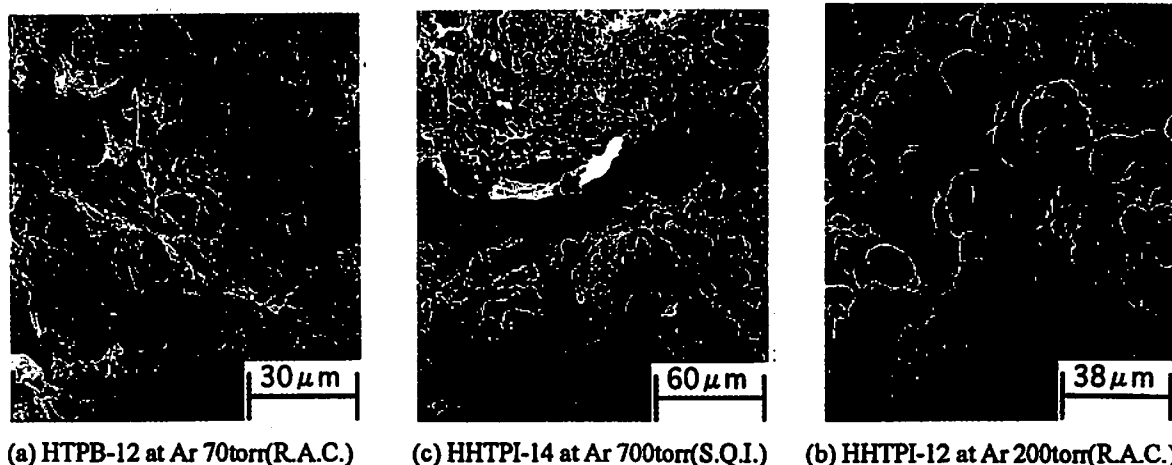


Fig.10 SEM photographs showing binder-matrix regions in sample quenched under various ignition conditions.

4. 結 論

バインダの異なるアルミニウム入り推進薬である HTPB/AP/Al と HHTPI/AP/Al の熱分解実験と CO₂ レーザによる減圧着火実験の結果から

- 1) DTA 実験から、HTPB 系と HHTPI 系推進薬では全体的な発熱量に差は無いが、発熱量の内 HTPB 系では 53%、HHTPI 系では 18% がアルミニウムの固相酸化による発熱量であると考えられる。
- 2) 今までの減圧着火実験において観察されなかった自己消炎着火現象が HHTPI/AP/Al 推進薬に関して現われた。即ち、着火直後外部加熱源を除去した時、ある期間不安定な自立燃焼を行うが、結局消炎する現象。
- 3) HTPB 系と HHTPI 系推進薬では、着火遅れ時間に殆ど差は無いが、自立着火性に関しては HTPB 系推進薬が遙かに優れている。
- 4) 着火時の表面温度は、試料表面への熱流束の増加と共に増加し、HTPB 系推進薬の着火表面温度は HHTPI 系より高い。
上記の結果は、全て着火時の推進薬表面が HHTPI 系では濡れ、HTPB 系では乾いていることで説明出

来る。

- 5) 種々な着火状態で消炎させた推進薬試料表面の SEM 写真から、その証拠が得られた。
- 6) 従って、着火時間は凝縮相反応に依存し、自立着火性は気相反応、即ち火炎反応、により支配されると考えられる。

文 献

- 1) A.Iwama, K.Hasue, T.Takahashi, K.Matui and K.Ishiura, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 21, 43 (1996)
- 2) 齊藤猛男, 山谷寿夫, 霜田正隆, 岩間彬, 工業火薬協会誌, 47巻, 3号, 150 (1986).
- 3) T.Saito, T.Yamaya and A.Iwama, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, 129 (1985)
- 4) 齊藤猛男, 霜田正隆, 山谷寿夫, 般若幸香, 岩間彬, 火薬学会誌, 59巻, 1号, 10 (1998).
- 5) N.P.Suh, C.L.Tsai, C.L.Thompson, and J.S.Moore, AIAA J., 8, no.7, 1314 (1970)
- 6) R.L.Derr and T.L.Boggs, Combustion Science and Technology, 1, 369-384 (1970)

Effects of binders on the ignition characteristics of aluminized AP-based composite propellants at subatmospheric pressures by CO₂ laser

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

Ignition characteristics at subatmospheric pressures for aluminized AP-based propellant containing HHTPI (hydrogenated hydroxyl-terminated polyisoprene) as a new binder were investigated compared to those of the conventional composite propellant (HTPB/AP/Al). Concerning the HHTPI/AP/Al propellant, a new ignition behavior which had never been observed in our experiments at subatmospheric pressures took place in the range between lower heat fluxes at Ar 300torr and higher heat fluxes at Ar 700torr. The phenomenon was named self-quenching ignition (S.Q.I), that is, even if an external radiation onto the sample surface was completely cut off immediately after ignition, the sample continued to burn unstably for some time but after that quenched spontaneously. There was seldom the significant difference between ignition times of the two propellants but there was the marked difference between their self-sustaining ignitability. HHTPI-based propellants could ignite self-sustainingly over 500 torr, and, on the other hand, HTPB-based ones even at 100 torr. The both propellants indicated almost equal exothermic peak temperatures on their DTA curves. The time-history of the surface temperature measured using the fine thermocouples showed that the surface temperature at ignition was higher for HTPB-based propellants than for HHTPI-based ones. The HHTPI-based propellants would be expected to show apparently lower surface temperature because the bead junction of the thermocouple was imbedded into the liquidized HHTPI propellant surface. The SEM photographs of the sample surface for the both propellants quenched under various ignition conditions represented the appearance of the undercutting around the AP crystals resulting from the heterogeneous reaction of oxidizing species from AP with the condensed binder or the homogeneous reaction between oxidizing species from AP and the binder pyrolysis products. For the HHTPI-based propellant, furthermore, it was observed that Al powders involved in liquid HHTPI were carried over the AP crystal surfaces and the site of the under-cutting by the flowing of liquidized HHTPI binder. The poor self-sustaining ignitability for HHTPI-based propellants would be thought to be due to the fact that liquidized HHTPI binder covered the surfaces of AP crystal on HHTPI-propellants, preventing AP from thermally decomposing and that the oxidizing species from AP could not be fed to the flame. Consequently, it would be expected at subatmospheric pressures that the ignition times are dependent on the condensed-phase reaction, and that the self-sustaining ignitability is controlled by the gas phase reaction, i.e. flame reaction.

(* The Institute of Space and Astronautical Science, 3-1-1 Yoshinodai Sagamihara, Kanagawa 229-8510, Japan

**Tokai University, 1117 Kitakaname Hiratuka, Kanagawa 259-1292, Japan

***Nippon Koki Co., Ltd., 2-1 Nagasaka Dobu Nishigomura, Fukushima 961-8021, Japan)