

添加量が60%を越えて増加すると、 H_2O および CO_2 が増し、 CO および H_2 が急激に減少する。

3. 実験装置と測定方法

3.1 燃焼速度の測定

燃焼速度はチムニー型ストランドバーナーの中で7mm×7mmの断面を持ち、長さ70mmの外周にレストリクタを塗布したストランド試験片を窒素ガスの加圧下で燃焼させることによって求めた。

3.2 燃焼速度の温度感度の測定

チムニー型ストランドバーナーを恒温槽内に設置して、加圧に使用される窒素ガスも恒温槽内にある熱交換器により恒温槽内と同じ温度にし、規定の圧力における燃焼速度の温度感度を求めた。

3.3 燃焼状況の観察および測定

燃焼状況は観測窓付ストランドバーナーを用い、窒素ガスの加圧下で燃焼中の写真撮影により求めた。また、燃焼波の温度分布の計測は推進薬の中に埋め込ん

だ線径5 μm および12.5 μm のPt-PtRh10%の熱電対を使用して行った。

4. 実験結果と考察

4.1 GAPの燃焼速度と圧力の関係

GAP単体の燃焼速度特性を調査するため、GAX-1の試料を用い、チムニー型ストランドバーナーで燃焼速度特性を求めた。推進薬の初期温度を変化させた場合の燃焼速度と圧力の関係を両対数表示でFig.3に示す。燃焼温度が1365K(5MPaにおいて)と非常に低いにもかかわらず、燃焼速度が推進薬初期温度293K, 圧力5MPaの時、10.7mm/sと一般に用いられているダブルベース推進薬やHTPB系コンポジット推進薬に比べ、速くなっている。燃焼速度は次式で定義される。

$$r = aP^n \quad (1)$$

ここで、 a =推進薬の初期温度に依存する定数、 P =圧力、 n =圧力指数である。したがって、Fig.3の直線の傾きが圧力指数 n を示し、 $n=0.44$ となる。 n は推進薬初期温度が変化してもほとんど変化しない。

4.2 GAPの燃焼速度の推進薬初期温度依存性

Fig.3のデータを基に、圧力を変化させた場合の燃焼速度と推進薬初期温度の関係を片対数表示で整理したのがFig.4である。燃焼速度の推進薬初期温度依存性、すなわち、推進薬の燃焼速度の温度感度 σ_p は圧力が一定のもとで、次式で与えられる。

$$\sigma_p = (\partial \ln r / \partial T_0)_{P=\text{const.}} \quad (2)$$

ここで、 T_0 =推進薬の初期温度である。したがって、

Table1 Specification of propellant used in this study

PROPELLANT	GAP	HMX
GAX-1	100	
GAX-2	80	20
GAX-3	60	40
GAX-4	40	60
GAX-5	20	80

GAP = glycidyl azide polymer

HMX = cyclotetramethylene tetranitramine

large size particle(200 μm) / small size particle (20 μm)
= 7/3

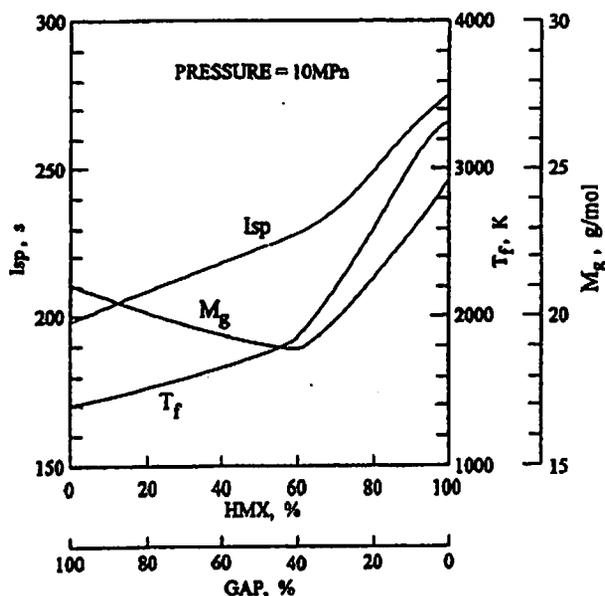


Fig.1 Theoretical performance of GAP/HMX propellant.

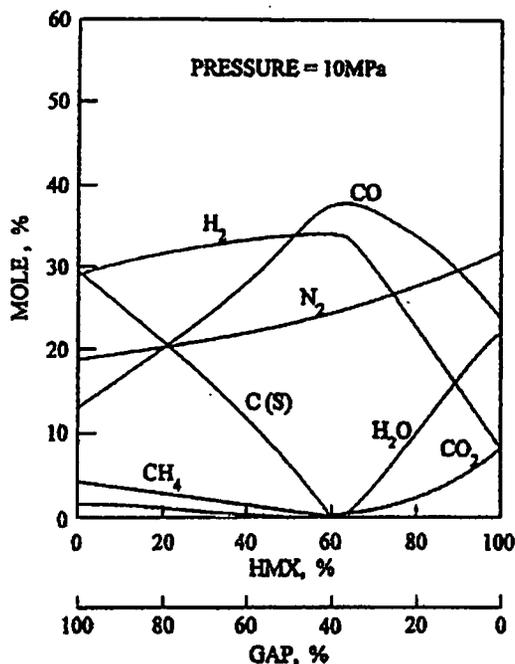


Fig.2 Theoretical combustion products of GAP/HMX propellant.

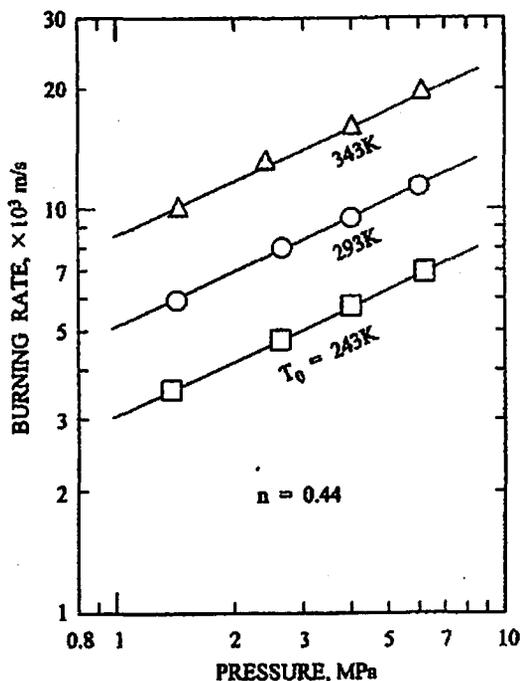


Fig. 3 Burning rate characteristics of GAP propellant.

Fig.4の直線の傾きが燃焼速度の温度感度 σ_p であり、 $\sigma_p=0.010/K$ となる。一般に用いられている推進薬の温度感度 $0.003/K$ に比べ、極めて大きな値を有している。燃焼圧力が変化しても σ_p はほとんど変化しない。

4.3 GAPの燃焼波構造

GAPの燃焼中の写真撮影により輝炎は発生しないことがわかった。そこで、GAPに埋め込んだ熱電対により、燃焼波の温度分布計測を行った。GAPの燃焼波内の温度分布はFig.5に示すように、I、II、IIIの3層の温度から形成されており、推進薬初期温度 T_0 から凝縮反応層での分解反応の開始する温度 T_d 、表面温度 T_s 、気相の温度 T_g へと変化していく。

一般に燃焼速度は燃焼表面における熱平衡により、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} r &= a_s \phi / \psi \\ \phi &= (dT/dx)_{sg} \\ \psi &= T_s - T_0 - Q_s / C_p \\ a_s &= \lambda_g / (C_p \rho_p) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $(dT/dx)_{sg}$ =燃焼表面上の気相の温度勾配、 T =温度、 x =距離、 T_s =燃焼表面温度、 T_0 =推進薬初期温度、 Q_s =燃焼表面上の固相の発熱量、 C_p =推進薬の比熱、 λ_g =気相の熱伝導率、 ρ_p =推進薬の密度である。

ここでは、凝縮反応層での分解反応の開始する温度 T_d 、表面温度 T_s 、燃焼表面における気相の温度勾配 dT/dx ($=-dT/dt$)を求めた。ここで、 t は時間である。実験

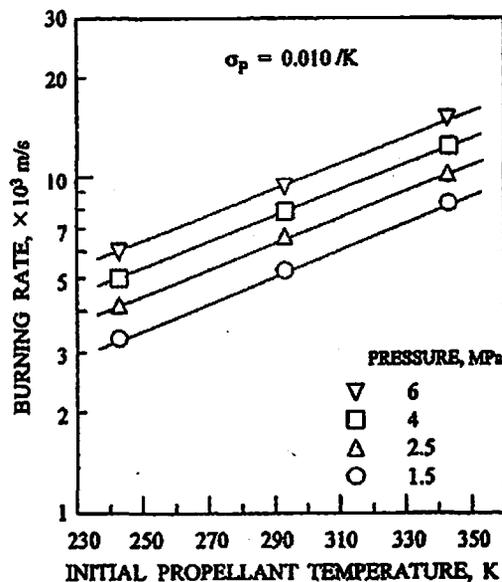


Fig. 4 Relationship between burning rate of GAP propellant and initial propellant temperature.

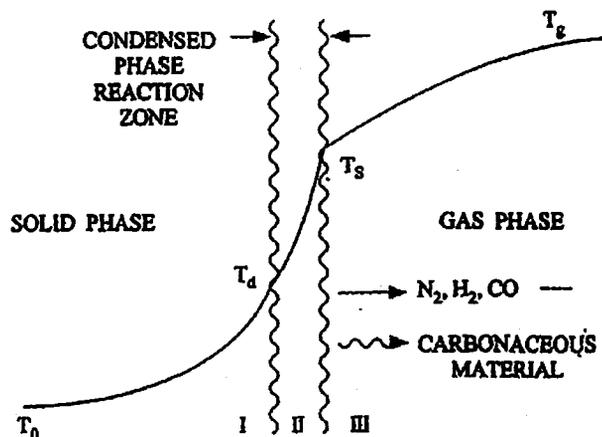


Fig. 5 Schematic representation of the combustion zones of GAP propellant.

を行った圧力 $0.4\sim 0.8\text{MPa}$ の範囲においては、 T_d は約 620K でほとんど変化しない。 T_s も約 750K であり、実験の圧力範囲においてはあまり変化しない。 dT/dx は燃焼速度と同様に圧力が増すと増加する。 0.6MPa において、 dT/dx は $2.1 \times 10^5 \text{K/m}$ であり、この時、 $r=3.3\text{mm/s}$ である。燃焼表面の熱収支から、凝縮層で生成される熱流束 $\rho_p r Q_s$ を求めた。気相から燃焼表面への熱流束 $\lambda_g dT/dx$ と凝縮層で生成される熱流束 $\rho_p r Q_s$ の比は $T_0=293\text{K}$ 、 $P=0.6\text{MPa}$ において 0.08 である。この計算結果は燃焼表面における発熱反応がGAPの燃焼波内での主要な熱源であることを示している。

4.4 GAP/HMX推進薬の燃焼速度と圧力の関係

GAX-2~GAX-5の試料を用い、GAP/HMX推進薬

の混合比率変化の燃焼速度特性に対する効果を調査した。結果を両対数表示でFig.6に示す。GAP単体とHMX単体の燃焼速度を比較すると、エネルギーの低いGAP(燃焼温度1365K)の燃焼速度はエネルギーの高いHMX(燃焼温度3300K)の燃焼速度よりも速い。HMXの添加量を増加していくと燃焼速度は低下し、HMXの燃焼速度よりも低下する。HMXの添加量を変化させることは対応する燃焼温度を変化させることになるので、HMXの添加量すなわち、推進薬の理論燃焼温度と燃焼速度の関係を求めると、Fig.7に示すようになる。GAP単体にHMXを少量加えると、燃焼速度は急激に減少することがわかる。HMXの添加量を増すと燃焼速度の減少は緩やかになり、さらにHMXが増加すると燃焼速度は増加に転じる。燃焼速度が減少から増加に転じる極小値はHMXの質量分率が約0.6の時である。このようなHMXの質量分率が0.6前後で生じる変化はFig.1にも見られ、燃焼温度および比推力が急激に増加する。また、Fig.2でも0.6で固体炭素の発生が無くなり、一酸化炭素の生成量が最大となっている。したがって、HMXの質量分率が0.6近傍で燃焼速度の律速過程が変化していると考えられる。

4.5 GAP/HMX推進薬の圧力指数と燃焼速度の温度感度

GAP/HMX推進薬の圧力指数と燃焼速度の温度感度をFig.8に示す。圧力指数はHMXの添加によって急激に増加し、HMXの質量分率の値に依存せず、ほぼ一定となる。また、燃焼速度の温度感度はHMXの添加量を増すにつれて減少し、HMX単体の温度感度に近

づいていく。

4.6 GAP/HMX推進薬の燃焼波の構造

燃焼中の写真撮影によると、HMXの質量分率が0.8の火炎構造は他のニトラミン系推進薬の火炎構造と同様に、燃焼表面の反応層(融解層)と輝炎を伴わない輝炎準備層および輝炎層から形成されている。

推進薬中に埋め込んだ熱電対により、燃焼波の温度分布計測を行った。HMXの質量分率が小さい範囲では、GAPと同様な燃焼波構造をしており、気相における発熱反応は極めて小さいことがわかった。すなわち、燃焼速度を律速する因子は気相反応による ϕ よりも固相反応による ψ に依存することがわかった。HMXの質量分率が0.6より小さい範囲では燃焼表面上で Q_2 がHMXの分解による吸熱によって低下して ψ が増加することになり、質量分率の増加によって燃焼速度は減少する。これに対して、質量分率が0.6より大きい領域では推進薬燃焼表面での固相反応に加えて、GAPおよびHMXの分解ガスの気相反応による燃焼表面への熱流束が増加するため、 ϕ の効果が増加するようになる。さらに質量分率が増すと、燃焼速度を律速するのは固相反応から気相反応に移り、 ϕ が増加することによって燃焼速度は再び増加することになる。

5. 結 言

本研究により、以下のことがわかった。

- (1) GAP単体の燃焼速度は、推進薬初期温度293K、圧力5MPaの時、10.7mm/sである。圧力指数 n は0.44で、推進薬初期温度が変化してもほとんど変

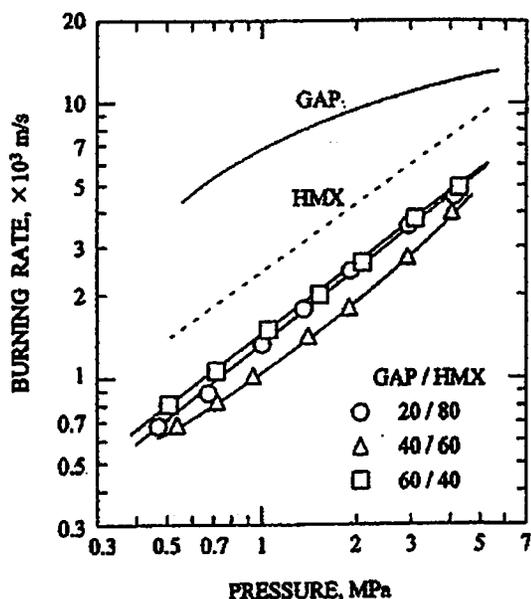


Fig. 6 Burning rate characteristics of GAP/HMX propellants.

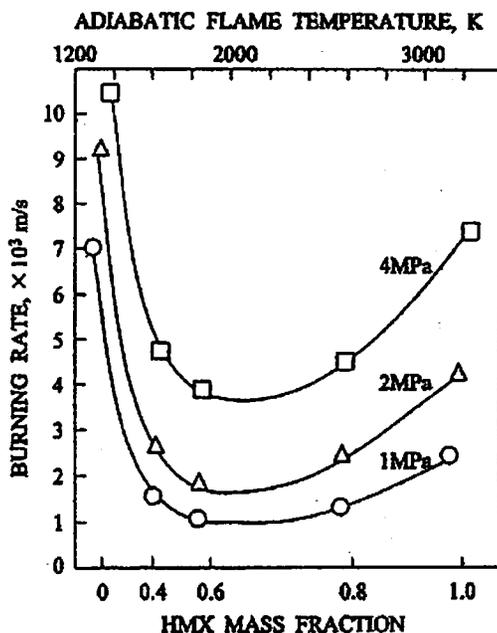


Fig. 7 Relationship between burning rate and HMX mass fraction / adiabatic flame temperature of GAP/HMX propellants.

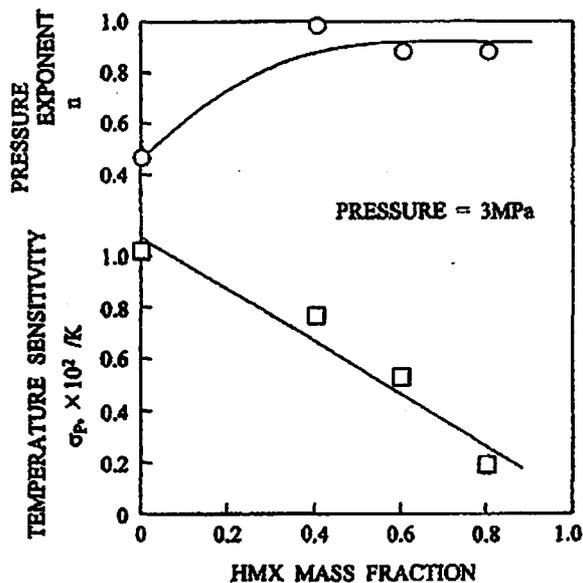


Fig. 8 Relationship between pressure exponent / temperature sensitivity and HMX mass fraction of GAP/HMX propellants.

化しない。

- (2) GAP単体の燃焼速度の温度感度 σ_p は0.010/Kであり、極めて大きな値を有している。燃焼圧力が変化しても σ_p はほとんど変化しない。
- (3) GAP単体の燃焼では輝炎は発生しない。燃焼表面における発熱反応がGAP単体の燃焼波内での主要な熱源である。
- (4) GAP単体にHMXを少量加えると燃焼速度は急激に低下する。HMXの添加量を増すと燃焼速度の低下は緩やかになり、さらにHMXが増加すると燃焼速度は増加に転じる。HMXの質量分率約0.6が燃焼速度が減少から増加に転じる極小値を示す点である。
- (5) 圧力指数はHMXの添加によって急激に増加し、HMXの質量分率に依存せず、ほぼ一定となる。また、温度感度はHMXの添加量を増すにつれて減少し、HMX単体の温度感度に近づく。
- (6) HMXの質量分率が0.6より小さい領域では、燃焼表面上で Q_p がHMXの分解吸熱により低下して ψ が増加し、質量分率の増加につれて燃焼速度は減少する。これに対して、質量分率が0.6より大きい領域では、燃焼表面での固相反応に加えて、GAPおよびHMXの分解ガスの気相反応による燃焼表面への熱流束が増加するため、 ϕ の効果が増加す

る。さらに質量分率が増すと、燃焼速度の律速が固相反応から気相反応に移り、 ϕ が増加することにより燃焼速度は再び増加する。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料の提供等にご協力いただいた日本油脂(株)に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 園部直, 中下吾郎, 高野義教, "GAPの合成", 火薬学会誌, Vol.51, NO.4, pp.216-221, 1990.
- 2) Kubota, N. and Sonobe, T., "Combustion Mechanism of Azide Polymer," Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, pp. 172-177, 1988.
- 3) Kubota, N., "Combustion of Energetic Azide Polymers," Journal of Propulsion and Power, Vol. 11, No.4, July-August, pp. 677-682, 1995.
- 4) Nakashita, G. and Kubota, N., "Energetics of Nitro/Azide Propellants," Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 16, pp. 177-181, 1991.
- 5) 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, No.3, pp.130-134, 1995.
- 6) Kubota, N. and Sonobe, T., "Burning rate Catalysis of Azide/Nitramine Propellants," Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp.1331-1337, 1990.
- 7) Kobayashi, K. and Kato, K., "Burning Rate Characteristics of GAP Propellants," Twenty-Third International Pyrotechnics Seminar, Tsukuba, Japan, 30 Sept.- 4 Oct., 1997.
- 8) Kubota, N., Sonobe, T., Yamamoto, A., and Shimizu, H., "Burning Rate Characteristics of GAP Propellants," Journal of Propulsion and Power, Vol.6, No.6, pp. 686-689, 1990.
- 9) 久保田浪之介, "アジ化ポリマーの燃焼機構(II)-GAP推進薬の理論燃焼性能と燃焼速度特性-", 防衛庁技術研究本部技報-1040, 1988.
- 10) 瀧塚道則, "GAP系コンボジット推進薬の燃焼特性(I)-理論燃焼性能と燃焼速度-", 火薬学会誌, Vol.59, No.4, pp.181-191, 1998.
- 11) Gordon, S. and McBride, B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations," NASA SP-273, 1971.

Combustion characteristics of GAP based composite propellants (II)
- Burning rate characteristics of GAP/HMX propellants -

Michinori TAKIZUKA* and Ichiro AOKI**

This paper describes the experimental study on the combustion mechanisms of GAP/HMX propellants changing mass fraction of added HMX particles. The results show as follows. In the region where mass fraction of HMX is less than 0.6, Q_s (heat release of solid phase at the burning surface) decreases due to endothermic of HMX decomposition with increasing mass fraction of HMX, therefore, burning rate decreases. On the other hand, in the region where mass fraction of HMX is more than 0.6, heat flux from gas phase to burning surface due to GAP and HMX decomposition gas reaction increases when mass fraction of HMX increases, therefore, the effect of ϕ (temperature gradient of gas phase at the burning surface) increases. Furthermore, when mass fraction of HMX increases, the factor of determining burning rate changes from condensed phase to gas phase, therefore, burning rate increases again due to the increase in ϕ .

(*Pyrotechnics Manufacturing Division, Hosoya Kako Co., Ltd., Sugao 1847,
Akiruno, Tokyo 197-0801, Japan

**Research and Development Center, Aerospace Division, Nissan Motor Co.,
Ltd., 21-1, Matoba-shinmachi, Kawagoe City, Saitama 350-1107, Japan)