

## 燃料過多推進薬の燃焼速度特性(第2報)

駒井 巖\*, 内川俊彦\*, 加藤一成\*

Glycidyl azide Polymer(GAP)<sup>1)</sup>はよく知られた高エネルギーポリマーで、燃料過多推進薬の主原料として用いることができる<sup>2)</sup>。本研究ではGAPを主成分とした燃料過多推進薬の燃焼速度特性をストランドバーナによって評価した。燃焼速度は少量の過塩素酸アンモニウム(AP)を添加することによって低下した。APとともに鉄化合物を添加した場合は、圧力が比較的低い領域で燃焼速度が高くなった。APの粒子径の効果について試験した結果、燃焼速度調整剤が効果的である低圧領域では、APの粒子径が小さいほうが、燃焼速度は高かった。したがって、鉄化合物はAPの分解を促進することによって燃焼速度を高めると考えられる。GAP系燃料過多推進薬にAPと鉄化合物を添加すると、低圧領域の燃焼速度が高くなった結果、燃焼速度の圧力指数が小さくなった。また、燃焼速度の温度感度も小さくなった。

### 1. 緒言

空気吸込式推進システムに使用される固体燃料は自立燃焼性の有無によって2種類に大別する事ができ、自立燃焼性を有するものはその燃焼特性が推進薬に似ていることと組成成分が燃料過多であることのために燃料過多推進薬と呼ばれる。前報<sup>3)</sup>では推進薬のバイнда成分として広く使われているHydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)を主成分としたものについて評価を行った。本報ではGlycidyl azide Polymer(GAP)を主成分とした燃料過多推進薬についての報告を行う。

GAPは側鎖にアジドメチル基を有するよく知られた高エネルギーポリマーであり、分解する際にアジド基が多量の熱を発生するために生成エンタルピーは他の一般的なポリマーよりも高い。本報で使用した燃料過多推進薬の主成分は、末端に水酸基を有するGAPをイソシアネートで硬化させたものである。GAPは生成エンタルピーが高いために酸化剤を付与せずとも発熱分解する。また、GAPの主鎖は炭化水素で構成されているため、分解生成物は可燃成分を相当な量を含んでいる。このように、GAPは空気吸込み式推進システムに用いられる燃料過多推進薬に求められる二つの特性を有する。

GAP系燃料過多推進薬は燃焼速度の圧力指数およ

び温度感度が高い特性を有する<sup>4)</sup>が、本報ではこの燃焼速度特性を変更するために種々の検討を行った。

### 2. 理論性能

GAP系燃料過多の理論性能を計算した。この計算で使われた燃料過多推進薬は水酸基を4個有するGAPをhexamethylene diisocyanate(HDI)で硬化させたものである。計算にはGordonらによる化学平衡計算プログラム<sup>5)</sup>を使用し、GAP100%およびGAP90%+AP10%の2種類の組成の燃料過多推進薬について行った。ここでは、空気と燃料の混合を仮定し、各混合比における燃焼温度および比推力を計算した。比推力は燃料のみの消費量に対する値とした。よどみ状態での空気のエンタルピーは飛行速度と飛行高度によって変化する。本計算で仮定した飛行条件は、速度マッハ2、高度海面上である。

計算結果をFig. 1に示す。GAP100%では、空気の燃料に対する重量比( $\epsilon$ )が5付近で燃焼温度( $T_f$ )が最大となる。したがって、この付近の混合比が最良比である。比推力( $I_{sp}$ )は右上がりの傾向を示しており、この点では $\epsilon$ が高い条件、つまり空気過多のほうが運用条件として有利であると言える。酸化剤として作用するAPを加えると、燃焼温度が最大となる $\epsilon$ の値は若干小さくなる。この場合、空気過多の領域では燃焼温度は低下する。その結果、 $I_{sp}$ も低下する。 $\epsilon=20$ においてGAP100%の $I_{sp}$ はおよそ910sで、 $T_f$ は約1300Kであった。APを10%添加した場合 $I_{sp}$ は850sに低下し、 $T_f$ も1200Kに低下した。

2000年2月1日受理

\*日本油脂(株)愛知事業所 武豊工場 研究開発部  
 〒470-2398 愛知県知多郡武豊町宇北小松谷61-1  
 TEL 0569-72-1954  
 FAX 0569-73-7376

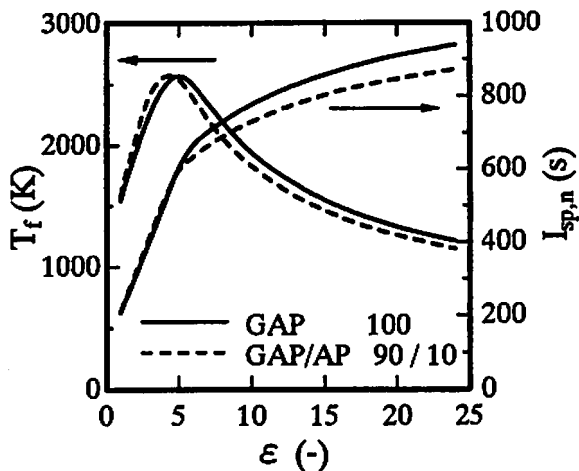


Fig. 1 Theoretical performance of GAP based fuel rich propellants

### 3. 実験

チムニー型ストランド燃焼試験器を使い圧力0.2~12MPaの範囲で燃焼速度を測定した。燃焼器の加圧には窒素ガスを使用した。したがって、本試験では理論計算で行った空気との混合による燃焼は模擬していない。試験片の大きさは5×5×8mmで、側面には燃焼抑制剤を塗布した。燃焼速度の測定は試験片無いに20mm間隔で挿入したヒューズワイヤによって行った。温度感度を測定する試験以外は燃料過多推進薬の初期温度は293Kとした。

本研究で評価した燃料過多推進薬の組成をTable 1に示す。GAP100% (組成A) を基本組成とし、燃焼速度特性を変更することを目的とし10%のAPを加えた (組成B)。さらに、APの分解を促進すると考えられる酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とbis(ethylferrocenyl) propane (BEFP) の効果について調査した(組成C~G)。また、APの粒子径の影響についても調査を行った(組成H)。組成AおよびBの理論性能は前述したとおりである。また、組成C~Hの理論性能は酸化鉄若しくは

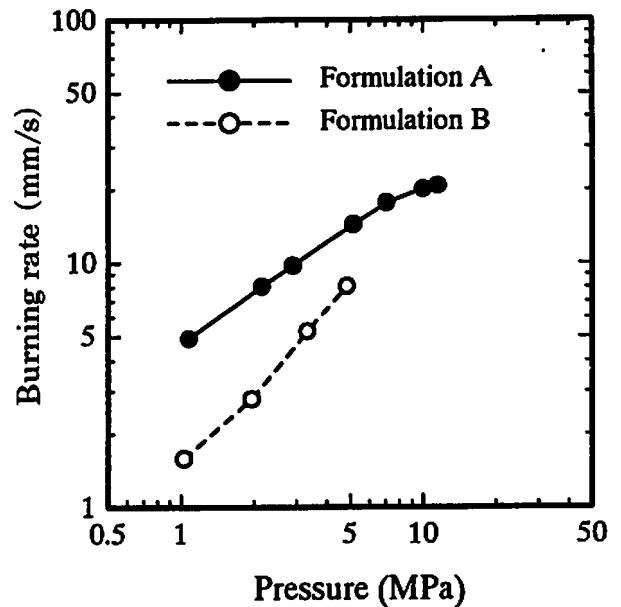


Fig. 2 Effect of AP in GAP based fuel rich propellants

BEFPの添加量がさほど多くないため組成A若しくはBでほぼ代表できると考えられる。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 APの影響

Fig. 2にGAP100%の燃料過多推進薬(組成A)とAPを10%添加したもの(組成B)の燃焼速度を示す。APを10%加えることによって燃焼速度は低下する。燃焼速度の低下が比較的低圧力領域でより大きかったために、燃焼速度の圧力指数は高くなった。組成Aの圧力指数は0.7であったのに対し、組成Bは1.2であった。APを添加することによって、燃料過多推進薬の燃焼により発生する熱の総量は大きくなるが、低圧領域においてはAPの拡散火炎帯は燃焼表面から遠い位置にあるのでそこで発生する熱の燃焼速度に対する寄与度は大きくない。また、APの分解温度はGAPの分解温

Table 1 Formulations of fuel rich propellants

Formulation	A	B	C	D	E	F	G	H
4f-GAP	100	90	100	100	90	90	90	90
AP(13)		10			10	10	10	
AP(50)								10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3		3			
BEFP				3		1	3	1

4f-GAP : tetra-functional GAP

AP(13) : 13 μm class AP

AP(50) : 50 μm class AP

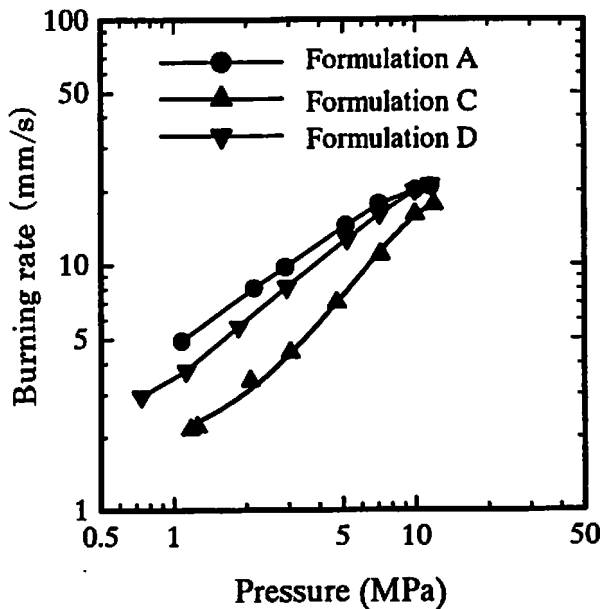


Fig. 3 Effect of burning rate modifiers in GAP based fuel rich propellants

度よりも高いために、少量のAPを添加した場合は、GAPの燃焼表面で発生する熱量は減少する。さらに、GAPの分解によって発生する熱の一部がAPの粒子の加温に消費されるために低圧領域では燃焼速度が低下するものと考えられる。一方、比較的高圧領域では、拡散火炎帯からの熱のフィードバックが大きくなるために、燃焼速度の低下は小さくなったものと推定される。

#### 4. 2 燃焼速度調整剤の効果

本研究では燃焼速度調整剤(燃焼触媒)として酸化鉄とBEFPを使用した。鉄化合物はAPの分解温度を低下させ、その結果、AP系コンポジット推進薬の燃焼速度を高める効果があるために、燃焼触媒として使われている。また、鉄化合物はGAPの分解温度も低下させ、酸化鉄とBEFPを比較すると分解温度の低下はBEFPのほうが大きいと報告されている<sup>9)</sup>。GAPに酸化鉄を添加した場合(組成C)とBEFPを添加した場合(組成D)の試験結果をFig. 3に示す。いずれの場合も燃焼速度は組成Aに較べ低下した。燃焼速度低下の原因はGAPの分解温度の低下による燃焼表面温度の低下と発熱に寄与しない燃焼速度調整剤の添加による燃料過多推進薬の発熱量の低下が考えられるが、定量的な評価は未だできていない。

Fig. 4にGAP/APに対する燃焼速度調整剤の効果を示す。これを見ると、圧力5 MPa以下の領域においては燃焼速度調整剤によって燃焼速度が高められたことがよくわかる。組成EおよびGはそれぞれ酸化鉄お

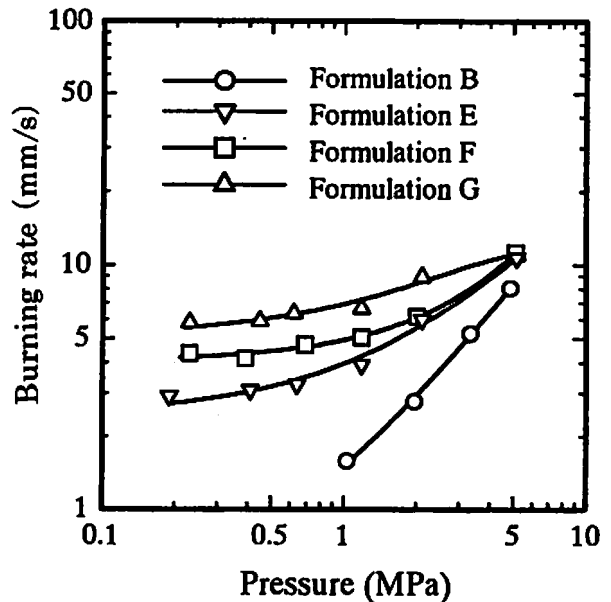


Fig. 4 Effect of burning rate modifiers in GAP/AP fuel rich propellants

よびBEFPを3%ずつ添加した組成であるが、燃焼速度の変化はBEFPのほうが大きかった。また、BEFPの添加量が1%の場合(組成F)も燃焼速度の変化は組成Eよりも大きかった。したがって、BEFPの効果は酸化鉄の効果と比較するとかなり大きいと考えることができる。ただし、組成FとGの燃焼速度の差はそれほど大きくないので、さらに多くのBEFPを添加することによるさらなる燃焼速度の増大はあまり望めないであろうと思われる。

ここで特筆すべき事項は、APと燃焼速度調整剤を組み合わせて使用することによって低圧領域における燃焼速度の圧力指数がかなり小さくなっていることである。これは、ここで使用した燃焼速度調整剤が低圧領域でより効果的であるためであると思われる。組成E、FおよびGの燃焼圧力1 MPa以下における圧力指数は0.2以下であった。

燃焼速度調整剤を使用することによって、燃焼速度の変化の他に低圧の自立燃焼限界の変化が見られた。燃焼速度調整剤を含まない組成Bは燃焼圧力1 MPa未満ではストランド試験では燃焼が持続せず、燃焼速度の測定ができなかった。一方、燃焼速度調整剤を添加した組成E、FおよびGでは0.2 MPaでも燃焼が持続した。これらの組成の自立燃焼限界は確認していない。

#### 4. 3 APの粒子径の影響

燃焼速度調整剤の効果はAPの粒子径に依存する。Fig. 5にBEFPの効果に対するAPの粒子径の影響を示す。ここでは、平均粒径13 μmと50 μmのAPについて

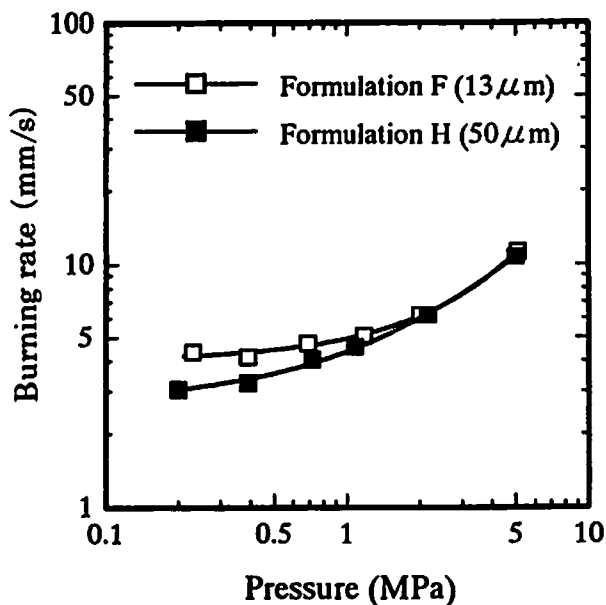


Fig. 5 Effect of particle size of AP in GAP/AP fuel rich propellant with BEFP

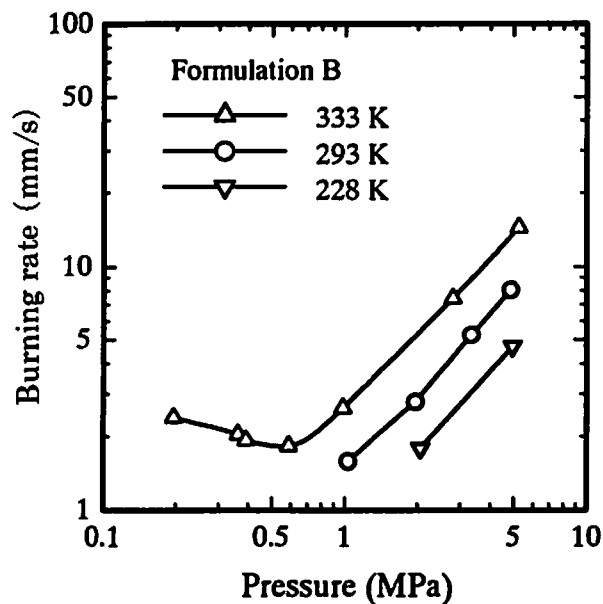


Fig. 6 Burning rate of GAP/AP fuel rich propellant in different temperatures

て試験を行った。その結果、粒径の小さいAPを使ったほうが燃焼速度が高い結果となった。

先に述べたように、少量のAPを添加した場合はAPは燃焼表面で吸熱することによって燃焼速度を低下させるので、粒径の小さい、つまり表面積の大きいAPを使用したほうが燃焼速度は低くなると考えられる。しかしながら、APの粒径が比較的大きい組成Hが組成Fよりも燃焼速度が低かった。この結果はAPとBEFPによる燃焼速度の増大がAPの分解が促進されることによって起こっていることを示している。BEFPを添加することによってAPの分解温度が低下するために分解が促進され、その結果APの分解生成物とGAPの分解生成物の反応が燃焼表面近傍で起こるようになるため燃焼速度が増加すると考えられる。

#### 4. 4 温度感度

組成Bの燃焼速度の温度依存性をFig. 6に示す。試験は燃料過多推進薬の初期温度228K(低温)、293K(常温)および333K(高温)に対して行った。燃焼速度調整剤を添加していないこの組成では、燃焼速度変換機は加えられませんでした。先に述べたように、この組成の常温での自立燃焼限界は1 MPa程度であったが、低温では2 MPaであった。また、高温においては1 MPa以下の領域で燃焼速度の圧力指数が負となる領域があり、試験を行った圧力範囲内では自立燃焼限界は確認できなかった。燃焼圧力2 MPaにおける燃焼速度の温度感度( $\sigma_p$ )は1.1%/°Cであった。

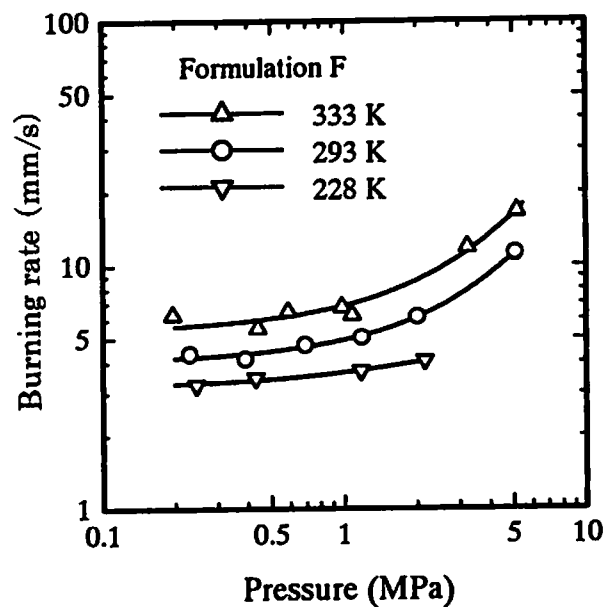


Fig. 7 Burning rate of GAP/AP fuel rich propellant with BEFP in different temperatures

組成Fの燃焼速度の温度依存性をFig. 7に示す。BEFPを1%添加したこの組成は、試験を行った圧力範囲内では低温でも自立燃焼限界が確認されなかった。燃焼速度の温度感度は2 MPaで0.73%/°C、0.2 MPaで0.52%/°Cであった。これらの値は組成Bの温度感度よりはるかに小さい値である。鉄化合物を添加することによってGAP/AP系燃料過多推進薬の燃焼速度を高めると、燃焼限界圧力が低くなり、燃焼速度の圧力指数が小さくなる。

## 5. まとめ

GAPとAPを主原料とする燃料過多推進薬で燃焼速度調整剤としての酸化鉄およびBEFPの効果を評価した。

GAPに少量のAPを添加すると、燃焼速度は低下する。これは、APの添加により燃焼表面で発生する熱は減少し、気相で発生する熱は増加するが、気相における発熱は特に試験を行った圧力領域では燃焼速度にほとんど寄与しないためであると考えられる。

APを含有する燃料過多推進薬に酸化鉄やBEFPを添加すると、APの分解が促進され特に低圧領域の燃焼速度が増大する。その結果、燃焼速度の圧力指数が小さくなった。また、酸化鉄やBEFPの添加によって燃焼速度の温度感度の低下も確認された。

理論計算の結果GAPにAPを添加することによって比推力の面では若干性能が低下することがわかる。しかしながら本研究では、APと酸化鉄などの燃焼速度

調整剤を組み合わせることによって燃料過多推進薬の燃焼速度特性を変更することができるため、より幅広いシステム要求に対応できる可能性が示されたと言える。

## 文 献

- 1) Frankel, M., Grant, L., and Flanigan, J., AIAA Paper 89-2307 (1989)
- 2) Helmy, A. M., AIAA Paper 87-1725 (1987)
- 3) 駒井巖, 加藤一成, 園部直, 火薬学会誌, 59, 1, p25 (1998)
- 4) Kubota, N., Sonobe, T., Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 13, p172-177 (1988)
- 5) Gordon, S., McBride, B., NASA SP-273 (1971)
- 6) Oyumi, Y., Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 17, p226-231 (1992)

---

## Burning rate characteristics of fuel rich propellants ( II )

Iwao KOMAI\*, Toshihiko UCHIKAWA\*, and Kazushige KATO\*

Glycidyl azide polymer (GAP) is a well known energetic material, which can be used as a major ingredient of fuel rich propellants. In this study burning rate characteristics of GAP based fuel rich propellants were evaluated with strand tests. The burning rate of GAP based fuel rich propellants were reduced with the addition a small amount of ammonium perchlorate (AP). When iron compounds were applied with AP as burning rate modifiers, the burning rate in the low pressure region was enhanced. The effect of particle size of AP was also examined. When the particle size of AP was small, the burning rate in the low pressure region in which the burning rate modifiers were effective was higher than that with larger size of AP. Therefore, iron compounds are considered to enhance the burning rate by promoting the decomposition of AP. When iron compounds were applied with AP, the pressure exponent and temperature sensitivity of the burning rate were reduced.

(\*NOF Corporation, Aichi Works, Taketoyo Plant, R&D Department, 61-1, Kitakomatsudani, Taketoyo, Aichi, 470-2398 JAPAN)