

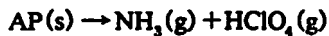
過塩素酸アンモニウムの燃焼モデル

田中雅文*, Merrill W. BECKSTEAD**

モノプロペラントとしての過塩素酸アンモニウム(AP)の燃焼に関して、熱物理的及び熱化学的に変化していく、固相、液・気混合相、気相での燃焼進行過程を模擬する理論モデルを構築した。報告されている実験データに基づいて凝縮相での反応機構を提案した。凝縮相では、融解したAPが並行する分解過程経路で分解し、生じた気泡内で気相反応が起こると仮定している。気相領域の反応機構はErmolinとCohenのメカニズムを基に修正を施し、32の化学種による107の素反応から成るとした。計算結果は20気圧から120気圧の間で実験的な燃焼速度特性とよく一致し、最終生成物も熱平衡計算で得られる結果にほとんど等しくなることが示された。しかしながら、燃焼速度の温度感度の計算値は実験結果の約2倍で、さらなる燃焼機構の検討が必要である。よりよいモデルを構築するにはより多くの詳細な実験結果、例えば表面温度や融解層の厚さ等の情報が不可欠である。

1. 結 言

コンボジット推進薬の代表的な酸化剤として過塩素酸アンモニウム(以後APと略記)は30年以上も使われてきたが、その燃焼機構の詳細はなお不明なことが多い。Jacobsは1969年、APの熱分解、燃焼過程に関する、それ以前の研究について広範囲にわたる調査を行った^{1,2)}。それによれば、APの最初の分解過程は解離昇華過程で、気体のアンモニアと過塩素酸が発生することに多くの研究者が意見を一致させている。すなわち、次の反応で表わされる。



この最初の段階でのアンモニアと過塩素酸の発生が以後のほとんどのモデル構築の基礎となった。

1960年代から80年代にかけて、総合的な化学反応に基づいたモデルが数多く発表されている^{3~7)}。1975年以前の総括反応に基づくモノプロペラントの燃焼モデルの概要は文献8に詳しい。仮定はさまざまであるにも関わらず、どのモデルもある程度の正確さで燃焼速度を予見している。これは、モデル中で使われている

パラメタに対し、実験的な検討なしに、言ってみれば都合のよい値を与えているからである。パラメタの評価は勿論のこと、さらに詳しく、例えば温度感度や火炎高さ等の実験的燃焼特性との客観的な比較が必要であろう。

Jacobsは同時に熱化学や反応速度の観点から詳細な化学反応機構を提唱したが、反応速度や生成熱といった化学反応パラメタの知識が当時は不足していたため燃焼機構の実証はできなかった。GuiraoとWilliamsは1971年、気相反応に基づいたモデルを発表した⁹⁾。凝縮相において70%のAPが量論式で与えられた総括反応で反応し、残りの未反応のNH₃とHClO₄が14段階の気相反応を行うとしている。推定に基づいた反応速度を使って、層流火炎理論における固有値問題として燃焼速度を求め、実験値とのよい一致をみている。

Ermolinらは気相反応として80段の素反応で24化学種が関与する燃焼機構を提案した^{10~12)}。彼等は予熱したAPを低圧下で実際に燃焼させ、火炎中の温度分布と化学種濃度分布を熱電対と質量分析器により求めた。求めた燃焼速度と固相表面でのモル濃度を初期条件として下流の化学種と温度の分布を計算し、実験と計算で得た分布はよく一致することを示した。しかしながら、燃焼面から離れた位置での火炎温度と化学種の濃度は熱平衡状態の値と食い違いを見せている。

Narahari¹³⁾はそれまでの研究者の反応速度のデータ^{2,9,11)}を利用し、16の化学種で14の可逆反応からなるモデルを発表したが、計算で得た燃焼速度は実験値

1997年9月29日受理

*防衛大学校 航空宇宙工学教室
〒239 横須賀市走水1-10-20
TEL 0468-41-3810 内線2581
FAX 0468-44-5904

**Dept. of Chemical Engineering
Brigham Young University
Provo, Utah

の半分でしかなかった。Sahulはそのモデルを修正し18の化学種からなる22段階の反応を提唱した¹⁴⁾。そこではClOは、反応速度が非常に速いと仮定されて、ClO₂とともにメカニズムから除かれている。しかしながら、Ermolin¹⁰⁾は実験において両者の存在を検知している。

1992年、CohenはそれまでのAPに関する研究を再調査し、反応速度の観点から反応機構を詳しく検討して、新たに35種の化学種からなる135段階の素反応メカニズムを提案した¹⁵⁾。彼の研究では気相反応に重点が置かれ、凝縮相での反応や燃焼速度に対する言及はなかった。

近年、数値解析技法の発達に伴い、モノプロペラントの燃焼を詳細に模擬する一次元定常状態の燃焼モデルの構築がなされている^{16)~19)}。モデルでは固相、凝縮相(液体と泡状気体の混合相)、気相の3相に変化していく燃焼波を取り扱う。現在までのところ物性や反応経路が割と知られ、化学構造の簡単な三トラミンの燃焼過程に適用がなされ、燃焼速度の圧力特性はもとより、燃焼液中の化学組成分布、溶融層の厚さ、燃焼速度の温度感度等に関し実験値とのよい一致をみている。

本研究では、この定常一次元の3相燃焼モデルをAPの燃焼に適用する。本研究の目的は1)3相燃焼モデルの紹介、2)APの凝縮相反応の検討、3)本燃焼機構が実験値を予見する上で正しいことの立証、の3点である。

2. 3相燃焼モデル

3相燃焼モデルの数学的記述は文献17, 18に詳しいが、その概要を以下に述べる。モノプロペラントの燃焼波構造は次の3つの領域に分けられる：1)固相領域、2)凝縮相領域(融解と化学反応が始まり、燃焼表面直前の液相の中に気体の泡が混在している。融解層または発泡層に相当する)、3)気相領域²⁰⁾である。固体APの相変化及び燃焼反応は次のように進行する。まず、固相が火炎帯からの熱で温められ、融点に達すると融解し始める。液化すると同時に分解反応・蒸発が起り、液相の中に細かい気泡ができ始める。この泡の占める体積割合は下流に行くに従い大きくなり、ついには気相だけとなる。気相中の酸化反応で発生したエネルギーは気相温度を最終的に断熱火炎温度まで上昇させる。

主な仮定は次のとおりとする。全領域で燃焼進行は定常的で平面的であり、圧力は一様で、熱放射の影響は無視できる。固相領域では反応は起らず、比熱、熱伝導率などの物性値は温度の関数として与えられる。凝縮相領域では液体から気体への相変化に対し、

蒸発・凝縮過程を考え、気泡内部では解離・再結合反応は起こるが、拡散過程は無視できるとする。気泡内部で状態量は一様とし、気体は理想気体として取り扱えるものとする。気相領域では拡散過程を考慮し、輸送係数は温度の関数として与えられるものとする。

支配方程式も領域ごとに考える。固相では反応が起らないのでエネルギー式は単純な熱伝達の式となる。凝縮相では質量保存式と、液相、気相についてそれぞれの化学種の保存式を考える。また、輸送係数に両相の平均値をとったエネルギー式を適用する。凝縮相において気泡が占める体積割合(空孔率)は気相の化学種の生成率によって決定され、これが1になった点を燃焼表面と定義し、以降では気相のみとする。気相では質量保存式、化学種の保存式、エネルギー式が支配方程式となる。また、各領域の境界では熱流束に関するエネルギーバランスが成立しているものとする。

解法について次に示す。方程式は燃焼速度を固有値とする固有値問題として取り扱われる。初めに燃焼速度を仮定する。固相領域ではエネルギー式により初期温度から融点までの温度分布が解かれる。凝縮相では拡散がないので数値積分により空孔率が1になるまで、温度や化学種濃度分布の解を得ることができる。気体の輸送係数や熱力学的物性値はCHEMKIN²⁰⁾やTransport²¹⁾といったプログラムコードで計算される。燃焼表面上の気相領域では予混合火炎を取り扱うPREMIXコード²²⁾がエネルギー方程式と化学種の保存式を解くのに利用される。断熱火炎温度まで解かれた温度分布は凝縮相と気相の境界においてエネルギーバランスが成立するか、吟味され、値が収束するまで燃焼速度の補正がなされる。

3. AP燃焼メカニズム

3.1 凝縮相での化学反応

AP凝縮相反応に関して広範囲の活性化エネルギーの値が報告されているが、その多くはだいたい一致している¹⁾。Jacobsは次の2つの主要な反応段階があることを報告している²³⁾。ひとつは“昇華”エネルギーが28~30Kcal/moleの高温の昇華過程であり、もうひとつは約22Kcal/moleの低温の分解反応である。最近の示差熱量計等による実験結果でも同様の報告がある^{24, 25)}。

凝縮相における定量的な化学種分布の報告を見つけるのは難しい。最近BrillらがAP凝縮相反応における化学種の測定を行った²⁶⁾。13気圧で713Kという条件下でHClとNOがほぼ同量存在し、NO₂とN₂Oは同量ながらもHClやNOに比べて少量であることを検知しているが、彼等の実験手法は存在が予想されるN₂, O₂, Cl₂, H₂Oに対し不感であった。彼等はこの反応過程は

Table 1 Chemical species on the burning surface

Ingredient	Ermolin's data at ~800 K and 0.6 atm	Brill's data at 713 K and 13 atm	Calculated equilibrium products at 800 K and 0.5 atm
H ₂ O	.38	can't measure	.40
O ₂	.22	can't measure	.28
HCl	.09	large	.15
NH ₃	.08	too reactive?	-
NO ₂	.06	small	-
N ₂ O	.03	small (≈NO ₂)	-
N ₂	.03	can't measure	.12
ClO	.03		-
Cl ₂	.02		.01
ClO ₂	.02		-
HClO ₄	.02		-
NO	.01	large (≈HCl)	-

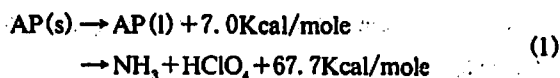
発熱反応で約9 Kcal/moleの活性化エネルギーを持つと結論しているが、この値は奇妙にも他の報告と一致しない。もうひとつの実験による化学種濃度の測定はErmolinとKorobeinichevらによってなされている^{10,11)}。彼等は質量分析器を用い、初期温度260°CにしたAPを0.6気圧で燃焼させ火炎中の組成分布を求めた。燃焼表面近傍の組成分布をTable 1に、Brillの実験結果とともに、熱平衡計算²⁷⁾で得た濃度と比較して示す。燃焼表面は熱平衡状態とは言い難いであろうが、熱平衡計算による結果は化学種の種類と濃度を知る上でおよそその値として参考になろう。ErmolinのデータではH₂OとO₂はほとんど熱平衡状態に近い値をとっていることがわかる。このことは凝縮相でかなり速い反応が起こっていることを示す。しかしながら、窒素原子に関しては熱平衡計算では最終的なN₂の形をとるのに対し、実験では表面近くで多くの窒素は他との化合物の形をとっている。このことは窒素は通常反応速度が遅く燃焼表面では熱平衡に達しないということによって理解できる。

ただし、表のデータには多くの疑問がある。Ermolinの分布は質量分析器から採られているのでラジカルや中間生成物を測定できていない。また表中の数値では原子数のバランスがとれていないことがわかる。Brillの手法では多くの主要と思われる化学種に不感であるので、このデータは定性的なものと考えたほうがよからう。また彼の測定で、NO₂とN₂Oがほぼ同じ濃度にあることはErmolinと同様であるのに対し、HClとNOが同レベルにあることはロシアの測定と大きく異なっている。

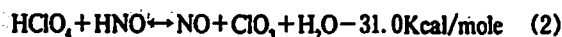
3.2 AP凝縮相の反応機構

一般にAPは燃焼中融解することが観察されてい

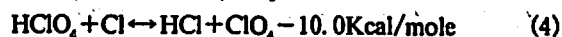
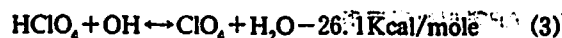
る。したがってAP表面には液体の層があり、凝縮相反応がそこで起こっていると仮定できよう。上で述べた利用できる化学種のデータから以下のような凝縮相反応機構を提案する。まず、APは昇華または融解・蒸発して、次のようにNH₃ガスとHClO₄ガスを生成する。



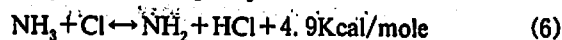
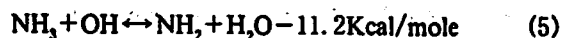
この反応は、緒言で述べたように、活性化エネルギー28 Kcal/moleを持つと仮定できるが前指数因子の値が不明である。この決め方は後で述べる。この解離に続いてNH₃とHClO₄は素速く反応してさまざまな生成物を作ることが観察されている。BrillもErmolinらも次の反応が燃焼メカニズムにおいて重要であるとしている。



本研究においてもこの反応は凝縮相反応において重要であると仮定しよう。この反応速度と同程度の速さを持つ反応としてつぎの2つの分解反応がある。

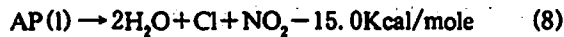


これらの反応を凝縮相の反応に加える。またNH₃の分解に関しては次の反応も上の反応とほぼ同じ桁の速度を持つので、凝縮相反応に加える。

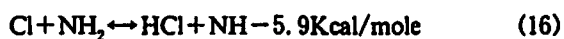
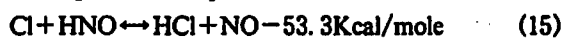
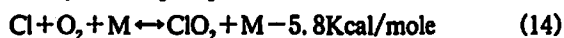
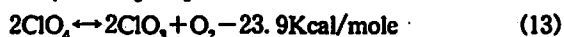


凝縮相の反応機構を構成する上で、実験で報告されている化学種を与えることが望ましい。このために、やや不正確であることを認めてもErmolinのデータを用いる。提案するメカニズムとErmolinの実験結果が一致するためには上の化学式のほかにさらに数種の化学種を導入する必要がある。Ermolinは12の化学種濃度が1%を超えることを報告しているが、このうち5%以上なのは5種類だけである。基礎的な反応機構を構築する上で12の化学種すべてを考慮するのは難しいので、5種類の主要成分(～38% H₂O, ～20% O₂, ～10% HCl, NH₃, NO₂)をほぼ満たす反応を考える。ここで注意しておきたいのは測定されたデータには上流より拡散してきた化学種も含まれていることである。

実験値と比較できる化学種の分布を成立させるために次の3つの半包括的な反応式を仮定する。



最後の式はHClO₄の自己分解反応であり、Cohenはその重要性を強調している。先に述べた実験結果よりこれらの3式の活性化エネルギーは22Kcal/moleとする。さらに反応速度を考慮して、次の式を凝縮相の気泡内の反応として加える。



これらの反応式によりNHを除き全ての観察された主要化学種が導入された。しかしながら、濃度分布が実験値とほぼ等しくなるためには液相から気相に変化する化学式(1), (7)~(9)の前指数因子を試行錯誤で決定する必要がある。

3.3 AP気相反応機構

緒言で述べたように数多くの気相反応機構が提案されている。Ermolin¹¹⁾は24の化学種を含む80段の素反応を考え、計算で得た化学種の濃度分布が実験値とよく一致することを示した。しかしながら、彼の最終生成物は熱平衡状態の値に近づいていない。初めに本計算モデルを構築するにあたり、このErmolinとCohen¹⁵⁾のメカニズムをそれぞれ別個に反応機構の候補として用い、燃焼特性を計算した。その結果、Ermolinのメカニズムでは断熱火炎温度が平衡値の約1400Kに達しないこと、またCohenのメカニズムでは火炎温度と最終生成物は平衡値とほぼ一致するが燃焼速度は非常に低くなるのがわかった。化学種及び反応速度式に検討を加えながら最終的にCohenのメカニズムを基に、計算結果が実験結果と矛盾しないように、反応式を加え、いくつかのパラメータに修正を施し、本研究で提案する気相反応モデルとした。反応では32種の化学種が107の化学反応を行うとしている。反応機構の詳細については文献28を参照されたい。

4. 結果および考察

4.1 モデル入力

APは長年推進薬に使用されてきたにもかかわらず、物理的特性値に不明の点が多い。燃焼表面温度や融点に関しては研究者によって値が異なっている。熱力学的定数にはJANAF table²⁹⁾を用い、融点は723Kと

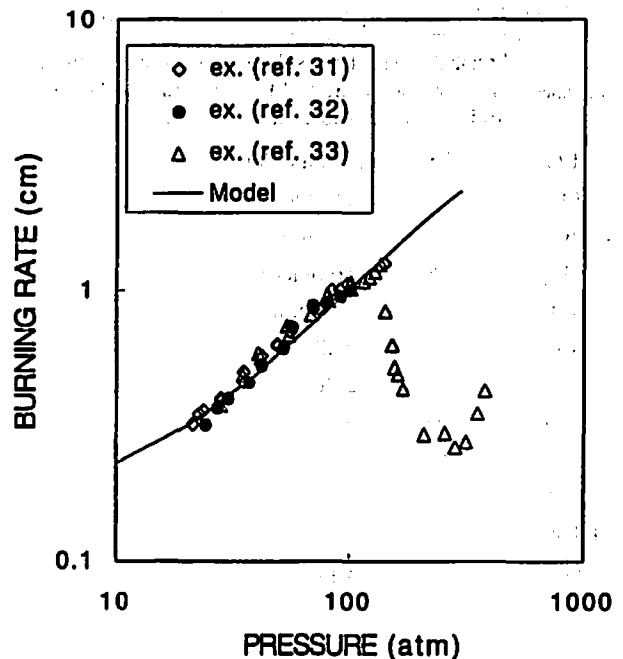


Fig. 1 Burning rate characteristics of AP at 298 K

した³⁰⁾。またAPの液相に関する物理定数はほとんど不明である。これらの値には文献9と同様、LiClO₄の液相における物性値またはその傾向を代用した²⁸⁾。

4.2 燃焼特性

凝縮相における反応(1), (7)~(9)に対して、正確な前指数因子に関する信頼すべきデータはないので試行錯誤により、それぞれcm³, mole, sの単位で1.0E+11, 2.0E+08, 1.1E+09, 3.0E+09の値を与えた。これらの値は40気圧における計算結果が燃焼速度の実験値や平衡計算による断熱火炎温度・最終生成物濃度分布とほぼ一致するように選んである。

初期温度を298Kにした燃焼速度特性の計算結果をFig. 1に実験値^{31)~33)}と比較して示す。提案したモデルは20気圧から120気圧まで実験値のよい近似を見せている。120気圧以上では実験による燃焼速度が急激に減少しているが、これは燃焼機構がこの圧力以上では異なるのであろう。また、実験で20気圧付近に見られる自己燃焼限界を説明できる機構を本モデルは含んでいない。40気圧における燃焼速度の温度感度の計算値は0.004 1/Kであった。これは実験的に得られている0.002 1/Kと比べやや高い。

20気圧で計算した気相温度及び化学種の濃度分布をFig. 2に示す。温度分布は2重火炎構造を示しているが、これは実験でも観察されたという報告がある^{34, 35)}。表面からの距離が対数スケールで表示されているため温度分布の形はやや強調されているが、線形的なスケールに直すと火炎温度は約10μmで1200Kまで急激に上昇し、その後徐々に1400Kまで増加する。

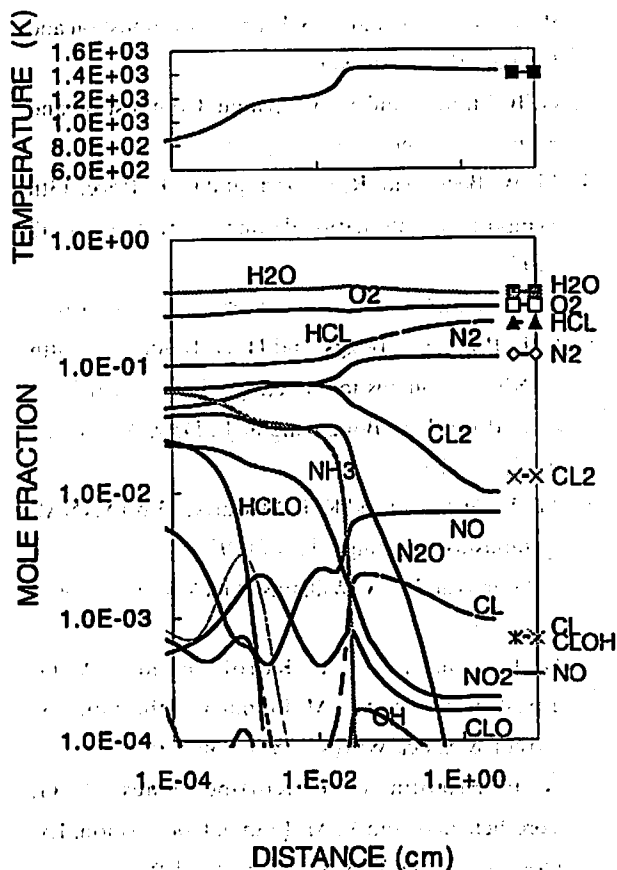


Fig. 2 Temperature and chemical species distribution at 20 atm (Equilibrium values are shown at 5-10 cm)

この変化は化学種の分布にも反映されており、分布は1200K付近で大きな変化を見せている。燃焼表面から5 cmから10cmのところを平衡計算値を比較のため示した。モデルの主要化学種 H_2O , O_2 , HCl , N_2 , Cl_2 は最終的に平衡値とよく一致しているが、 NO , $CIOH$, NO_2 では不一致が見られる。初期温度260°C, 圧力0.6気圧の条件下で計算を行い、Ermolinの実験値との比較を行った(Fig. 3, 4)。化学種の分布において傾向は似ているものの定量的な食い違いは大きい。しかしながら実験値は下流において熱平衡の値と大きく隔たっているのに対し、計算値は平衡値に近づく傾向を示している。

実験的に測定されたAPの燃焼表面温度は650Kから900Kの範囲に散らばっており、しかも圧力に対する傾向もまちまちである。例えば、Zenin³⁰⁾のデータでは、5気圧で793Kから60気圧で770Kとなり、奇妙にも圧力上昇とともに表面温度は減少している。BecksteadとHightower³¹⁾の実験ではほとんど圧力によらず820~870Kであった。また、Powling³⁷⁾の報告では低圧で約650Kから高圧になるに従い900Kまで上昇する。ただし彼の実験ではバインダが含まれている。本モデルによる表面温度は20気圧で750K、100気圧で840Kで、実

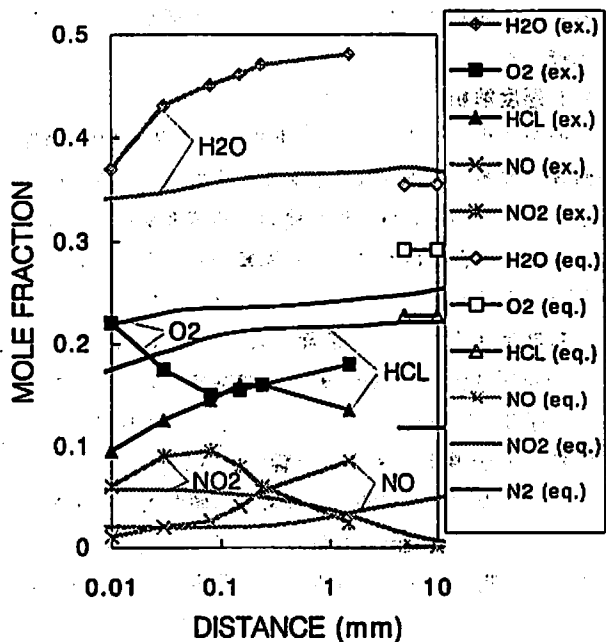


Fig. 3 Major species distribution at 0.6 atm and 260 °C

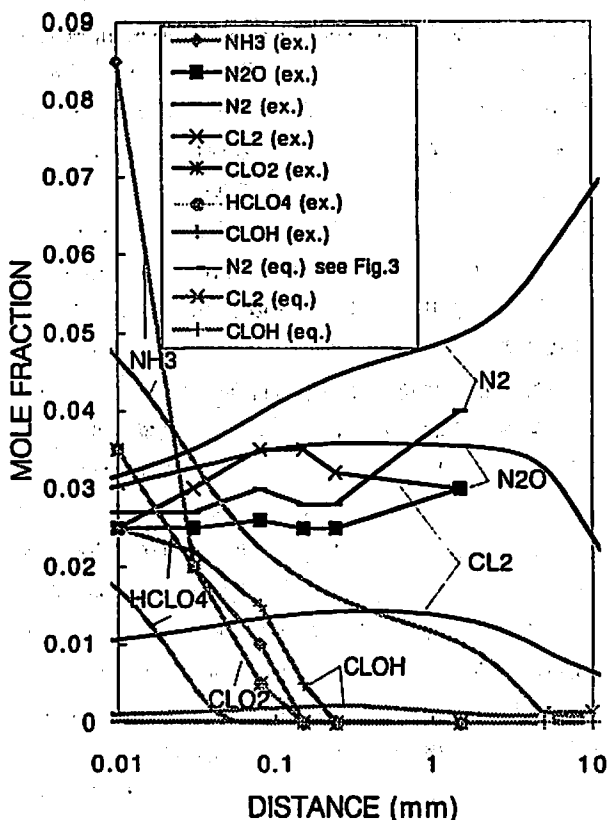


Fig. 4 Minor species distribution at 0.6 atm and 260 °C

験での観察範囲内にあり、圧力とともに上昇する傾向を持つ。計算によれば圧力上昇とともに融解層厚さはやや増大するが、その値はRDXやHMXの場合(約100 μm から1 μm まで圧力上昇とともに減少する)に比べ非常に薄く、1 μm 以下である。このことは、APの融

解屈を実験的に計測するのは非常に困難が伴うことを示唆する。

4.3 感度解析

モデル化にあたって反応速度パラメタ、APの物性値等に数多くの不明な点がある。入力パラメタを微小変化させながら計算結果を検討する感度解析は、入力パラメタが燃焼特性に与える影響を知るうえで効果的な方法である^{19,20)}。これによれば仮定したパラメタのうち燃焼速度に与える影響が大きいのは反応式(8)、(9)の前指数因子とAPの融点、融解熱であり、これらは同程度の影響を持つ。しかしながら、固相における比熱や熱伝導率、密度の影響は小さいことがわかった。また表面温度に関しては融点の値が大きく影響する。これらの感度解析を行うことによって実験を行う際、どの物性値をどの程度詳しく測定すれば意義があるのか、といった指針を得ることができる。

5. 結 論

3相(固相、液気混合相、気相)の反応過程を考慮したAPモノプロペラントの燃焼モデルを構築した。これまでの実験的な観察報告を検討して凝縮相(液気混合領域)での反応メカニズムを提案した。APは溶解した後、凝縮相で並行して起こる高温と低温の分解過程を経て反応を開始する。また、数種類の気相反応が液体APに取り巻かれる気泡の中で進行する。ここでは限られてはいるが、実験データを利用し、凝縮相反応モデルの裏付けを行った。気相ではCohenとErmolinのメカニズムを基に32種の化学種が107の素反応を行う機構を考えた。

計算で得た燃焼速度の圧力特性は20気圧から120気圧の範囲で実験結果とよく一致した。燃焼速度の温度感度は0.4%/Kと計算されたが、この値は実験値より約2倍大きい。凝縮相反応メカニズムのより詳しい研究が必要であろう。燃焼表面温度の計算値は実験で報告されている範囲内にあるが、実験値は広範囲に散らばっている。温度分布の計算では約1200Kの点で温度傾斜に不連続が存在する二重火炎構造が示された。一部の実験者はこの構造を観察しているが、他の実験ではこのような構造の報告はない。実験によるさらに詳しい測定が望まれる。モデルでは火炎中の化学種の分布も同時に1200K付近で大きく変化する。燃焼表面の下流域で H_2O 、 O_2 、 HCl 、 N_2 、 Cl_2 の主要化学種は熱平衡状態の値とよく一致するが、 NO 、 $ClOH$ 、 NO_2 では不一致を生じる。このことから気相の反応機構についてもさらなる改善が必要であろう。

文 献

1) P. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead, *Chemical Reviews*, 69, 551 (1969)

2) P. W. M. Jacobs and G. S. Pearson, *Combustion and Flame*, 13, 419 (1969)

3) G. B. Manelis and V. A. Strunin, *Combustion and Flame*, 17, 69 (1971)

4) M. W. Beckstead, R. L. Derr, and C. F. Price, 13th Symposium (International) on Combustion, 1047 (1971)

5) H. Y. Sohn, *Comb. Sci. and Tech.*, 10, 137 (1975)

6) C. F. Price, T. L. Boggs, and H. H. Bradley Jr., 14th JANNAF Combustion Meeting, I, 307 (1977)

7) C. F. Price, T. L. Boggs, and R. L. Derr, *AIAA-79-0164*, (1979)

8) M. W. Beckstead and K. P. McCarty, 13th JANNAF Combustion Meeting, I, 57 (1976)

9) C. Guirao and F. A. Williams, *AIAA Journal*, 9, 1345 (1971)

10) N. E. Ermolin, O. P. Korobeinichev, A. G. Tereshchenko, and V. M. Fomin, *Combustion, Explosion & Shock Waves*, 18-1, 46 (1982)

11) N. E. Ermolin, O. P. Korobeinichev, A. G. Tereshchenko, and V. M. Fomin, *Combustion, Explosion & Shock Waves*, 18-2, 61 (1982)

12) N. E. Ermolin, O. P. Korobeinichev, A. G. Tereshchenko, and V. M. Fomin, *Sov. J. Chem.*, 1-12, 2872 (1984)

13) H. K. Narahari, H. S. Mukunda, and V. K. Jain, 20th Symposium (International) on Combustion, 2073 (1984)

14) H. Sahu, T. S. Sheshadri, and V. K. Jain, *J. Phys. Chem.*, 94-1, 294 (1990)

15) N. Cohen, *Aerospace Report No. ATF-92(9558)-3*, (1992)

16) K. Prasad, R. Yetter, and M. Smooke, "An Eigen Value Approach for Computing the Burning Rates of RDX Propellant." Eastern States Section/CI, Fall Meeting, Oct. (1994).

17) Yeong-Cherng Liau and V. Yang, *Journal of Propulsion and Power*, 11-4, 729 (1995)

18) J. E. Davidson and M. W. Beckstead, *AIAA Paper No. 96-0885*, (1996).

19) J. E. Davidson and M. W. Beckstead, 26th Symposium (International) on Combustion, 1989 (1996)

20) R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics," Sandia Report SAND89-8009B-UC-706 (1993)

21) R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin,

- and J. A. Miller, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties," Sandia Report SAND86-8246-UC-401 (1992).
- 22) R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, and J. A. Miller, "A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames," Sandia Report SAND85-8240-UC-401 (1992)
 - 23) P. W. M. Jacobs and J. Powling, *Combustion and Flame*, **13**, 71 (1969)
 - 24) K. J. Kraeutle, "The Response of Ammonium Perchlorate to Thermal Stimulus", NWC TP 7053, NWC, China Lake, CA, P. 9 (1990)
 - 25) J. C. Oxley, S. M. Kaushik, and N. S. Gilson, "Ammonium Perchlorate Thermal Stability in the Presence of Hydrocarbons", NWC TP 7053, NWC, China Lake, CA, P.43 (1990)
 - 26) T. B. Brill, P. J. Brush, and D. G. Patil, *Combustion and Flame*, **94**, 70 (1993)
 - 27) Edwards AFB, Thermochemical Code.
 - 28) M. Tanaka and M. W. Beckstead, AIAA Paper No.96-2888, (1996)
 - 29) JANAF Thermochemical Tables, *Journal of Physics and Chemistry Reference Data*, Vol. 14, Suppl. 1, P.747 (1985)
 - 30) R. L. Shoemaker, J. A. Stark, and R. E. Taylor, *High Temperatures-High Pressures*, ETPC Proceedings, **17**, 429 (1985)
 - 31) M. W. Beckstead and J. D. Hightower, *AIAA Journal*, **5**, 1785 (1967)
 - 32) J. D. Hightower and E. W. Price, 11th Symposium (International) on Combustion, 463 (1967)
 - 33) T. L. Boggs, *AIAA Journal*, **8**, 867 (1970)
 - 34) T. Mitani and T. Niioka, 20th Symposium (International) on Combustion, 2043 (1984)
 - 35) A. R. Hall and G. S. Pearson, 12th Symposium (International) on Combustion, 1025 (1969)
 - 36) Yu V. Frolov, A. A. Zenin, and V. P. Yakovlev, *Combustion, Explosion & Shock Waves*, **5**, 544 (1969)
 - 37) J. Powling, 11th Symposium (International) on Combustion, 1373 (1965)

A combustion modeling of ammonium perchlorate

by Masafumi TANAKA* and Merrill W. BECKSTEAD**

An AP monopropellant combustion mechanism is proposed which includes thermophysical and thermochemical combustion processes in the solid phase, liquid-gas mixed phase, and gas phase. A condensed phase reaction mechanism has been proposed, based on available experimental data. It is assumed that liquid AP decomposes with parallel decomposition paths to form babbles, in which gas reactions can occur. The gas phase mechanism is a composite mechanism developed and modified from previous works by Ermolin and by Cohen. It consists of 107 steps and 32 gas species. The calculated results show good agreement with the experimental data in burning rate characteristics between 20 atm and 120 atm, and in final equilibrium properties. However, the calculated temperature sensitivity of the burning rate is twice as high as the experimental one. More detailed discussions are needed to improve the proposed model, for which more elaborated experimental data in number and in quantity are demanded.

(* Dept. of Aerospace Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239

** Dept of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, Utah)