

Table1 Composition of propellants used in this study

(weight %)

Ingredient	proellant	NaNO ₃ /AP-Based propellant			Mg/AP-based propellant		
	Basic propellant	B1	B2	B3	C1	C2	C3
HTPB	15	15	15	15	15	15	15
AP(20 μm)/AP(200 μm)=30/70	85	73	61	79	78	71	64
NaNO ₃ (60 μm)	-	12	24	36	-	-	-
Mg (27 μm)	-	-	-	-	7	14	21

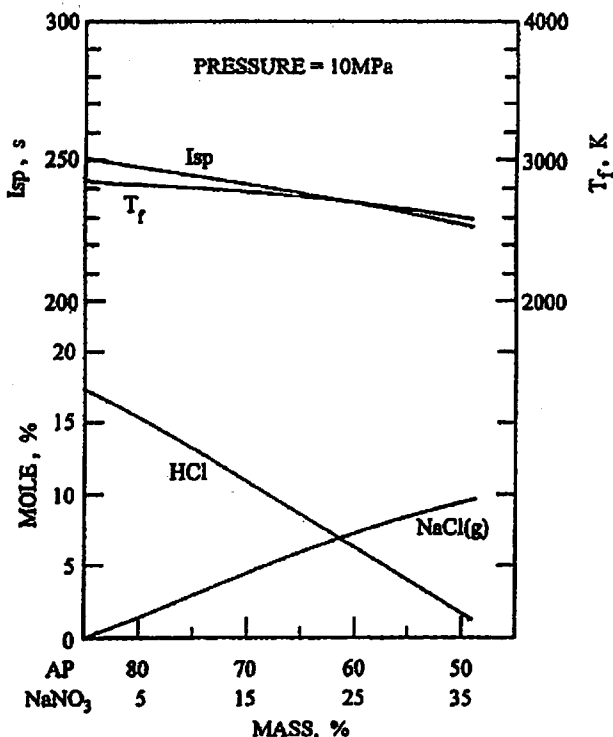


Fig. 1 The combustion products(HCl and NaCl), the flame temperature and the specific impulse of NaNO₃/AP-based composite propellant.

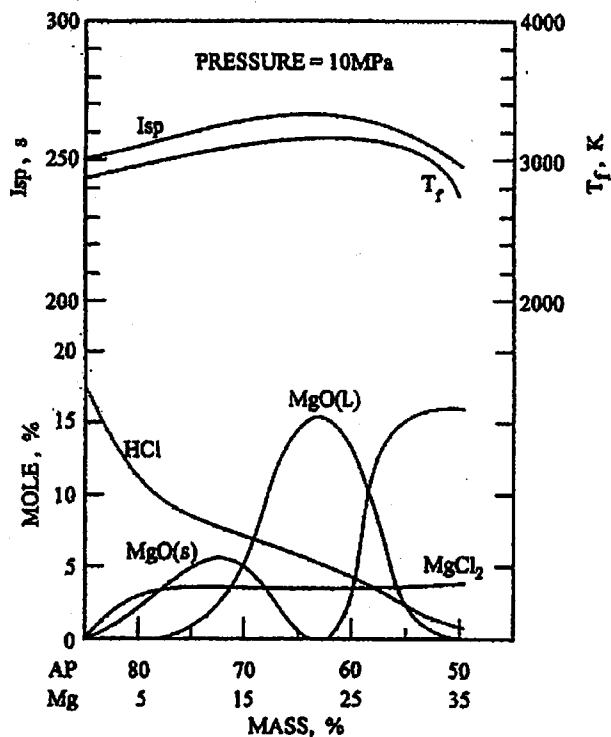


Fig. 2 The combustion products(HCl and MgCl₂), the flame temperature and the specific impulse of Mg/AP-based composite propellant.

を17.46%から7.36%に低減できることがわかる。

燃焼温度はAP:24%を同量のNaNO₃で置き換えることにより 2853Kより2698Kに低下し、比推力は、250.4sより235.0sに低下することになる。すなわち、NaNO₃はAPに比較して酸化力が低いために、置き換えによって比推力を低下させるという難点はある。ただし、HClの低減効果を優先する場合には有効な方式ではある。これに対して、Mg:14%を同量のAPと置き換えると、燃焼温度は2853Kより3105Kに増加して、比推力は250.4sより262.5sに増大する。これらの比推力の観点からすると、Mg-AP系推進薬が有利であるといえる。

3. 熱分解特性についての実験結果と考察

3.1 酸化剤の熱分解

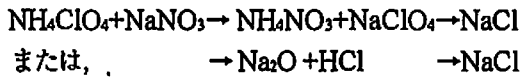
APおよびNaNO₃の熱分解特性についてはすでに多くの実験結果が報告されているが、本研究で用いたAPとNaNO₃の混合物質としての特性が不明であることから、実験によってそれらの相互依存性を求めた。実験は(株)リガク製PTC-10Aの示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TG)により、アルミニウム製の試料容器を用いて、昇温速度は10K/minの条件で、大気雰囲気中で測定した。

(1) AP単体では、すでに報告されているように、520K付近において吸熱反応が、593K付近で発熱反応が観察された。520K近傍において斜方晶形から等軸晶形への結晶転移が起きている。重量

は593K近傍の発熱反応の開始とともに減少を開始して、726K付近において重量減少率は100%となっている。すなわち、APは完全にガス化したものと考えることができる。

(2) NaNO_3 は550K付近および583K付近において吸熱反応が観察され、この間では重量の変化は観察されない。550K近傍の吸熱は結晶転移であり、583K近傍は、融解による吸熱反応である。653K付近になると、重量の減少が開始して、ガス化の分解が起こる。

(3) APに NaNO_3 を添加することにより、



に示すような反応が進行して、HClを塩化ナトリウムとして安定化することができる。

AP50%と NaNO_3 50%の混合物質(AP粒径:40 μm , NaNO_3 粒径:50 μm)を用いて、熱分解特性をDTAとTGによって測定した。この混合物のDTA-TG曲線を単体のDTA-TG曲線と共にFig.3に示す。この混合物は500K付近に融解と見られる吸熱ピークを持ち、この温度以降に重量の減少があり、621Kで重量減少が停止し、その重量減少率は37%であった。これを単体の特性と比較すると、APでは520Kにあった結晶転移による吸熱ピークが、 NaNO_3 では550Kにあった結晶転移に

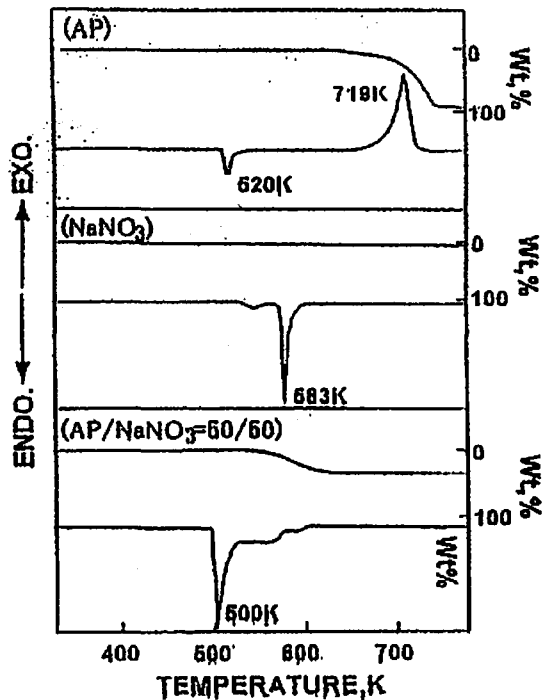
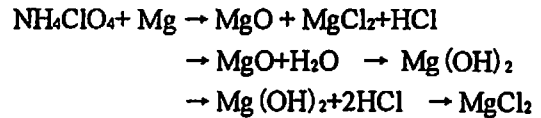


Fig. 3 The characteristics of thermal decomposition of the AP(50%) - NaNO_3 (50%)mixture

よる吸熱ピークおよび583Kにあった融点の吸熱ピークがひとつの吸熱ピークになって500K付近に現れている。それぞれの単体固有の結晶転移点 が混合によって影響し合ったと思われるが、詳細は今後の検討にゆずる。重量減少の面では、APは594K~726Kの間で100%の分解をしており、一方、 NaNO_3 粉末単体はわれわれの計測では583Kで融解はしても計測した773Kまでの範囲では、ほとんど重量の変化はない。これに対し、この混合物は、単体APの重量減少開始温度から100度近く低い500K付近で重量減少が始まり、621Kで重量減少が停止しその量もAP全量が分解したとは思えない37%までで停止している。

(4) 金属マグネシウムの微粒子の添加により、



に示すような反応が進行して、HClを塩化マグネシウムとして安定化することができる。

AP50%とMg50%の混合物質(AP粒径:40 μm , Mg粒径:27 μm)を用いて、熱分解特性を測定した。この混合物のDTA-TG曲線を単体のDTA-TG曲線と共にFig.4に示す。この混合物は517K付近にAPの結晶転移と見られる吸熱ピークを持ち、565K付近と647K付近に大きな発熱が観察される。発熱開始温度付近から始まった重量減少は計測を停止した773K付近でもまだ持続し、この時点での重量減少率は約30%であった。前者と同様、単体との比較を行うと、Mgは計測した範囲の間(773Kまで)DTA-TG曲線はなんらの変化も示

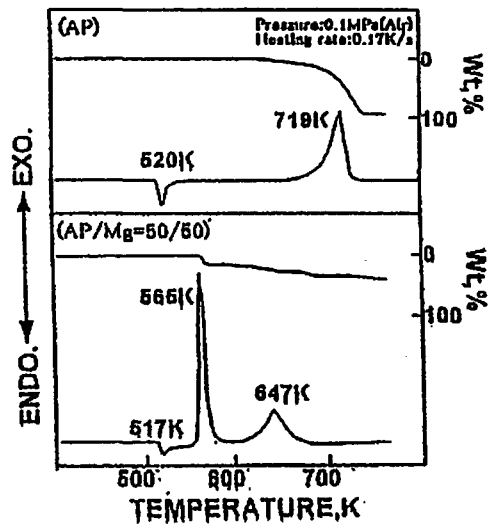


Fig. 4 The characteristics of thermal decomposition of the AP(50%) - Mg(50%)mixture

さない。混合物が示した517Kの吸熱ピークはAPの結晶転移温度として観察された520Kがそのままシフトしたものであろう。一方、結晶転移には関与しなかった金属MgはAPの発熱分解に対し促進効果を果たし、単体では593K付近から重量減少が始まるAPの分解を565K付近での分解へと低温側にシフトさせている。しかしながら、これを重量減少率の面から見ると、単体APでは分解を開始すると加速度的に分解が進み723K付近ではほぼ全量がガス化するのに対し、この混合物の場合773Kを越えても徐々に分解を続けており、Mgを添加したことにより分解が促進されるというより、抑制されていると見ることもできる。

3.2 NaNO₃-AP系推進薬およびMg-AP系推進薬の熱分解特性

酸化剤の熱分解特性測定と同様の装置を用いて試験した7種の推進薬 (Table1) の熱分解特性を評価した。試料重量5mg, 雰囲気ガスAr, 昇温速度10K/min, ステレス製の試料セルを使用した。

NaNO₃-AP系推進薬およびMg-AP系推進薬の熱分解特性 (DTAおよびTG測定結果) をFig.5およびFig.6に示す。大気圧下の示差熱測定では、基本推進薬が624Kで燃焼して100%の重量減少を示すのに対し、いずれの推進薬も置換量の増加と共に燃焼開始温度が低下する。NaNO₃-AP系推進薬では、NaNO₃:36%置換のものでほぼ50度も低温側へシフトしている。Mg-AP系推

進薬でも同様の傾向を示しているが、置換量が少ないこともあって燃焼開始温度の低下は小さい。また、いずれの推進薬も分解開始前の513K近辺に吸熱が見られるが、これはAPの結晶転移による吸熱と考えられる。この吸熱ピークの現れ方に着目して先に調べた酸化剤混合物の熱分解特性と比較すると、Mg-AP系推進薬では影響を与えていないという点でよく合致している。しかし、NaNO₃-AP系推進薬では、酸化剤混合物ではこの吸熱ピークの温度を約20度低温側へシフトさせていたにもかかわらず、推進薬にすることによりAP単体での温度に戻っている。バインダーが介在することにより、単体固有の特性に対する酸化剤相互の影響が少なくなったと考えられる。

4. 安全性についての実験結果と考察

新しい組成の推進薬を扱う上で、製造や取り扱いの安全性を評価しておく必要があるため、摩擦感度、落植感度、静電気感度および発火点を測定した。測定結果を、感度試験結果としてTable2にまとめて示す。摩擦感度の測定は、BAM式摩擦感度試験機を用いて荷重12kgf~36kgfの範囲で、試料量2~10mgに対して感度を測定した。NaNO₃の添加およびMgの添加はいずれも製作した試料の組成における添加量増加の範囲内では、摩擦感度に影響しない。

落植感度の測定は、落植感度試験機を用いて落高5cm~30cmの範囲で、試料量5~10mgに対して感度

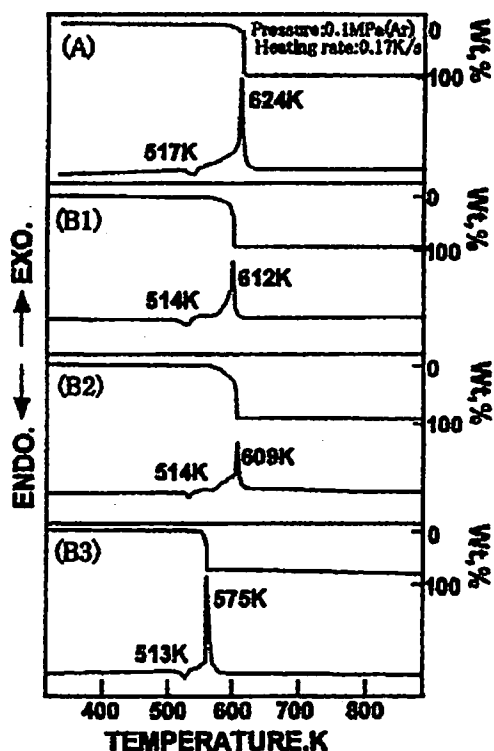


Fig. 5 The characteristics of thermal decomposition of the NaNO₃/AP - based composite propellants

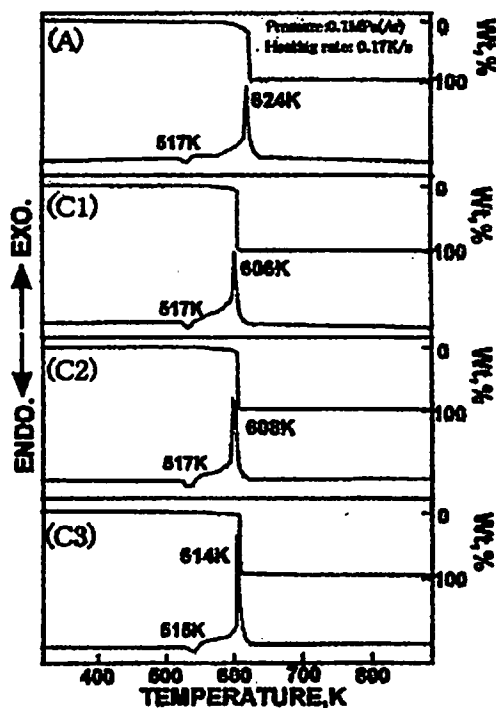


Fig. 5 The characteristics of thermal decomposition of the Mg/AP - based composite propellants

を測定した。NaNO₃による置換ではやや落槌感度は増加する程度であるが、Mgによる置換では大きく落槌感度を増加させる。

静電気感度の測定は、固定電極装置を用いて50%爆点を求めた。電極間距離1.0mm、充填密度1の条件において測定した。Table2から判るように、発火に要するエネルギーを多く必要とすることからNaNO₃の置換は静電気感度を下げる効果があり、NaNO₃の置換量の増加につれて安全側になっている。一方、Mgの置換は大きく静電気感度を増加させる。

発火点の測定は、クルップ式発火点試験機を用いて、4秒待ち時間における温度を求めた。いずれの推進薬も660K~668Kの間で発火しており、基本推進薬の発火点とはほぼ同じであり添加物による影響はない。

5. 燃焼速度特性についての実験結果と考察

チムニー型ストランド燃焼器を用いて燃焼速度特性を測定した。7×7×50mmのストランド試料をニクロム線で着火させ、燃焼速度の測定は燃焼状況観察窓を通して実施するビデオカメラ(ソニー社製、DCR-TRV7)撮影による画像を用いて行う方法をとることにより誤差の要因を極力取り除いて実施した。燃焼圧力は1MPa~7MPaの範囲にとり窒素ガスで加圧した。

NaNO₃-AP系推進薬およびMg-AP系推進薬の燃焼速度を、それぞれFig.7, Fig.8に示す。NaNO₃およびMgを含まない基本組成に対し、NaNO₃およびMgの添加による燃焼速度特性に与える影響はきわめて対照的なものとなった。NaNO₃およびMgの添加はいずれも圧力指数の増加をもたらすが、NaNO₃は低圧側での燃焼速度を低下させ圧力指数を高めるのに対し、Mgの添加は高圧側で燃焼速度を高めて圧力指数の増加をも

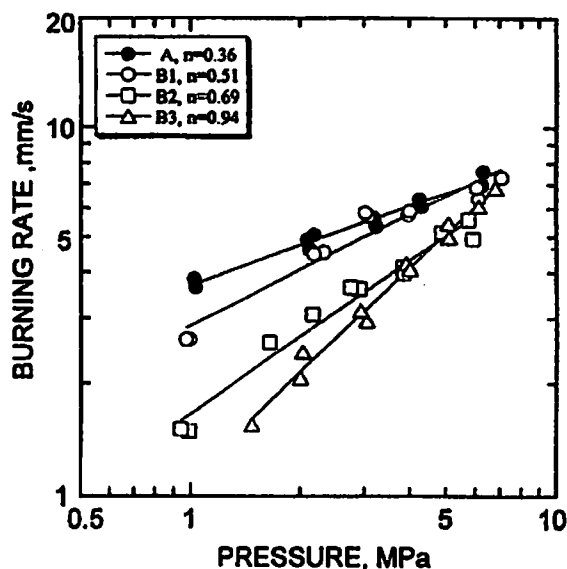


Fig. 7 The linear burning rate of the NaNO₃/AP-based composite propellants

たらしている。

主たる酸化剤であるAPは加熱により融解することなく分解するのに対し、NaNO₃や他の代表的酸化剤であるNH₄NO₃はAPの分解開始温度より低温で一旦融解してから分解する。この融解物が固相表面を覆うという現象("濡れ"現象)のため、一般に、NH₄NO₃系推進薬の燃焼速度は遅いとされている。NaNO₃も583Kに融点をもっており同様の理由により燃焼速度を低下させたものとする。また、燃焼圧力を高めると火炎面が固相表面に近づき熱のフィードバック量が増大するため分解が促進せられ燃焼速度は大きくなる。本実験の0.1MPa程度の圧力下ではNaNO₃の融解による固相表面の"濡れ"現象大きく影響するが、高圧になるにつれ

Table2 Result of sensitivity test of NaNO₃/AP-based and Mg/AP-based composite propellant

propellant	Basic propellant	NaNO ₃ /AP-based propellant			Mg/AP-based propellant		
	A	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Friction Sensivity ¹	class 6	class 7	class 6	class 6	class 7	class 7	class 7
Impact Sensivity ²	class 4	class 3	class 3	class 3	class 2	class 2	class 2
Electrostatic Sensivity ³ (J)	1.88	3.88	4.23	4.71	0.54	0.70	0.55
Ignition Temperature ⁴ (°C)	390	387	394	391	387	395	389
Activation Energy ⁵ (kJ/mol)	60.1	71.2	84.7	96.4	104.4	80.8	74.8

¹ By Standard of Japan Explosive Society, ES-22.

² By Standard of Japan Explosive Society, ES-21.

³ By Up and Down method (Energy of 50% Ignition)

⁴ By Standard of Japan Explosive Society, ES-11.

⁵ Calculated from Measurement of Ignition Delay

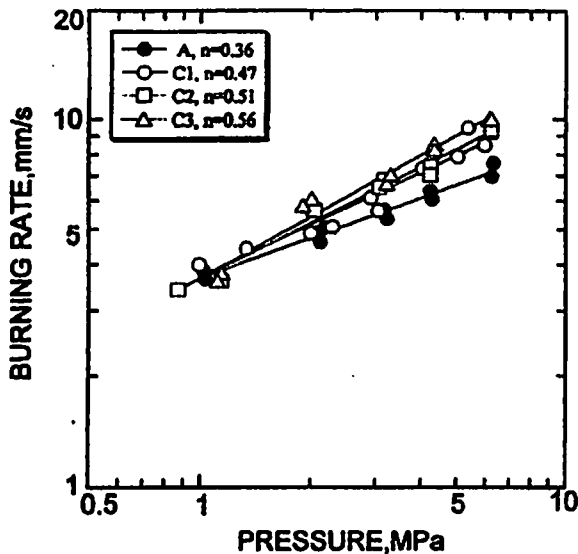


Fig. 8 The linear burning rate of the Mg/AP-based composite propellants

て火炎面との距離が小さくなり表面での温度勾配が増大したため、融解層の厚さが薄くなり、高圧になるほど NaNO_3 の影響が薄まり、元のAP系推進薬の燃焼速度に近くなったものと推定する。

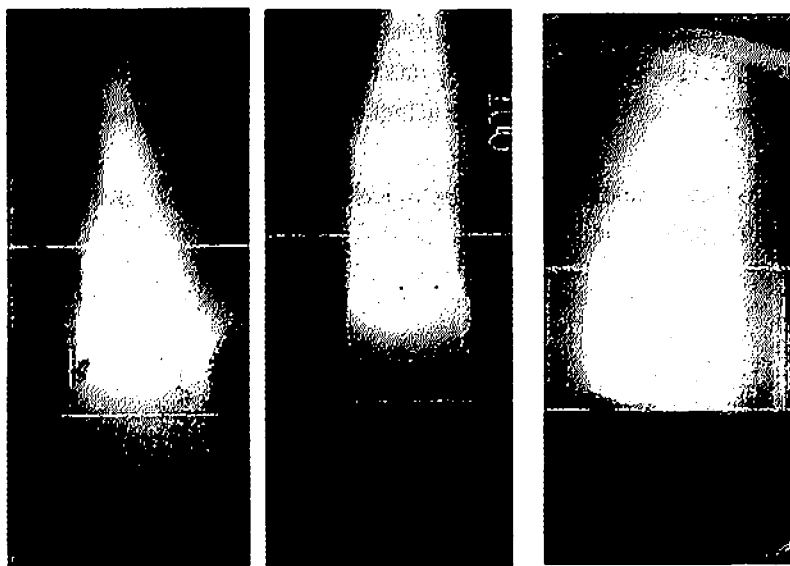
Mgは燃焼温度を高めるための代表的添加物である。本実験に使用したMg-AP系推進薬においても、Fig.2に示されるように、Mgの置換量が25%程度までは置換量に比例して火炎温度を上昇させている。このことから、Mgを含まない基本推進薬よりも固相への熱の供給は大きくMgの置換量の増加につれて燃焼速度は大きくなると考える。圧力依存性については、すでに述べたように火炎面と固相面の距離が近づき温度勾配

は急となる。従って、より高い火炎温度の配合のものほど、かつ、高圧になるほど表面での温度勾配、すなわち、温度差(火炎温度-固相温度)/距離が大となり元の配合組成よりも燃焼速度が大きくなる。

ストランド燃焼器の観察窓を通してビデオ撮影された燃焼状況の代表的なものをFig.9(a)~(c)に示す。燃焼火炎の状況には特筆すべき差はないが、 NaNO_3 およびMgを含む試料は燃焼残渣が多い。

6. 結論

- 1) 燃焼生成ガス中に含まれる塩酸ミスト(HCl)を低下させることを狙いとした NaNO_3 -AP系推進薬およびMg-AP系推進薬は、 NaNO_3 およびMgを含まないAP-HTPB系推進薬に比して、 NaNO_3 によってAPを24%置き換えることによりHCl:17.46%を6.62%に、さらに、MgによってAPを14%置き換えることによりHCl:17.46%を7.36%に低減できる。一方、酸化剤性能の低下による比推力の低下は、 NaNO_3 によってAPを24%置き換えた場合で6%の低下に、一方、MgによってAPを14%置き換えた場合で、理論的には、4.8%の比推力の増加となる。
- 2) NaNO_3 -AP系推進薬およびMg-AP系推進薬は、熱分解特性を見る限り、燃焼開始温度を低温側へシフトさせるが、 NaNO_3 およびMgを含まないAP-HTPB系推進薬の着火性と著しい差はない。
- 3) これらの推進薬の安全性について評価した結果、発火点および摩擦感度は、 NaNO_3 およびMgを含まない推進薬と著しい差はなく、同等の安全性を有しているといえる。しかしながら、落植感度は、



(a)propellant A(1MPa)(b)propellant B1(4MPa)(c)propellant C2(1MPa)

Fig. 9 Photographs of burning propellant

NaNO₃-AP系推進薬では、ほぼ同等といえるが、Mg-AP系推進薬では感度が上がっている。また、静電気感度は、NaNO₃-AP系推進薬では安全側にシフトしているのに比して、Mg-AP系推進薬では感度が上がって危険性が増している。

- 4) これらの推進薬の燃焼速度について評価した結果、燃焼速度に与える影響は対照的なものといえる。NaNO₃およびMgの添加はいずれも圧力指数の増加をもたらすが、NaNO₃は低圧側での燃焼速度を低下させ圧力指数を高めるのに対し、Mgの添加は高圧側で燃焼速度を高めて圧力指数の増加をもたらしている。

以上のことから、大幅な比推力の低下のない環境保全型推進薬の可能性が見出された。

文 献

- 1) M.N.Director, W.J.Spro, B.E.McKenize, B.J.Ly-

les, W.C.Andrepoint, AIAA. Space Program and Technology Conference, AIAA-90-3699,1990

- 2) 久保田浪之介,
防衛庁技術研究本部技報第5853号, 1990
3) 羽生宏人,
東京大学大学院工学系研究科修士論文, 1997
4) 羽生宏人, 堀恵一, 斎藤猛男,
火薬学会1997年度春季年会講演要旨集, 1997
5) 羽生宏人, 堀恵一, 斎藤猛男,
火薬学会1997年度秋季年会講演要旨集, 1997
6) 久保田浪之介, 燃焼研究, 第77号,1998
7) N.Kubota, Proceedings of International Work-shop
on Chemical Safety Research, Agency of Industrial
Science & Technology, Jan.1998
8) 久保田浪之介,"推進薬燃焼による塩化水素生成の抑制技術", Explosion, Vol.8, No.2, 1998

Combustion of NaNO₃/AP- and Mg/AP-based composite propellants

Yukio TAKISHITA*, Toshio ONDA*,
Yukiko TAKEI* and Chiharu TOHARA*

It has been reported that a large amount of HCl is produced due to the combustion of ammonium perchlorate (AP) composite propellants. Some part of AP in the propellant has been replaced by NaNO₃ or Mg particles to reduce HCl production. Physicochemical properties of this class of propellants have been examined in this study. Though both the friction sensitivity and the impact sensitivity remain unchanged, the electrostatic sensitivity decreases when NaNO₃ is added. On the other hand, though the friction sensitivity remains unchanged, the impact and the electrostatic sensitivities increase when Mg is added. The burning rate in low pressure region decreases as the concentration of NaNO₃ increases and the burning rate in high pressure region increases as the concentration of Mg increases.

(* Technical Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd., 1847 Sugao, Akiruno,
Tokyo 197-0801, Japan)