

2.1 推進薬の着火性

新しい組成の推進薬を扱う上では、まず安全性について検討する必要がある。したがって、はじめに金属燃料成分の種類と粒径の変化が推進薬の着火性に与える影響について検討した。

試料組成をTable1に示す。末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)バインダで硬化させた各試料から約5mgの薄層状の試験片を切断し、TG実験を行った。測定条件は加熱速度が4℃/sおよび8℃/sで、0.1MPaの窒素雰囲気中である。TG曲線上で急激な重量減少の起こる着火温度で着火性を評価した。

2.2 HClの生成率

HClはアンモニア同様水に非常に溶解しやすく、水に対する溶解度は82.31g/100g水(0℃)である⁷⁾。この性質を利用して、推進薬を大気圧下で燃焼させ、燃焼ガス中のHClをイオン交換法によって精製した純水中に回収し定量した。

Table2の試料は、Mg/Al(as-received)およびAl(50 μm)とAPの混合割合の変化に対するHCl生成率の変化を調べるために調製された。試料中の金属の混合割合は5%刻みで5%~25%まで変化させ、それに伴いAPを75%~55%まで変化させた。さらに金属を含まない推進薬(AP80%, 標準推進薬)を加え、全部で11種類の試料を作製した。

Table3は、Al(50 μm)とMg/Al(50 μm, 200 μm)を混合して、Mg/Al中に見掛けのMg含有率およびMg/Alの粒径がHCl削減に与える影響について検討するための組成である。実用組成を考慮し、HTPBの割合を15mass%に固定した。

HClの定量は次のように行った。推進薬、純水共に室温で、燃焼は大気圧の密閉容器中で行った。燃焼ガス中のHClの回収率および生成率は以下に示すような仮定に基づいて計算した。

【仮定】

- (1) 燃焼ガス回収溶液において、HClの電離度が高いので水素イオン濃度 $[H^+] = \text{塩素イオン濃度}[Cl^-]$
- (2) 実際の生成量は $HCl > Cl_2$ であるから「AP中のCl原子は、燃焼によって全てがHClに還元される」

【計算】

$$\begin{aligned} & \text{溶液のpHより水素イオン濃度を算出} \\ m1 : & \text{溶液の塩素イオンの絶対量 (mol)} \\ m2 : & \text{推進薬中の塩素原子の絶対量 (mol)} \\ \text{回収率} = & m1/m2 \\ \text{生成(百分)率(\%)} = & (\text{各試料の回収率}) / (\text{標準推進薬の回収率}) \times 100 \end{aligned}$$

2.3 燃焼状態の観察

Mg/Al系推進薬とAl系推進薬の燃焼状態を直接写真で観察した。

試料はTable1の組成のものを用いた。試料の大きさは10×10×100mmである。このストランド試料をスタンドに固定し、上端部から加熱したニクロム線で着火させ撮影した。カメラはニコンF3, カラーフィルムはASA400である。入射光の偏光は行わなかった。

2.4 火炎温度の測定

Table3に示される組成の推進薬試料を用いた。試料の大きさは7×7×100mmでストランド状に整形し

Table2 Composition of propellants (mass%)

	a-2	b-2	c-2	d-2	e-2	f-2	g-2	h-2	i-2	j-2	k-2
HTPB	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Al	-	5	10	15	20	25	-	-	-	-	-
Mg/Al	-	-	-	-	-	-	5	10	15	20	25
AP	80	75	70	65	60	55	75	70	65	60	55

Table3 Composition of propellants (mass%)

	a-3	b-3	c-3	d-3	e-3	f-3	g-3	h-3	i-3	j-3	k-3
HTPB	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Mg/Al (50 μm)	-	20	16	12	8	4	-	-	-	-	-
Mg/Al(200 μm)	-	-	-	-	-	-	20	16	12	8	4
Al (50 μm)	20	-	4	8	12	16	-	4	8	12	16
AP	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65

Table 4 Composition of propellants (mass%)

	a-4	b-4
HHTB-12	20	20
Mg/Al (50/50)	-	20 (50 μm)
Al (50 μm)	20	-
Al (50 μm)	60	60

た。本研究の火炎温度の測定方法はストランドの側面に放射温度計の焦点を固定するため試料には側面コーティング加工は行わなかった。

火炎温度は放射温度計(東京精工株式会社製RPH-LDWP)を用いて測定した。Mg/Alの放射率は、アルミニウムの値($\epsilon=0.12$)を用いた。

2.5 推進薬の燃焼速度

試料組成をTable4に示す。試料の大きさは6×6×70 mmで側面をエポキシでレストリクトして側面燃焼を抑制した。また測定のためのセンサとして0.5mmφのフューズワイヤを10mm間隔で3本通した。外部に露出したフューズワイヤには飛散する火花による切断を防ぐためにエンバイヤチューブを被せ保護した。

測定にはチムニ型燃焼器を用いた。試料上端部に装着したニクロム線を加熱させ、少量の着火薬に点火しストランド試料を着火させた。測定は1MPa, 3MPa, 5MPa 付近の圧力の窒素雰囲気中で行った。

3. 結果および考察

3.1 着火温度

Fig.1は各試料(Table1)のTGの結果である。着火温度は、各試料とも加熱速度4℃/sでは約310℃であり、また加熱速度8℃/sでは約390℃に上昇するが、加熱速度が同じならMg/Al系推進薬とAl系推進薬の着火温度はほぼ同じである。したがってMg/Al系推進薬は、温度管理上Al系推進薬とほぼ同等の安全性を有すると考えられる。

3.2 HClの生成量

3.2.1 金属含有量の影響

推進薬中のMg/Al含有量がHCl削減効果に与える影響について検討した。金属を含まない推進薬(標準推進薬)中のCl原子は燃焼により全てHClに還元されると仮定すると、現在の定量法において、HCl回収率は約60%であった。そこで、全てのHCl測定実験において、HCl回収率を60%と仮定し、標準推進薬の見掛けのHCl生成率を100%とした時、推進薬中の金属含有率および金属中の見掛けのMg含有率による燃焼ガス中のHCl生成率をFig.2とFig.3に示す。Fig.2に示されるように、Table2の試料を用いた実験において、Al(50

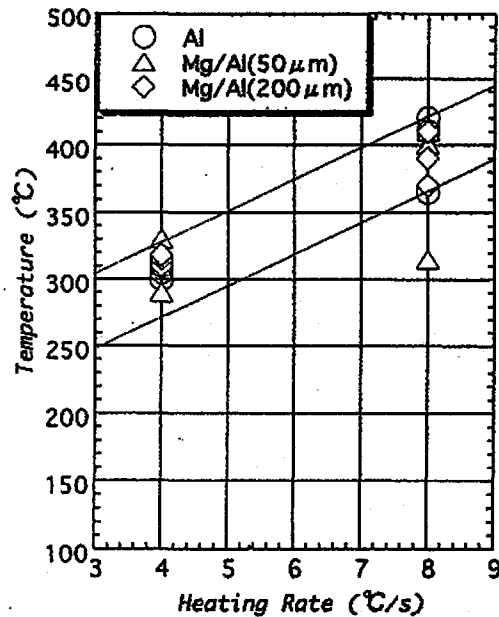


Fig.1 Ignition temperature of propellants at 0.1MPa of N₂

μm)系推進薬でAl含有量の増加に伴い、HClの生成量は減少し、Alが25%の時、50%の生成率であった。一方、Mg/Al(50/50) (as-received)を用いた推進薬では、金属含有量の増加によるHClの生成量の減少はAl系推進薬に比べて大きく、Mg/Alが25%の時、HClの生成率が約5%を減少している。したがって燃焼ガス中のHCl削減効果は、Mg/Al推進薬の場合25%Mg/Alを加えることにより、Al系推進薬に比べ40%以上のHClを削減出来る。これにより推進薬中のMg/AlがHCl削減にはAlより効果的であることが分かる。この実験において、金属含有率が増加するとAPの含有率が減少し、金属含有率が高い推進薬は燃料過多となり、金属の燃焼効率の低下などが推進薬の燃焼に負の影響を与えると考えられるにもかかわらず、金属含有率の増加と共にHCl削減効果は増大している。これは、APの含有率が減少し金属含有率が増加すると、Cl原子の量が減ると共にCl原子を捕捉する金属成分の量が相対的に増加するからであると考えられる。

3.2.2 合金組成および粒径効果

合金中に含まれる見掛けのMg含有率および合金の粒径のHCl削減効果について検討した。各試料組成はTable3に示される。金属組成についてはMg/Al(50/50) (50 μm, 200 μm)にAl(50 μm)を混合し、見掛け上組成の異なるMg/Alを模擬しているが、真のMg/Al合金とは物理的、化学的性質が異なり、ある程度HCl捕捉効果に差はあると考えられる。ここでは近似的にMg/Al中のMg成分のHCl削減に与える影響について調べた。Fig.3からMg/Al中の見掛けのMg含有量の増加

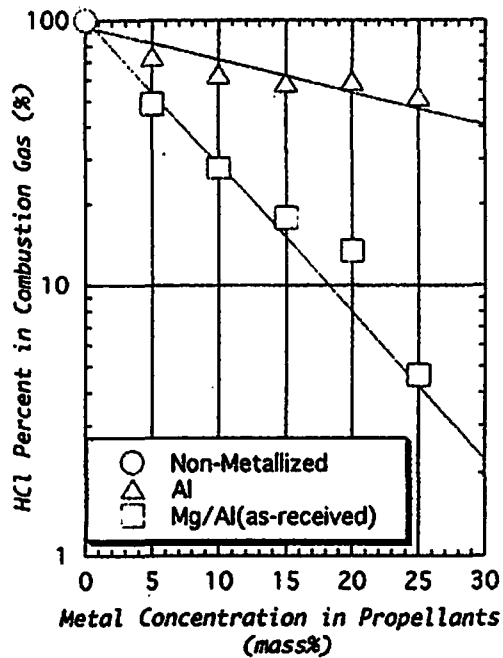


Fig. 2 HCl concentration in combustion gas vs. metal concentration in AP-based propellants with metals (at 0.1MPa of Air)

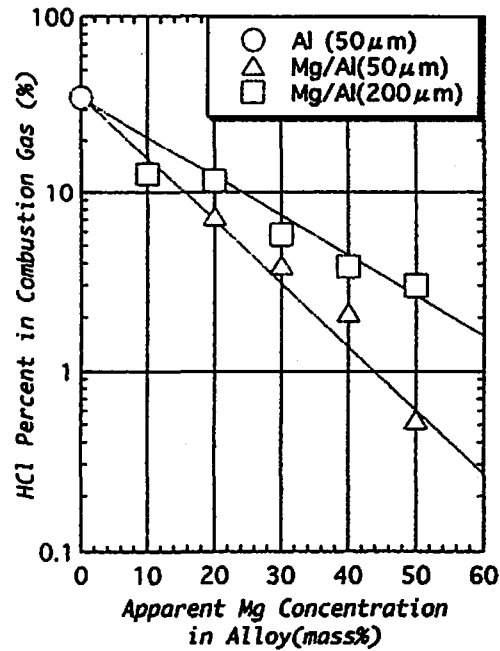


Fig. 3 HCl percent in combustion gas as a function of apparent Mg concentration for AP-based propellants containing alloy with various diameters

に伴い、また見掛けの粒径が細かい程HCl生成率は減少する。粒径 $50\mu\text{m}$ のMg/Al(50/50)の場合、HClの生成率は約1%で、標準推進薬に比べHCl削減効果は99%になる。したがって金属含有率20%の推進薬において、Mg含有量が高く、粒径が小さいMg/Alを含む推進薬ほどHCl削減効果が大きい。

3.3 燃焼状態

Fig.4(a)~(c)にTable1の組成の推進薬試料の燃焼状態の直接写真を示す。Fig.4(a)はAl系推進薬である。Alの平均粒径が $50\mu\text{m}$ であるにもかかわらず粒子が確認できる大きさに写っている。これは燃焼表面でAl粒子が凝集しているという従来の見解と一致する。一方Mg/Al($50\mu\text{m}$)系推進薬はAl系推進薬と異なりMg/Al粒子が燃焼表面で凝集せず、個々の粒子が独立して燃焼していると考えられる。Fig.4(c)でMg/Al($200\mu\text{m}$)系推進薬の燃焼状態を詳細に観察すると、Mg/Alの粒径が大きくなると、火炎帯からの熱で表面上の粒子が加熱され、回転し始め、その後気相中に放出されることが確認できる。さらにその粒子は気相中でもしばらく回転運動を続けていることもわかった。粒子がこのような運動をするのは粒子自身から高速で吹き出す気体成分が存在するためであると推測できる。この吹き出しはAlよりも揮発性の高いMg蒸気である可能性が高い。以上からMg/Alは単体の金属と異なるメカニズムで燃焼が進行しているものと推測される⁸⁾⁹⁾。

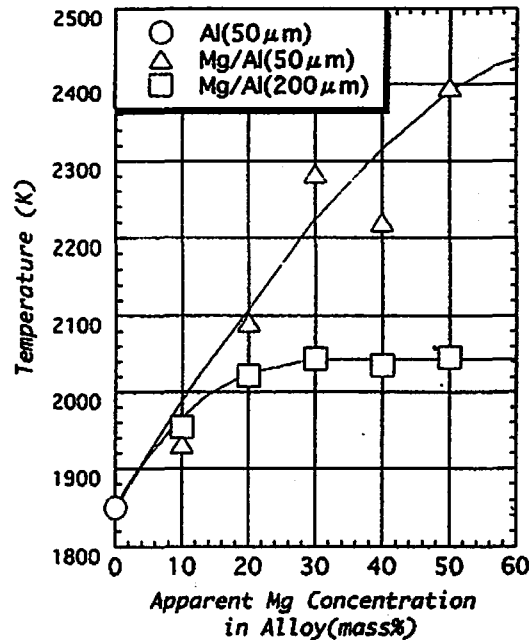
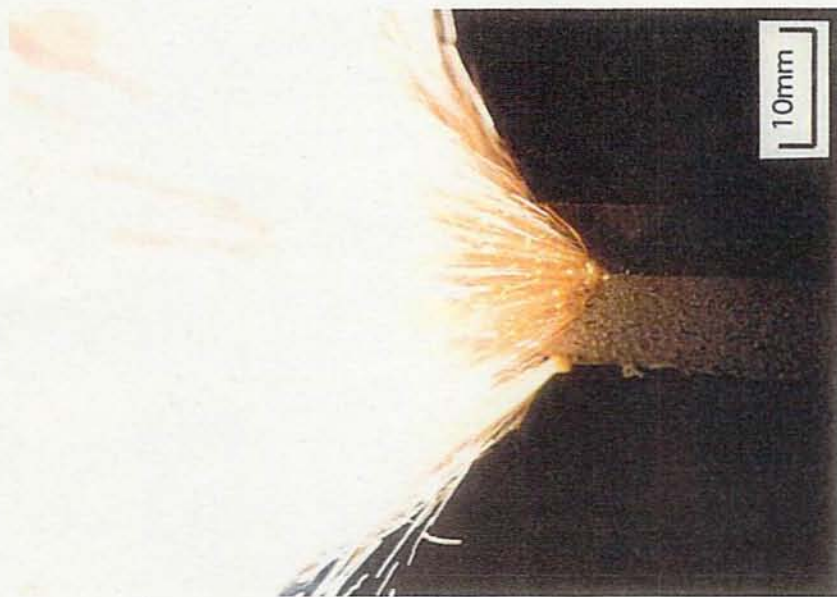


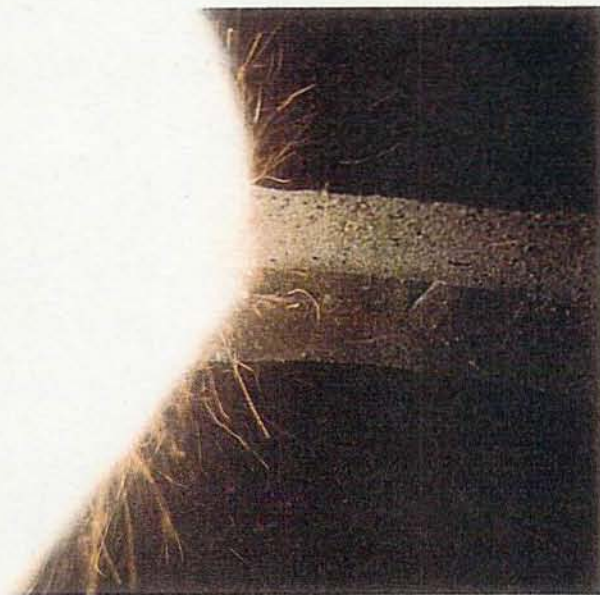
Fig. 5 Flame temperature of AP-based propellants vs. apparent Mg concentration in alloy at different particle sizes (at 0.1MPa of air)

3.4 火炎温度

Fig.5は、Table3に示される試料の火炎温度を示す。金属含有率20%の推進薬において、Mg/Al($50\mu\text{m}$)を含む場合、見掛けのMg含有率の増加に伴って火炎温



(a) : sample a-1 (Al 50 μ m)



(b) : sample b-1 (Mg/Al 50 μ m)



(c) : sample c-1 (Mg/Al 200 μ m)

Fig. 4 Direct photograph of AP-Based propellants containing Al or Mg/Al at 0.1 MPa of air

度が増加し、Mg50%で2400Kに達する。一方、200 μ mMg/Alを含む場合は、見掛けのMg30%以上では一定値2040Kになった。Fig.3とFig.5の相関関係より、Mg/Al推進薬において火炎温度が高いほどHClの削減効果も大きいことが示唆される。

3.5 線燃焼速度測定

Fig.6にTable4に示すAl(50 μ m)系推進薬とMg/Al(50 μ m)系推進薬の燃焼速度を示す。Vieille則、 $r=ap^n$ 、の圧力指数nは、Al、Mg/Al系推進薬のそれぞれについて0.47、0.48である。5MPaにおいてMg/Al系推進薬の燃焼速度は9.5mm/s、Al系推進薬で6.2mm/sとなり、Mg/Al系推進薬はAl系推進薬のおよそ1.53倍になっている。粒径50 μ mの場合全圧力範囲にわたって、Mg/Al系推進薬の燃焼速度はAl系推進薬よりも約45~50%高くなっていることがわかる。Fig.5に示されるように、0.1MPaにおいて、Mg/Al(50 μ m)系推進薬の火炎温度は2400Kであり、Al(50 μ m)系推進薬の火炎温度は1850Kである。このようにMg/Al(50 μ m)系推進薬の火炎温度の方が高いので、燃焼表面への熱の

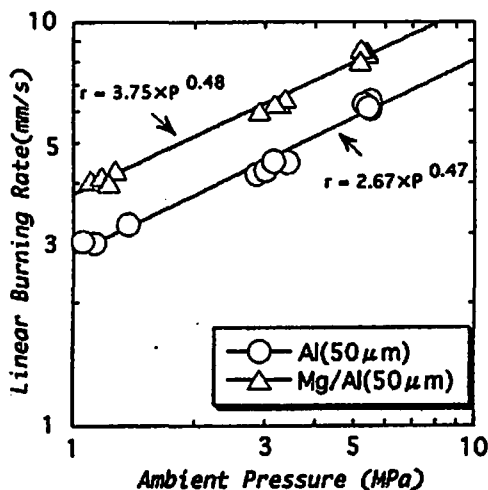


Fig.6 Linear burning rate of AP-based propellants with Al or Mg/Al.

フィードバックも大きく、燃焼速度も大きくなったと考えられる。

4. 結 論

- 1) Mg/Alを含む推進薬と従来のAlを含む推進薬は、各加熱速度において着火性に著しい差はなく、温度管理上ほぼ同等の安全性を有する。
- 2) AP系コンボジット推進薬の金属燃料としてAlの代わりにMg/Alを25%加えることにより、Al系推進薬に比べ、燃焼ガス中に含まれるHCl濃度を40%以上低下させることができた。
- 3) 合金中のMg含有量が高く、Mg/Alの粒径が小さい程火炎温度が高く、またHCl削減効果も大きい。
- 4) Mg/Al系推進薬は、Al系推進薬よりも火炎温度が高く、燃焼速度も約50%大きい。また圧力指数nは両者で殆ど変わらず0.48と0.47を示した。

以上のことより、新たな組成の低公害推進薬の開発の手掛かりを得ることができた。

文 献

- 1) G.K.Lund and R.R.Bennett, 43rd Congress of the International Astronautical Federation, Aug.28-Sep.5, Washington, DC, (1992)
- 2) Andrew.E.Potter, THE JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, MARCH/APRIL.15, p15(1978)
- 3) 高橋映江, 1992年東京大学修士論文
- 4) 羽生宏人, 1997年東京大学修士論文
- 5) 羽生宏人, 堀 恵一, 齊藤猛男, 火薬学会1997年度春季年会講演要旨集, 21, p51-52
- 6) 羽生宏人, 堀 恵一, 齊藤猛男, 火薬学会1997年度秋季年会講演要旨集, 29, p57-58
- 7) 化学大辞典, 第32刷(1989), 共立出版(株)
- 8) Saburo Yuasa and Tadao Takeno, Nineteenth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, p741(1982)
- 9) Harihar Singh and R.Bhaskara Rao, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 15, p250(1990)

C

The Combustion of Mg/Al-AP based propellants

Hiroto HABU*, Katsuhiko NOZOE***, Toshio YAMAYA**
Masataka SHIMODA**, Keiichi HORI** and Takeo SAITO**

As one of the experimental techniques to reduce the HCl concentration in the combustion gas of AP-Based composite propellants, we tried to replace aluminum as metal fuel by magnalium (Mg/Al alloy). The concentration of HCl in the combustion gas and the combustion characteristics were examined for AP-based propellants containing Magnalium.

It was evaluated using TG experiments that the Mg/Al-based composite propellants appeared equivalent to the current aluminized propellants for the ignitability as a safety test. It was found that the HCl concentration in the combustion gas of 25%Mg/Al-AP propellants was over 90% lower than that of AP-based propellants without metals and over 40% low compared to Al-AP ones. Moreover, decreasing the particle size of Mg/Al alloy or increasing the apparent concentration of Mg in Mg/Al alloy decreased the HCl content in the combustion gas. Both burning rates and flame temperatures for Mg/Al-based propellants were found to be high compared to aluminized propellants. The pressure exponents of Mg/Al-based propellants and aluminized ones represented the nearly same values, $n=0.48$, 0.47 , respectively, but the burning rates of Mg/Al-based propellants were about 50% higher than those of aluminized ones.

(* Department of Chemical System Engineering, school of Engineering, The University of Tokyo, 3-1-1 Yoshinodai, Sagamihara-shi, Kanagawa 229-8510, Japan

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

*** Department of Engineering Chemistry, Faculty of Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292, Japan)