

## コンポジット系高燃速推進装薬の発火燃焼特性

柴田亮男\*, 三宅淳巳\*, 小川輝繁\*

推進装薬の高燃速化に関する知見を得るため、11種類のコンポジット系推進薬試料を試製し、基本的な発火燃焼特性および圧縮強度について評価した。その結果、酸化剤としてTAGN、燃料および燃焼触媒として水素化ホウ素化合物、バインダに高分子量ポリカプロラク톤を配合した組成物は、密閉ボンブ燃焼試験において、空気雰囲気圧力500kgf/cm<sup>2</sup>において線燃焼速度54m/s、同じく1000kgf/cm<sup>2</sup>において92m/sを得た。

この値はリファレンスとして用いた標準的なM30トリプルベース発射薬の速度に比較して約1100倍の値である。また、この圧力範囲における同組成の圧力指数は約1であり、装薬として望ましい値であることが明らかとなった。

さらに、クルップ発火点試験の結果から同組成物はM30に比べ熱的刺激に対しても鈍感で安定性があることが明らかになった。

## 1. 緒言

高エネルギー物質を含有する高燃速推進装薬の使用は、飛翔体高燃速化の効果的な手段の一つである。その概念は、飛翔体底部に推進装薬を装着し、飛翔体が通常発射装薬の燃焼によって腔内移動するとともに推進装薬を燃焼させて、底部ガス圧力を維持し、かつ推力を得て増速するものである<sup>1)</sup>。このため推進装薬は、飛翔体が発射機口を離脱するまでに、燃焼完了するような速い燃焼速度を持つことが必要とされる。例えば端面燃焼の推進装薬は、燃焼速度が0.15~0.30m/sである通常発射薬の100~1,000倍の速度が要求される<sup>1), 2), 10), 16)</sup>。

一方、LOVA (Low vulnerability) 化の要求により安全かつ高性能な推進装薬の開発が急務となっている<sup>12), 14)</sup>。

本研究では、腔内推進方式の推進装薬に関し、熱的刺激に対する感度の低減と燃焼性能の向上、並びに環境保全と発射機の腐食防止も考慮して、酸化剤に過塩素酸カリウムを使用しない11種類のコンポジット系推進薬を試製し、推進薬グレインの燃焼機構と発火温度、燃焼特性、バインダの物性について評価した。

まず、1次試験として、燃焼中にスライバーが生じない単孔管状薬試料としてA~Gの7種類の試料

を選定し、これらに対して、クルップ式発火点試験および150ml密閉ボンブ燃焼試験を実施して、高燃速化に適合する組成を決定した。次に1次試験の結果によって決定した2種類の組成による4試料(H~K)について、150ml密閉ボンブ燃焼試験および圧縮試験を実施し、端面燃焼推進薬としての実用化の条件について検討を行った。以下、これらの試験を2次試験とする。また、以上の試験において、トリプルベース発射薬(M30)についても同様の試験を行い、発火、燃焼性能のリファレンスとした。

なお、通常燃速の各発射薬粒を固めて多孔性を持たせ、燃焼面積を大きくしてガス発生量を増大させ高燃速化を図る方法も検討したが、通常発射装薬の燃焼高圧力波に耐え得ないこと、また高火炎温度であるため、今回は対象としなかった。

## 2. 試料

## 2.1 1次試験に用いた試料

1次試験では、単孔管状燃焼方式の試料としてA~Gの7種類の試料を選定した。2次試験の試料とともに、ここで選定した試料の組成および熱化学計算による火薬特性値をTable 1に示す。

試料A, Bはニトラミンであるトリメレントリニトロアミン(RDX: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)、HMX(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>)とアジ化グリシジルポリマー(GAP: C<sub>3.30</sub>H<sub>5.50</sub>O<sub>1.12</sub>N<sub>2.63</sub>)の組み合わせで、低感度、高性能という二つの性能を備えたものである<sup>2), 7), 12), 16)</sup>。

高燃速推進薬である試料C, D, Eは、燃焼触媒

2000年1月7日受理

\*横浜国立大学 工学部 物質工学科

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

TEL 045-339-3992

FAX 045-339-4011

Table 1 Thermochemical characteristics of combustion gas products

Sample	Compositions			Thermochemical characteristics values				
	Oxidizer [wt%]	Fuel [wt%]	Binder [wt%]	Force [J/g]	Combustion temperature [k]	Average gas MW [g/mol]	Co-volume [cm <sup>3</sup> /g]	Specific heat ratio [-]
M3O	Triple base propellant			1059	2977	23.39	0.931	1.229
JA2	DEGN/NG double base			1140	3410	24.87	0.906	1.226
A	RDX[66] TAGN[6]	—	GAP[28]	1078	2574	10.87	1.072	1.282
B	HMX[76]	—	GAP[24]	1148	2880	20.73	1.038	1.276
C	TAGN [84.5]	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> [10.5]	TPE [5.0]	999	2247	18.71	1.002	1.276
D	TAGN [79.5]	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> [10.5]	TPE [10.0]	851	1830	17.90	1.061	1.283
E	TAGN [69.0]	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> [21.0]	TPE [10.0]	828	1875	18.85	1.015	1.290
F	TAGN[95.0]	—	TPE[5.0]	1020	2180	17.78	1.052	1.260
G	TAGN[90.0]	—	TPE[10.0]	874	1791	17.85	1.108	1.277
H	TAGN [69]	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> [21]	Placel [10]	856	2120	20.62	0.921	1.284
I	TAGN [70]	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> [15]	Placel [15]	724	1734	19.92	0.968	1.287
J	TAGN[90]	—	Placel[10]	899	1997	18.49	1.020	1.271
K	TAGN[85]	—	Placel[15]	760	1685	18.45	1.035	1.277

として水素化ホウ素化合物ポタシウムドデカヒドロドデカボレート(以後K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>と略記)を<sup>9),10)</sup>, また酸化剤には硝酸トリアミノグアニジン(CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>以後TAGNと略記)を用い<sup>9),13)</sup>, バインダとして熱可塑性エラストマ((C<sub>158</sub>H<sub>264</sub>O<sub>43</sub>)<sub>n</sub>, 分子量約40,000, 密度1050kg/m<sup>3</sup>, 以後TPEと略記)を使用した。試料C~Eに対し試料F, Gは水素化ホウ素化合物を含まない試料である。

## 2.2 2次試験に用いた試料

後述するように, 1次試験の発火燃焼性能試験の結果より, 単孔管状薬試料では高燃速は得られたが, 常法の装填密度0.2g/cm<sup>3</sup>における燃焼が不安定であることが判明したので, 2次試験では端面燃焼方式の試料としてTAGN/K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>/バインダ系組成物4種類(試料H~K)を選定した。

2次試験では機械強度を増す目的と, 燃焼制御剤

(レストリクタ)付きの試料を作成するため, バインダは1次試験で使用したTPEから高分子量ポリカプロラクトンであるプラクセル((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 分子量7~10×10<sup>5</sup>, 密度1150kg/m<sup>3</sup>)へ変更した。

ここでは, バインダ量の異なった試料を試製し, それが燃焼速度と機械的強度に与える影響について検討した。

なお, 試料の製造には塩化メチルを溶媒に用い, 溶剤ねっ和, 溶剤圧伸の過程を経て試製した。端面燃焼方式用試料は, 所定の形状に成形後, その外側をポリウレタン系樹脂で覆い固めてレストリクタとした。

## 3. 実験方法

### 3.1 発火点試験

1次試験各試料の基礎的熱感度を調べるためにクルップ式発火点試験装置を用い各温度における試料約20mgの発火の有無, 発火遅れ時間と温度との関係

を求め、みかけの活性化エネルギーを算出した。また、リファレンスとしてM30 発射薬試料についても同様な試験を行った。

### 3.2 密閉ポンプ燃焼試験

1次試験および2次試験の各試料の空気雰囲気中における燃焼特性を調べるため、Fig. 1に示す内容積150mLの密閉ポンプ試験装置を用いて着火燃焼時の圧力-時間曲線を計測した。試料の着火には点火玉および黒色火薬5gを用い、雰囲気圧力を200kgf/cm<sup>2</sup>のもとに試料を着火・燃焼させた。燃焼の圧力はポンプ本体に取り付けたピエゾセンサ(キスラー6201B)からプリアンプで圧力に変換し、デジタルストレインオシロスコープ(ニコレ400)により、サンプリングレート1μs/point, ポイント数40,000のデータを記録した。このデータをコンピュータに転送し、圧力-速度曲線を解析して各試料の線燃焼速度を求めた。1次試験において試料A, BおよびM30については、装填密度200kg/m<sup>3</sup>で実験を行ったが、試料C~Gは燃焼波形に振動が発生したため100kg/m<sup>3</sup>で実施した。

一方、2次試験においては、容器内のレストリクタおよびスペーサの体積を補正するとともに、点火薬による圧力を補正した。各試料は形状、寸法に僅かの差はあるが、装填密度は180~190kg/m<sup>3</sup>の範囲であった。

### 3.3 圧縮強度試験

基礎的特性値の圧縮率および圧縮強度を調べるために、自動圧縮試験機(東洋精機製作所:最大荷重300kgf)を使用して2次試験の4試料について圧縮強度を求めた。圧縮強度試験にはレストリクタの無い、外径13.0mm×薬長13.0mmの試料片を用いた。また、リファレンスとして外径9.7mm×薬長9.7mmのM30発射薬試験片についても同様の試験を行い、圧縮率および圧縮強度を求めた。

## 4. 実験結果

### 4.1 1次試験

#### 4.1.1 発火点試験

1次試験試料の7種類およびリファレンスM30発射薬について行った。

発火の機構が熱発火理論に従う場合、発火待ち時間と温度との間には以下の関係がある。

$$t = A \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) \quad (1)$$

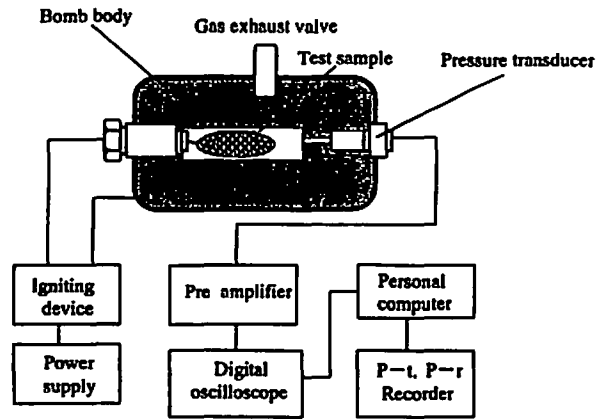


Fig. 1 Pressure measurement system of a closed bomb apparatus

ここで、 $t$ : 発火遅れ時間(s),  $A$ : 頻度因子,  $T$ : 絶対温度(K),  $E$ : みかけの活性化エネルギー(kJ/mol),  $R$ : ガス定数(1.987J/K·mol)

したがって、発火遅れ時間の対数( $\ln t$ )と絶対温度の逆数( $1/K$ )とをプロットし、その傾きからみかけの活性化エネルギー $E$ を求めることができる。クルップ式発火点試験によって得られた4秒待ち発火温度(発火点)およびみかけの活性化エネルギーをTable 2に示す。A~Gいずれの試料についても、発火点および活性化エネルギーはM30よりも高く、熱的に安定であることを示している。

#### 4.1.2 密閉ポンプ燃焼試験

密閉ポンプ試験によって圧力-時間曲線から解析した燃焼速度 $r$ と圧力 $P$ との関係をTable 3に示す。通常、燃焼速度 $r$ はVieilleの式

$$r = \beta P^a \quad (2)$$

で表される。ここで、 $a$ は圧力指数(-),  $\beta$ は線燃焼速度係数(mm/s/kgf/cm<sup>2</sup>)である。

そこで、( $\log P$ ) vs. ( $\log r$ )プロットを直線回帰することにより圧力指数 $a$ 、線燃焼速度係数 $\beta$ を求めることができる。さらに火薬力 $f$ は、Abel-Nobleの式

$$f = \frac{P_m(1 - \rho \eta)}{\rho} \quad (3)$$

で求めることができる。ここで $P_m$ は最大腔圧(kgf/cm<sup>2</sup>),  $\rho$ は装填密度(g/cm<sup>3</sup>),  $\eta$ がコポリウム(cm<sup>3</sup>/g)である。Table 3に示されるように試料A, Bは、雰囲気圧力500~1500kgf/cm<sup>2</sup>付近で燃速がM30と同程度であるため、高燃速化する場合は、多孔

**Table 2** Ignition temperature and apparent activation energy of Phase 1 samples determined by Krupp ignition temperature apparatus

Sample	Ignition temperature [K]	Apparent activation energy [kJ/mol]
A	669	36
B	654	41
C	672	40
D	676	42
E	623	60
F	631	50
G	632	54
M30	556	34

**Table 3** Linear burning rate and force data of samples used at Phase 1

Sample	Burning rate r[m/s]			log r = log β + α log P		Maximum pressure [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Force [J/g]
	50kgf/cm <sup>2</sup>	1000kgf/cm <sup>2</sup>	1500kgf/cm <sup>2</sup>	α	β [mm/kgf/cm <sup>2</sup> ]		
A	0.03	0.05	0.08	1.06	3.5 × 10 <sup>-2</sup>	3240	1249
B	0.03	0.07	0.11	1.10	4.0 × 10 <sup>-2</sup>	3350	1302
C	2.06	10.7	28.2	2.38	7.6 × 10 <sup>-1</sup>	1190	1052
D	0.96	5.29	14.3	2.46	2.2 × 10 <sup>-1</sup>	1080	948
E	0.96	3.73	8.25	1.96	4.9 × 10 <sup>-1</sup>	920	814
F	2.20	12.5	34.4	2.51	3.8 × 10 <sup>-1</sup>	1370	1205
G	0.85	4.71	12.8	2.46	1.9 × 10 <sup>-1</sup>	1220	1062
M30	0.05	0.08	0.11	0.75	4.7 × 10 <sup>-5</sup>	2940	1174

1) Loading density of sample A, B and M30 are 0.2g/cm<sup>3</sup>, Sample C~G are 0.1g/cm<sup>3</sup>.

を持たせる方式を採る必要がある。特にバインダTPPE配合比5.0wt%の試料CおよびFの燃速は高い傾向にあった。K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>を添加した試料Cと添加しない試料Fとを比較した場合Fの方が高燃速となっている。これは酸化剤TAGNの効果が大きいことを意味している<sup>9)</sup>。しかし、一般にバインダの配合比が低く、酸化剤、添加剤等のファイラー粒子の配合比が高い場合は物性が低下する傾向にあるので、物性・強度分野の検討が必要である。また、Fig. 2の圧力振動例に示すように試料Fの圧力-時間曲線は他のものに比べ振動が大きかった。バインダであるTPPEの配合比を10wt%と一定にした試料D, E, Gを

比較すると雰囲気圧力1000kgf/cm<sup>2</sup>では、添加剤(K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)の配合比が10.5wt%の試料Dが最も速く、次いでG, Eの順であった。試料GはK<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>を添加しないもので、試料Eは21.0wt%配合の試料である。水素化ホウ素化合物の詳細な効果は不明であるが、高燃速化にはK<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>と酸化剤TAGNの両者が関与しており、添加物量を増やしてもTAGN量が減少すれば、燃速は低下するものと考えられる。

結論として、1次試験の試料EとFは、雰囲気圧力1000kgf/cm<sup>2</sup>の条件で、M30の燃速の46~134倍に相当する3.73~12.47m/sの燃焼速度を得ることができた。

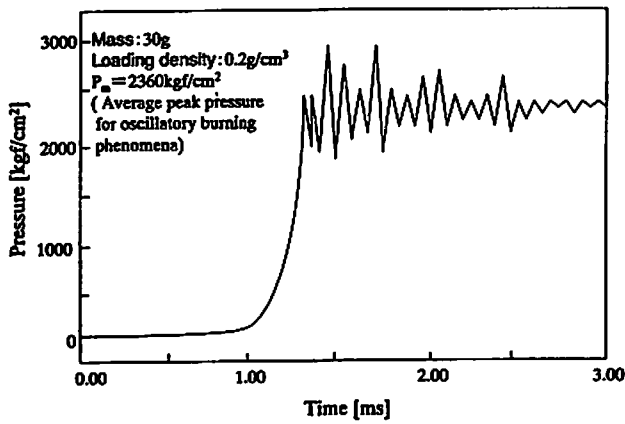


Fig. 2 Pressure-time curve of sample E in a closed bomb apparatus

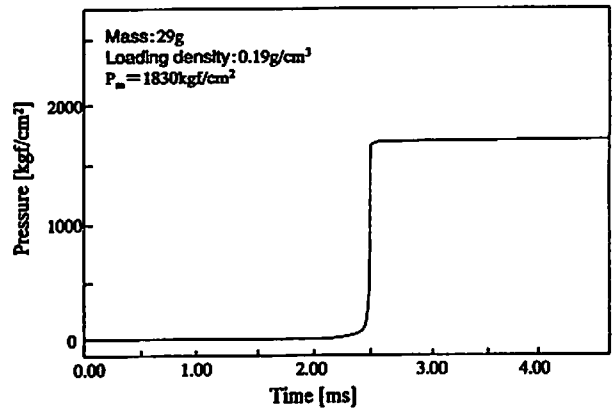


Fig. 3 Pressure-time curve of sample H in a closed bomb apparatus

## 4. 2 2次試験

### 4. 2. 1 密閉ボンブ燃焼試験

2次試験の試料H, Jの密閉ボンブ燃焼試験によって得られた燃焼時圧力-時間曲線をそれぞれFig. 3, 4に示す。添加剤K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>の有無により圧力-時間曲線に相違が見られたが、同組成の試料については、配合比の差による圧力-時間曲線の違いは認められなかった。すなわち、K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>を含む試料(H, I)は圧力上昇の立ち上がりが鋭く、速やかに安定な燃焼状態となるのに対し、K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>を含まない試料(J, K)は圧力上昇が鈍く、着火後、安定した燃焼状態となるのに時間を要することが判った。また、Fig. 3, 4からは時間軸の取り方の関係で明確には判断しにくいですが、試料にK<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>が含まれていない場合、圧力は最大圧力を過ぎてから速い時期に下降するのに対して、K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>が含まれている場合には、最大圧力のある時間保持し続ける傾向にあった。以上により、K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>は着火燃焼性能を向上させる触媒効果を有することが判った。

なお、ここで、燃焼速度は圧力が180kgf/cm<sup>2</sup>から最大圧力に達するまでの間の圧力-時間変化を解析して求めた。燃焼解析方法は1次試験の場合と同様である。また、Fig. 3, 4における時間軸は相対的な時間を表しており、着火遅れ時間を表現するものではないことを付記しておく。

2次試験で得られた雰囲気圧力Pと燃焼速度rのデータをプロットしたものをFig. 5に示す。2次試験の試料の燃焼速度は雰囲気圧力約1100kgf/cm<sup>2</sup>を越えたあたりから減少を示した。酸化剤TAGNを含む装薬試料の燃焼速度は、高圧領域において減少する傾向にあり、これはコンジット系推進装薬に関する報告とも一致する<sup>8)</sup>。

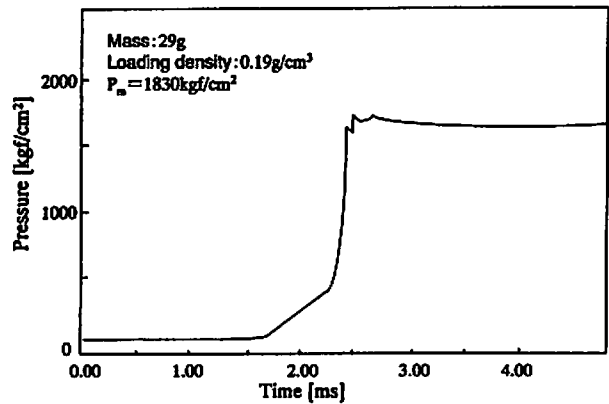


Fig. 4 Pressure-time curve of sample J in a closed bomb apparatus

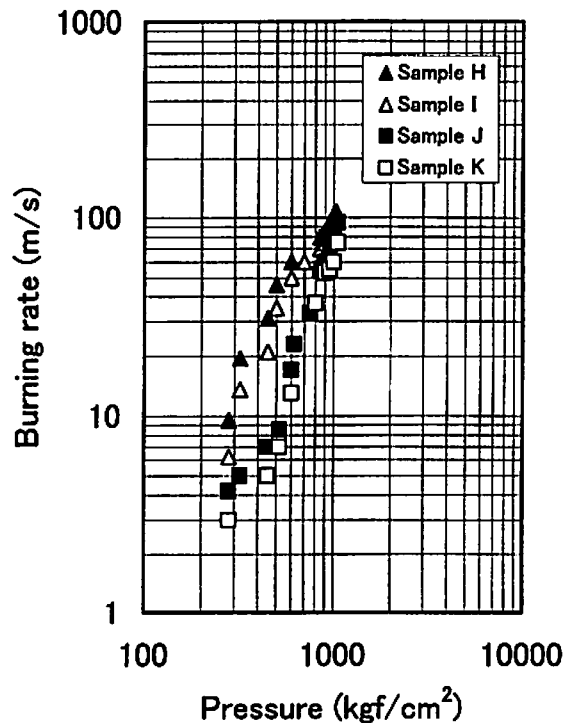


Fig. 5 Relationship between pressure(P) and burning rate(r) of samples used at Phase 2

4種類の試料について、空気雰囲気圧力 1000kgf/cm<sup>2</sup>のときの燃焼速度、実験から求められた火薬力*f*および圧力指数 $\alpha$ をTable 4に示す。Table 4から、燃焼特性の重要パラメータである圧力指数は、添加剤(K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)を含む試料では1.0~1.2、含まない試料では約3.0と得られた。さらに、直線性の良好な、雰囲気圧力が500~1,000kgf/cm<sup>2</sup>における圧力指数は、K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>を含む試料では0.3~2、TAGN/バインダの場合には1~4となり、顕著な差異が認められた。

なお、測定した最大圧力および容積から求めた火薬力*f*と熱化学的データから求めたものとを比較すると10%以内の誤差で一致し、また、組成による火薬力の大小も一致した。

#### 4.2.2 圧縮強度および圧縮率

圧縮試験結果をTable 5に示す。2次試験試料の圧縮強度はいずれもM30の1/4以下であった。また、圧縮率もM30の70%であった。バインダ比率が高い

ほど、圧縮強度、圧縮率が高くなる一般的な傾向が認められ、材質の強度特性の観点から改善が望ましいと考えられる。

### 5. 考 察

#### 5.1 1次試験、2次試験試料の燃焼速度の比較

1次試験試料の密閉容器ポンプ試験では、試料Fが雰囲気圧力500kgf/cm<sup>2</sup>で最大2.2m/sの燃焼速度を得た。2次試験では同じ圧力条件で、これの約25倍となる最大54m/sの燃焼速度が得られた。

両試験の試料の異なる点は、燃焼方式とバインダである。前者は単孔管状燃焼方式で、バインダは熱可塑性エラストマのTPEである<sup>10)</sup>。後者はレトリクタ付管状薬端面燃焼方式で、バインダは高分子量ポリカプロラクトン(プラクセル)である事を除いては寸法・形状が同じであり、バインダの相違によって燃焼速度が増加したとは考えにくい。

Table 4 Linear burning rate and force data of samples used at Phase 2

Sample	Burning rate <i>r</i> [m/s]		log <i>r</i> = log $\beta$ + $\alpha$ log <i>P</i>		Maximum pressure [kgf/cm <sup>2</sup> ]	Force [J/g]
	50kgf/cm <sup>2</sup>	1000kgf/cm <sup>2</sup>	$\alpha$	$\beta$ [mm/kgf/cm <sup>2</sup> ]		
H	54	92	1.00	99.2	1830	833
I	39	91	1.18	28.1	1770	798
J	23	93	2.93	$1.44 \times 10^{-4}$	1940	861
K	24	83	2.97	$1.03 \times 10^{-4}$	1780	786

Table 5 Compressive stress data of samples used at Phase 2

Sample	Compressive strength [kgf/mm <sup>2</sup> ]	Standard deviation	Compressibilities* [%]
H	0.74	0.111	12.2
I	0.91	0.054	13.3
J	0.72	0.048	11.0
K	0.84	0.046	12.9
M30	3.61	0.069	19.1

$$*Compressibilities = \frac{100B}{A} [\%]$$

A : Average length before compression

B : Shrink value [mm]

1次試験試料のグレインサイズは、外径6.6mm×孔径1.9mm×葉長12.8mmで比較的小さく、密閉ポンプ試験の際は、多数のグレインを集めた形式で燃焼させている。この形式は燃焼速度の遅い通常発射薬の燃焼速度の解析に用いられているが、高燃速装薬の場合には、巨視的なガス生成速度が極めて速くなり、それに伴って測定される圧力の立ち上がりが著しく速くなる。その結果、圧力-時間曲線のスロー領域でのデータ点の不足、あるいは圧力-時間曲線における圧力の振動を生じ、燃焼速度の解析において、十分な精度が得られなかったものと推定される。

また、個々のグレイン形状の誤差およびグレインの燃焼のパラツキが、高速燃焼のもとで重なったために、圧力-時間曲線から燃焼形状関数を仮定して得られた線燃焼速度が、実際のものよりも遅くなって現れたものと推定される。

これに対して2次試験の装薬試料は、端面燃焼方式で、その燃焼も形状関数

$$\phi(z) = \frac{S}{S_0} \quad (4)$$

ここで、 $z$ ：距離、 $S_0$ ：火薬の初期燃焼表面積、 $S$ ：任意時点の燃焼表面積の通りに行われている。また、圧力-時間曲線の立ち上がりも遅くなったため燃焼速度の解析精度も向上したものと考えられる。以上のことから安定した高燃速を得るためには単孔管状薬は適さず、端面燃焼方式がより適切な燃焼方式であると結論できる。更にこの方式は圧力振動の抑制の面からも効果的で、推力測定の際には不可欠な条件となり得る。

## 5.2 水素化ホウ素化合物添加の効果

酸化剤のTAGN単体は、RDXやHMXに比較して燃焼温度が低いが、分子内に多量の水素を含有する点で、燃焼ガス温度脆弱性(LOVA性)の観点から望ましい条件を具備している。

熱化学的にみてTAGNに $K_2B_{12}H_{12}$ を添加すると燃焼温度が低下する傾向にある。火薬力も $K_2B_{12}H_{12}$ の添加によってM30より低くなり、さらに平均分子量およびコポリウムも同様に低下している。

一方、1次試験の試料C、D、Eの比較において $K_2B_{12}H_{12}$ 添加により燃焼速度の飛躍的増大が認められなかったことから、2次試験の燃焼試験においても添加効果を検討した。前述したように圧力-時間曲線の最大圧力到達後の圧力が、TAGNのみの場合は下降するのに対して、 $K_2B_{12}H_{12}$ 添加の場合は、しばらくその圧力値を保持する。このことは、推進薬

にアルミ粉を添加した場合と同じように、比較的遅い燃焼の2次的な反応においても、ホウ素化合物が関与することを示唆している。

酸化剤TAGNとバインダのみの装薬組成であっても、燃焼速度はかなり速いものが得られたが、ホウ素化合物を添加することによって $1000\text{kgf/cm}^2$ の高圧領域では変化しないが、 $500\text{kgf/cm}^2$ 前後の低圧領域での燃焼速度増大が明らかになった。このことは、線燃焼速度の圧力指数 $\alpha$ の値を小さくする。一般に発射薬分野に関しては、 $\alpha$ は1未満であることが望ましく、 $\alpha$ が2以上では爆燃から爆轟への転移を引き起こす可能性があるため、システム化された場合には発射機への被害が懸念される。従って、燃焼速度の圧力指数低減の観点から高燃速装薬へ水素化ホウ素化合物の添加が有効である。

TAGN/バインダ組成物と、これに $K_2B_{12}H_{12}$ を添加した組成物との燃焼速度に著しい差が見られなかったことから、水素化ホウ素化合物の効果は、主に燃焼速度の圧力指数の低減効果があり、さらに、燃焼触媒機能を持った物質であると結論できる。

## 5.3 バインダの効果

1次試験で用いたバインダは分子量約40,000のTPEであるに対して、2次試験では高分子量70,000~100,000のプラクセルを使用した。この変更によって燃速が増大し、安定したことからバインダの改善になったと判断される。

溶剤を使わないバインダとしてグリシジルアジ化ポリマー(GAP)の使用が考えられるが<sup>6-7)</sup>、これを使用する場合には最低20~25%程度配合することが必要とされている<sup>9)</sup>。しかしながら、バインダ量を増やすことによって、酸化剤、添加剤の配合量が減ることになり、燃焼速度の減少をもたらすものと考えられる。実際、Table 5に示すように、バインダにTPEやプラクセルを使用した場合でもバインダ量が15wt%以上では、燃焼速度が減少している。これにより、1次試験の試験結果から2次試験のバインダ量の下限を10wt%に設定して検討した。更に低量でも物性の良いバインダが見つければ、この限りではない。実際、1次試験試料C、Fではバインダ量5wt%の燃焼速度試験成績でそれぞれ、10.7m/s、12.5m/sを得ている。

米国弾道研究所(BRL)の報告では、バインダとして分子量約4,000のポリエチレングリコール(物質名C4000 Carbowax)を5wt%配合した試料で、高燃焼速度の結果を得ているが、その細部については不明である<sup>11)</sup>。

また一般に、バインダの比率を高めると物性強度が増加するが、その割合に対応して燃焼速度が低下するものと考えられる。このため、燃焼速度、物性強度の両面からの検討を要する。更に、本組成物において酸化剤のTAGNを減少させ、その割合に対応して燃料の $K_2B_{12}H_{12}$ を増加させたときの燃焼速度と物性強度との関係も引き続き検討する必要がある。

今回、2次試験においてバインダの変更を行ったが、強度の大きな改善は見られなかった。しかし、圧縮プロファイルの降伏点付近の形状では特徴的な違いが見られた。すなわち、バインダにブラクセルを用いた場合、降伏点以降においては鋭い破壊が生じるのに対して、TPEでは、ある程度靱性をもった破壊がなされていることが分かった。燃焼特性の観点から、装薬は亀裂の生じない破壊が望ましい。このことから、破壊靱性についての検討も必要である。

## 6. 結 言

装薬の高燃速化を目標に装薬試料を試製し、発火特性、燃焼特性および圧縮強度について実験的検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) トリプルベース発射薬M30に比べ、ニトラミン-GAP系試料は、発火温度が高く、熱安定性も高いが、線燃焼速度はほぼ同等である。
- (2) 単孔管状薬方式で、バインダにTPEを用いた1次試験試料の密閉ボンブ燃焼試験では、試料F (TAGN 95/TPE5)の線燃焼速度が12.5m/s、また試料C (TAGN 84.5/ $K_2B_{12}H_{12}$ 10.5/TPE5)の線燃焼速度が10.7m/sと得られ、M30の燃焼速度の100倍以上に相当する値であった。また発火温度も高く、耐熱性に富む値であった。
- (3) 端面燃焼方式でバインダにブラクセルを用いた2次試験試料の密閉ボンブ試験では、試料H (TAGN 69/ $K_2B_{12}H_{12}$ 21/ブラクセル10)は、空気雰囲気圧力500kgf/cm<sup>2</sup>で線燃焼速度54m/s、1000kgf/cm<sup>2</sup>で92m/sを得た。この値はM30の燃焼速度の1,100倍に相当する高速値である。その圧力指数も約1であり推進装薬として望ましい値であった。しかし圧縮強度はM30に劣り、物質強度の点で検討の余地があることが明らかとなった。

## 謝 辞

高燃速推進装薬の研究を遂行するに当たり、試料の製造および試験実施に御尽力いただいた日本油脂(株)

武豊工場の研究者の方々および元防衛庁技術研究本部第1研究所の徳田俊彦氏に厚く御礼を申し上げます。また、本論文作成にあたり、有益なご助言を賜った福井工業大学福田孝明教授に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) P.G.Baer, "A Propulsion System Comparison Study for 120mm Anti-Armor Cannon", BRL-TR-2842, ADA187175 (1987)
- 2) 澄川研二, 中塚漢二, 福田孝明, 工業火薬, 49, 106 (1988)
- 3) 加藤一成, 山本昭飛己, 鈴木直久, 福田孝明, 工業火薬, 44, 352 (1983)
- 4) Engineering Design Handbook Series, "Interior Ballistics of Guns", AMCP706-150, Army Materiel Command (1965)
- 5) 小林松男, 「火器弾薬技術ハンドブック」P.7-63, 防衛システム研究会編, (1990), 防衛技術協会
- 6) 園部直, 中下吾郎, 高野義教, 工業火薬, 51, 216 (1990)
- 7) 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第1040号 (1988)
- 8) 久保田浪之介, "TAGNの燃焼機構", 防衛庁技術研究本部技報第5090号 (1986)
- 9) 瀧塚道則, 火薬学会誌, 59, 181 (1998)
- 10) Massachusetts University, Department of Polymer Science and Engineering, "Thermoplastic Elastomers as LOVA Binders", ADA 185865 (1987)
- 11) A. A. Juhasz, I. W. Aungst and F. R. Lynn, "Combustion Studies of Very High Burning Rate (VHBR) Propellants", ADA113 029 (1982)
- 12) F.Schedlbauer, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 7, 164 (1992)
- 13) S.Eisele, F.Volk, K.Menke, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 17, 155 (1992)
- 14) 工業火薬協会, "工業火薬協会規格: プロペラント用語", (1990)
- 15) 久米均, 飯塚悦功「回帰分析」, (1987), 岩波書店
- 16) K.Prasad, R.A.Yetter, M.D.Smoke, Combust. and Flame, 115, 406 (1998)



# Ignition and combustion characteristics of very high burning rate composite propellant charges

Akio SHIBATA\*, Atsumi MIYAKE\* and Terushige OGAWA\*

A series of very high burning rate propellant charges were tentatively manufactured and examined as to the major combustion characteristics and the thermal stabilities. The results were as follows.

The propellant formulations, containing TAGN as oxidizer and Boron Hydride compound ( $K_2B_{12}H_{12}$ ) as a high burning rate catalyst, showed much greater burning rate than M30; i.e. 54m/s at 500kgf/cm<sup>2</sup> and 92m/s at 1000kgf/cm<sup>2</sup> were 1,000 times greater than those of M30, respectively.

The pressure exponent of TAGN 69wt%/K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> 21wt%/Pracel 15wt% composition represented desirable value ( $\alpha = 1$ ) as a propellant charge.

Furthermore, from the Krupp ignition temperature test its thermal stability was also found to be better than that of M30.

(\*Department of Safety Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-Ku, Yokohama 240-8501, JAPAN)