

硝酸アンモニウム系推進薬(第2報)

—未硬化推進薬の粘性に及ぼす界面活性剤の添加の効果—

荒川洋一*, 甲賀 誠*, 都筑寛達*, 萩原 豊*

硝酸アンモニウム(AN)系推進薬において、界面活性剤の添加によって未硬化推進薬の粘度を低下させることで、ANの限界含有率を増加させ、推進薬の燃焼速度を増大させることを試みた。17種類の界面活性剤が用いられた。各界面活性剤を添加した未硬化推進薬について粘度が測定された。ミリスチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムとリノール酸ナトリウム以外の界面活性剤は、粘度を低下させる効果があった。特にラウリルアミンは効果が大きかった。界面活性剤を添加しないで推進薬を製造したところ、限界AN含有率は81 wt%であったが、ラウリルアミンの添加により、粘度が低下し、限界AN含有率を85 wt%まで増加させることができ、燃焼速度を約1.4倍大きくできた。

1. 緒 言

現在、コンボジット推進薬の酸化剤として主に過塩素酸アンモニウム(以下APと略記する)が使われている。それはAPが酸化剤として優れた性能を持ち、取り扱いも容易なためである。APはただ1つの欠点を有している。それは燃焼ガス中に有害な塩化水素ガスを含むことである。APに代わりうるものとして、硝酸アンモニウム(以下ANと略記する)が注目されているが、ANは多くの欠点を持っており実用化にはいたっていない。その欠点として、燃焼速度と比推力が小さいこと、ほとんどのバインダとのcompatibilityの悪さなどが指摘されている^{1,2)}。推進薬の比推力や燃焼速度は酸化剤とバインダの混合比率が化学量論比に近づくようにすることが望ましいといわれている³⁾。推進薬を製造するとき、酸化剤とバインダを混合した未硬化状の推進薬が、注型可能な粘度を有していなければならない。粘度は、酸化剤の含有率が大きくなると増加するため、酸化剤の含有率に上限が存在する。そのため、化学量論比での組成の推進薬は製造できず、すなわち、燃焼速度と比推力(Isp)も上限が存在する。本実験では、未硬化推進薬を注型できる限界の粘度を限界粘度と呼び、このときの酸化剤の含有率を限界含有率と呼ぶこととする。APと比較して、ANとバインダのcompatibilityの悪さのため、ANの限界含有率はAPのそれよりも大きくすることが困難であるといわれている¹⁾。本実験では、界面活性剤の添加によって未硬化推進薬の粘度を低下させることで、ANの限界含有率を増加させ、その結果として、推進薬の燃焼速度とIspを増加させることを試みた。



Fig. 1 Scanning electron micrograph of AN particles used in this study

2. 実験方法

2.1 試 料

本実験で用いたANの平均粒径は約63 μmで、そのSEM写真をFig. 1に示す。本実験では、バインダとして、最も多く用いられている末端水酸基ポリブタジ

1997年1月28日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

FAX 0468-44-5901

Table 1 Surfactants used in this study

symbol	sample
A	lauryl amine
B	lauryl amine acetate
C	furfural
D	tween 80
E	tween 20
F	sodium dodecyl sulfate
G	sodium dodecyl benzenesulfonate
H	sodium oleate
I	sodium myristate
J	sodium benzoate
K	sodium stearate
L	sodium laurate
M	sodium linoleate
N	iron(II) fumarate
O	oleum also
P	emulgen A60
Q	emulgen 905

エン (ARCO社製 R-45 M、以下 HTPB と略記する) を用いることとした。界面活性剤は Table 1 に示す 17 種類を用いた。以下、界面活性剤は Table 1 に示す記号で記す。なお、一部の界面活性剤は商品名で記

されている。推進薬の基本組成は、AN 80 wt%、HTPB 20 wt% とし、硬化剤としてイソフロンジイソシアネイトを HTPB 100 に対し外割で 8 部、界面活性剤は HTPB 100 に対し外割で 1 部加えた。なお、未硬化推進薬の粘度とせん断応力の測定においては硬化剤は加えられていない。

2.2 未硬化推進薬の粘度の測定

未硬化推進薬の粘度は Fig. 2 に示される定荷重押出型細管式レオメータ (島津製作所製フローテスタ CFT-500 C) で測定された。測定方法は次のとおりである。試料をシリンダ (A) に充填し、一定温度になるように加熱する。一定の圧力を加え、ピストン (B) により試料をノズル (C) から押し出す。ノズルから押し出された試料の流量 Q (m³/s) と次式の Hagen-Poiseuille の式から、未硬化推進薬の粘度 η_a を求めた。

$$\eta_a = \frac{\pi d^4 P}{8 L Q} \quad (1)$$

ここで、 L は毛細管長 (m)、 d は毛細管半径 (m)、 P は押出圧力 (0.98×10^6 Pa) である。測定は 303 ± 1 K でおこなわれた。本実験装置では、瞬時に圧力をかけ、試料をノズルから押し出すことにより測定をおこなう。このため、AN 系未硬化推進薬の粘度を測定する場合、用いたノズル寸法によっては、しばしばノズルにつま

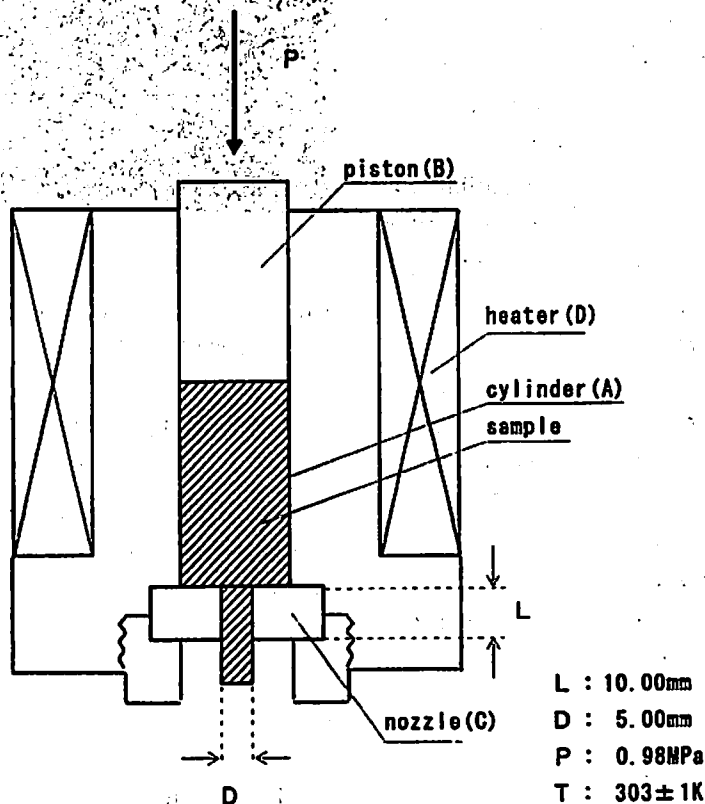


Fig. 2 Schematic diagram of apparatus of flow tester

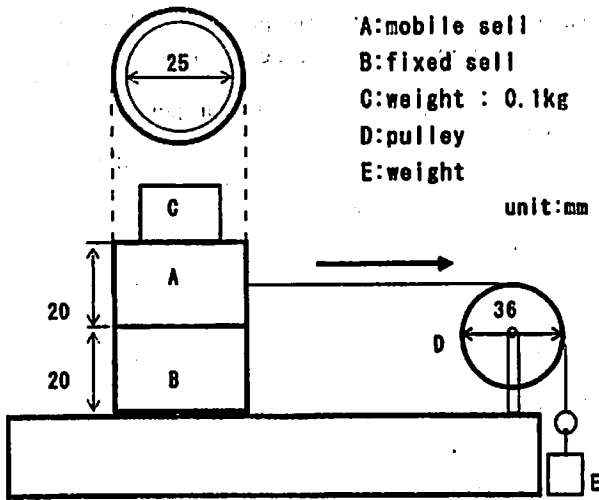


Fig. 3 Schematic diagram of apparatus for measurement of shearing stress

りが生じた。AP系未硬化推進薬の粘度の測定では全く起こらなかったことである。これは、ANとバインダとの compatibility の悪さのためと考えられる。予備実験を行った結果、本実験の最適条件として、 $L=1.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、 $d=5.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ のノズルを用いた。

2.3 セン断応力の測定

未硬化のAN系推進薬は、ANのまわりを未硬化のバインダがとりまいている状態である。未硬化推進薬にせん断応力を作用させると、ANをとりまいているバインダがANからはがれ、未硬化推進薬にすべりが生じる。本実験においては、このすべりが生じたときのせん断応力を限界せん断応力(τ_L)と呼ぶ。前項で述べた粘度の値と比較して、 τ_L の値はANとバインダの compatibility の悪い試料の流動性をよりよく表すことができると考え τ_L を測定した。なお、本実験では、一定の垂直応力($\sigma=0.1 \text{ kg}$)に対する τ_L を測定した。測定に用いた装置をFig. 3に示す。セルはポリ塩化ビニル製で高さ $2.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、内径 $2.5 \times 10^{-2} \text{ m}$ である。測定は次のようにおこなわれた。固定セル(B)に可動セル(A)を重ねたセルの内部に試料を充填する。試料は空隙率が $7.0 \pm 2\%$ になるように充填される。上部の可動セル(A)に取り付けた糸に荷重(E)を加えていく。セル(A)が横方向にずれた時の荷重(E)を測定した。この荷重をセルの断面積で割って τ_L を求めた。

2.4 燃焼速度の測定

燃焼はチムニー型ストランド燃焼器を用いて窒素雰囲気下、圧力範囲 $2 \sim 7 \text{ MPa}$ でおこなわれた。燃焼速度は、燃焼状況をビデオカメラで撮影し、それに基づき測定された。推進薬初期温度は $298 \pm 2 \text{ K}$ であった。

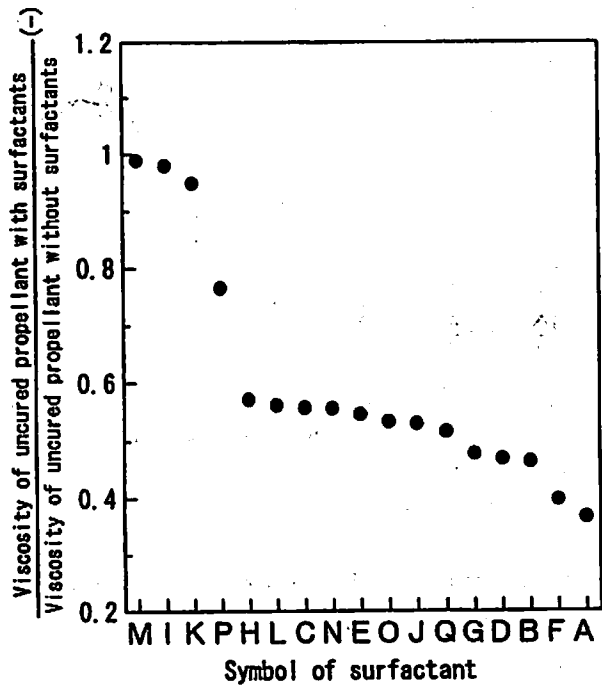


Fig. 4 Effect of surfactants on viscosity of uncured propellant

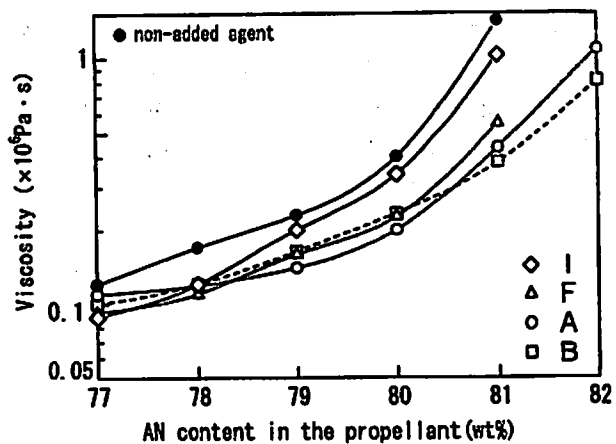


Fig. 5 Relation between viscosity of uncured propellant and AN content in the propellant

3. 実験結果及び考察

3.1 未硬化推進薬の粘度に及ぼす界面活性剤の添加の効果

本項ではTable 1に示した界面活性剤を添加した未硬化推進薬の粘度を定荷重押出型細管式レオメータを用いて測定した。それらの結果をFig. 4に示す。同図の縦軸は各界面活性剤を添加した粘度と界面活性剤無添加の粘度の比として表されている。横軸は添加した界面活性剤名である。同図によれば、M、IとKは添加の効果をほとんど示さない。その他の界面活性剤は粘度を低下させた。特に、Aは粘度の低下効果が大きく、界面活性剤無添加の粘度の約40%に低下させた。

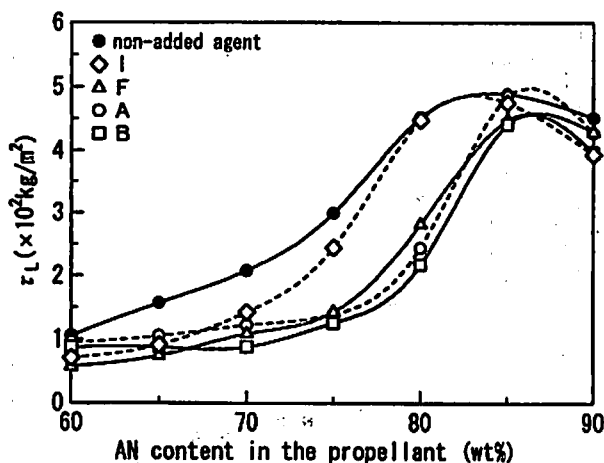


Fig. 6 Relation between shearing stress and AN content in the propellant

3.2 AN含有率と未硬化推進薬の粘度に及ぼす界面活性剤の添加の効果

Table 1 に示した界面活性剤の中から、粘度の低下に対して効果の大きいA, B, Fと効果の小さいIを用い、次の実験をおこなった。それらの界面活性剤を添加した粘度について、AN含有率を77 wt%から1 wt%ずつ増加させ測定した。なお、比較のため、界面活性剤無添加の粘度についても測定した。それらの結果をFig. 5に示す。同図によれば、界面活性剤無添加の場合、AN含有率が増加すると粘度も増加し、79 wt%から急激に増加した。82 wt%では、ノズルにつまりが生じ、測定できなかった。それは、瞬間的に圧力をかけて測定する本装置では、バインダ量が少なくなると固液分離が起こり、ノズルにつまりが生じるためである。添加効果が小さいIを添加した場合、無添加の場合とほぼ同様に、粘度は79 wt%から急増し、82 wt%では測定できなかった。A, BとFを添加した場合、無添加のそれと比較して粘度は緩やかに増し、80 wt%で無添加の半分以下で、粘度に対する低下効果が大きいことがわかった。A, BとFを添加することで、未硬化推進薬の粘度を低下させ、AN含有率を増加できることがわかったが、Fは82 wt%で、A, Bは83 wt%で測定できなかった。

3.3 AN含有率と未硬化推進薬のせん断応力に及ぼす界面活性剤の添加の効果

前項と同様に界面活性剤A, B, FとIを添加し、AN含有率を60 wt%から5 wt%ずつ増加させて τ_L を測定した。なお、比較のため、界面活性剤無添加の τ_L についても測定した。その結果をFig. 6に示す。同図の縦軸は τ_L 、横軸はAN含有率である。いずれの未硬化推進薬においても、AN含有率が大きくなると τ_L も増加するが、あるAN含有率を越えると減少する。すなわち、 τ_L はあるAN含有率で最大値をとる。それ

Table 2 AN content in the propellant added surfactants at the limiting viscosity for cast

Symbol	AN content in the propellant (wt%)	
	lower	upper
A	84.0	85.5
B	83.5	85.5
F	83.0	85.0
I	80.5	82.0
NA*	81.0	82.5

*: non-added agent

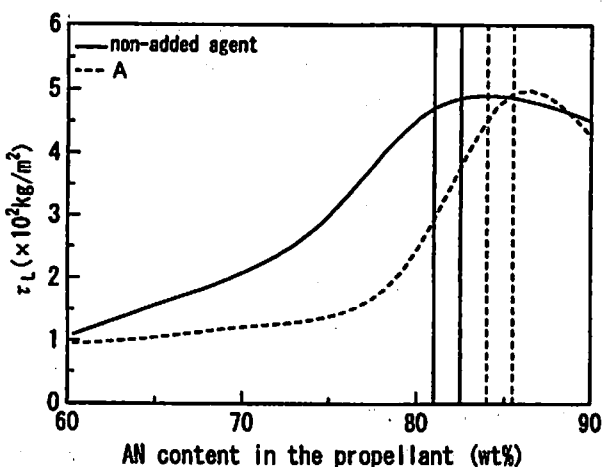


Fig. 7 Relation between shearing stress and AN content in the propellant at the limiting viscosity for cast

は、バインダ量が少なくなるとバサバサになり流動性がなくなり、小さい τ_L でもすべりが生じるようになるためであると考えられる。無添加の未硬化推進薬と比較して、A, BとFを添加した場合、AN含有率の増加にともない、 τ_L の増加は緩やかであり、 τ_L が最大となるときAN含有率は無添加のそれよりも大きかった。一方、Iを添加した場合、 τ_L が最大となるときAN含有率は無添加のそれとほとんど変わらなかった。

3.4 ANの限界含有率に対する界面活性剤の効果

HTPB 100に対して界面活性剤A, B, FあるいはIを1部添加した試料の一定量をそれぞれビーカーにとり、ANを加えていき、ANの限界含有率を求めた。この測定は5回おこなわれた。その結果をTable 2に示す。同表は5回おこなった測定値の上限と下限の範囲を示している。同表によれば、ANの限界含有率が3.2項で測定した粘度の測定可能な範囲外にあることがわかる。そのため、本実験の測定条件では粘度の結果からANの限界含有率について考察はできない。一方、Fig. 6に示した τ_L の測定結果によればTable 2に

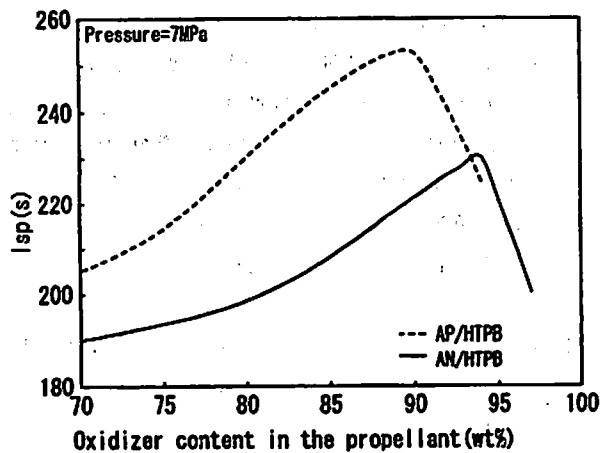


Fig. 8 Relation between specific impulse and AN content in the propellant

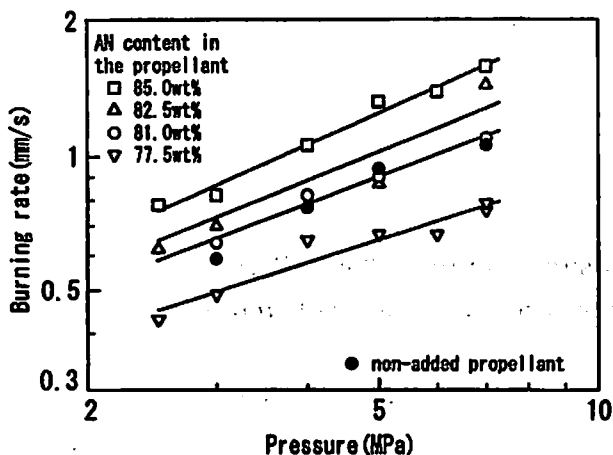


Fig. 9 Burning rate characteristics of AN/HTPB based propellants

示したANの限界含有率においても測定値が存在する。そこで、Fig. 6とTable 2に基づき、次のようにANの限界含有率について考察した。Fig. 6に示したAを添加した場合の r_L とAN含有率の関係にTable 2に示したANの限界含有率を併せ示したのがFig. 7である。なお、比較のために無添加の場合の関係を同図に併せ示す。同図によれば、ANの限界含有率は r_L の最大となるAN含有率の値の92~98%の範囲にあることがわかった。無添加、B、FとIについても、ほぼ同様の範囲にANの限界含有率が存在した。このことから、本実験装置を用いることにより容易にANの限界含有率を推定できることがわかった。Fig. 6とTable 2によれば、界面活性剤無添加の推進薬の限界AN含有率は81 wt%であったが、界面活性剤A、BあるいはFを添加することでAN含有率を85 wt%まで増加させることがわかった。

3.5 AN含有率と比推力の関係

AN含有率を変化させ、各AN含有率における理論

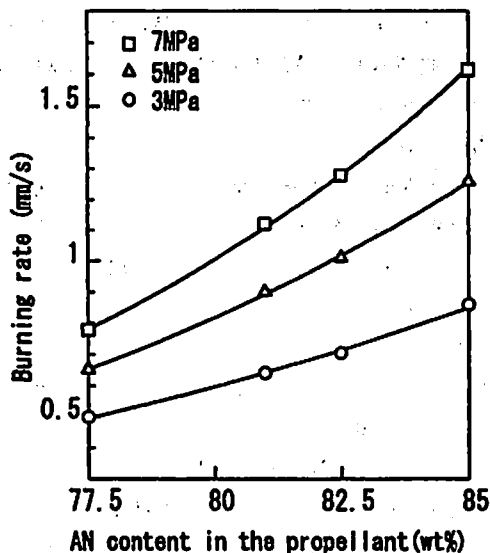


Fig. 10 Relation between AN content in the propellant and burning rate at 3, 5 and 7 MPa

Ispを算出した。計算にはNASA SP-273プログラムを用いた。Fig. 8に7 MPaにおけるAN含有率と理論Ispの関係を示す。比較のために、AP系推進薬の理論Ispを同図に併せ示す。同図によれば、AN系推進薬の理論Ispの最大値は230 sで、AP系推進薬の理論Ispの最大値は250 sであった。理論Ispが最大となるAN系推進薬のAN含有率は94 wt%で、AP系推進薬のそれは89 wt%であった。界面活性剤A、BあるいはFを添加するとANの限界含有率を85 wt%に増加できたが、そのときの理論Ispは208 sであった。界面活性剤無添加の場合の限界AN含有率81 wt%でのIspは200 sと比較して、理論Ispの増加は8 sであった。それは、最大理論Ispが得られるAN含有率は94 wt%であり、AN含有率の81から85 wt%の増加では、Ispの増加に対する効果は小さいことがわかった。Ispの増加に対する方法は第3報で提案する。

3.6 AN含有率と燃焼速度の関係

界面活性剤AをHTPB 100に対して1部添加し、AN含有率が77.5、81、82.5と85 wt%の推進薬を製造し、それらの燃焼速度を測定した。比較のために、界面活性剤を添加しないAN含有率81 wt%の推進薬の燃焼速度も測定した。それらの測定結果をFig. 9に示す。同図によれば、界面活性剤Aを添加したAN含有率81 wt%の推進薬の燃焼速度と界面活性剤無添加のAN含有率81 wt%の推進薬の燃焼速度がほぼ等しいことがわかる。このことから、界面活性剤Aの燃焼速度に対する影響はないと判断される。同図に基づき、3、5と7 MPaにおけるAN含有率と燃焼速度の関係を求めた。その結果をFig. 10に示す。同図によれば、AN含有率が85 wt%推進薬の燃焼速度は81

wt%のそれの約1.4倍であった。特に界面活性剤Aの添加は、推進薬中のANの限界含有率を85 wt%に増加させ、燃焼速度の増加に対して有効であった。

4. 結 論

- (1)未硬化推進薬の粘度の低下に対して、本実験で用いた界面活性剤中、ミリスチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムとリノール酸ナトリウム以外は効果があった。特にラウリルアミンは効果が大きかった。
- (2)本実験で用いた測定装置では、ANの限界含有率付近での粘度は測定ができなかったが、せん断応力はすべてのAN含有率で測定できた。
- (3)界面活性剤を添加しないで、推進薬を製造したところ、AN含有率が81 wt%の推進薬が製造できた。ラウリルアミンを添加した場合、ANの限界

含有率85 wt%の推進薬が製造できた。AN含有率が81 wt%の推進薬の燃焼速度と比較して、AN含有率が85 wt%の推進薬のそれは約1.4倍大きく、ラウリルアミンの添加は、燃焼速度に対する増加に有効であることがわかった。Ispに対しては、AN含有率が81から85 wt%に増加することによるIspの増加は8sであった。

文 献

- 1) 得猪治輔, 岩間 彬, 森本国雄, 斎藤猛男, 堀 恵一, 工業火薬協会平成元年度秋季講演会要旨集, 63 (1989)
- 2) 萩原 豊, 市川敏夫, 新保博徳, 鈴木正大, 工業火薬協会誌, 52, 6 (1991)
- 3) 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, 41, 125 (1980)

Ammonium nitrate based composite solid propellant (Part 2)

— Effects of the addition of surfactants on viscosity of uncured propellant —

by Youichi ARAKAWA*, Makoto KOHGA*, Hirotatsu TSUZUKI*
and Yutaka HAGIHARA*

In this work, effects of the addition of surfactants on viscosity and shearing stress of uncured ammonium nitrate (AN) based propellant were studied. Viscosity could not be decreased by the addition of surfactants such as sodium myristate, sodium stearate and sodium linolate. Lauryl amine was most effective for decreasing viscosity. By addition of lauryl amine, the propellant of 85 wt% AN content could be casted. Burning rate of the propellant of 85 wt% AN content was about 1.4 times bigger than that of the propellant of 81 wt% AN content.

(*Department of Chemistry, The National Defence Academy, Hashirimizu 1—10—20, Yokosuka 239, JAPAN)

訂正箇所	現 行	修 正 後
1) P. 150 右段 式(3)	$Pr = a + bP^{2/3}$	$\frac{P}{r} = a + bP^{2/3}$
2) P. 151 右段 上から4行目	化学反応速度パラメータ(a)	拡散速度パラメータ(b)
3) P. 156 右段 式(4)	$\Psi = \frac{1 - \sigma_P RT_S^2 / E_S}{T_S - T_0 - Q_S / C_P}$	$\Psi = \frac{1 - \sigma_P RT_S^2 / E_S}{T_S - T_0 - Q_S / C_P}$

P. 242に脱落しておりました

Table 4 Activation energy of decomposition evaluated from Kissinger's equation

Sample	ΔE (kJ/mol)
Mg(CDH) ₃ (ClO ₄) ₂	210.0
Zn(CDH) ₃ (ClO ₄) ₂	192.3