

Fig. 1 Scanning electron micrograph of porous AP particle.

いた推進薬の製造性と燃焼性についての基礎的知見を得ることを目的として、おこなわれたものである。

2. 実験

2.1 多孔質過安の調製

前報⁷⁾で述べたように、大きな孔を有しており、且

つ推進薬製造中につぶれることのないと考えられる多孔質過安を調整した。原料となる過安(試薬1級品、関東化学製)を振動ミルで粉碎し、粒径 $177\mu\text{m}$ 以上 $210\mu\text{m}$ 未満の粒子を取り出す。この粒子を1 Torr以下、約 310°C で約60分間加熱することで、多孔質化した。それらの粒子の一部をFig. 1に示す。

2.2 推進薬試料

本実験において用いた推進薬の組成をTable 1に示す。バインダーには末端水酸基ポリブタジエン(以下HTPBと略記する)を、硬化剤にはisophorone diisocyanate(以下IPDIと略記する)を用いた。なお、IPDIはHTPB100に対して7部、フマル酸第1鉄(以下FeFと略記する)は過安100に対して2部、それぞれ外割で添加した。なお、SEMによる観察では、多孔質過安は推進薬製造中につぶれていないと判断された。

2.3 燃焼速度の測定

試料推進薬は $\phi 10 \times 50\text{mm}$ の大きさに成形された。燃焼速度は密閉型燃焼器を用いて、絶対圧で $5\text{kg}/\text{cm}^2$ から $70\text{kg}/\text{cm}^2$ までの範囲で測定された。加圧には窒素ガスをを用い、推進薬初期温度としては $15 \pm 1.5^\circ\text{C}$ でおこなった。測定法としてはストランドに線径 0.25mm のヒ

Table 1 Propellant compositions used in this study (parts by weight)

No. of Prop.	HTPB	AP				FeF	IPDI
		PAP	GCAP	Medium Particle	Fine Particle		
A	37.3	62.7					2.6
B	32.1	67.9				1.4	2.2
C	20.0		80.0				1.4
D	20.0	8.0	72.0				1.4
E	20.0	16.0	64.0				1.4
F	20.0	24.0	56.0				1.4
G	20.0	32.0	48.0				1.4
H	20.0		80.0			1.6	1.4
I	20.0	8.0	72.0			1.6	1.4
J	20.0	16.0	64.0			1.6	1.4
K	20.0	24.0	56.0			1.6	1.4
L	20.0	32.0	48.0			1.6	1.4
M	20.0	37.6	42.7			1.6	1.4
N	20.0	48.0		20.5	11.5	1.6	1.4

AP : Ammonium perchlorate
 PAP : Porous ammonium perchlorate
 FeF : Iron fumarate
 Medium particle : $d_{50} = 63\mu\text{m}$

HTPB : Hydroxyl terminated polybutadiene
 GCAP : Ground commercial ammonium perchlorate
 IPDI : Isophorone diisocyanate
 Fine particle : $d_{50} = 23\mu\text{m}$

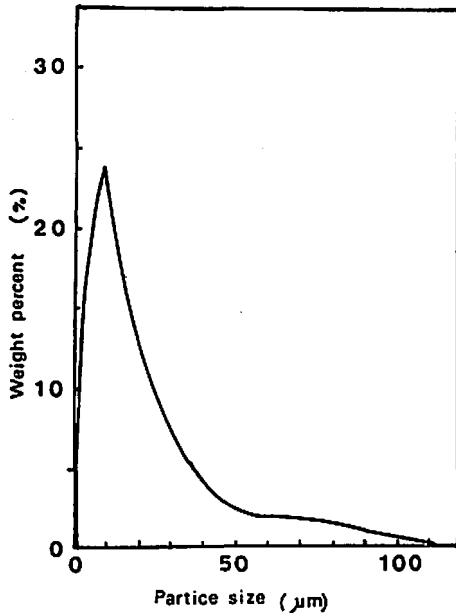


Fig. 2 The particle size distribution.

ューズを約20mm間隔で入れ、この二本のヒューズの切断の時間間隔をユニバーサルカウンター(岩通 5 C-7261)で測定する方法を用いた。なお、レストリクターとしてはセロテープを用いた⁶⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 多孔質過安の製造性におよぼす影響

本項における実験は、一定量の多孔質過安に対して、鋳込み可能な粘度に達するまでバインダー(HTPB)を順次増加させて作製した試料についておこなったものである。各試料の組成はTable 1に示される。最初に酸化剤として多孔質過安のみで推進薬Aを製造した。この場合には、Table 1のAに示されるように多孔質過安の含有率はわずか62.7wt%であった。この推進薬の燃焼速度は40kgf/cm²で3.6mm/secと低い。なお、測定は5回おこない、その平均値をもって燃焼速度とした。多孔質過安の含有率を増加させるために、スラリー粘度と燃焼速度増加効果を併せ持つことをすでに確認しているFeF₃を添加して、推進薬Bを作った。FeF₃の添加効果によって、多孔質過安の含有率は67.9wt%と増加した。このことは、スラリー粘度低下に対するFeF₃の添加効果が大きいことを示す。これの燃焼速度は40kgf/cm²で6.6mm/secと増加した。しかし、FeF₃を添加しても、多孔質過安の含有率を70wt%以上にすることはできなかった。

3.2 多孔質過安の燃焼速度におよぼす影響

前項において、多孔質過安のみでは、過安の含有率

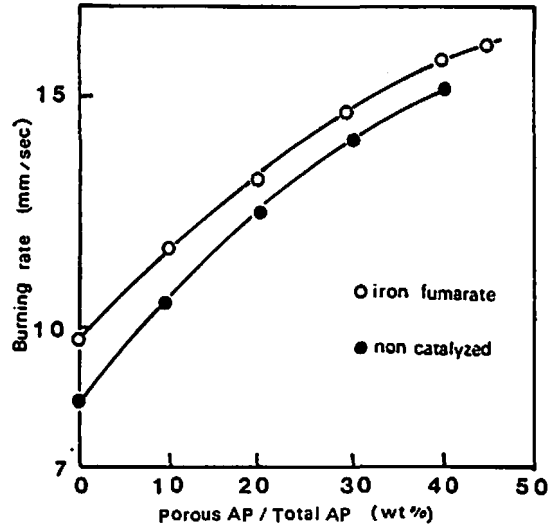


Fig. 3 Effects of porous AP on burning rate.

が70wt%以上の推進薬を製造することは極めて困難であることがわかった。すなわち、多孔質過安のみでは過安の含有率が低く、そのために、燃焼速度も低かった。それ故、多孔質過安の特性を活かすことができず、燃焼速度の大きい推進薬を得ることができなかった。そこで、本項においては、粉碎過安を用いて、推進薬中における過安含有率を80wt%に固定し、含有過安100に対し、その粉碎過安を、順次10部ずつ多孔質過安で置き換えた推進薬を数種製造した。Fig. 2に、使用した粉碎過安の粒度分布を示す。これらの推進薬の燃焼速度を40kgf/cm²で測定した。測定は5回おこない、その平均をもって、各試料の燃焼速度とした。Fig. 3は各試料の燃焼速度を全過安中の多孔質過安の含有率(wt%)の関係として示したものである。同図によれば、粉碎過安のみで製造した推進薬Cについて、その燃焼速度は8.4mm/secであった。粉碎過安の一部を多孔質過安に置き換えていくと(試料D~G)(添加物のない推進薬を●で示す)燃焼速度も増加し、過安中の多孔質過安が10wt%増すごとに燃焼速度は約20%程度増加していることがわかる。製造性からみると、粉碎過安の40wt%を多孔質過安で置き換えた所が鋳込み流動の限界であった。

この推進薬Gの燃焼速度は15.0mm/secで、推進薬Cのそれの約1.8倍と大きくなることがわかった。次に、FeF₃を添加して、同様に推進薬を数種製造した。Fig. 3に、これらの試料の40kgf/cm²における燃焼速度と多孔質過安の含有率の関係(FeF₃を添加した推進薬を○で示す)を併せ示す。同図によれば、FeF₃を添加した試料(H~M)とFeF₃を添加しなかった試料

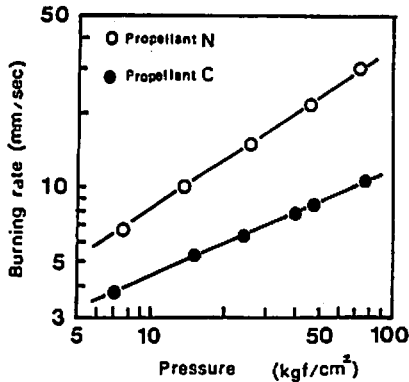


Fig. 4 Burning rate v. s. pressure.

(C~G)の燃焼速度の差が、FeFの燃焼触媒効果を示すものである。この効果は、多孔質過安の含有率に関係なく、ほぼ同じであると考えられる。FeFを添加した場合、多孔質過安の含有率を47wt%まで増加させることができた。この推進薬の燃焼速度は15.7mm/secで、推進薬Cのその約1.9倍であった。

以上のことから、全過安中に占める多孔質過安の割合が増加すると、燃焼速度は大きくなるのがわかる。これは、過安の多孔質化による比表面積の増加効果が粉碎による粒径の微粒化と同じ効果をもたらすことに起因していると考えられる。多孔質過安を用いて高燃焼速度の推進薬を作るには、推進薬中における全過安の含有率を80wt%以上に維持し、加えて全過安中に占める多孔質過安の割合を高くすることが必要である。そこで、次のような試みをおこなった。本実験においては、粒径が約193.5 μ mの粒子を多孔質化した。ここで、多孔質過安の粒径を約193.5 μ mとみなし、これを大粒子とした。前報⁷⁾¹⁰⁾における過安粒子の最密充填の知見に従って、大粒子である多孔質過安の粒径の約1/2.8に相当する約69 μ m粒子(粒子63 μ m以上77 μ m未満の粉碎過安粒子)を中粒子として、中粒子の粒径の1/2.8に相当する約23 μ m粒子(粒径44 μ m未満の粉碎過安粒子)を小粒子とした。大粒子:中粒子=7:3、中粒子:小粒子=6.4:3.6の割合で混合した。この3成分系の粒子を100g(多孔質過安60g、中粒子25.6g、小粒子14.4g)、HTPB25g、FeF2gとIPDI1.75gで推進薬(N)を作った。この推進薬(N)の未硬化状態におけるスラリーは鋳込み可能な粘度を有しており、過安粒子の充填性がスラリー粘度に与える影響は大きいことを再確認した⁹⁾¹⁰⁾。すなわち、全過安の含有率を増加させるのに過安粒子の充填性が重要な因子の一つであることがわかる。この推進薬(N)において、全過安の含有率を80wt%に保ちながら、多孔

質過安の全過安中に占める割合は60wt%まで増加させることができた。

この推進薬(N)を5~70kgf/cm²の圧力範囲で燃焼させた。その結果をFig.4に示す。同図によれば、40kgf/cm²における燃焼速度は20.0mm/secと大きく、ボールミルで粉碎した過安では達成できない燃焼速度である。比較のために、多孔質過安を含まない試料Cの燃焼速度を圧力範囲5~70kgf/cm²で測定した。この結果をFig.4に併せ示す。同図によれば、試料Nの圧力指数は0.66、試料Cのそれは0.44であった。このことから、多孔質過安は圧力指数を少し大きくすることがわかる。

4. 結 論

多孔質過安を用いて推進薬を作り、多孔質過安の製造性と燃焼性を調べた。その結果は次のように総括される。なお、バインダーとしてはHTPBを、硬化剤にはIPDIを用いた。IPDIはHTPB100に対して7部、フマル酸第1鉄(FeF)は過安100に対して2部、それぞれ外割で添加された。1)多孔質過安のみで推進薬を作ると、多孔質過安の含有率は62.7wt%で、燃焼速度も40kgf/cm²で3.6mm/secと小さかった。FeFを添加すると、多孔質過安の含有率は67.9wt%まで増加し、燃焼速度も40kgf/cm²で6.6mm/secとなった。スラリー粘度に対して、FeFは有効であることがわかる。しかし、FeFを添加しても、多孔質過安のみでは、その含有率を70wt%以上にはできず、燃焼速度も小さかった。2)粉碎過安を用いて、推進薬中における過安含有率を80wt%に固定し、含有過安100に対し、その粉碎過安を、順次10部ずつ多孔質過安で置き換えた推進薬を製造した。粉碎過安の40wt%を多孔質過安で置き換えた所が、鋳込み流動の限界であった。その燃焼速度は40kgf/cm²で15.0mm/secと粉碎過安のみのその約1.8倍となり、多孔質過安は大きな燃焼速度増加効果を有していることがわかった。FeFを添加すると、多孔質過安の割合を47wt%まで増加することができ、燃焼速度も40kgf/cm²で15.7mm/secとなり、粉碎過安のみのそれより約1.9倍増加した。3)多孔質過安を大粒子、平均粒子径が約69 μ mの粉碎過安を中粒子、平均粒子径が約23 μ mの粉碎過安を小粒子として、それぞれを60:25.6:14.4の割合で混合した過安を用いて、過安80wt%の推進薬を製造した。なお、フマル酸第1鉄を過安100に対して2部添加している。その推進薬の燃焼速度は40kgf/cm²で20.0mm/secと、前項の粉碎過安のみのその約2.4倍であった。

以上のことから、過安粒子の最密充填の知識に基づく充填性の改善とFeF添加によるスラリー粘度低下効果によって、多孔質過安の製造性に対する欠点を補うことができ、多孔質過安の特性を活かした高燃焼

速度の推進薬を製造することができた。

文 献

- 1) C. U. Pittman, AIAA, 7, 328 (1969)
- 2) 大弓義夫, 辻角信男, 大村 纈, 原田忠昌, 安星道宏, 工業火薬協会誌, 42, 144 (1981)
- 3) D. A. Flanigan, W. D. Stephens, S. L. Vance, AFRPL-TR-73-67, Sep. 1973
- 4) 萩原 豊, 伴木正士, 川村和郎, 伊東 威, 工業火薬協会誌, 49, 119 (1988)
- 5) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 44, 347 (1983)
- 6) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 46, 150 (1985)
- 7) 萩原 豊, 伊東 威, 工業火薬協会誌, 47, 238 (1986)
- 8) 伊東 威, 工業火薬協会誌, 21, 2 (1960)
- 9) 伊東 威, 萩原 豊, 池本宏一, 工業火薬協会誌, 28, 391 (1967)
- 10) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 32, 142 (1971)

Effects of Porous Ammonium Perchlorate on Burning Rate and Slurry Viscosity of AP-HTPB Composite Propellant

by Yutaka HAGIHARA* and Masashi BANKI*

It is the purpose of this paper to obtain the basic information on propellant containing porous ammonium perchlorate (PAP). From this investigation the following results were obtained. (1) The bulk density of porous ammonium perchlorate (PAP) was smaller than that of ground commercial AP (GCAP) and the fact was the cause for an increase in slurry viscosity of AP-HTPB composite propellant containing PAP. The maximum content of PAP in propellant was 62.7wt%, and its burning rate was 3.6mm/sec at 40kgf/cm². (2) When 40 wt% of GCAP in the propellant containing 80 wt% GCAP, was replaced by PAP, slurry viscosity of this propellant reached a limit of casting. Burning rate of this propellant was 15mm/sec at 40kgf/cm². By the addition of 2 parts of iron fumarate (FeF) to 100 parts of AP, slurry viscosity of propellant was decreased, and consequently the content of PAP was increased up to 47wt% of the quantity of AP. Its burning rate increases to 17mm/sec at 40kgf/cm². (3) On the base of knowledge of packing model of trimodal system, it had been tried to increase PAP/GCAP ratio in the propellant containing 80wt% AP and 1.6wt% FeF. Three kinds of AP particles described below were used. They were PAP as coarse particle (d_c), 67 μ m particle sieved from GCAP as medium particle (d_m), and 23 μ m particle sieved from GCAP as fine particle (d_f). These three kinds of AP particles (d_c , d_m and d_f) were mixed in the ratios 60.0 : 26.6 : 14.4 and the slurry viscosity of the propellant which was composed of them was low enough to cast. Its burning rate was 20mm/sec at 40kgf/cm² and could not be obtained by propellants using GCAP.

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