



アルカリおよびアルカリ土金属炭酸塩を添加したAPの熱分析および SrCO_3 とOxamideを添加したAP/HTPB/Al系推進薬の $\phi 140\text{mm}$ モータへの応用

齊藤猛男*, 岩間 彬*, 堀 恵一*
得猪治輔*, 鈴木聡介**, 森本国雄***

リチウム、ストロンチウムおよびバリウムの炭酸塩を過塩素酸アンモニウムへ添加し高圧アルゴンガス中における示差熱, ならびに常圧雰囲気下における急速加熱熱天秤試験を行なった。

前者の実験では加熱速度が小さい領域において分解開始温度(着火温度)は、過塩素酸アンモニウムの発火温度よりはるかに下回るが、加熱速度を上昇させてゆくと単調に着火温度が上昇する。もし、加熱速度が $10^\circ\text{K}/\text{min}$ と実際の燃焼状況のもとでAP粒子が受ける加熱速度まで外挿すれば、着火温度はAPのそれを越え、これら炭酸塩の添加によって相対的に着火し難くなると考えられる。事実、急速加熱熱天秤では、ある臨界加熱速度を越えると、着火までの分解量がAPのそれより大きくなり、線燃焼速度の低下をもたらす根拠を示した。これら3種の添加剤を含むAPの熱分析結果について比較検討がなされている。また、炭酸バリウムの添加によってAPの分解は、 $2.5\sim 20\text{K}/\text{min}$ と低加熱速度の場合でも著しく抑制されることを認めた。

T-バーナ試験では炭酸ストロンチウムを添加したHTPB/AP/Al系推進薬が長さ方向の音響的振動燃焼を起こし易いことが判明した。しかし、 $\phi 140\text{mm}$ 内面燃焼型モータで地上燃焼試験を行なったところ、燃焼後期に燃焼圧力が急上昇した後、ほぼ同水準の圧力を保って燃焼が終わる台地状の圧力-時間特性を示し、解明すべき問題点であることを指摘している。

この現象は燃焼速度抑制剤にオキサミドを用いた場合には認められず正常な燃焼をするので、当面 $\phi 140\text{mm}$ モータはこれを添加成分とする推進薬で実用化に踏み切った。

1. はじめに

LiF , SrF_2 , BaF_2 などアルカリおよびアルカリ土金属のふっ化物および Li_2CO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 などの炭酸塩は、過塩素酸アンモニウム(AP)/有機重合燃料薬結合剤からなる推進薬の線燃焼速度抑制剤として知られ、特にふっ化物は $\phi 100\sim 200\text{mm}$ 級の内面燃焼型モータに広く活用されている¹⁾。ここで、燃料薬結合剤とは、ポリウレタン、ポリブタジエン/アクリル

酸の共重合物や、さらにアクリロニトリルを加えた三量重合物、末端カルボキシ基ポリブタジエン、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)などを指す。

これまでに、 LiF に代表されるアルカリ金属ふっ化物、 SrF_2 や BaF_2 などアルカリ土金属ふっ化物の燃焼抑制の機構は、ほぼ明らかにされている²⁾。しかし、炭酸塩を添加した推進薬グレインの実機応用例は我が国³⁾以外では公表された報告がほとんど見当らず、燃焼特性はもとより、これらの化合物の添加による非正常燃焼発生機構など、いくつかの解明すべき問題が残されている。

本報は、 Li_2CO_3 と BaCO_3 を含有する推進薬に対しては、燃速測定と熱重量分析の結果と触媒作用についての考察を記述するにとどめ、 SrCO_3 を添加したAP/HTPB/Al系推進薬に対しては、 $\phi 140\text{mm}$ 小型モータへ適用する開発研究の途上で見出された燃焼特性まで述べている。

1990年1月12日受理

*宇宙科学研究所

〒229 神奈川県相模原市由野台 3-1-1
TEL 0427-51-3911

**アーサーアンダーセンアンドカンパニー

〒107 東京都港区赤坂 7-1-16
TEL 03-470-9241

***東洋大学工学部

〒350 川崎市麻生区中野台 2111
TEL 0486-43-3288

Table 1 Test Propellant Compositions

(Unit wt%)

Ingredients		Type	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	A	B	C
AP	Particle Size 100 μ m		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.8	7.7	7.6
	Particle Size 200 μ m		69.9	—	17.5	69.7	—	17.4	69.4	17.3	17.3	17.3	15.5	15.5	15.2
	Particle Size 400 μ m		—	69.9	52.4	—	69.7	52.3	—	52.1	52.1	52.1	46.6	46.5	45.7
	Subtotal		69.9	69.9	69.9	69.7	69.7	69.7	69.4	69.4	69.4	69.4	69.9	69.7	68.5
Liquid Ingred- ients	R-45M		—	—	—	—	—	—	—	12.5	12.5	12.5	12.9	12.7	12.6
	JSR-HTPB		8.6	8.6	8.6	8.5	8.5	8.5	8.4	—	—	—	—	—	—
	TF-PB		3.7	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	—	—	—	—	—	—
	NF-PB		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—
	Cross-Linker	IPDI	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
	Bonding Agent	HX-752	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		MT-4	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Catalyst	DBTDL	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—	—	—	—	—	—
Subtotal		14.1	14.1	14.1	13.9	13.9	13.9	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	14.1	13.9	13.8
Al		16.0	16.0	15.9	15.9	15.9	15.9	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8	16.0	15.9	15.7
Burn- ing Rate Depres- sants	SrCO ₃		—	—	—	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	—	—	—	0.5	—
	Li ₂ CO ₃		—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	BaCO ₃		—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—
	Oxamide		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0

2. 供試推進薬原料

燃焼負触媒として、本実験に用いた Li_2CO_3 、 SrCO_3 および BaCO_3 は、いずれも化学試薬一級、99.5%以上の純度を持ち、平均粒径はそれぞれ、約150、100および $80\mu\text{m}$ である。また、オキサミド(Oxamide, $\text{H}_2\text{NCOCONH}_2$)も試薬一級で平均粒径は約 $300\mu\text{m}$ とやや粗いものを使用した。APは日本カーリット㈱から供給され、純度99.7%で、平均粒径400、200および $100\mu\text{m}$ のものを準備し、mono-, bi-, triple modalと必要に応じて粒度の異なるものを混ぜ合わせて用いた。また、本研究に供したアルミニウム粉は5~7 μm の球状のものである。燃料兼結合剤は米国Sartomer社製のR-45M HTPB(ラジカル重合)、レストリクタには日本合成ゴム㈱(JSR)のHTPB(アニオン重合)と三洋化成㈱製の三官能(TF HTPB)の混合物

を西独ヒュルス社製のイソホロンジイソシアナート(IPDI)で架橋、硬化させた。また、JSR-HTPBを用いた推進薬には可塑剤として、官能基を持たないポリブタジエン(NFPB, 日本ゼオン㈱)を加えた。

Table 1に本研究に用いた試料推進薬の組成を示す。なお、ボンディング剤(Bonding Agent)はコンボジット推進薬を充填する実機モータで、グレイン物性の最低要求基準を確保する目的で添加されるもので、ちなみにMT-4は[1-(2-メチル)-アジリジニル]フォスフィンオキソド、アジピン酸、および酒石酸を20:7:3のモル比で混合したときの反応生成物、そしてHX-752は1,1'-(フェニレンジカルボニル)ビス2-メチルアジリジンである。

3. 線燃焼速度と熱重量分析

Figs. 1~5にⅣ~ⅩⅢの組成の線燃焼速度の測定結果を示す。

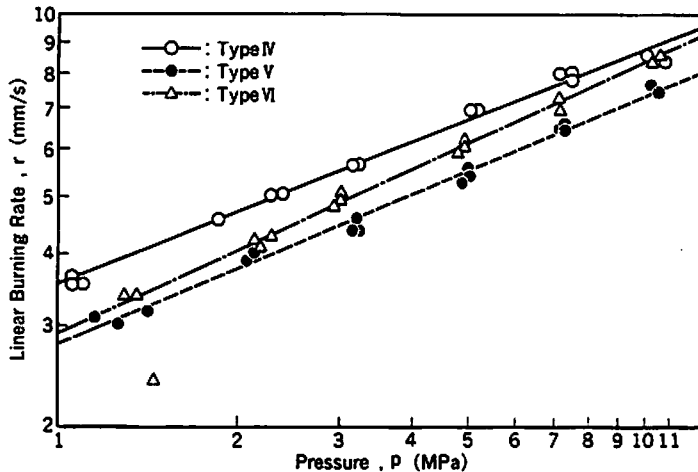


Fig. 1 Linear burning rates for type IV, V and VI compositions.

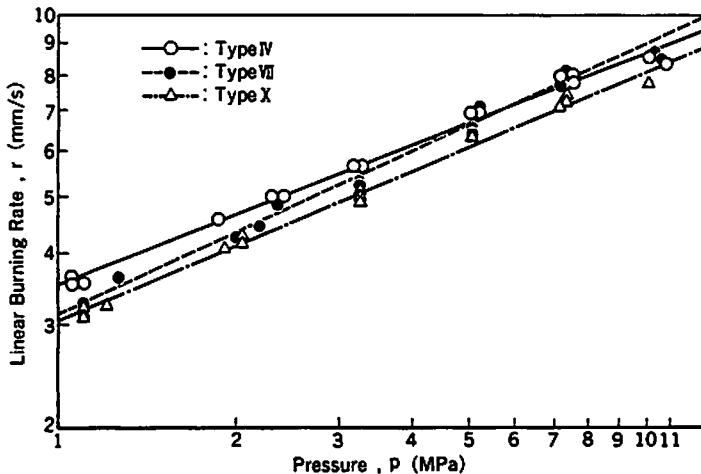


Fig. 2 Linear burning rates for type IV, VII and X compositions.

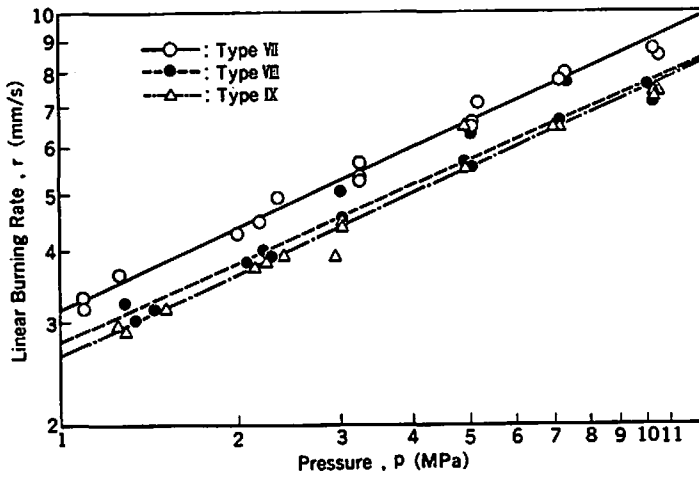


Fig. 3 Linear burning rates for type VII, VIII and IX compositions.

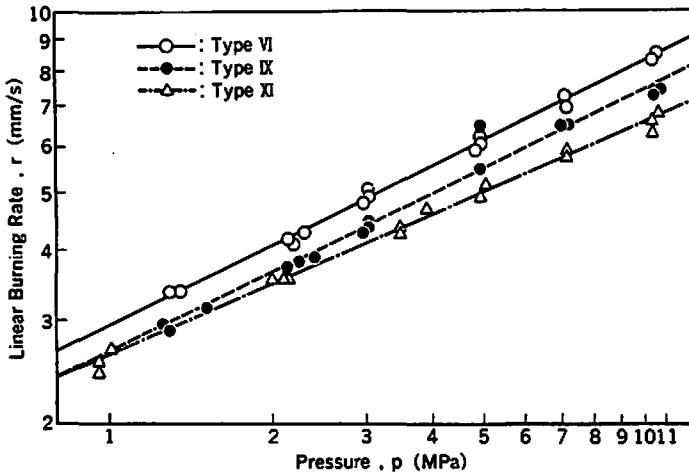


Fig. 4 Linear burning rates for type VI, IX and XI compositions.

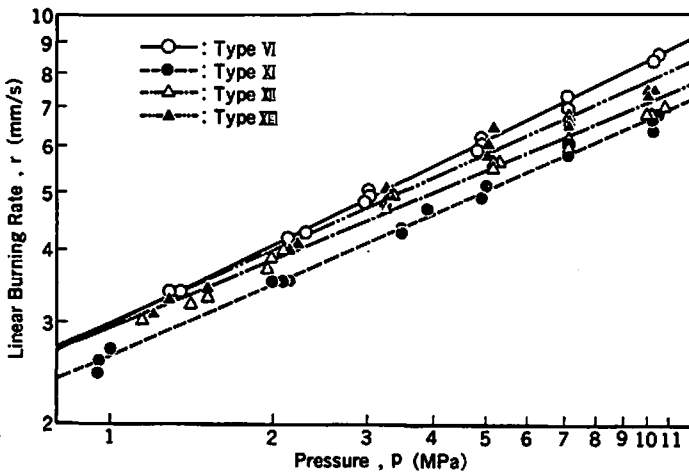


Fig. 5 Linear burning rates for type VI, XI, XII and XIII compositions.

Fig. 1はAPの粒度分布のみを変えて、線燃速がどのように変化するかを示す。低燃速化の実施例は我が国の気象観測ロケットMT-135に見られ、線燃速を比較的粗いAPを用いて抑制している。次に、 SrCO_3 の負触媒効果であるが、Fig. 2, Fig. 4およびFig. 1とFig. 3の比較から明らかであり、0.5~1.0wt%の添加によって12~15%の線燃速低下がもたらされる(この低下の度合いは、オキサミド2wt%添加時とほぼ同等である)。また、今回用いた3種の炭酸塩の燃速抑制効果は、 SrCO_3 が最も有効で、後は Li_2CO_3 、 BaCO_3 の順となっている(Fig. 5参照)。

次に、高圧示差熱分析装置により平均粒径 $100\mu\text{m}$ のAPに Li_2CO_3 を10wt%含有する混合物の着火温度を調べた結果をAP単体のそれと比較すべく窒素雰囲気圧との関係を探った。ここで、着火温度とは温度-時間曲線の微分値が急増する時点での温度と定義している。データは広範囲にばらつき、特に高圧雰囲気下では、着火前反応で発生した可燃ガスが窒素雰囲気中で希釈される割合が増す一方、表面近傍における気相反応速度自身は高まり、両過程の綱引きとなり着火温度データのばらつきは大きくなっている。しかし、Fig. 6の直線はこれらのデータの相関分析によって得られた回帰曲線で圧力上昇とともに着火温度は漸次低くなることを明らかにしている。このことは Li_2CO_3 のみならず、 SrCO_3 、 BaCO_3 にもあてはまり、低加熱速度の場合、アルカリ土金属炭酸塩の添加がAPの着火温度を下げる傾向を持つことは確実である。

次に、圧力を一定(5 MPa)にして加熱速度をパラメータとした時に、着火温度がどう変化するかを調べた結果をFig. 7とFig. 8に示す。Fig. 7より、 SrCO_3 を10wt%添加すると、AP単体よりも着火温度が下がり、加熱速度を上げると、着火温度は次第に上昇することがわかる。

Fig. 8は着火温度と加熱速度の関係をアレニウスプロットした結果である。 SrCO_3 、 BaCO_3 のいずれもAPへの添加により、低加熱速度においてはAP単体の着火温度より低いところで着火するが、加熱速度を上げていくと次第に上昇、AP単体の着火温度に近づき、その時の反応は激しさを増す。加熱速度2.5~20 K/minの範囲は推進薬が定常燃焼するとき未燃側が加熱される速度、 10^6K/min のオーダーと比べてあまりにもかけ離れているが、Fig. 8は加熱速度を飛躍的に上昇させれば着火温度はAP単体のそれを越える可能性は極めて大であることを示唆している。

鳥飼ら⁹⁾は、大気圧下における熱重量分析において、加熱速度を増してゆくと実験可能な範囲内では着火温度はAP単体のそれを越えることはできないが、次第

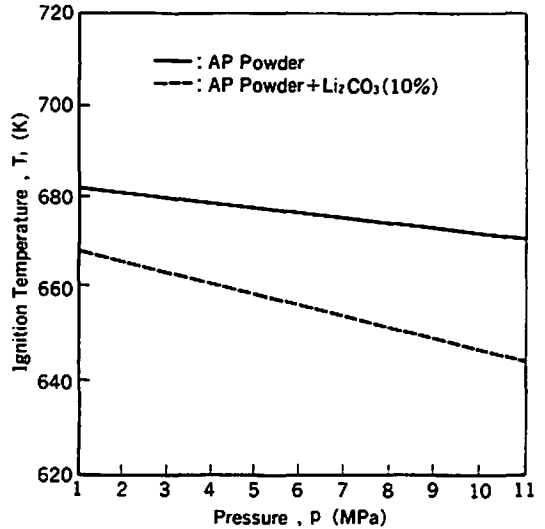


Fig. 6 Ignition temperatures of ammonium perchlorate powders with Li_2CO_3 and without, varied with ambient pressures. Here, the ignition temperatures are measured by means of differential thermal analysis at a rate of 20 K/min.

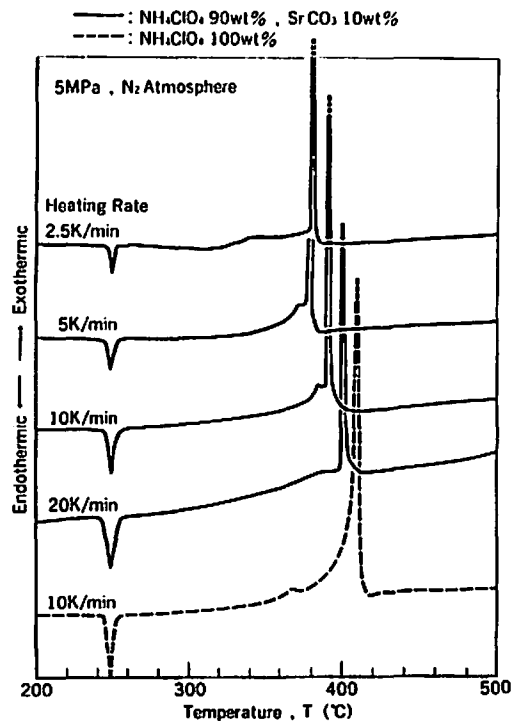


Fig. 7 Differential thermal analysis curves for NH_4ClO_4 (AP) and NH_4ClO_4 including SrCO_3 .

にAPの着火温度に近づいてゆくと述べている。彼等は大気圧下における熱重量分析で、重量減少開始速度

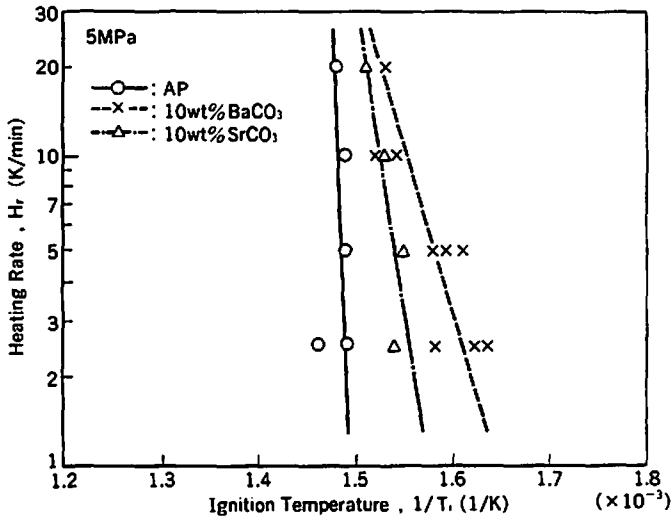


Fig. 8 Arrhenius plots of heating rate versus ignition temperature NH_4ClO_4 (AP) and NH_4ClO_4 including BaCO_3 and SrCO_3 .

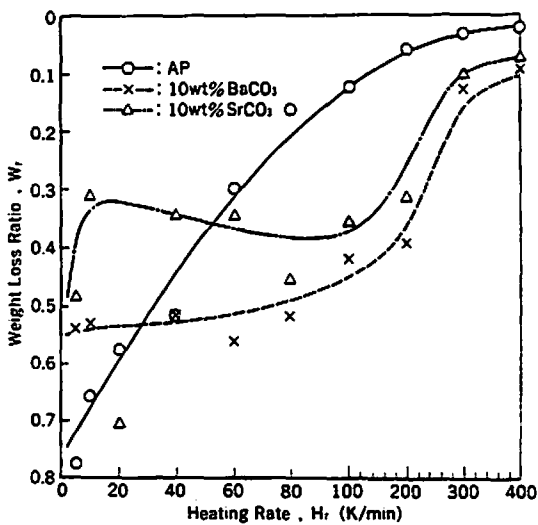


Fig. 9 Relationship between weight loss ratio up to ignition and heating rate for NH_4ClO_4 and NH_4ClO_4 including BaCO_3 and SrCO_3 . These data are obtained by means of rapid heating thermogravimetry.

が最大となる温度が燃焼時の表面温度と相関を持つことを前提として SrCO_3 を添加した AP/HTPB 推進薬の表面温度が加熱速度を 10^6K/min と、実際の燃焼条件へ熱分析値を外挿すれば、 SrCO_3 を含まない推進薬および AP 単体の燃焼時の表面温度を上回ることが予測できると主張している。事実、燃焼時の表面温度が上昇することを熱電対測定で裏付け、解析結果でも同様の結果を得ている。このように、示差熱実験で重量減

少速度が最大となる温度を、燃焼時表面温度 (T_s) と相関させるならば、 BaCO_3 を添加した時の加熱温度と T_s の関係も SrCO_3 添加の場合と同様の傾向を見せる。

燃焼条件に適う加熱速度まで飛躍的に増加させなくても、この傾向が正しいかどうか確かめるため、赤外線による急速加熱源を持つ熱天秤実験を 1 気圧、窒素雰囲気中で行なった。Fig.9 は、 SrCO_3 および BaCO_3 を添加した AP がある限界加熱速度を越えると、着火発生までの熱分解重量の試料初期重量に対する比 W_r のデータが AP 単体の W_r より小さくなることを示している。したがって、加熱速度を高めた条件では、より推進薬分解が多く進まないことと着火に至らしめないことが、これら燃焼負触媒が有する機能であろう。

AP 単体および AP/HTPB の燃焼時でも、表面温度はそれぞれ 810K 、 1140K で、一方、 SrCO_3 と BaCO_3 の分解温度は常圧・低加熱速度の条件のもとでさえ、 1610K と 1720K で前者と比べて遥かに高く、燃焼表面では両炭酸塩とも未分解のまま気相へ放出される。したがって、 SrCO_3 と BaCO_3 はいずれも AP の固相分解に対して負触媒作用を持ち、 $\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO}_2$ による気相反応の減速作用は少ないと考えられる。実際、これら燃焼抑制剤は、たとえば SrCO_3 を添加した場合、燃焼表面における温度勾配を変化させず⁵⁾、燃焼表面近傍の気相反応を遅滞させる効果を与えていないことがうかがえる。

BaCO_3 は加熱速度が 2.5K/min と極めて低い条件では、AP の凝縮相反応速度を著しく遅滞させ、着火には至らないことを、Fig.10 が示している。しかし、

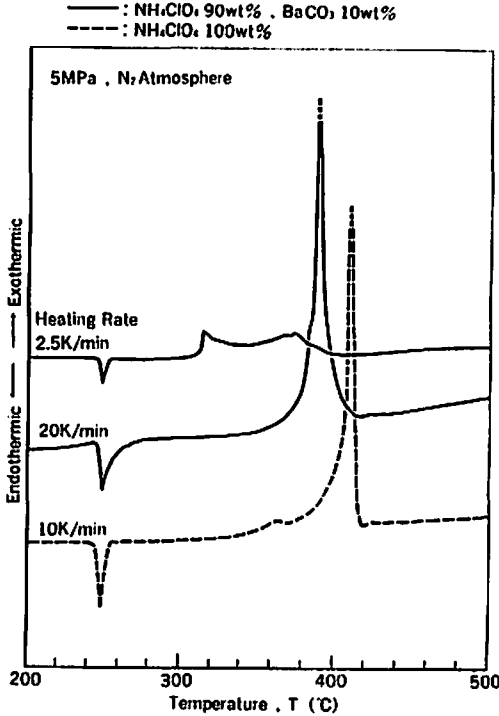


Fig. 10 Differential thermal analysis curves for AP and NH_4ClO_4 including BaCO_3 .

加熱速度を上げると、 BaCO_3 添加APは SrCO_3 添加の場合と比べると着火温度が低く、同じ添加量では、燃速抑制効果は、 BaCO_3 の方が優れているとはいえない。しかし、Figs. 8や9から高压領域、急速加熱の場合は BaCO_3 と SrCO_3 の効果はほぼ同じ程度であることが判明した。

Li_2CO_3 の分解温度点は常圧低加熱速度の場合、890 K付近にあり、AP/HTPB推進薬の燃焼表面温度1140 Kより低いが、燃焼時のAPの燃焼表面温度810

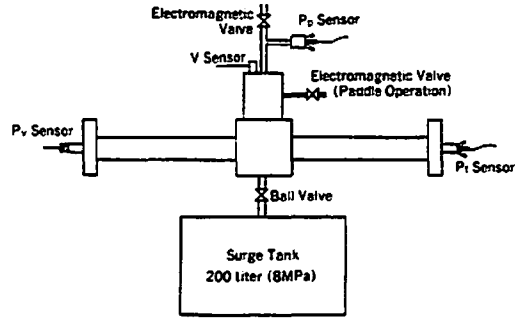


Fig. 11 Schematic setup of T-burner.

Kよりも高い。しかし、ロケットモータの定常燃焼条件のもとでは、 Li_2CO_3 の分解は高温側へ移動し、5 MPaにおいては1150 K付近に達するので、その燃速抑制作用点は、やはり凝縮相にあると考えてよさそうである。ただし、 Li_2CO_3 の線燃速低減効果は小さく、さらにその潮解性が、推進薬添加剤として実用上の難点となっている。

4. T-バーナ実験

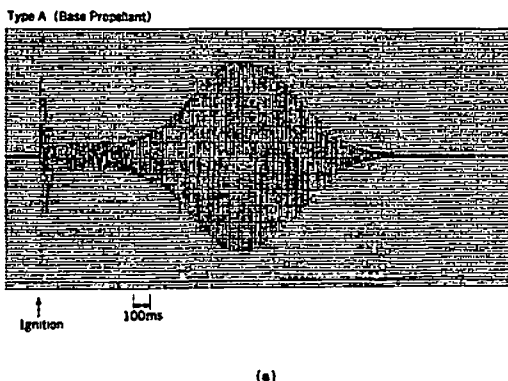
音響学的不安定燃焼の発生し易さを判定するために、開発目標のロケットモータの長さとはほぼ見合う条件でパドル付きT-バーナ (Fig. 11)により着火直後の管内圧力の立上りと燃焼終了時の減衰定数から、 K 値を求めてみた。Fig. 12は組成A、Bの推進薬試料で観測された振動である。ここで、 K は振動燃焼の起こし易さを表す尺度で、次式で与えられる。

$$K = \alpha_b / f$$

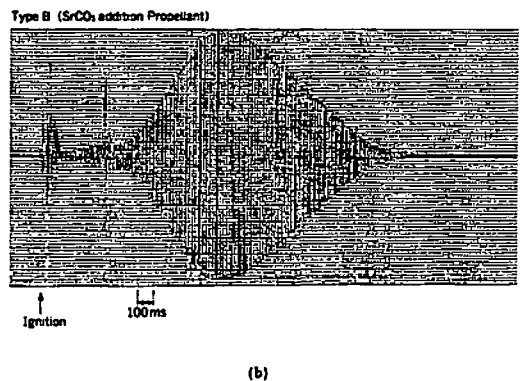
$$\alpha_b = \alpha_g \times A_p / A_b$$

$$\alpha_b = \alpha_g - \alpha_d$$

ここに、 α_g と α_d はそれぞれFig. 12の振動の増幅と減衰の包曲部分を $P_0 \exp(\alpha t)$ と仮定した場合に求められる α の値である。また、 A_p と A_b はそれぞれT-バーナのポート面積 (9 cm^2)と推進薬試料の燃焼面積を



(a)



(b)

Fig. 12 Growth and decay of pressure oscillations in the T-burner for conventional propellant type A and propellant B including SrCO_3 .

Table 2 T—burner data for type A and B propellant.

Sample	Burning pressure P (MPa)	Burner Length L (m)	α_g	α_d	α_b	α_{bT}	f(Hz)	K(s)
Type A	6.2	1.9	6.41	-12.6	19.01	1.07	230	4.65×10^{-3}
Type B	6.2	1.9	13.60	-11.9	25.50	1.43	223	6.41×10^{-3}

IR-140

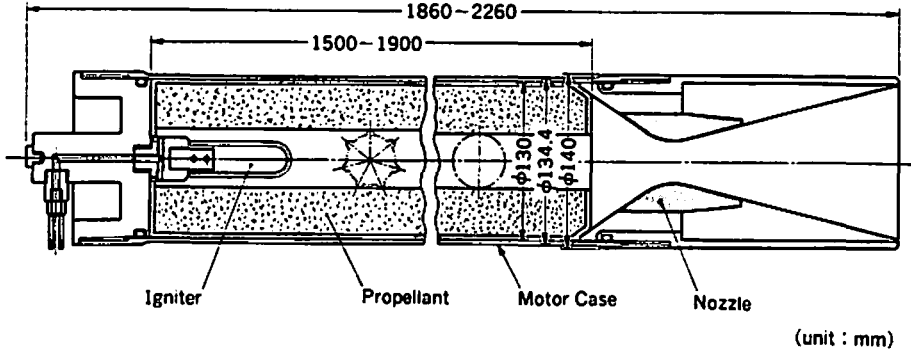


Fig. 13 φ140mm rocket motor.

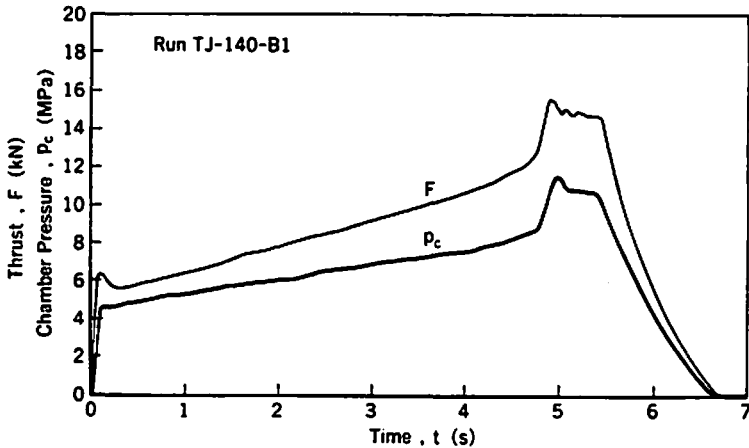


Fig. 14 Typical chamber pressure and thrust-time histories for φ140mm motor loading L1500mm AP/HTPB/Al propellant grain including 0.5wt% SrCO₃.

表わし、 f と t はそれぞれ観測された振動周波数と時間、そして P_0 は定常圧力である。

Table 2は、このT—バーナ実験結果をまとめたもので、SrCO₃の添加は縦方向の振動燃焼を起り易くすることを警告している。しかし、実験のモータでみられる不安定燃焼は、次に述べるように縦方向の振動燃焼が観測されず、LiF添加でしばしば発生する縦方向の振動モードと対照的な違いをみせる。

5. 140mmロケットモータへの応用

Table 1に示す組成A、B、Cの推進薬を用い、実験型モータで地上燃焼実験を行なった。グレインの有効外径は126mm、初期内孔形状は前半分は単孔、後半分はギャ孔である。この推進薬グレインの実用化を目指し、Fig. 13に示す薄肉モータで地上燃焼を合計10回行ない、グレインの長さも1500~1900mmと変えたが、SrCO₃添加推進薬はいずれの場合も例外なくFig. 14に示すような燃焼曲線が得られた。燃焼末期に圧力がある限界を越え、内孔形状が大きくなり、ノズル側レ

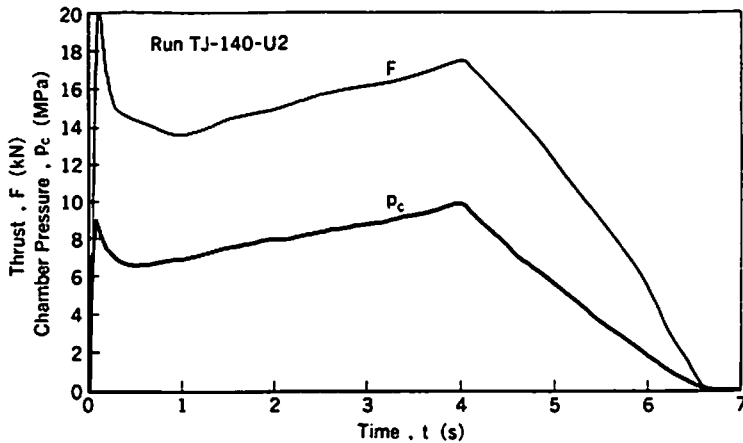


Fig. 15 Typical chamber pressure and thrust-time histories for $\phi 140\text{mm}$ motor loading L1900mm propellant grain. The composition is type C shown in Table 1.

ストリクタが露出する状況になると、例外なく圧力、推力レベルが急上昇し、見掛けは台地状に落ち着いて燃焼が終了する。

SrCO_3 添加AP/HTPB/Al推進薬のモータで現れる極めて再現性が高いこのような非正常燃焼は歪みゲージ型の圧力変換器(固有振動数22kHz)では捕捉できない高周波不安定燃焼、すなわち径または正接方向の振動モードである公算が強い。もし、縦方向の振動ならば約260Hzが基本周波数であるから測定可能な筈である。また、老化したラジカル重合系HTPB推進薬では、アルカリ土金属炭酸塩を加えない場合でも同様の現象が発生することを付言しておく。

Fig. 15は推進薬AにOxamideを2wt%含むグレインを140mmモータへ適用した場合の燃焼圧力-時間曲線である。 SrCO_3 に代えて、Oxamideを燃焼負触媒として用いると、他は同一成分の推進薬グレインで、これまで一度も振動燃焼や非正常燃焼を経験していない。

このOxamide含有推進薬を用いたロケットモータは打上げにも成功し、気象観測向けに既に使用されている。

6. 結論

(1) LiCO_3 , SrCO_3 および BaCO_3 を添加したAPは高圧示差熱装置で着火温度を測定すると、低加熱速度のもとでは、一旦APの着火温度を下まわすが、加熱速度を増加していくと着火温度は次第に高まり、APのそれに近づく。

(2) いずれのアルカリ土金属炭酸塩もAPの固(液)気転換を妨げて、線燃焼速度を抑制しているものと考えられ、固相触媒として作用しており、気相での自己分解による CO_2 の発生は線燃焼速度抑制に関与するところは少ない。

(3) BaCO_3 は低加熱速度の状態では著しくAPの高温分解反応を抑制するが、 SrCO_3 よりも燃速抑制に対する効果はやや劣る。アルカリ土金属炭酸塩の線燃速抑制効果の序列をつけると、 $\text{SrCO}_3 > \text{BaCO}_3 \geq \text{Li}_2\text{CO}_3$ となる。

(4) 急速加熱をなし得る熱天秤実験によって、加熱速度を増加させると、これらの推進薬はある臨界加熱速度から、 SrCO_3 と BaCO_3 を添加したAPの着火に至るまでの分解率はAP単体の場合より小さいことが判明した。したがって、定常燃焼維持のためには表面温度を高く保持する必要が生じ、燃焼面近傍のAPの分解を遅滞させる。このような振舞が線燃速の低下をきたす方向に作用することは明らかである。

(5) SrCO_3 を添加したAP/HTPB/Al推進薬は、それを添加しない推進薬と比べると、5°クラスのロケットに用いた時、縦方向の音響燃焼振動を発生し易い性質を有することを示している。

(6) 一方、径140mm、初期内孔断面が円形のロケットモータにこの推進薬を適用してみると、見かけ上台地状の圧力-時間曲線が燃焼末期に現れる。慣用の歪みゲージ型の圧力変換器では検出できない極めて高い周波数域での径、あるいは正接方向の燃焼振動が発生しているのが実態ではないかと思われるが、まだ高周波圧力振動センサによる確認はなされていない。

(7) Oxamideを燃速抑制剤とするAP/HTPB/Al推進薬を上記ロケットモータに応用した場合、振動燃焼、非正常燃焼とも発生しない。

謝辞

本研究の遂行にあたって日産自動車柳川越事業所のスタッフの方々の協力を受けた。ここに厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 岩間 彬, 青柳鐘一郎, 祖父江照雄, 山崎毅六:
"ポリウレタン-過塩素酸アンモニウム系推進薬
の燃焼安定性におよぼす燃焼速度抑制触媒の影
響"東大宇宙航空研報告 2, 2(B), pp.
680-737 (1966) ほか
- 2) Naminosuke KUBOTA and Norimasa HIRATA :
" INHIBITION OF LiF ON THE COMBUS-
TION OF AMMONIUM PERCHLORATE PRO-
PELLANTS " 20th Symposium (International)
on Combustion, pp 2051, The combustion In-
stitute, 1984
- 3) 鈴木聡介:"コンボジット推進薬の特性評価に関す
る研究"東大工学部反応化学科修士論文(1986)
- 4) 鈴木聡介, 岩間 彬:"SrCO₃を添加したHTPB
推進薬グレインの燃焼特性"第25回燃焼シンポジ
ウム前刷集 pp. 226-228 (1987)
- 5) 宮田行正, 久保田浪之介, 鳥飼隆顕:"SrCO₃の負
触媒効果について"工業火薬協会 平成元年度講演
要旨集 pp. 89-90 (1989)

Thermal Analysis of Ammonium Perchlorate Modified by Adding the Carbonates
of Alkaline- and Alkaline Earth Metals and Application of AP/HTPB/Al
Propellants Containing SrCO₃, and Oxamide to 140mm Motors

by Takeo SAITOH*, Akira IWAMA*, Keiichi HORI*
Harusuke TOKUI*, Sohsuke SUZUKI** and Kunio MORIMOTO***

Differential thermal analysis at elevated pressures indicates that the addition of the carbonates of alkaline - and alkaline earth metals (Li₂CO₃, SrCO₃ and BaCO₃) lowers the ignition temperature of ammonium perchlorate (AP). However, the ignition temperatures become monotonically higher with the increase in heating rate, and the gradients of the semi-logarithmic relation between heating rate and ignition temperature for pure AP and AP containing carbonates are different. Therefore, there is a possibility that the ignition temperature of AP containing carbonates may be higher than that of pure AP at high heating rate in the steady-state burning condition of rocket motors. It was verified by rapid heating thermogravimetry that these carbonates addition retards the ignition of AP at the heating rate over a limit. It was noted also that AP decomposition is significantly suppressed by the addition of BaCO₃ even at low heating rate, 2.5-20K/min. Although T-burner experiment provided the data showing that this propellant is constitutionally predisposed to unstable combustion of longitudinal acoustic mode, the static firing tests of the motors of $\phi 140\text{mm} \times 1500 \sim 1900\text{mm}$ loaded with AP/HTPB/Al propellant grain containing SrCO₃ showed a tableland-like pressure-time history but no pressure oscillation was detected. The similar propellant grains containing oxamide as another burning rate depressant promise stable burning for practical $\phi 140\text{mm}$ inside burning motors.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, Ministry of Education,
Culture and Science

3-1-1 Yoshinodai Sagamihara, Kanagawa 229 JAPAN

**Arther Andersen and Co.

Nissei Akasaka Daini Bldg., 7-1-16 Akasaka Minato-ku, Tokyo 107
JAPAN

***Faculty of Engineering, Toyo University

2100 Nakanodai Kujirai Kawagoe, Saitama 350 JAPAN)