

Table 1 HMX-based propellant compositions

	BDR	HMX	CuCr	PbCi	PbSt	PbHx	FeC	CB
1	25.0	75.0	—	—	—	—	—	—
2	24.0	72.2	1.9	—	—	—	1.9	—
3	23.6	70.8	2.8	—	—	—	2.8	—
4	24.2	72.5	—	2.9	—	—	—	0.5
5	24.1	72.5	—	—	2.9	—	—	0.5
6	23.7	71.2	—	—	4.6	—	—	0.5
7	23.7	71.0	—	—	2.4	2.4	—	0.5

BDR:BAMO/NMMO(7/3) binder, HMX:cyclotetramethylene tetra-nitramine, CuCr:copper chromite, PbCi:lead citrate, PbSt:lead stearate, PbHx:lead 2-ethylhexanate, FeC:2, 2-bis(ethylferrocenyl)propane, CB: carbon black.

Table 2 AP-based propellant compositions

	BDR	AP	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeC	ZrC
8	21.9	73.3	2.9	—	—	1.9
9	21.9	73.3	1.9	1.0	—	1.9
10	21.9	73.3	1.0	1.9	—	1.9
11	21.9	73.3	—	2.9	—	1.9
12	22.1	74.1	—	—	1.9	1.9

AP: ammonium perchlorate.

Table 3 AN-based propellant compositions

	BDR	AN	HMX	AP	Fe ₂ O ₃	CuCr	Cr ₂ O ₃	FeB
13	24.5	58.8	14.7	—	—	—	2.0	—
14	23.8	57.1	14.3	—	—	2.9	—	1.9
15	23.8	57.1	9.5	4.8	—	2.9	—	1.9
16	26.7	52.5	14.9	5.0	1.0	—	—	—

AN: ammonium nitrate,

FeB: ferrocenyl grafted hydroxyl-terminated polybutadiene.

は2×2mm, 厚さ0.7mmとした。

2.5 カードギャップ試験

この試験は工業火薬協会規格に準拠して行った⁵⁾。ただし、試料は長さ50mm, 内径37mmの32A炭素鋼管に成型し、ギャップ材は5mm刻みの異なる厚みでφ60mmのアルミニウム板に変更した。判定は、試料の下に敷いた厚さ2mmの鉄板に亀裂や穴が確認できるか否かによった。3回とも不爆となる最小の厚みを限界ギャップ長とし、その時の衝撃波圧力を限界衝撃波圧力とした。アルミ板の厚みに対応する衝撃波圧力の求め方は既に報告した方法に従った⁶⁾。

2.6 銃撃感度試験

この試験は工業火薬協会規格に準拠して行った⁵⁾。

試料は内計45mm, 外径46mm, 長さ50mmの紙筒に充填した。平頭弾の衝突する際の運動エネルギーを変化させるために、弾速を100, 121, 146, 214, 400m/sの5点で行った。それぞれに対応する弾運動エネルギーは1.42, 1.72, 2.50, 5.36, 18.75kJである。判定の他に、回収された残薬の重量を測定した。

2.7 静電気火花感度試験

この試験は、電気火花感度試験機を用いて既に報告されているように行なった^{6,7)}。試料の平均充填密度は0.47g/cm³とした。UP-DOWN法で20回行ない、着火の確率が50%の時の印加電圧を求め、その時の電気エネルギーを求めた。

2.8 5.56mm銃撃感度試験

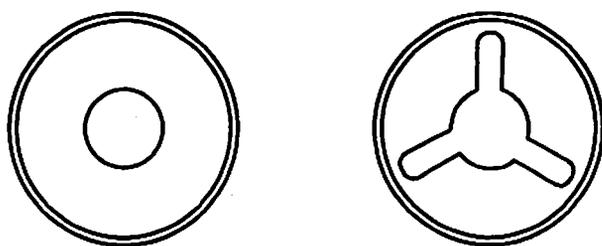


Fig. 1 Cross-section of center-perforated grain (left) and three-slot grain (right)

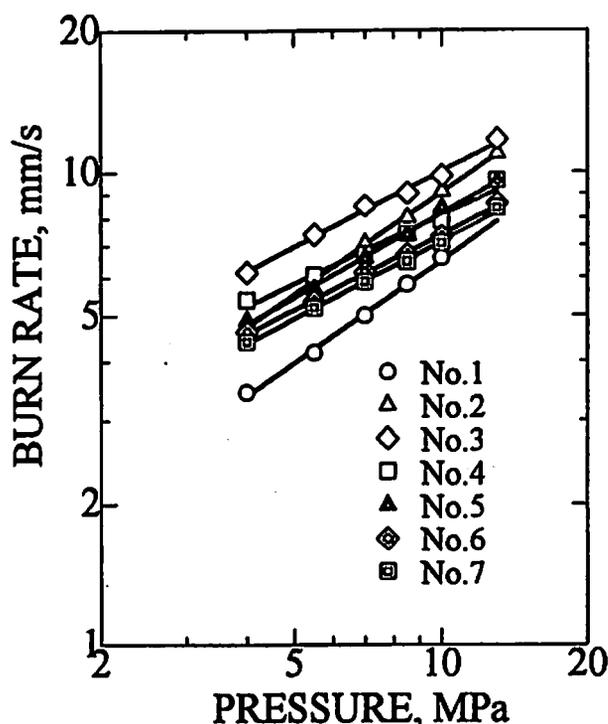


Fig. 2 Burn rate characteristics of HMX-based propellants

この銃撃感度は5.56mm普通弾を用いており、試料のグレイン形状あるいはモータケース材料の違いによる影響を評価するために実施した。試料のグレイン形状は、Fig. 1に示すような薬径99mm、内孔37mmの丸穴及び三光芒2種類で、鋼製あるいは複合材料製のケースに充填されている。弾速約900m/sで、ケースの中心を通過するように水平に射撃した。各形状1回の試験を行ない、被弾した際の試料の挙動を観察した。

2.9 熱分析

DSC, DTA, TGをセイコー電子製SSC5200シリーズのDSC120, TG/DTA220で行なった。ヘリウム雰囲気下、昇温速度は0.17K/sとした。DSCセルは、深さ2mm、内径4mmの密閉型のアルミ製で、約0.3mgの試料を供した。TG/DTAセルは、深さ3mm、内径5mmの開放型のアルミ製で、約0.3mgの試料を供した。

3. 結果及び考察

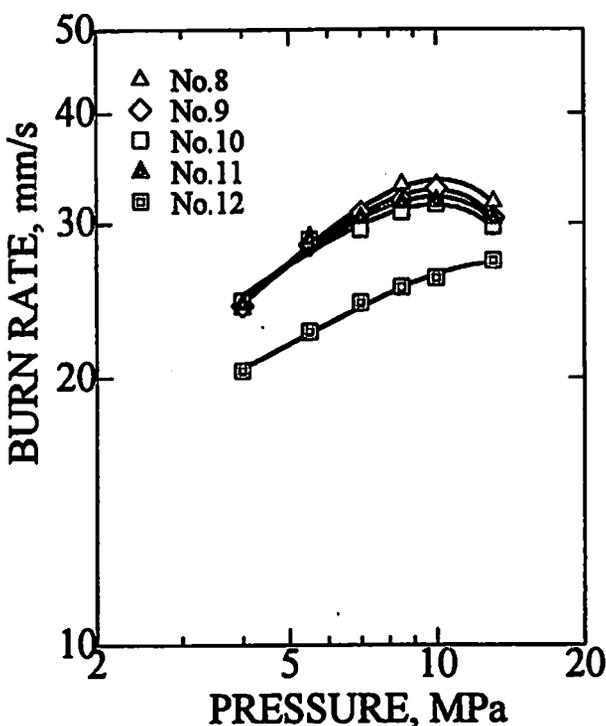


Fig. 3 Burn rate characteristics of AP-based propellants

3.1 燃焼特性

HMX系BAMO/NMMOコンポジット推進薬の293Kにおける燃焼速度特性をFig. 2に示す。触媒の全てが燃焼速度の向上に効果を示している。そのなかでもCuCrとFeCの組み合わせ(No. 2, No. 3)が特に効果が大きく、その作用は添加料に比例して増加している。この結果は、バインダーが3-azidomethyl-3-methyloxetane (以下AMMOと略記)の時にも確認されている⁸⁾。No. 2とNo. 3の比較から、圧力指数は添加量が増すにつれて0.71から0.54に低下していることが分かる。燃焼速度の点では、鉛塩の中ではPbCiが最も低いNo. 6とNo. 7に対して感度試験を行った。

AP系推進薬の293Kにおける燃焼速度特性をFig. 3に示す。すべてプラトロー・メサ燃焼を示している。このような圧力に対する燃焼速度の不感性は、触媒が凝縮相での反応に主に寄与していることを示唆している⁹⁾。No. 8とNo. 11との比較から、Fe₂O₃の方がFe₃O₄よりも燃焼速度増加に効果があることが分かる。感度試験において無機系と有機系の鉄触媒の比較を行なう場合には、No. 8とNo. 12を選択した。

AN系推進薬の293Kにおける燃焼速度特性をFig. 4に示す。Cr₂O₃はAN系推進薬の燃焼触媒として一般的であるが、ここではCuCrとFeBの混合触媒も効果的であることが分かった。2クロム酸アンモニウムとCuCrの混合もAMMO/NMMO系コンポジット推進薬に対する効果が確認されている¹⁰⁾。HMXと

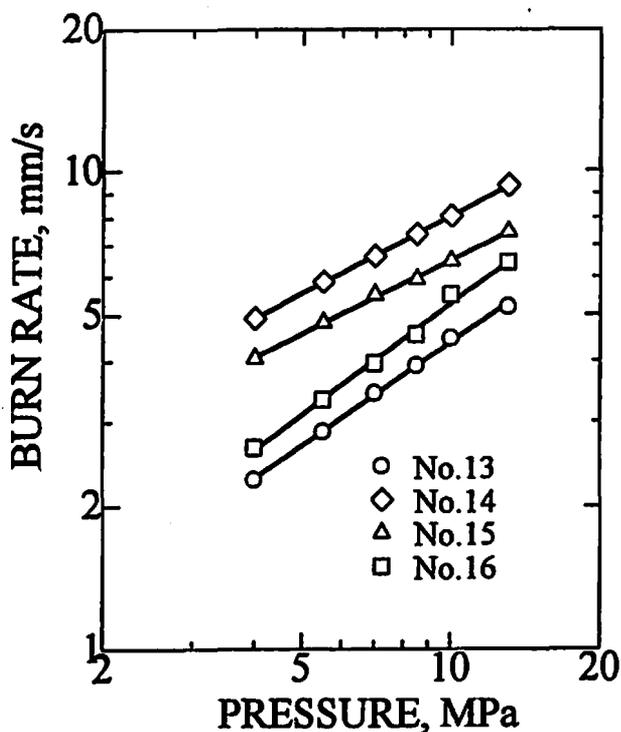


Fig. 4 Burn rate characteristics of AN-based propellants

Table 4 Results of drop hammer test and friction test

	Drop Hammer, class	Friction, class
6	5	6
7	5	6
11	5	4
14	5	6

Class is defined in the standard of the Japan Industrial Explosive Society⁵⁾.

APでANを置換すると混合触媒の反応機構が変化するため、10MPaで燃焼速度が15%減少し、また圧力指数は約0.08上昇した。よって、組成中にAPを含まない試料に対して感度試験を実施した。

3.2 感度特性

落つい感度、摩擦感度の結果をTable 4に示す。HMX系推進薬のNo. 6及びNo. 7は共に同等の感度であり、鉛塩による差は認められなかった。一方、APを主酸化剤とするNo. 11は摩擦感度が高くなっており、APが摩擦に敏感であることを示している。ANを主酸化剤としたNo. 14もHMX系と同じであった。No. 14のBDRを不活性バインダーのHTPBに置換した場合、落つい感度：8級、摩擦感度：7級となることから、No. 14の感度はアジ化ポリマーの反応性が律速していることが分かった¹¹⁾。

Table 5 Results of card gap test

No.	G/L (mm)	Judgement	Critical G/L (mm)	Critical S/P (GPa)
6	30	×××	25	8.43
	25	×××		
	20	○○○		
7	30	×××	25	8.43
	25	×××		
	20	○○○		
8	10	×××	5	15.36
	5	×××		
	0	○○○		
12	10	×××	5	15.36
	5	×××		
	0	○○○		
13	10	×××	5	15.36
	5	×××		
	0	○○○		
14	10	×××	5	15.36
	5	×××		
	0	○○○		

G/L: gap length, S/P: shock pressure, ○: detonation, ×: no detonation

Table 6 Residual sample weights in bullet impact test, (g)

Velocity (m/s)	110	121	146	214	400
1st	0	0	15	7	29
2nd	0	0	8	11	19
3rd	0	0	9	14	29
Ave. (n=3)	0	0	10.7	10.7	25.7

カードギャップ試験の結果をTable 5に示す。No. 6と7が相対的に感度が高いのは、約70%以上をHMXが占めており高性能爆薬の組成と同程度であるためと考えられる。また熱分析の結果から、HMXの分解速度はAPやANよりも速く、APより低温度で分解を開始することが分かっている。さらに推進薬内のHMX量が増すとホットスポットが発生し易くなることも報告されている¹²⁾。AP系はAN系と同等の低い感度を示しており、AN系では15%程度をHMXと置換しても耐衝撃性に影響が無いことが分かった。

銃撃感度試験ではNo. 12を除いて全く反応は見られなかった。No. 12だけは平頭弾の弾速によらず、弾が

Table 7 Results of ESD and thermal analyses

No.	E50, J	Tp, K	Ti, K	Q, J/g	loss, %
6	24.1	519	505	2679	56
7	25.2	517	505	2723	56
8	23.0	539 604	508	9510	30 94
12	7.1	476 558 601	471	8377	13 23 91
13	25.2	513	473	3776	75
14	17.4	468	460	3809	76

Tp; the peak temperature in DSC, Ti; the onset temperature of the exothermic reaction in DSC, Q; the heat of decomposition measured in DSC, loss; weight loss at the end of a main reaction in TG.

当たった直後に試料の燃焼が観測され、有機鉄塩がAP系推進薬の銃撃感度を高くすることが分かった。またTable 6に見られるように、弾速が増すにつれて試験後に回収される飛散した未燃焼試料の重量が増加する傾向が見られた。これは、平頭弾の運動エネルギーが大きいほど試料の破壊が激しいため、着火後に火災が伝搬するまでに飛散してしまうためと考えられる。小型ロケットモータに対する銃撃感度試験について、12.7mm弾よりも5.56mm弾を使用した方が効果的であるという報告がある¹³⁾。これは12.7mm弾の銃撃では5.56mmの時よりも運動エネルギーが大きいために、発火する前に小型モータが破壊され、燃焼に至らない場合が多いためと言われている。遭遇する可能性の高い口径の弾で評価することはある意味において必要であるが、スクリーニング試験の段階では小口径の弾を高速で入射させることも有効であると考えられる。

静電気火花感度試験で求めた50%着火の時の電気エネルギー、E50をTable 7に示す。一般に燃焼速度が速い推進薬は着火しやすいことが知られており、No. 8のE50が最も小さい値をとることを予想したがHMX系やAN系同等の値を示した。このことから、AP系に対してFe₂O₃の触媒効果は燃焼速度を増加させるがESDの着火には影響しないことが分かった。Fe₂O₃の燃焼速度に対する触媒作用は気相律速とされているから^{14,15)}、ESDの着火の律速過程は凝縮相である可能性が示唆された。ここではFeCやFeBのような有機系鉄塩がESDの感度を上げるおりに、特にFeCを添加した際のE50が非常に低い値を示した。有機系鉄触媒は分解反応の反応温度、活性化エネル

ギーを低下させることが知られており¹⁶⁾、No.12のESDに対する感度が高いのは、銃撃感度が凝縮相もしくはその近傍の気相反応によって律速されていることを示している。

No. 14に対して5.56mm銃撃感度試験を行った。銅製ケースの時に、グレイン形状が丸孔、三光芒ともに燃焼が認められた。弾通過後約5秒で弾の通過した穴から火災が発生し、7秒後にケースの両端からも火災が発生し、そのまま60秒燃焼し続けた。ところがCFRP製ケースの場合は全く反応を示さなかったことから、CFRPはロケットモータのIM特性に対して有効であることが分かった。

3.3 熱分析

DSCとTGのデータをTable 7に示す。HMX系とAN系は、BDRと酸化剤の分解温度領域が比較的近いため発熱のピークは1つだけであった。BDRの分解熱がHMXやANの分解を促進しているためと考えられる^{3,6)}。一方、AP系では2あるいは3つの発熱ピークが現れた。APの分解温度領域はBDRより約100Kほど高いため、HMX系やAN系と比較して酸化剤とBDRの相互作用が弱いことが予想される。ここでTiやTpの結果から銃撃感度やESDの結果を推定できる。つまり熱分解がそれらの感度試験における反応機構で重要な役割を果たしていることを示唆している。しかしカードギャップ試験ではこれらと異なった傾向が見られ、衝撃波内での酸化剤の反応速度や機械的物性とその推進薬の特性を左右し、熱分解特性は衝撃波に対する感度特性には関与していないと考えられる。

4. 結 論

以上の試験結果より、以下のことが分かった。まず、燃焼特性については、AP系アジ化ポリマー推進薬はHMX系やAN系よりも燃焼速度が速く、プラトーマサ燃焼を示す。HMX系やAN系推進薬は、混合触媒を用いることによって燃焼性能が改善することができる。

また、摩擦感度でAP系が最も高いのはバインダーのエネルギーが高いためである。カードギャップ試験の結果より、HMX系の耐衝撃性は他の系と比較すると低く、酸化剤の一部を置換してもこれにはほとんど影響がない。衝撃感度や静電気火花感度は有機鉄触媒を添加すると低下する。熱分解反応がこれらの試験での反応機構で重要な役割をしているものと考えられる。

5.56mm銃撃感度試験の結果から、CFRP製のモータケースは銅製と比較するとIM特性が優れている。

文 献

- 1) DOD-MIL-STD-2105 B (1992).
- 2) M. Farber, S. P. Harris, and R. D. Srivastava, *Combust. Flame*, 55, 203 (1984).
- 3) Y. Oyumi and T. B. Brill, *ibid.*, 65, 127 (1986).
- 4) E. Kimura and Y. Oyumi, *Propellants Explosives Pyrotech.*, 19, 270 (1994).
- 5) 工業火薬協会規格Ⅲ, 工業火薬協会 (1988).
- 6) 大弓, 木村, 長山, *火薬学会誌*, 55, 194 (1994).
- 7) F. Hosoya, K. Shiino, and K. Itabashi, *Propellants Explosives Pyrotech.*, 16, 119 (1991).
- 8) Y. Oyumi, K. Inokami, K. Yamazaki, and K. Matsumoto, *Propellants Explosives Pyrotech.*, 18, 195 (1993).
- 9) Y. Oyumi and E. Kimura, *ibid.*, 20, 150 (1995)
- 10) Y. Oyumi, K. Inokami, K. Yamazaki and K. Matsumoto, *ibid.*, 19, 180 (1994)
- 11) 川崎, 阿南, 大弓, 木村, 平成7年度火薬学会春季研究発表講演会要旨集, pp.53 (1995)
- 12) 加藤, 清水, 福田, 米田, 浅羽, *工業火薬*, 43, 375 (1982)
- 13) R. W. Milton and L. B. Thorn, *Proc. Insensitive Munitions Technol. Sympo.*, pp.309 (1994)
- 14) C. U. Pittsman, *AIAA*, 7, 328 (1969)
- 15) 大弓, 辻角, 大村, 原田, 安星, *工業火薬*, 42, 144 (1981)
- 16) Y. Oyumi, *Propellants Explosives Pyrotech.*, 17, 226 (1992)

IM characteristics of BAMO/NMMO composite propellants

by Eishu KIMURA* and Yoshio OYUMI*

Burning and sensitive characteristics were investigated for BAMO/NMMO composite propellants oxidized with each of HMX and AP, or the mixture of HMX and AN. Tests of drop hammer, friction, card gap, projectile impact, electrostatic discharge, and 5.56 m - bullet impact were conducted to evaluate the propellants' sensitivities. For burning characteristics, AP-based propellants showed plateau-mesa burning. Combined catalysts, for instance lead compounds with carbon black, and copper chromite with iron compound, were effective in burn rate augmentation. For sensitivity, AP-based propellants in friction test and HMX-based propellants in card gap were relatively higher, but AN-based propellants were low in all tests. Although the use of additives and the replacement of oxidizer had little effect on the sensitivity of propellants to the shock wave, an organic iron compound increased the sensitivities to projectile impact and electrostatic discharge. According to results of thermal analysis, it is suspected that thermal decomposition reactions played an important role in the reaction mechanisms in projectile impact and electrostatic discharge tests.

(*Third Research Center, TRDI, Japan Defense Agency 1—2—10 Sakae,
Tachikawa, Tokyo 190, Japan)
