

GAP/AN系アジ化ポリマー推進薬の感度特性

大弓義夫*, 木村栄秀*

GAP/ANコンボジット推進薬の衝撃特性及び熱的特性について研究した。硬化剤比率、ニトロエステル類やジオクチルアジペートの添加によって、推進薬物性は改良されるが、爆轟の律速過程は物性に支配されていないことが分かった。NCは限界衝撃波圧力を著しく低下させるが、14.8% HMXとAPはほとんど影響していない。NCは、その分解温度の低さ及び分解生成物の反応性の高さから、熱衝撃性を低下させているが、GAP/TMETN/AN推進薬は、比較的良好な熱衝撃性を示した。硝酸エステル類を効果的に使用することで、GAP/AN推進薬の燃焼性のみならず、感度特性も向上できることが分かった。

1. はじめに

固体ロケット推進薬の開発において、安全性向上のため、火災等の予期せぬ状況においても爆轟等の衝撃的な挙動をしない、不感特性 (Insensitive Munitions Characteristics) を持った推進薬の要求が増している¹⁻³⁾。一方、不感特性は重要になりつつあるが、比推力等の性能もまた重要な選択肢である。そのため、高密度エネルギー物質^{4,5)}やアジ化ポリマー⁶⁻¹⁰⁾が低視認性や不感特性を有する推進薬の性能向上を意図して数多く研究されている。高エネルギー物質として研究されているアジ化ポリマーと酸化剤として硝酸アンモニウム (AN) を用いたコンボジット推進薬は、その無煙性と不感特性から、ダブルベース推進薬に変わるものとして期待されている。しかし、ANを用いた推進薬は燃焼速度や比推力が低いなど現用の過塩素酸アンモニウム (AP) を用いた推進薬に比べ性能が劣る欠点がある。そこで、性能向上を意図して硝酸エステルであるトリメチロールエタントリナイトレート (TMETN)、ニトロセルロース (NC) 及びニトラミンであるHMXなどを副酸化剤として使用した推進薬に対して、その不感特性の評価を行った。

ここでは、カードギャップ試験¹¹⁾、銃撃感度試験^{11,12)}、ファースト・クックオフ試験 (以後、FCO試験と略記)¹²⁾ 環境下で、これらの副酸化剤が不感特性に及ぼす影響について報告する。

2. 実験

1995年11月28日受理

*防衛庁技術研究本部第3研究所
〒190 立川市栄町1-2-10
TEL 0425-24-2411 (Ext. 230)
FAX 0425-24-2432

2.1 試料

推進薬は、約3.6官能のGAPプレポリマーを硬化剤ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) を用いて60℃・7日間で硬化させたものをバインダーとして使用した。ただし、NC添加推進薬は、室温・7日間で硬化させた。推進薬組成をTable 1に示す。

2.2 物性

強度と伸びは、島津製DSS-500及び物懇型試料を使い、引張り速度50mm/minにより測定し、それぞれ5回の平均値をとった。

2.3 感度測定

2.3.1 カードギャップ試験

カードギャップ試験は、工業火薬協会規格¹¹⁾に準じて実施した。内径37mm、長さ50mm、の鋼管に推進薬を注型し、直径30mm、長さ30mmのペンライトで起爆した。ペンライトから生じる爆轟波はアルミ板を介して、もしくは直接、試料に入射する。衝撃波圧力とギャップ厚みとの関係はイオンギャップを使って求めた¹³⁾。3回の試行中すべて不爆の場合を限界衝撃波圧力と定義した。

2.3.2 銃撃感度試験

直径15mm、長さ15mmの真鍮製中空円筒を、薄い紙をひいた推進薬試料に衝突させた。推進薬は直径40mm、長さ50mmの厚紙に注型した。5種類の速度について、それぞれ3回実施した。詳細は、工業火薬協会規格¹¹⁾を参照されたい。

2.3.3 5.56mm銃撃感度試験

小型ロケットモータに対しては、米軍規格¹²⁾では12.7mm銃撃感度試験とされているが、5.56mm銃撃感度試験がより厳しいとされているので¹⁴⁾、これを選択し

Table 1 Propellant compositions

No	GAP	BDR	NE1	NE2	AN	HMX	NC	AP	NG	CuC	CB	B	Al	Fe	LC
1	20.0	—	20.0	—	60.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-1	29.5	—	—	—	54.1	14.8	—	—	—	—	0.6	1.0	—	—	—
2-2	29.5	—	—	—	54.1	14.8	—	—	—	—	0.6	1.0	—	—	—
2-3	29.5	—	—	—	54.1	14.8	—	—	—	—	0.6	1.0	—	—	—
3-1	14.5	—	14.5	—	48.3	—	19.3	—	—	1.0	0.6	—	—	—	1.9
3-2	14.5	—	14.5	—	48.3	—	19.3	—	—	1.0	0.6	—	—	—	1.9
4	17.8	—	—	—	—	—	—	79.2	—	—	—	—	2.0	1.0	—
5	—	4.8	—	4.8	—	—	45.8	—	41.0	—	0.6	—	—	—	2.9

GAP:glycidyl azide polymer binder BDR:polyurethane binder

NE1:trimethylolethane trinitrate(TMETN) NE2:diethylphthalate

AN:ammonium nitrate HMX:cyclotetramethylene tetranitramine

NC:nitrocellulose AP:ammonium perchlorate NG:nitroglycerine

CuC:copper chromite CB:carbon black B:boron Al:aluminum

Fe:ferric oxide LC:lead compounds

Curing ratio (Isocyanate group/Hydroxyl group) is different in 2-1, 2-2, 2-3 and 3-1, 3-2. Their ratios of 2-1, 2-2, 2-3 are 0.7, 0.75, and 0.65, respectively. 0.75 and 0.65 are used in 3-1 and 3-2, respectively.

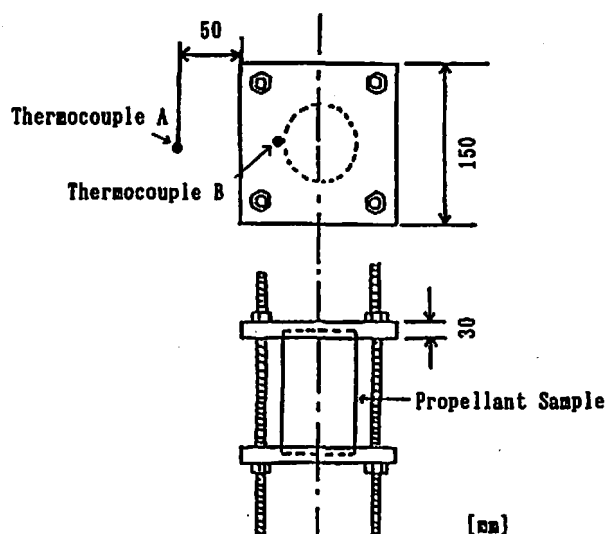


Fig. 1 Fact cook-off test sample configuration and thermocouple locations

た。直径70mm、長さ100mmの疑似ロケットモータにケースを介して銃弾を衝突させた。金属製及びグラファイト/エポキシ樹脂複合材製のモータケースに対して、75ms間隔で3発射撃した。第2弾は第1弾が作った穴を通過するが、第3弾は6mm程度それて衝突している。

2.3.4 FCO試験

外径66mm、内径33mm、長さ100mmのグラファイト/エポキシ樹脂複合材製疑似モータケースに推進薬を丸孔形状に成型し、FCO試験を実施した。燃料には、入手性からJP-4の代わりに軽油を使用し、試験時の温度を規格どおり保つため、燃料面からの高さを200mmとした。試験は、規格に基づき1組成あたり2回実

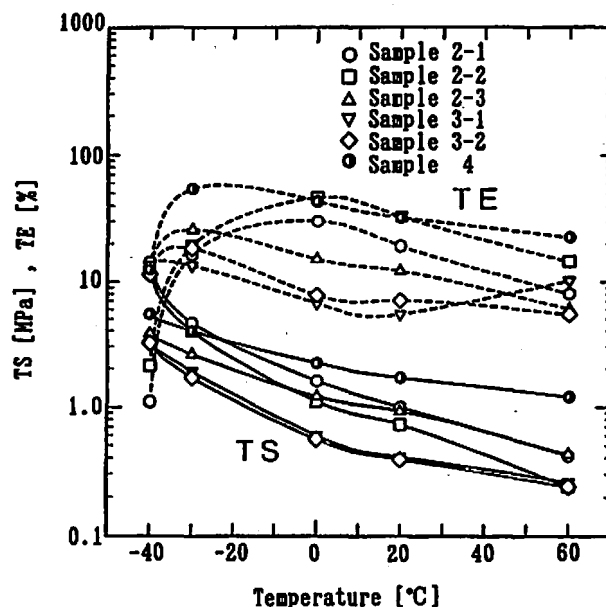


Fig. 2 Mechanical properties of GAP/AN propellants
TS:tensile strength, TE:tensile elongation

施した。試料2-3については、金属製モータケースの評価も行った。Fig. 1に、供試体形状を示す。ここで、熱電対Aは火炎温度を、熱電対Bはモータケース温度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 物性

無煙性及び希煙性アジ化ポリマー推進薬の引張り強度(TS)と伸び(TE)をFig. 2に示す。試料2-1、試料2-2の違いは、硬化剤のGAPプレポリマーに対する比率(イソシアネート基/水酸基の当量比)である。

Table 2 Card gap test results

No	Card gap length[mm]	Judgement	Critical gap length[mm]	Critical shock pressure[GPa]
1	5	×××	5	18.4
	0	○○○		
2-1	5	×××	<0	>21.4
	0	○○○		
2-2	5	×××	5	18.4
	0	○○○		
2-3	5	×××	<0	>21.4
	0	○○○		
3-1	25	×××	25	8.73
	20	○×○		
3-2	25	×××	25	8.73
	20	××○		
4	5	×××	5	18.4
	0	×○×		

× : no detonation ○ : detonation

比率は、試料2-1<試料2-2であり、-30℃以上では、試料2-2の伸び及び強度ともに試料2-1より大きくなっている。試料2-3は、比率を0.65と低下させ、更にジオクチルアジペートを低温物性向上を目的としてGAPバインダーに添加したもので、-30℃以下で、試料2-3の伸びが試料2-1、2-2より優れているのが認められる。TMETNとNCは、GAP/AN推進薬に対して興味ある挙動を示している。同様に硬化剤比率を変えた試料3-1と試料3-2の強度と伸びは他の推進薬試料より小さいが、試料3-1で5%~15%、試料3-2で5%~18%と、伸びの温度依存性が小さい。APはGAP推進薬と良好な適合性を有し、試料4は優れた物性を示している。

3.2 感 度

3.2.1 カードギャップ試験

衝撃波圧力(P)は、アルミギャップ材の密度(ρ)、アルミ板中の衝撃波速度(U_s)、粒子速度(U_p)の測定値を使ってユゴニオ式¹⁵⁾、 $P=\rho U_s U_p$ から算出した。

結果をTable 2に示す。GAP/AN推進薬は、14.8% HMX添加(試料2-1、2-2、2-3)でも比較的低感度であった。しかし、試料2-2は、予想外に試料2-1より感度が高かった。試料2-2は、試料2-1より伸びに富むので衝撃波に対する感度は良いと予想したが、爆轟の律速過程は物性に支配されていなかった。ダブルベース系推進薬では、NGを多く含有して弾性に富む場合、感度が向上することが観察されていた¹³⁾。

試料3-1と試料3-2は、ダブルベース推進薬¹³⁾と同じ感度であった。48.3%ANを含有していても、感度の向上は認められないことから、ニトロエステル類がこの試験に対する感度の支配要因であると考えられる。試料1との比較から、ニトロエステル類の中でも、TMETNよりNCが主要因であることが分かる。両者の分解温度はほぼ同じであるが、液体と微粒固体と相状態が完全に異なっている。これが原因であり、NCは衝撃波の通過に際してホットスポットを形成しやすいと考えられる。NC添加は燃焼性向上には役立つが^{16,17)}、感度を悪くしている。

GAP/AP推進薬(試料4)は、試料1や試料2-2と同じ衝撃感度を示している。文献(13)では、HMXは限界衝撃波圧力を増加させたが、今回の実験では、HMXもAPも限界衝撃波圧力にはほとんど差を生じなかった。これにはAPのGAPに対する良好な適合性が重要な役割を担っていると考えられる。

3.2.2 銃撃感度試験

直径15mmの中空円筒真鍮は、346m/s以上の速度では、推進薬試料を貫通している。試料4を除いて、195m/sでは、弾体は推進薬中に止まった。GAP/AP推進薬に破片が衝突した際、推進薬は細かく壊れ、弾体は地面に落ちた。消失推進薬量は速度の増加に比例し増えており、破損形状は正円錐状であった。消失推進薬量を速度と対比してTable 3にまとめた。試料4を除いて、Table 3の全試料は、いかなる条件でも爆轟

Table 3 Amounts of missing propellants [g]

No	Velocity[m/s]				
	195	346	447	529	600
2-1	1	4	15	20	26
2-2	1	2	13	26	28
3-1	1	35	42	53	60
3-2	7	17	61	74	72
4	29	29	56*	53*	68*

* : One of three samples mildly burned.

Table 4 Time from motor case temperature of 538 °C to initiation in FCO tests [s]

No	1*	1	2-3	3-1	4	5
	158	136	99	98	156	90
		128	72	98	174	112

* : metal motor case

も燃焼もしていない。

試料4も爆轟はしていないが、3回中1回穏やかな燃焼を477m/s, 529m/s, 600m/sで示している。弾体とAP粒子間の摩擦熱が着火源と考えられる。

3.2.3 5.56mm銃撃感度試験

試料2-3を金属製及び複合材製疑似モータケースに注型し、グレイン形状は丸孔及び八光芒とした。平均弾速は910m/sであった。

4種いずれも爆轟せず、複合材製では燃焼も認められなかった。一方、金属製試料では、弾着後数秒で穏やかな燃焼が観測された。5.56mm弾と金属ケースとの間に生じる火花、もしくは、摩擦熱が着火源と考えられる。3点射の場合、第2弾、第3弾が第1弾によって熱分解した推進薬そのもの、もしくは、近傍を通過するため、より発火しやすいとされている¹⁴⁾。また、グレイン形状の影響は認められなかった。

3.2.4 FCO試験

試料1, 試料2-3, 試料3-1, 試料4, 試料5いずれも「燃焼」¹²⁾であり、モータケースの飛散等も認められなかった。538℃到達時間から推進薬発火までの時間をTable 4に示す。GAP/AN系では、HMX添加組成(試料2-3)の平均発火時間がTMETN添加組成(試料1)より長く、不感特性に優れていると考えられる。GAP/AP推進薬は発火までの時間は最も長い、他の試料に比べ燃焼速度が速いため、その燃焼状況は最も激しかった。また、NCを添加した推進薬(試料3-1)は、ダブルベース系推進薬(試料5)と

同等のFCO特性になっている。これは、NCの発火機構がこれら推進薬の発火の律速過程であるためと考えられる。

試料1を用いてモータケースの材質を比較した。金属製の方が発火までの時間は長い、燃焼状況は複合材より激しかった。複合材では樹脂が試験中に熱分解することで繊維の間から分解ガス等が抜け出ていくため、発火の確認時間が短く、かつ、燃焼状況も穏やかであったと考えられる。

4. まとめ

- (1) 可塑化した推進薬は運用温度域で優れた物性を有し、ニトロエステル類含有推進薬の低温物性は温度依存性が小さい。
- (2) カードギャップ試験の爆轟の律速過程は物性に支配されていない。NCは限界衝撃波圧力を著しく増加させるが、14.8%HMXとAPはほとんど影響していない。
- (3) GAP/AN推進薬は優れた耐衝撃性を示している。
- (4) ここで試験した疑似ロケットモータは、いずれもFCO試験において「燃焼」であった。また、NCを添加するとFCO特性が低下することが分かった。

文 献

- 1) R.J.Heaston, AD-A210765 (1987)
- 2) U.S.Navy Munitions Office, AD-206512 (1989)
- 3) R.J.Spear and L.M.Davis, AD-A207950 (1989)
- 4) D.S.Huang and R.R.Rindon, Proc. Joint Intern. Sympos. Compatibility of Plastics and Other Materials with Explosives, Propellants, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients, pp.62 (1991)
- 5) M.Piteau, *ibid.*, pp.69 (1991)
- 6) T.Keicher and F.-W.Wasmann, *ibid.*, pp. 151 (1991)
- 7) J.K.Chen and T.B.Brill, Combust. Flame 87, 15 (1991)
- 8) Y.Oyumi, Propellants, Explosives Pyrotechnics 17, 226 (1992)
- 9) Y.Oyumi, K.Inokami, K.Yamazaki, and K.Matsumoto, *ibid.* 19, 180 (1994)
- 10) E.Kimura, Y.Oyumi, H.Kawasaki, Y.Maeda, and T.Anan, *ibid.* 19, 270 (1994)
- 11) 工業火薬協会規格Ⅲ (1988)
- 12) Military Standard, MIL-STD-2105B(1994)
- 13) 大弓義夫, 木村栄秀, 長山清和, 火薬学会誌 55, 194 (1994)
- 14) R.W.Milton and L.B.Thorn, Proc. Insensitive

- Munitions Technology Symposium, pp.309,
June 1994, Williamsburg, VA
- 15) S.P.Marsh, "LASL Shock Hugonio Data",
University of California Press, Berkeler(1980)
- 16) A.A.DeFusco, J.M.Whiteman, R.W.Naylor, and
K.O.Hartman, Proc. Insensitive Munitions
Technology Symposium, pp.207, June 1994,
Williamsburg, VA
- 17) C.E.Harrodd, *ibid.*, pp.221, June 1994,
Williamsburg, VA
-

IM characteristics of GAP/AN composite propellants

by Yoshio OYUMI* and Eishu KIMURA*

Sensitivities to the ballistic and thermal shock of GAP/AN composite propellants were investigated. Although their mechanical propellants are improved by the optimization of curing ratio and plasticizers, such as nitrate esters, dioctyladipate, the results of card gap test were less influenced by these parameters. It indicated the primary initiation mechanism with card gap test was not dominated by the mechanical properties. NC significantly decreased the critical shock pressure, however, 14.8% HMX and AP were less effective. NC also decreased the sensitivity to the thermal shock because of the low decomposition temperature and the highly reactive products. Nitrate plasticizer, TMETN, played an important role in improvements of not only combustion properties but also insensitivities of the GAP/AN propellants.

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