



凍結乾燥法で調製した微粒過塩素酸アンモニウムを用いた 推進薬 (第3報)

—針状過安を用いた場合—

甲賀 誠*, 萩原 豊*

前報¹⁾で報告した凍結乾燥法によって、直径2~5 μm の針状でそれらの比表面積が約2.4 m^2/g の微粒な過安を調製した。界面活性剤の影響を調べるために、過安飽和水溶液に対して約0.2wt%の界面活性剤を添加し、同様に針状の過安を調製した。これらの針状過安 (FD過安) の熱分解特性及びFD過安を用いた推進薬の製造性と燃焼特性は以下のようであった。過安含有率80wt%の推進薬を製造する場合、FD過安を含有過安100に対して60部しか含有させることができなかつた。その組成の過安を80wt%含有する推進薬の燃焼速度は、すべてほぼ同程度で界面活性剤の添加の影響はなかつた。全過安中のFD過安の含有率を0~60wt%に変化させた推進薬の燃焼速度は、FD過安の含有率が増加すると増加し、特に、40wt%以上では急激に増加した。一方、過安に対して2 wt%の微粒 Fe_3O_4 を添加すると、全過安中のFD過安の含有率を70wt%まで増加でき、その組成の推進薬の燃焼速度は急増した。

1. まえがき

過塩素酸アンモニウム (以下過安と略す) 系コンボジット推進薬の燃焼速度は、用いた過安の粒径が減少すると増加する。特に数 μm 以下となると急激に増加するといわれる²⁾。高燃焼速度の推進薬を製造するために、UFAP (Ultra Fine Ammonium Perchlorate) の開発が注目されている。著者らも、UFAPの調製をいろいろと試みてきた^{1) 3) 4)}。その一つに前報¹⁾で報告した調製法がある。その調製法によって得られた過安は、直径2~5 μm の針状でそれらの比表面積は1.87~3.28 m^2/g (球相当径0.94~1.65 μm)のUFAPであり、これらを酸化剤として用いることで、高燃焼速度の推進薬の製造が期待できる。本実験においては、この針状のUFAP (以下FD過安と記す) の熱分解特性並びにFD過安を酸化剤として用いた推進薬の製造性及び燃焼性について調べた。

2. 実験

2.1 FD過安の調製

調製法は、前報¹⁾において詳しく述べたので省略する。本実験においては、4種の界面活性剤を過安水溶液に対しそれぞれ0.2wt%添加して過安を調製した。なお、界面活性剤を添加したのは、それらの界面活性剤が過安水溶液から過安を晶出させる時、微粒化させるといわれているからである⁵⁾。本実験で使用した界面活性剤並びにそれらを添加して調製された過安の比表面積及びこの値から算出した球相当径をTable 1に示す (以下同表の記号で示す)。その一例として、FD-AP(A)のSEM写真をFig. 1に示す。同表と図からわかるように、FD過安は直径2~5 μm の針状で、それらの比表面積は1.87~3.28 m^2/g (球相当径0.94~1.65 μm)であった。また、比較のために市販の過安 (試薬1級品) を5分間振動ミルで粉砕したものをを用いた (以下粉砕過安と呼ぶ)。

2.2 示差熱分析 (DTA)

示差熱分析には理学電機社製熱分析装置 TAS100を使用した。測定は、試料ホルダーに測定する試料及び標準物質として α -アルミナをそれぞれ約5 mg 充填

1993年1月21日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横浜須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

FAX 0468-44-5901

Table 1 Particle characters of FD-AP prepared and ground AP in this work.

Symbol	Surface active agent	S_w measured by BET method (m^2/g)	D_p of FD-AP calculate from S_w (μm)
ground AP	Non-additive	0.170	18.14
FD-AP (O)	Non-additive	2.437	1.26
FD-AP (A)	Laurylamine	3.284	0.94
FD-AP (B)	Laurylamine Acetate	1.868	1.65
FD-AP (C)	Sodium Laurylsulfate	2.852	1.08
FD-AP (D)	Sodium Dodecylbenzenesulfonate	2.861	1.07

S_w : specific surface area

D_p : particle diameter



Fig. 1 Scanning electron micrograph of FD-AP (A)

Table 2 Propellant composition (parts by weight)

Ingredients	Parts
HTPB*	20.00
AP**	80.00
IPDI***	1.60

*HTPB=Hydroxyl-terminated polybutadiene
(ALCO R-45M)

**AP=Ammonium perchlorate (Kanto Kagaku)

***IPDI=isophorone diisocyanate (VEBA-CHEMIE. AG)

し、窒素雰囲気下で昇温速度は20℃/min、室温から540℃まで昇温しておこなわれた。

2.3 燃焼速度の測定

本実験で用いた推進薬の組成をTable 2に示す。推進薬の基本組成は、過安 80wt%、HTPB 20wt%であ

る。硬化剤には、isophorone diisocyanateをHTPB 100に対して8.0部を外割で添加した。

試料推進薬は $\phi 10 \times 40$ mmの大きさに形成し、また、燃焼速度は、密閉型燃焼器を用いて、大気圧から8.0 MPa(絶対圧)までの範囲で測定した。加圧には窒素ガスを用い、推進薬初期温度としては、 15 ± 1.5 ℃でおこなった。測定法としては、ストランドに線径約0.25mmのヒューズを約25mm間隔に入れ、この2本のヒューズの切断時の時間間隔をユニバーサルカウンター(岩通5C-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、セメダインを用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 示差熱分析

粉碎過安及びFD過安の示差熱分析(DTA)の測定結果をFig. 2に示す。なお、同図は上向きのピークを発熱、下向きのピークを吸熱によるものとして表示した。数字は各ピークの温度を示している。粉碎過安のDTA曲線を(a)、FD-AP(O)~(D)のそれらを(b)~(f)にそれぞれ示した。同図によれば、いずれの過安のDTA曲線もほぼ同じで、界面活性剤の添加による影響がほとんどないことがわかった。伊藤ら⁵⁾によれば、界面活性剤を添加した過安水溶液から晶出した過安結晶のDTA曲線は、低温分解のピーク面積が増大すると報告している。それは、結晶形成の過程において、界面活性剤の影響によって不整合部が生じたためと考えられている。しかし、本実験において調製したFD-AP(A)~(D)は、界面活性剤を添加したにも関わらず、すべて低温分解のピークが小さいことから結晶内の不整合部が少ないと考えられる。一方、前報¹⁾において、これらの過安の粉末X線回折をおこなった。その結果によれば、FD過安はすべてピークの広がり

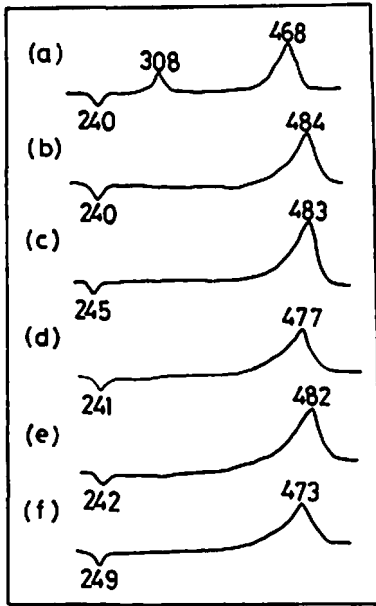


Fig. 2 DTA curves of FD-AP and ground AP.

ことから、本実験における過安粒子の調製法においては、過安結晶の成長過程において、界面活性剤がほとんど影響しないと考えられる。

3.2 FD過安を酸化剤として用いた推進薬の製造性と燃焼性

最初に、製造性について調べた。一定量のFD過安に、跨込み可能な粘度に達するまで、バインダー (HTPB) を順次増加して、推進薬を製造した。その結果、いずれのFD過安を用いた場合においても、FD過安の含有率がわずかに約73wt%の推進薬しか得られなかった。含有率が低いのは、FD過安のかさ密度が小さく、その為に推進薬の製造時のスラリー粘度を増大させたためと考えられる。そのため、FD過安の含有率が低下したものと考えられる。一方、いずれのFD過安を用いた場合も過安の含有率がほぼ同じであった。これはTable 1に示すように比表面積がほぼ同じであることから、それらの粒子特性がほぼ同じであったためと考えられる。次に、過安含有率80wt%の推進薬を製造するために、FD過安の一部を粉碎過安に置き換えて推進薬を製造した。その結果、含有過安100に対してFD過安が60部、粉碎過安が40部の時に跨込み可能な推進薬が製造できた。そこで、FD過安：粉碎過安 = 3 : 2 から成る過安を80wt%含有する推進薬の燃焼速度を測定した。その結果を、Fig. 3に示す。同図によれば、いずれのFD過安を用いた推進薬の燃焼速度もほぼ同程度であった。以上のことから、本実験で調製したFD過安はいずれも酸化剤としての

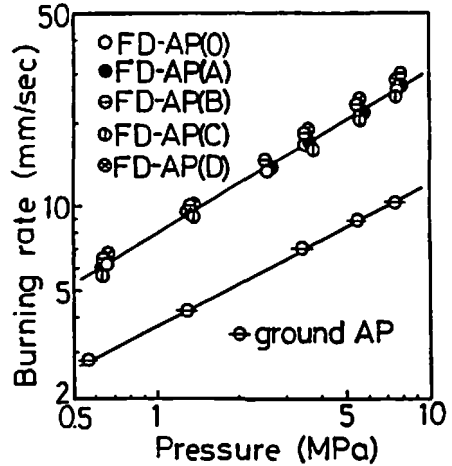


Fig. 3 Burning rate of propellants using FD-AP and ground AP.

Table 3 Propellant formulations tested in this work.

Prop.	Binder (g)	FD-AP(O) (g)	ground AP (g)
A	20	48	32
B	20	32	48
C	20	16	64
D	20	0	80

特性、すなわち、製造性と燃焼性がほぼ同じであることがわかった。そこで、FD過安の代表としてFD-AP(O)を用いて、FD過安の燃焼性を調べた。

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、FD-AP(O)と粉碎過安の割合を60 : 40, 40 : 60, 20 : 80及び0 : 100と変化させ、FD-AP(O)の含有率とその推進薬の燃焼速度との関係調べた。それらの過安の組成をTable 3に示す(以下同表の記号で示す)。また、それらの推進薬の燃焼速度の測定結果を、Fig. 4に示す。同図によれば、FD-AP(O)の含有率が増加するに従い、燃焼速度も増加していることがわかる。Fig. 4に基づき、圧力指数及び燃焼圧力が4 MPaにおける燃焼速度を求めた。その結果をTable 4に示す。同表によれば、推進薬Aは推進薬Dと比較して約2.3倍の燃焼速度増加効果を得ることができた。同表に基づき、全過安中のFD-AP(O)の含有率と4 MPaにおける燃焼速度の関

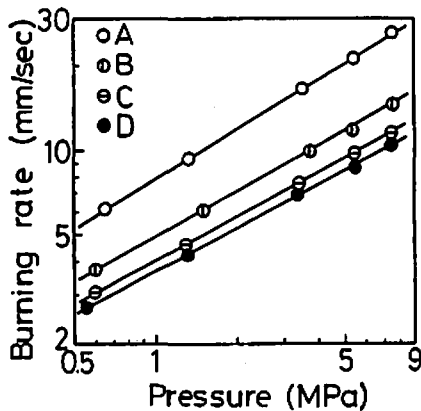


Fig. 4 Burning rate of propellants using FD-AP(O) showing that the burning rate increases with increasing the content of FD-AP(O).

Table 4 Buring rate at 4MPa and pressure exponent of each propellant.

Prop.	Burning rate at 4MPa ($\times 10^{-3} \text{m/s}$)	Pressure exponent (-)
A	18.20	0.58
B	10.47	0.54
C	8.13	0.50
D	7.76	0.50

係を求め、その結果をFig. 5に示す。同図によれば、燃焼速度はFD-AP(O)の含有率が増加するに従い増加し、特に、40wt%以上になると急激に増加していることがわかる。一方、圧力指数は、FD-AP(O)の含有率が増加するに従い、わずかに増加していることがわかった。

Fig. 5によれば、FD-AP(O)の含有率が大きくなれば、燃焼速度は急増することが期待できる。著者らはサブミクロンあるいはそれ以下の微粒子を微量添加すると、未硬化状の過安系推進薬のスラリー粘度を低下させることを見出している⁶⁾。そこで、FD-AP(O)の含有率を増加させるための手段の一つとして、燃焼速度に対する増加効果があり、かつ、微粒の四三酸化鉄(Fe_3O_4 、戸田工業製 比表面積 $22.8 \text{m}^2/\text{g}$ 、球相当径 $0.051 \mu\text{m}$)⁷⁾の添加を試みた。微粒 Fe_3O_4 を過安に対して外割で2wt%を添加したところ、過安100に対してFD-AP(O)70部粉砕過安30部の推進薬(推進

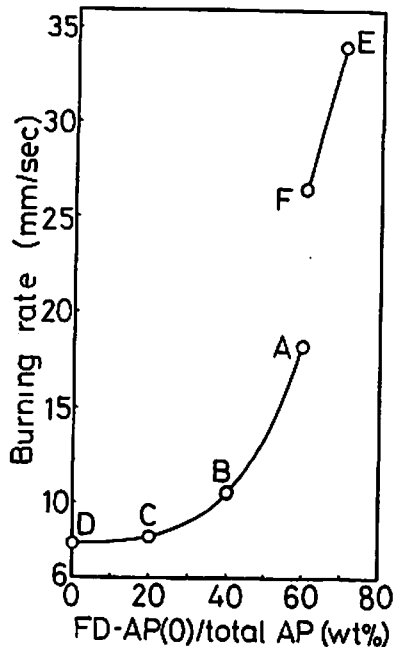


Fig. 5 Effect of FD-AP(O) on buring rate.

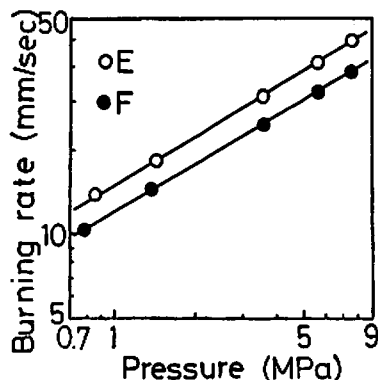


Fig. 6 Burning rate of propellant E and propellant F.

薬E)が製造でき、FD-AP(O)の含有率を増加することができた。その推進薬の燃焼速度を測定し、その結果をFig. 6に示す。また、推進薬Aの組成に上述の微粒 Fe_3O_4 を過安に対して外割で2wt%を添加した推進薬(推進薬F)の燃焼速度の測定結果をFig. 6に併せ示す。同図から推進薬E及び推進薬Fの4MPaの燃焼速度を求め、その結果をFig. 5に併せ示す。同図によれば、推進薬Eの燃焼速度は急増している。これは燃焼触媒の効果とFD-AP(O)の含有率増加によるものである。なお、燃焼触媒による燃焼速度増加効果はFig. 5の点Fと点Aの差である。以上のことから、本実験で用いたFD過安は、高燃焼速度の推

進薬の製造に対して、非常に有効な過安であることがわかった。本実験においては、全過安中のFD過安の含有率を70wt%まで増加することができたが、これをより大きくすることが、次の課題である。

4. 結 論

室温(15~25℃)での過安飽和水溶液を約36時間0.1 Torr以下の圧力に保つことにより直径2~5 μmの針状でそれらの比表面積が約2.4m²/gの過安を調製した。さらに、過安水溶液から過安を晶出させる時、過安粒子を微粒化させるといわれている界面活性剤を添加して同様に過安を調製した。これらのFD過安の熱分解特性及びFD過安を用いた推進薬の製造性と燃焼性について調べた。その結果、FD過安は次の特性を持っていることがわかった。

- 1) すべてのFD過安の熱分解特性は、粉碎過安のそれとほぼ同程度で、界面活性剤の影響はなかった。
- 2) 過安含有率80wt%の推進薬を製造する場合、本実験で調製されたすべてのFD過安について過安100に対して60部しか含有させることができなかった。
- 3) FD過安：粉碎過安 = 3 : 2 から成る過安を80 wt%含有する推進薬について燃焼速度を測定したところ、その燃焼速度はすべてほぼ同程度であった。すなわち、界面活性剤の影響はなかつ

た。1), 2) に基づき、本実験で調製されたFD過安の粒子特性と酸化剤としての燃焼性はほぼ同じであると考えられる。

- 4) 推進薬中の過安含有率を80wt%に固定し、全過安中のFD過安の含有率を0~60wt%に変化させた場合、燃焼速度はFD-AP(O)の含有率が増加するに従い増加し、特に、40wt%以上では急激に増加する。しかし、圧力指数はFD過安の含有率の増加による影響はわずかであった。一方、過安に対して2wt%の微粒Fe₃O₄を添加すると、全過安中のFD-AP(O)の含有率を70wt%まで増加でき、それを用いた推進薬の燃焼速度は急増した。

文 献

- 1) 甲賀 誠, 鈴木正大, 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 53, 6 (1992)
- 2) D. A. Flanigan, W. D. Stephens, S. L. Vance, AFRPL-TR-73-67, Sep., 1973
- 3) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 50, 5 (1989)
- 4) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 52, 2 (1991)
- 5) 伊藤功一, 疋田 強, 工業火薬協会誌, 26, 3 (1965)
- 6) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 32, 3 (1971)
- 7) 萩原 豊, 市川敏夫, 鈴木正大, 甲賀 誠, 工業火薬協会誌, 52, 6 (1991)

AP-HTPB composite propellant using ultra fine ammonium perchlorate prepared by freeze-dry method (III)

by Makoto KOHGA*, Yutaka HAGIHARA*

Freeze-dried ammonium perchlorate (FDAP) prepared by the method described previously have almost needle-like shape, diameter of about $2\sim 5\mu\text{m}$ and specific surface of about $2.4\text{ m}^2/\text{g}$. To reveal the effect of each surface active agent, 0.2 wt% of each agent was added to the saturated solution of AP, and by use of each solution FDAP was prepared. FDAP were investigated by means of differential thermal analysis and burning rate of propellants using FDAP. Characters of FDAP are revealed through these investigations as follows; When we prepared the propellant using FDAP, the upper limit of FDAP content is about 73 wt%. So we prepared the propellant containing 80wt% of total AP which is composed of 60 wt% FDAP and 40wt% ground commercial AP (GCAP). Burning rate of these propellants were almost the same. So the facts suggest that FDAP of addition of surface active agent have no effect on burning rate. When the ratio of FDAP/GCAP in propellant containing 80 wt% AP was in the range of 0/10~3/2, burning rate of these propellants increase with increasing the content of FDAP, and increase remarkably above 40wt% FDAP of the total AP. By addition of 2 parts of ferrosiferic oxide (Fe_3O_4) to 100 parts of AP, the content of FDAP was increased up to 70wt% of the quantity of AP. It's burning rate was about 1.3 times as much as that of 60wt% content of FDAP.

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