

硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性

—硝酸アンモニウムの平均粒径の影響—

荒川洋一*, 甲賀 誠*, 都筑寛達*, 萩原 豊*

硝酸アンモニウム系推進薬において、硝酸アンモニウムの平均粒径(D_{AN})が燃焼速度に及ぼす影響について2種類のバインダを用いて調べた。HTPBをバインダとして用いた推進薬の燃焼速度は、 D_{AN} に影響されなかった。エポキシ樹脂を用いた推進薬の燃焼速度は、 D_{AN} が220~150 μm の範囲では D_{AN} が小さくなるほど大きくなった。150 μm 以下では、 D_{AN} の減少による燃焼速度の増加率は小さかった。この傾向は3と5 MPaより7 MPaにおいて顕著であった。バインダによって D_{AN} の燃焼速度に対する影響が異なったのは、バインダの熱分解特性の相違のためであると考えられた。

1. 緒 言

現在、コンポジット推進薬の酸化剤として主に過塩素酸アンモニウム(以下APと略記する)が用いられている。それはAPが酸化剤として最も優れており、これに代わるものが見出されていないためである。APの唯一の欠点は、その燃焼ガス中に有害な塩化水素を含むことである。そのため、燃焼ガス中に塩化水素を含まず、その上、無煙である硝酸アンモニウム(以下ANと略記する)が、最近注目されてきている。しかし、AN系推進薬の燃焼速度へのANの粒径効果に関する報告はほとんど見あたらず、その燃焼特性についてもあまりよくわかっていない。そこで、AN系推進薬の基礎的知見を得るための第一歩として、ANの平均粒径(以下 D_{AN} と略記する)が燃焼速度に及ぼす影響について調べたことを本実験の目的とした。

RDX系推進薬において、その燃焼速度は平均粒径に関係なくRDXの含有率と圧力が同じであれば、ほぼ同じ燃焼速度を示すと報告されている¹⁻³⁾。それは、RDXの融点が477.2 Kで、燃焼表面で溶解するため、燃焼速度に対する平均粒径の影響があらわれないと考えられている¹⁾。AN系推進薬においても、ANの融点は442 Kであり、燃焼表面でANは溶解していると考えられ、RDX同様燃焼速度に対する D_{AN} の影響はない可能性がある。一方、ANは305.6 K、357.4

K、398.1 Kで相転移し、相転移点を通過するたびにANの容積は変化する。末端水酸基ポリブタジエン(以下HTPBと略記する)をバインダとしたAN/HTPB推進薬は、製造中353~358 Kで加熱硬化されるため、ANは、305.6 Kと357.4 Kの相転移点を通過する。更に、硬化後これらの相転移点を通過して室温まで冷却される。バインダにHTPBを用いた場合、ANは相転移点を通過する度に容積が変化し、内部に亀裂が生じ、実質的な粒径が変化していることが危惧される。上述したように、本実験の目的である燃焼速度に対する D_{AN} の影響を調べるためには、相転移の影響を取り除いておく必要があると考えられる。そこで、本実験では、硬化中のANの相転移による影響を除外するため、常温硬化のエポキシ樹脂(以下EPと略記する)をバインダとして用いた。なお、予備実験の結果、硬化時に発熱する熱量では、ANは305.6 Kの相転移点を通過しないことが確認された。EPを用いたAN系推進薬を製造し、その燃焼速度に対する D_{AN} の影響を調べた。その結果、燃焼速度は D_{AN} によって影響されることがわかった。比較のためにHTPBを用いてAN系推進薬を製造し、その燃焼速度を測定した。その結果、 D_{AN} の影響はあらわれなかった。燃焼速度に対する D_{AN} の影響が、バインダとしてEPを用いた場合とHTPBを用いた場合で異なることがわかった。この相違の原因として次の2つが考えられる。1つは、用いたANが相転移点を通過したものであるか否かの相違である。もう1つはバインダの熱分解特性の相違である。これらの相違について考察し、その原因を明ら

1996年12月27日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

FAX 0468-44-5901

Table 1 Mean diameter of AN particles used in this work

| No. | mean diameter (μm) |
|-----|---------------------------------|
| 1 | 222.7 |
| 2 | 206.9 |
| 3 | 168.4 |
| 4 | 121.9 |
| 5 | 90.7 |
| 6 | 66.5 |
| 7 | 55.7 |
| 8 | 53.3 |

かにした。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験で用いた推進薬の組成は、AN 80 wt%、バインダ20 wt%である。ANは、約20分間振動ミルで粉砕した後、直径200mmの標準ふるいを用いてふるい分けした粒度分布の狭い8種類の粒子が用いられた。これら8種類のANを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、各 D_{AN} を求めた。その結果をTable 1に示す。なお、平均粒径はFeret径とし、1000個以上の粒子について測定した個数基準の長さ平均径である。各ANは同表に示された記号で呼ぶこととする。バインダとして、HTPBとEPの2種類を用いた。本実験で用いたHTPBはARCO社製R-45M、EPはストルアス社製エポフィックスである。硬化剤としては、HTPBの場合、イソフォロンジイゾシアネイトをHTPB 100に対して外割りで8部、EPの場合は、エポフィックスをEP 100に対して外割りで12部加えた。HTPB系推進薬は、約353 Kで約48時間保ち硬化した。

2.2 燃焼速度の測定

燃焼速度は、チムニー型ストランド燃焼器を用いて窒素雰囲気下、圧力範囲2~7 MPaで推進薬を燃焼させ、燃焼状況をビデオカメラで撮影し、それに基づき測定された。初期推進薬温度は 298 ± 2 Kである。

2.3 示差熱分析

バインダと推進薬の熱分解特性を調べるために、それらの示差熱分析をおこなった。分析には、リガク製熱分析装置TAS 100を用いた。熱重量測定(TG)と示差熱分析(DTA)は、室温から773 Kの温度範囲で、窒素雰囲気下、昇温速度20 K/minでおこなわれた。試料量は約5 mg、標準試料として Al_2O_3 が用いられた。

3. 実験結果と考察

3.1 燃焼速度に及ぼすANの平均粒径の影響

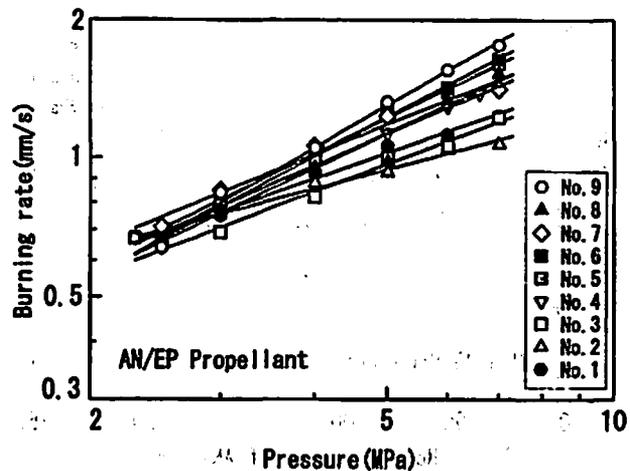


Fig. 1 Burning rate characteristics of AN/EP based propellants

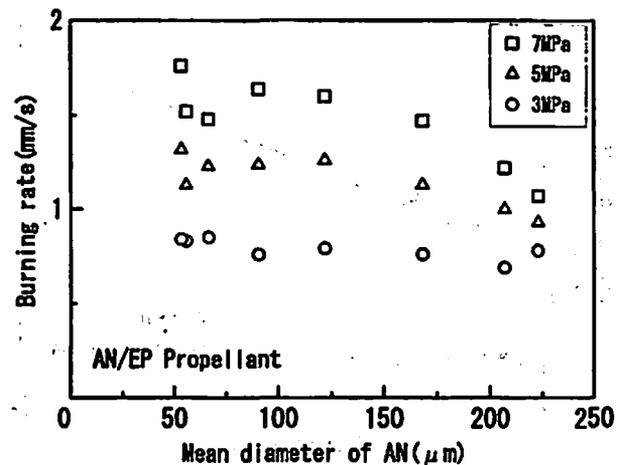


Fig. 2 Relation between burning rate and mean diameter of AN

燃焼速度に対する D_{AN} の影響を調べるために、Table 1に示した粒度分布の狭い8種類のANと、EPバインダを用いて推進薬を製造し、それらの燃焼速度を測定した。なお、各推進薬は用いられたANの記号で記すこととする。それらの燃焼速度の測定結果をFig. 1に示す。Table 1とFig. 1に基づき、圧力3, 5と7 MPaにおける D_{AN} と燃焼速度の関係を求めた。その結果をFig. 2に示す。同図によれば、圧力が3 MPaの場合、 D_{AN} の減少により燃焼速度はわずかに大きくなった。圧力が5 MPaと高くなると、 D_{AN} が約220~150 μm の範囲では、 D_{AN} が小さくなるほど燃焼速度は大きくなったが、 D_{AN} が150 μm より小さい範囲では、 D_{AN} の減少による燃焼速度の増加率は小さくなった。圧力が7 MPaの場合、この傾向が顕著になり、 D_{AN} が約250~150 μm の範囲では D_{AN} が減少するほど燃焼速度は急激に増加し、 D_{AN} の影響がより大きくあらわれた。しかし、 D_{AN} が150 μm より小

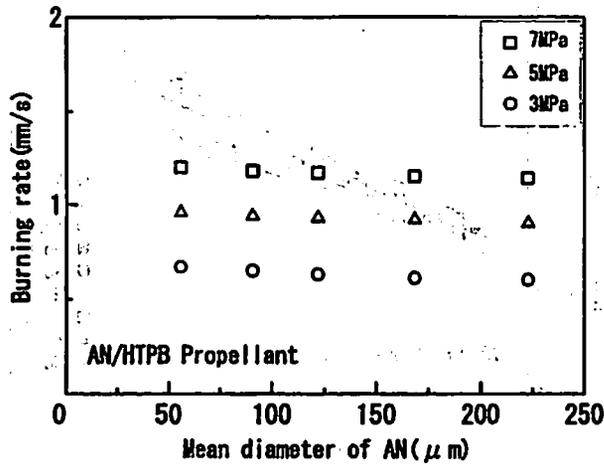


Fig. 3 Relation between burning rate and mean diameter of AN

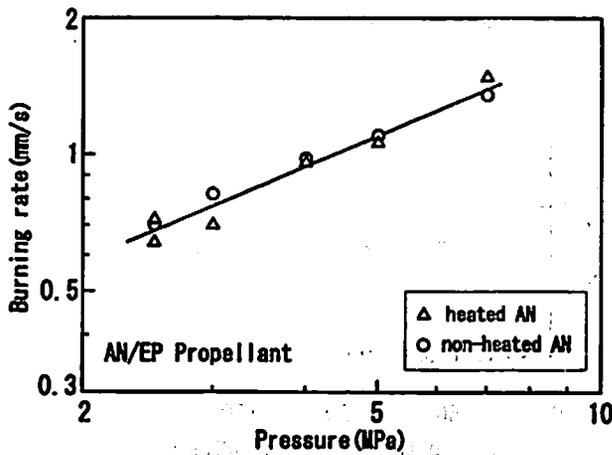


Fig. 4 Burning rate of AN/EP based propellants used heated and non-heated AN

さい範囲では、 D_{AN} の減少による燃焼速度の増加率は小さかった。以上の結果から、バインダにEPを用いた場合、燃焼速度に対する D_{AN} の影響があらわれることがわかった。

一方、HTPBバインダとTable 1の中の5種類のANから推進薬を製造し、その燃焼速度を測定した。この測定結果に基づき、圧力3,5と7MPaにおける燃焼速度と D_{AN} の関係を求めた。その結果をFig. 3に示す。同図によれば、いずれの圧力においても、バインダにEPを用いた場合と比較して、燃焼速度は低く、さらに D_{AN} による燃焼速度の変化はほとんど認められなかった。以上のことから、バインダとしてEPを用いた場合とHTPBを用いた場合で、燃焼速度に対する D_{AN} の影響が異なることがわかった。

用いたバインダにより燃焼速度と D_{AN} の間に相違が生じた原因として、次の2つが考えられる。1つは、AN/HTPB推進薬中のANは硬化過程で加熱により、

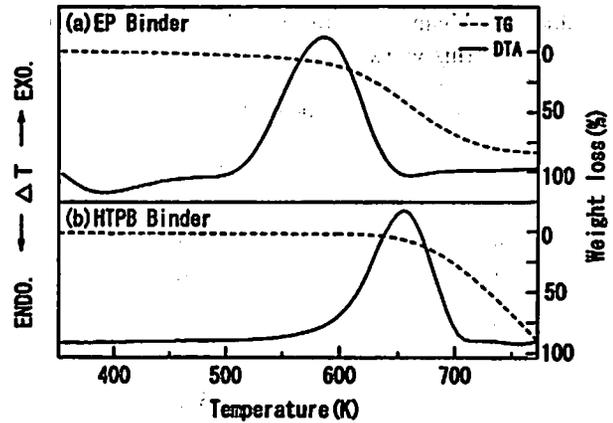


Fig. 5 DTA-TG curves of binders (a)EP (b)HTPB

相転移の影響をうけるが、AN/EP推進薬では、ANは相転移の影響を受けない。2つめはバインダの熱分解特性の相違である。相違の原因を明らかにするため以下の実験を行った。

3.2 相転移点を通じたANの燃焼速度に及ぼす影響

振動ミルで15分間粉碎したANとそのANを358 Kで約3時間加熱したのち室温まで冷却したAN(以下加熱処理ANと略記する)をそれぞれ用い、EPをバインダとして推進薬を製造し、それらの燃焼速度を測定した。その結果をFig. 4に示す。同図によれば、加熱処理ANと未加熱処理ANを用いた推進薬の燃焼速度はほぼ同じであった。このことから、相転移点を通じたANは燃焼速度に影響を与えないと考えられる。AN系推進薬は次項のDTA曲線で示すように、熱分解が始まるまでにANが融解していると考えられる。ANでは、融解したあと熱分解がおこるため、ANの熱分解特性は融解する前の熱履歴に無関係である。そのために、相転移点の通過の影響があらわれなかったと考えられる。従って、ANの相転移点の通過による粒径の影響はないと考えられる。

3.3 バインダの熱分解特性

EPバインダとHTPBバインダのDTA-TG曲線をFig. 5に示す。Fig. 5 (a)によれば、EPバインダのDTA曲線は加熱直後から緩やかに吸熱性があらわれるが、約500 Kから発熱性になり約600 Kでピークに達した。TG曲線は加熱直後から緩やかに減少し、約600 Kから急激に減少した。一方、Fig. 5 (b)のHTPBバインダでは、DTA曲線は、約550 Kから発熱性があらわれ、約660 Kでピークに達した。TG曲線は約600 Kから減少し始め、約650 Kから急激に減少した。HTPBバインダと比較して、EPバインダの発熱ピークは約60 K低いことがわかった。

推進薬のDTA-TG曲線をFig. 6に示す。DTA曲

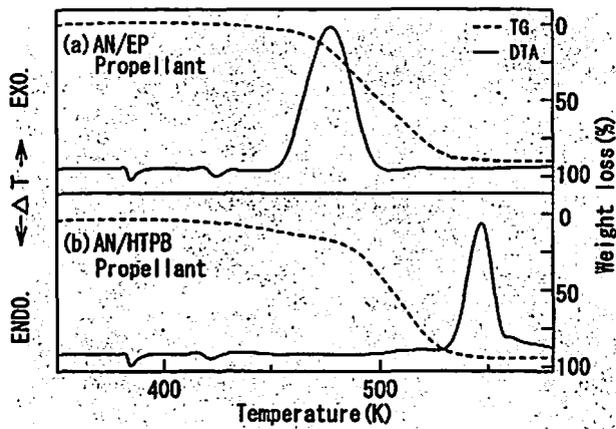


Fig. 6 DTA-TG curves of AN/EP based propellant and AN/HTPB based propellant
 (a) AN/EP based propellant
 (b) AN/HTPB based propellant

線は、いずれのバインダにおいてもANの相転移点及び融点付近で吸熱ピークがあらわれ、AN/EP推進薬は480 Kで、AN/HTPB推進薬は550 Kで発熱ピークがあらわれた。AN/EP推進薬の発熱ピーク温度はAN/HTPB推進薬のそれより70 K低い。これは、Fig. 5に示したバインダの熱分解特性の差によると考

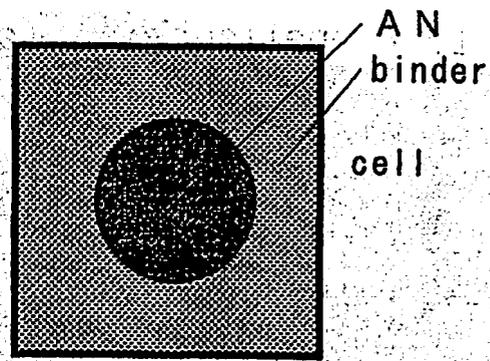


Fig. 7 Schematic diagram of model sample

えられる。また、同じ酸化剤を使用した時、バインダの熱分解温度が低い程、推進薬の燃焼速度が大きくなることが期待できる。

3.4 モデル推進薬の加熱による変化の観察

Fig. 7に示すようなモデル推進薬を作製し、ANとバインダの加熱による変化を観察した。試料は、直径10mm、高さ10mmの円柱状に圧縮されたANを中央に置き、その周囲をバインダで固めたものである。この試料を炉中に置き、約5 K/minで加熱して、加熱によ

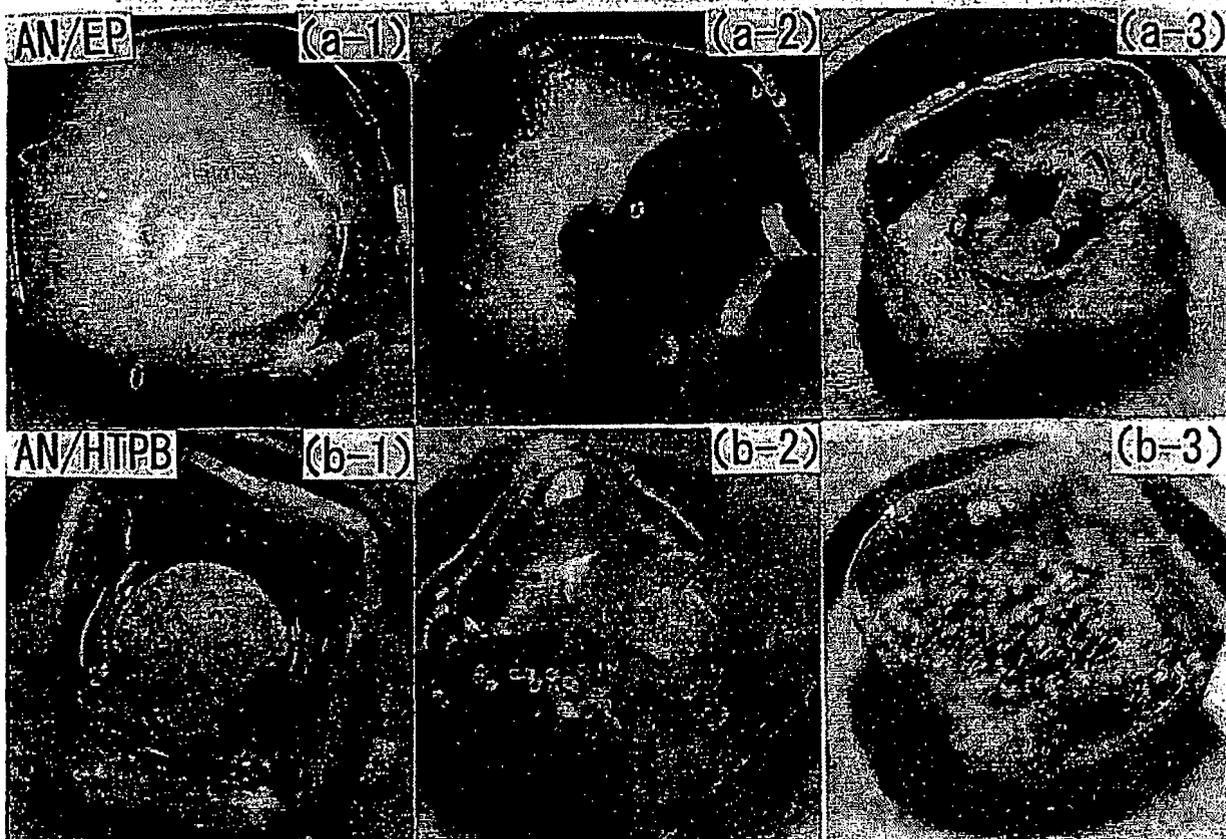


Fig. 8 Photographs of model samples
 (a-1) AN/EP sample at 300 K (a-2) AN/EP sample at 480 K
 (a-3) AN/EP sample at 570 K (b-1) AN/HTPB sample at 300 K
 (b-2) AN/HTPB sample at 480 K (b-3) AN/HTPB sample at 570 K

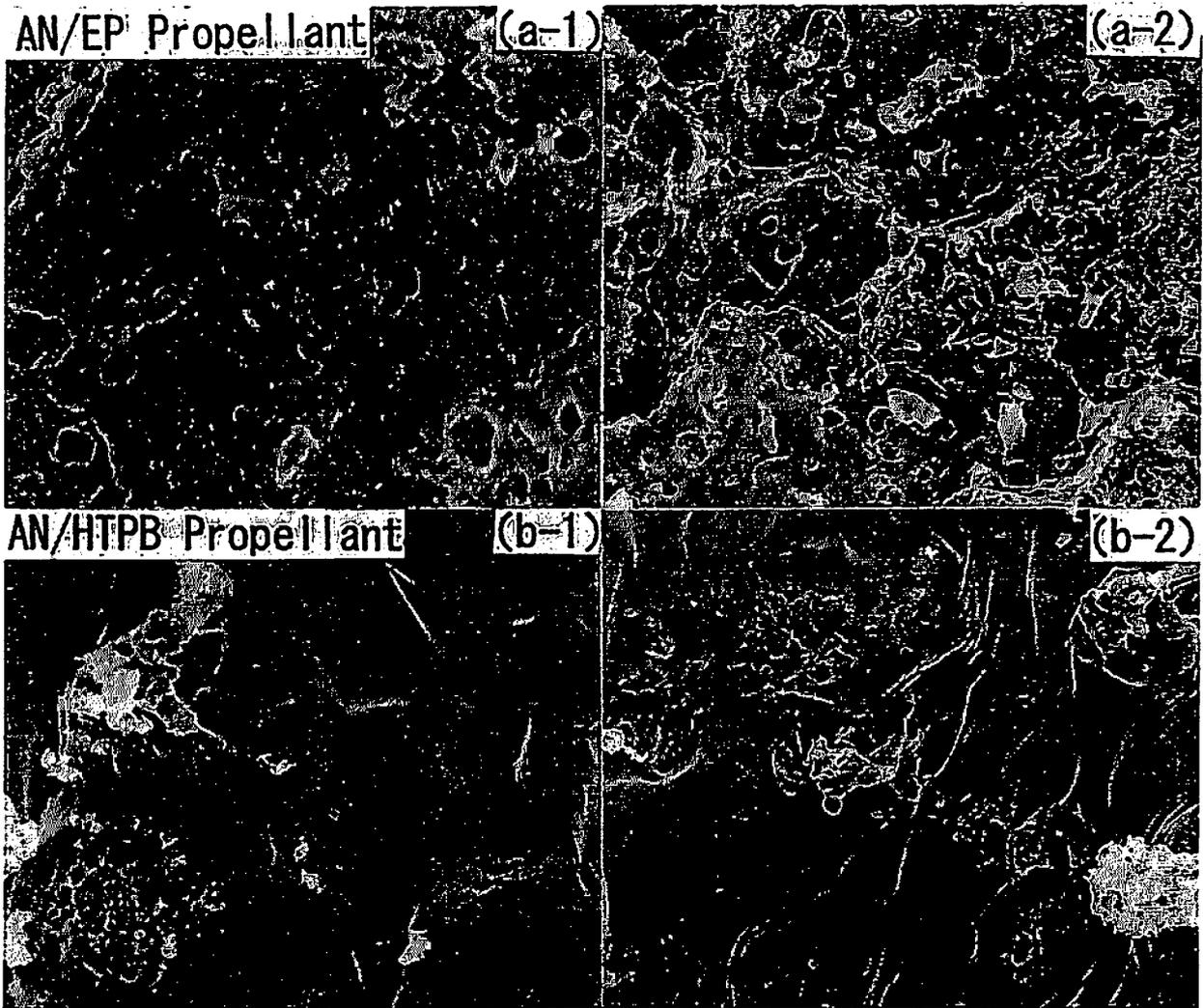


Fig. 9 SEM micrographs of surface structure of quenched AN composite propellants
 (a-1) AN/EP at 3 MPa (a-2) AN/EP at 7 MPa
 (b-1) AN/HTPB at 3 MPa (b-2) AN/HTPB at 7 MPa

る変化を写真撮影により観察した。写真の一例をFig. 8に示す。同図の(1)は加熱前(約300 K), (2)は加熱中(約480 K), (3)は加熱後(約570 K)を示している。本実験での加熱温度範囲(298~570 K)では, EPは透明でなくなるが形状は変化しなかった。ANは融点の約443 Kで融解を始め, (a-2)に示すように一部に融解したANが表面に吹き出したが, 大半のANは融解前に存在していた円柱状の穴に融解し溜まっていた。約480~500 Kで融解しているANはEPと接している面で着火し, 次の瞬間に試料の上空全面で燃焼するのが観察された。この温度は, 前項で述べたAN/EP推進薬のDTA曲線(Fig. 6-a)の発熱ピーク温度とはほぼ一致した。ANの融解後, 燃焼がおこっており, 3.2項で考察したことを支持するものである。(a-3)に示すように, 燃焼後EPはANが存在していた穴のふちが特に黒く焦げたが, ANが存在していた円形状の穴が見られた。以上の観察から, ANを取り

囲むEPは加熱によって形状が変化しないため, ANは融解後もその形状, すなわち粒径を保ったまま燃焼したと考えられる。このことは, 加熱によって形状が変化しないバインダを用いれば, 燃焼速度に及ぼす D_{AN} の影響があらわれることを示唆している。一方, HTPBを用いた場合, EPを用いた場合と同様にANは融点の約443 Kで融解を始めた。約450 Kになると(b-2)に示すように一部表面にANの吹き出しがみられるが, ANを取り囲んでいるHTPBはわずかに押しあげられるように表面をおおった。約540~550 Kで着火し試料全面にわたって燃焼するのが観察された。この温度も, 前項で述べたAN/HTPB推進薬のDTA曲線(Fig. 6-b)の発熱ピーク温度とはほぼ一致した。(b-3)に示すように, 燃焼後ANの穴は見られず, 全表面に炭化したHTPBがみられた。その燃焼後の試料を切断したところ, はほぼ全面で炭化しており, ANの存在していた円柱状の穴はみられなかった。そ

こで、約480~500 Kに加熱した試料を取り出し、これを切断し、内部を観察した。融解したANは表面をおおったHTPBの層の下で全面に広がっており、ANの存在していた円柱状の穴はみられずHTPBでみだされていた。これらの現象はHTPBの液化が大きく支配していると考えられるが、どのような過程を経てHTPBやANが表面に広がるかは本実験の範囲では説明できなかった。

3.5 燃焼中断表面の観察

本項では、推進薬の燃焼で、ANとバインダがどのように反応しているかを調べるために次のような実験をおこなった。推進薬をチムニー型燃焼器で窒素雰囲気下、3と7 MPaで燃焼させ、燃焼中に急激に圧力を減少することで燃焼を中断させ、その燃焼中断した表面をSEMで観察した。その結果の一部をFig. 9に示す。いずれの写真においても、表面に白く見えるのは炭素である。AN/EP推進薬の場合、いずれの圧力においても燃焼中断表面には未反応のANや、ANが存在していたと考えられる穴が観察された。7 MPaの場合と比較して、3 MPaの場合、穴の数は少なくなっていた。一方、AN/HTPB推進薬では、いずれの圧力においても穴はほとんど見あたらず、表面を融解物がおおっていた。AN/EP推進薬もAN/HTPB推進薬についても、それらの燃焼の状況は、Fig. 9のSEM写真から考えて、Fig. 8に示したとほぼ同様の状況にあると考えられる。以上のことから、AN/EP推進薬とAN/HTPB推進薬の燃焼速度に対する D_{AN} の粒径の影響が異なったのは、バインダの熱分解特性の相違によるものと考えられる。

4. 結 論

硝酸アンモニウム(AN)を酸化剤として用いたAN

系推進薬では、

- (1) HTPBをバインダとして用いた推進薬の燃焼速度は、ANの平均粒径に影響されなかった。
- (2) エポキシ樹脂(EP)をバインダとして用いた推進薬の燃焼速度は、平均粒径が220~150 μ mの範囲では平均粒径が小さくなるほど大きくなるが、150 μ m以下では、平均粒径の減少による燃焼速度の増加率は小さかった。この傾向は圧力が高くなるほど顕著であった。
- (3) 前項(1)、(2)で述べたように、用いたバインダによって燃焼速度に対する平均粒径の影響が異なったのは、バインダの熱分解特性によるものと考えられた。EPをバインダとして用いた場合、EPは加熱で変形しないため、ANは粒径を保ったまま燃焼する。そのために、平均粒径の影響があらわれたと考えられる。このことは、加熱によって形状を変化させないバインダを用いれば、燃焼速度に平均粒径の影響があらわれることを示唆している。HTPBを用いた場合、HTPBは推進薬の表面をおおうとともにANもHTPBの層の下に広く拡がり、燃焼は全表面でおこった。そのために平均粒径の影響はあらわれなかったと考えられる。
- (4) AN系推進薬はANが融解した後に燃焼するため、融解前のANの相転移通過の熱履歴は燃焼に対して関係がないことがわかった。

文 献

- 1) N. Kubota, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 187 (1981)
- 2) 桑原卓雄, 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, 45, 344 (1984)
- 3) 桑原卓雄, 工業火薬協会誌, 47, 137 (1986)

Combustion characteristics of ammonium nitrate based composite
solid propellant

— Effect of mean diameter of ammonium nitrate —

by Youichi ARAKAWA*, Makoto KOHGA*, Hirotatsu TSUZUKI*
and Yutaka HAGIHARA*

In this work, combustion characteristics of ammonium nitrate (AN) based composite solid propellant were studied. Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and epoxy resin (EP) were used as binder. AN/HTPB propellant had no effect of mean diameter of AN (D_{AN}) on burning rate. On the other hand, burning rates of AN/EP propellant were increased with decreasing D_{AN} in the range of $220\mu\text{m}$ to $150\mu\text{m}$. However, when D_{AN} was less than $150\mu\text{m}$, burning rates were approximately constant at each pressure. It can be considered that the difference in burning rate characteristics between AN/HTPB propellant and AN/EP propellant was caused by that in thermal decomposition characteristics of binder.

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