

コンポジット推葉の物性に及ぼす酸化剤粒度の影響

鈴木 健 一*

1. 緒 言

固体推葉においては、燃料の安定燃焼性、燃焼性能の再現性、貯蔵性等に対し推葉の機械的特性が大きな影響を持っており、当事者の関心が集まっている。特に酸化剤粉末と燃料兼結合剤(燃結剤)としての高分子物との混合物であるコンポジットタイプの推葉では、その組成の若干の変化によつても推葉の機械的性質は大きく変化するので推葉の機械的性質に関する研究は基礎的なものから実用的テスト迄広汎に行なわれている。

最近のコンポジット推葉はゴム弾性を有するものが殆んどであるが、その機械的性質を左右する組成上の要因としては、燃結剤の種類、酸化剤その他の添加剤の種類、添加量及び粒度等が考えられる。これらについてはすでに報告されているものもあるが¹⁾、ここでは酸化剤(過塩素酸アンモニウム)の粒度が、推葉の機械的性質特に引張特性に及ぼす影響を、ポリブタジェン推葉について検討した結果を報告する。

尚酸化剤の粒度は、機械的性質の他に、硬化前の推葉スラリーの粘度に対し大きな影響を有し、通常粘度を下げて成形性を良くするため大小二つ又は三つの異つた平均粒径をもつ酸化剤を混合して用いる。又粒度は燃焼速度にも大きな影響を持っていてそれらに関する研究も行われている²⁾。従つて酸化剤粒度は最終的には、これらの特性の要求に応じ総合的に決定されるべきものである。

2. 実 験

2. 1 供試過塩素酸アンモニウムの粒度

それぞれ粒径を異にする3種類の大粒グループ及び同じく3種類の小粒グループから1種宛を選んで種々の配合比で混合し、各グループの粒径の変化及び大小粒グループの配合比の変化の二つの方法によつて酸化剤の比表面積を変えた。これを表1に示す。

粒径の測定は、大粒グループはJIS規格による篩粉法で、小粒グループは光透過法による沈降速度測定法³⁾で実施した。又酸化剤の比表面積はブライン法³⁾により測定した。

表1 供試過塩素酸アンモニウムの粒度

試料 No.	大粒グループ		小粒グループ		比表面積 (cm ² /cm ³)
	粒 径 (μ)	配合量 (部)	粒 径 (μ)	配合量 (部)	
1	250~350	5	75~100	5	3,633
2	"	"	50~75	"	5,267
3	"	"	15~50	"	11,342
4	150~250	"	75~100	"	3,965
5	"	"	50~75	"	5,640
6	"	"	15~50	"	11,757
7	100~150	"	75~100	"	4,672
8	"	"	50~75	"	6,435
9	"	"	15~50	"	12,640
10	150~250	8	"	2	4,732
11	"	7	"	3	7,026
12	"	5	"	5	11,757
13	"	3	"	7	16,491

2. 2 推葉の組成

全試験を通じて次の組成の推葉を用いた。

ポリブタジェン 20部
過塩素酸アンモニウム 80部
アルミニウム粉末 10部(外割り)

2. 3 推葉の機械的性質の測定項目と測定条件

種々の比表面積を有する酸化剤を配合した推葉試料の機械的性質を検討するため、その引張特性を測定した。

測定項目：引張強度、伸び率、引張りの初期のモジュラス(10%変形した時の応力)

測定条件：試験片の形状はJIS, K-6301の1号ダンベル(厚さ5mm, 平行部巾10mm, 平行部長さ50mm)を用いた。

試料は20°C 相対湿度60%に24時間放置してコンディショニングした後、各測定温度に20分間保つてからテストした。測定温度、-50, +20, +50°C 引張速度は50mm/minで行つた。

3. 実験結果

各測定温度において得られた酸化剤の比表面積と引張強度、伸び率、及び10%モジュラスの関係をFig. 1, 2, 3, 4に示す。

昭和40年8月27日受理

* 旭化成工業株式会社技術研究所 東京都板橋区中台三丁目27-36

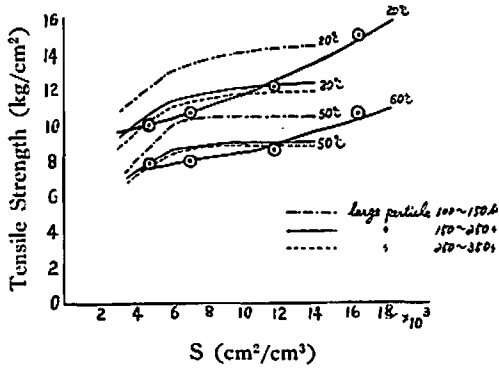


Fig. 1 Relation between the specific surface area of the oxidizer and the tensile strength of the propellants at 20, 50°C.

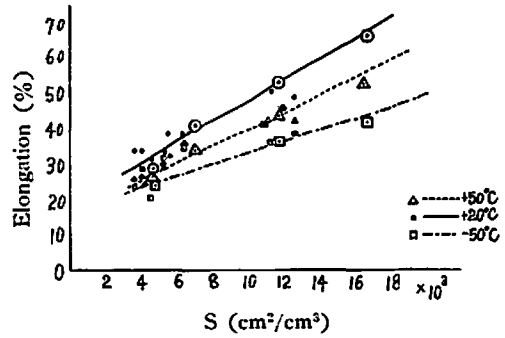


Fig. 3 Relation between the specific surface area of the oxidizer and the elongation of the propellants at -50, 20, 50°C

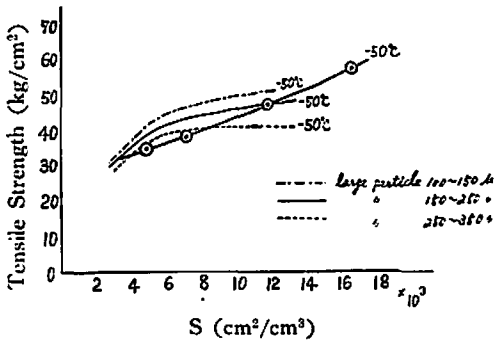


Fig. 2 Relation between the specific surface area of the oxidizer and the tensile strength of the Propellants at -50°C

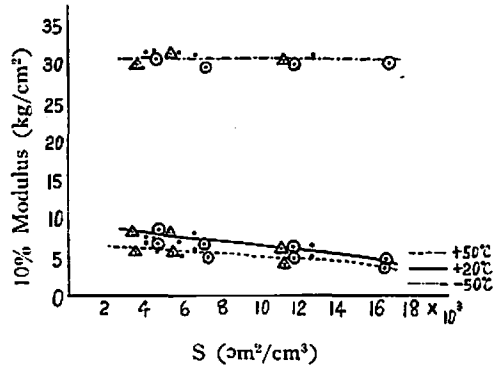


Fig. 4 Relation between the surface area of the oxidizer and the 10% modulus of the propellants at -50, 20, 50°C

4. 考 察

4. 1 引張強度, 伸び率

酸化剤の大粒グループの粒徑を 150~250 μ, 小粒グループの粒徑を 15~50 μ に固定して, 大小粒グループの配合比を変化させた場合は, (Fig. 1, 2—○及び Fig. 3○△□) 推薬の引張強度, 伸び率は何れの測定温度においても酸化剤の比表面積の増加と共にほぼ直線的に増加した。一方大小粒グループの配合比は 1:1 と一定にして大小各グループの粒徑を変えた場合には, (Fig. 1, 2 の破線, 実線, 点線) 大粒徑粒子の影響が大で大粒グループの粒徑が 100~150 μ から 150~250 μ, 250~350 μ と大きくなるに従って同一比表面積においても引張強度は低下する現象が認められた。小粒グループ (特に 75 μ 以下) の粒徑の影響は少ない様である。

従来, ゴムに対する充填材の補強効果については, 充填材の表面にゴムの鎖状分子が吸着固定され, 見掛

け上分子の網目の密度が高くなるとして次の式が提案されている⁶⁾。

$$T = T_0 + k \frac{Sc}{a}$$

T: 充填材入りゴムの破断強度

T₀: 充填材なしのゴムの破断強度

k: 恒 数

S: 充填材の比表面積

a: ゴム分子の 1 固着点の必要面積

c: 充填材の容積濃度 (ゴム 1 に対する容積), (この実験では c, a は一定と考えてよい。)

同一比表面積においても粒徑の大きな酸化剤が混在する場合には引張強度が低下する事から, 引張強度に対しゴム状燃結剤と酸化剤粒子表面との相互作用の外に変形時の応力集中が大きく影響している事がうかがわれる。伸び率については, 本質的に測定値のバラツキがやや大きくこの間の様子ははつきりしなかつた。

以上の結果によれば推進剤の引張特性の見地からは酸化剤の比表面積は出来る限り大きくする事が望ましい。しかしながらコンポジット推進剤の酸化剤の比表面積を大にすれば一般に燃焼速度は大となる。固体推進剤では通常燃焼面積はほぼ一定であつて出力は燃焼速度に比例するので、ロケットの所定の飛昇性能に対して燃焼速度はおのずから制限を受け、(現在 3 mm/sec ~ 20 mm/sec が常用されている。) 物性の見地のみから酸化剤の粒度を決定することはできない。更に硬化前の推進剤のスラリーの粘度に対しても酸化剤の粒度の影響は大きく注型成形性能からも粒度の選択は規制を受ける。従つて、実際の推進剤においては所定の要求性能(推力、燃焼時間、推進剤形状等)に基づいて前記の因子に対する影響を考慮しつつ酸化剤粒度が決定される。一般に比表面積が 5,000~15,000 の範囲の酸化剤が用いられている。

4.2 モジュラス

推進剤モジュラスに対する酸化剤の粒度の影響はあまり大きくないが、比表面積の増加と共に推進剤モジュラスは低下する傾向を示した (Fig. 4)。一般にゴムのモジュラスに対する充填材の影響は、引張強度の項で述べたのと同様な考え方の下に次式で示されている。

$$E = E_0 + kTS/a$$

E : 充填材入りゴムの弾性率

E_0 : 充填材なしのゴムの弾性率

k : ボルツマン恒数

T : 絶対温度

従つてゴムのモジュラスは充填材の比表面積に比例して増加する。この実験では、これと異つた現象が見られた。この原因に関しては更に詳しい検討を必要とする。

する。

5. 結 語

コンポジット推進剤の酸化剤の粒度が、推進剤スラリーの粘度、或は燃焼速度に及ぼす影響についてはすでに知られているが、今回の実験によつて推進剤の引張特性に対する影響についても知見が得られた。

一般に酸化剤の粒度が小で比表面積が大きい方が引張強度、伸び率共に大きくなり、好ましい。この場合同一比表面積でも混在する大粒粒子の粒径が 150 μ を越えて大きくなるに従い推進剤の引張強度は低下して来て、酸化剤表面での応力集中が推進剤の強度に影響している事がうかがわれた。又比表面積の増加と共に推進剤のモジュラスがやや低下する現象も認められた。通常コンポジット推進剤に使用される酸化剤の粒径範囲はいわゆる粗粒に属するもので、微粒充填材 (例えばゴムに対するカーボンブラック、平均粒径数 10 μ m) の場合と較べて、弾性体の機械的性質に及ぼす影響がかなり異つている事が認められた。

文 献

- 1) 秋光健一, 内燃機関, 4, 95 (1965)
- 2) 伊東成, 工業化学雑誌, 63, 1894 (1960)
- 3) 〃 工業火薬協会誌, 22, 138 (1961)
- 4) パンフレット「ミクロンホトサイザー, (光透過式粒度分布測定器)」静興貿易 K K,
- 5) 黒業協会, 黒業工学ハンドブック, 技報堂 p. 697 (昭27)
- 6) 建林賢司, 佐竹省三, 合成ゴム, p. 216 (昭35)
- 7) 古川淳二, 高分子化学, 6, 265 (昭24)
工業火薬協会, 昭和40年度研究発表会
昭和40年5月10日発表

Effects of oxidizer's particle size on properties of composite propellants

Kenichi Suzuki

In solid propellants, their mechanical properties exert considerable influences on the combustion stability, reproducibility of combustion behavior, and storability.

The factors influencing the mechanical properties of propellants include type of fuel binders, and type, compounding ratio and particle size of oxidizer and other additives. Of these factors, the effects exerted by the particle size of oxidizer on the tensile properties were tested with respect to propellants using polybutadiene as the fuel binder.

As the oxidizer, two ammonium perchlorate preparations, one having a particle size selected from large particle-size group and the other possessed of a particle size selected from small particle-size group, were mixed and put to the test. The specific surface area of the oxidizer was varied from sample to sample by changing the particle diameter or mixture ratio of the particles of which the oxidizer is composed. The relationship between the specific surface area of the oxidizer and the tensile properties of propellants was determined at +50°C, +20°C and -50°C. As the result, the following were learnt:

- 1) Larger specific surface is desirable, because both tensile strength and elongation increase with the increase of this area.
- 2) Even if the specific surface area is constant, the oxidizer in which there exists particles of a particularly large particle size provides lower strength, then it is assumed that the concentrated strains on the oxidizer surface have considerable effects upon the strength.
- 3) As the specific surface area of oxidizer increases, the propellant exhibits the tendency of losing modulus. In this case, presence of large particles exerts little effect.

ロケット推進薬の火焰温度測定法

吉川 達 男*

ロケット推進薬の火焰温度は重要な特性値の一つであり、種々の方法で測定されているが^{1) 2)}、他の特性値と比較し測定が困難であるためデータは数少ない。これは多量のエネルギーを放出し、それらがただちに様々な形に変つてしまうという火焰の性質による。どのようなエネルギー状態を観測して火焰の温度とするかは種々議論があり難しい問題である。^{3) 4)}

ここでは NaD 線反転法を波長走査方式で行っている。装置は未だ不十分なものであるが大気圧下で燃焼するロケット推進薬の火焰温度を測定した。波長走査方式は 10~20 sec で 1 回の測定が出来、この程度の現象の測定に適している。

なお、推進薬の火焰スペクトルは明るいバックグラウンドを持ち、その上にカリウム、ナトリウム等単体原子のスペクトルと、わずかではあるが OH 等 2 原子分子のスペクトルが見られる。

1. 測定法および装置

NaD 線反転法は 温度既知の黒体をバックにナトリ

ウムを含む火焰を分光器で観測する。火焰の温度が黒体より高い場合は黒体の連続スペクトルの上に NaD 線が輝線となつて観測され、逆に火焰の温度が黒体より低い場合、黒体の連続スペクトルのうち NaD 線の部分が火焰中の Na に共鳴吸収され暗線となつて観測される。火焰と黒体の温度が等しい場合、輝線も暗線もなく連続スペクトルが観測される。この実験では NaD 線部分を波長走査スリットと光電子増倍管で検出し、スペクトル曲線をオシロに描かせ、その波形より NaD 線が発光しているか吸収しているか判定し、比較光源の電流を調整して平衡点を求めている。装置は Fig. 1 の通りである。比較光源の光は集光レンズ L_1 を通つて火焰の所に像を結び、火焰の光と共に光源と火焰の光の立体角を調整するスリット S_1 、レンズ L_2 を通つて分光器の入光スリット S_2 上に像を結ぶ。分光器を出た光は波長走査スリット S_3 上に像を結び、そこで選択されて周期的に光電子増倍管に入る。光電子増倍管の出力は増幅してオシロに導かれ、ブラウン管面上に NaD 線近傍のスペクトル曲線を描く。

昭和40年9月9日受稿

* 日本油田式旦工場 愛知県知多郡武豊町西門82