

## アルミニウム粒子が混合系推進薬の燃速におよぼす効果

津金沢洋実\*・伊東 威\*

粒子形態にもとづいて標題の効果を吟味する。本実験では片状または粒状アルミ粒子を含む過安/CTPB 混合系推進薬を使用している。結果は次の通りである。(1) 粒状アルミ粒子は緩燃薬中にある場合、燃速に無効果であるが、速燃薬中にある場合、燃速と圧力指数を増加させる。(2) 片状アルミ粒子は緩燃薬および速燃薬いずれの中にある場合でも、燃速を増加させる。ただし、圧力指数は速燃薬の場合、圧力増加と共に徐々に減少する。以上の結果を粒子の反応性、および推進薬の光反射性および熱伝導性などと対比して論議する。

### 1. 緒 言

固体推進薬の不安定燃焼を抑制するために、あるいは、機械的性質を劣化せずに比推力を増加させるために、通常、アルミニウム（以下アルミと略称する）粒子を推進薬中に混入する。したがって、アルミ粒子を用いたこれまでの燃焼研究においては、不安定燃焼の抑制効果を吟味したものの<sup>1)</sup>、あるいは、熱気体流中におけるアルミ粒子の燃焼過程に注目したものの<sup>2)</sup>、などが多い。本研究は燃速におよぼすアルミ粒子の効果を、粒子形態で分類して検討したものである。すなわち、過安/ポリブタジエン系推進薬を基剤とし、これに片状 (Flake)、または粒状 (Granule) のアルミ粒子を混入し、1~100 kg/cm<sup>2</sup> の窒素加圧のふん囲気中において燃速を測定した。この結果、アルミ粒子が燃速におよぼす効果は、その粒子形態に著しく依存することを知り、さらに基剤推進薬の燃速を変化してこの依存性を吟味した。本報文では以上の実験結果をのべ、なお、それらの結果と、アルミの粒子形態にもとづく反応性、光反射性、あるいは温度伝導性などの関係を吟味した結果についてのべる。

### 2. 試料ならびに実験法

#### 1) 試料作成法

推進薬試料を作成するための原料を次に示す。酸化剤には、関東高压化学製の過安結晶を粉碎した後、65メッシュ通過、100メッシュ留りのものと、325メッシュ通過のものとを、それぞれ65%と35% (wt) あて混合して使用した。バインダーには日本合成ゴム製の末端カルボキシル基含有の直鎖状ポリブタジエン (CTPB) を、また、架橋剤としてトリス [2-メチル

1-アジリジニル] フォスフィンオキシド (MAPO) を、硬化促進剤としてドデシルサクシニクアンヒドリド (DDSA) をそれぞれ使用した。バインダーに対する架橋剤および促進剤の添加量はそれぞれ6%および2%である。アルミ粒子については Table 1 のように、粒状と片状の細粒ならびに粗粒に分類して、主なる粉体特性値を示す。粒状と片状との粉体的性次の違いは同表の見かけ比重の著しい差に示されている。

Table 1 Properties of aluminium powder

Particle-form	Coarse granule	Fine granule	Coarse flake	Fine flake
Particle-size distribution (Tyler mesh)	100/250	250/325	100/250	250/325
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.29	1.22	0.42	0.33

推進薬としては酸化剤/バインダーの組成比 75/25 の混合薬を基剤とし、この薬に対してアルミ粒子を内割りで5%、あるいは10%添加したものをを用いた。

試料作成法の概要を記すと、まず過安とアルミの粉末をゴム板上で充分に混合した後、前以て架橋剤と硬化促進剤とを加えた CTPB 溶液中に、上記混合物を少量ずつ加えて薬さじで手混合する。粉末がぬれ終れば60°Cに加温し、減圧下 (5 mmHg) で30分間機械混和する。混和物を80°Cに加温したステンレス製の方形平皿内に流し込んだ後、約20個の硬質塩ビ管 (内径13、長さ20、厚み 2.5 mm) を薬面上に直立して並べる。薬の流動度は極めて低く、そのままでは管は沈まないで、上部管端を平板にて静かにおさえ、押しな

昭和47年5月29日受取

\* 防衛大学校化学教室 横須賀市定水 1~10

がら垂直に葉中に沈める。このまま90°Cの恒温槽に24時間保存して硬化させる。放冷後、植ビ管を取出す。植ビ管の外面上にも葉が付着するが、あらかじめ離型剤(信越化学シリコン KS 707)を塗布しておけば容易にはがれる。このようにして作成された葉の装てん密度は極めて斉一で、一作成ロットについて密度の変動は±0.5%以内にあり、空気泡の混入もなく、均質性は良好とみなされる。

## 2) 燃焼装置

燃焼は、内容積約2l、耐圧300 kg/cm<sup>2</sup>のポンプを用い、窒素による加圧ふん阻気の下で行なわれた。ポンプならびに測定方法の見取図を Fig. 1 に示す。図のように推進薬試料を横向きに置いて点火し、既知二点間の燃焼時間をカウンター(岩崎電機 UC 6236A)にて測定し燃速を算出する。一方、燃焼ガスは側壁に垂直にあたり、冷却されてそこにアルミの反応物が付着する。それをかき集めてX線回折(理学電機ディフラクトメータ)によつて分析する。常圧の場合にはポンプを使用しないので、燃焼面から各種の距離に冷却用の鉄板を立ててアルミの反応物を採取した。

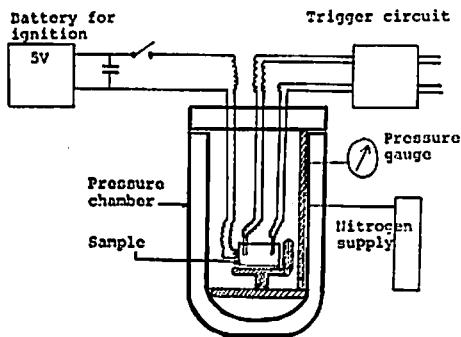


Fig. 1 Schematic of experimental setup

## 3) 燃焼測定法

本実験では、アルミの反応物を採取するために試料を横置きとした関係上、試料葉長を短かくせざるをえなかつた。したがつて、燃速測定法の選定ならびに精度に関して、いろいろ吟味する必要があつた。用いた方法は二本のエナメル被覆銅線(0.2 mmφ)をより合わせ、一端を切断した、いわゆるイオンプローブによつて燃焼波面の到達を知る方法である。本法では二箇所の葉中にそり入したイオンプローブ先端間の、間隔の測長誤差と、プローブからの信号発生に関係する測時誤差とに精度が支配される。測定に対しては次のような処置をとつて誤差を小さく抑えた。すなわち、マキシマツト万能工作機の立型中ぐり盤を用い、葉両端面から2.5 mmの位置に垂直に、径0.5 mm、深さ9 mmの二つの細孔を明け、さらにこのドリル孔の傾き

を正確にはかり、ドリル先端部の間隔を算出する。この間隔は常に15 mmとるようにしたが、以上の方法をとつた場合、測長誤差を1.3%以下に抑えることができる。一方、測時誤差については、イオンプローブから発生する電圧信号波形をシンクロスコープによつて観測し検討した。この結果、信号波形は燃焼気体のイオン化によつて生ずるばかりでなく、エナメル線の絶縁破壊によつても生ずることが認められた。しかしながら、それぞれが発生する条件を明確に規定することは困難であつた。したがつて、ここでは絶縁破壊にともなう誤差を極力小さくするために、プローブのより合わせの製作条件を常に一定にし、また前述のような定位置に正確に設置するようにつとめた。このように製作し設置したスタートとストップのプローブそれぞれについて、信号波形を調べた結果では、作動トリガーレベルへの到達時間のばらつきのみが誤差の主因とみられた。そのようなばらつき時間を誤差とみなすと、その値は約1.6%であつて、測長の誤差にほぼ匹敵する。以上の測定方法をそれぞれ燃速の異なる7種目の過安/CTPB系推進薬に適用して、測定値のばらつきをみると、一種目あたり5個の測定で、全種目を通じ1.0%から1.8%の範囲にとどまつた。

## 4) 温度伝導率ならびに反射率の測定法

Levy および Friedman らの装置<sup>3)</sup>にならつて製作したふく射加熱装置(溝尻光製)を用い、推進薬固相内の温度( $\alpha$ )伝導度を測定した。すなわち、放物面鏡の焦点においたケセノンランプ(1 kW)から出るふく射光を、対面する別の放物面鏡の焦点においた試料上に集束する。この時、試料が発火しないように熱供給速度を約0.1 cal/cm<sup>2</sup>secに調節し、試料の表面から1.5, 3 および 5 mmの位置に埋め込んだ熱電対(AC 0.1 mmφ)によつて各位置の温度変化を測定する。各位置の温度時間曲線から一定時刻における試料内の温度分布曲線を描くことができる。この曲線に対し近似的に一次元熱伝導式を適用し、図式解法によつて $\alpha$ を定める<sup>4)</sup>。

反射率の測定には、単色光を試料表面に垂直にあて乱反射光をウルプリヒト積分球によつて積分し、光電子増倍管によつてその強度を測定する装置(島津製)を使用した。使用波長には400, 550 および 700 mμを、また、標準白色試料には酸化マグネシウムを用いた。なお、本測定を必要とする後述の実験では、これよりも長波長を使用する方が適切と思われるが、長波長についての結果も上記波長における結果とほぼ傾向的に一致するので、測定値の信頼度のたかい上記波長を選んだ。

## 3. 実験結果ならびに考察

### 1) アルミ粒子が燃速におよぼす効果

基剤推進薬（組成比 75/25）に対し、各種アルミ試料の混入量を変化して 1~100kg/cm<sup>2</sup> 範囲の圧力下の燃速を測定した。この結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。常圧の下では Fig. 2 のごとく、片状アルミは混入量の増加と共に直線的に燃速を増加させるが、粒状アルミにはそのような変化が全く認められない。また、加圧下においても Fig. 3 のごとく、片状と粒状とでは常圧下のそれぞれの場合と同じような傾向が認められる。

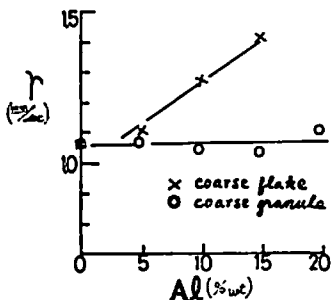


Fig. 2 Effect of Al particle-form on burning rate of AP/CTPB (75/25)/Al propellant at an atmospheric pressure

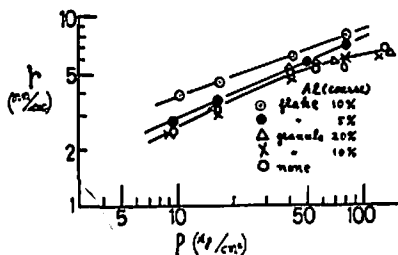


Fig. 3 Effect of Al particle-form on  $r \sim p$  curve of AP/CTPB (75/25)/Al propellant

次に混入量を10%に固定し、同じ形態の大小二つの粒径について加圧下の燃速を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。同図によれば、片状アルミが燃速を増加させ、粒状アルミが増加させないという上記の関係は、本実験の粒径範囲 (Table 1 参照) に関する限り、粒径と無関係に成立するということができる。

上述の実験は基剤推進薬の組成比を 75/25 に固定した場合であるが、酸化剤量を変化して、さらに粒子の効果を検討した。すなわち、粒状アルミに対しては過安量を増加し、一方、片状アルミに対しては過安量を減少して燃速を測定した。この結果を Fig. 5 に示す。同図によれば、酸化剤量を増加しても粒状には燃

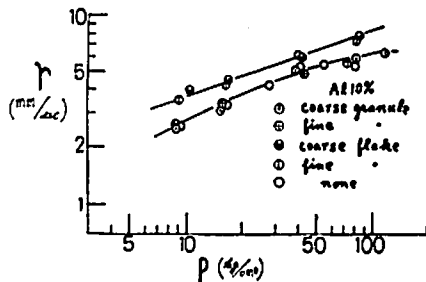


Fig. 4 Effect of Al particle-size on  $r \sim p$  curve of AP/CTPB (75/25)/Al (10) propellant

速増加がほとんど認められず、一方、片状には酸化剤量を減少しても燃速増加が認められる。すなわち、酸化剤量を70%から80%の範囲で変化するかぎり、前述のようなアルミ粒子の効果は酸化剤量と無関係であると判断される。以上の実験結果から、アルミ粒子が燃速におよぼす効果は、アルミの粒子形態に著しく依存し、片状のものには燃速促進の効果があるということが出来る。

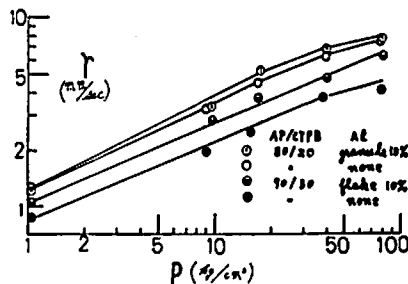


Fig. 5 Effect of oxidizer concentration on  $r \sim p$  curve of AP/CTPB/Al propellant

### 2) アルミ粒子の形態と燃焼性との関係

前項の実験において燃焼炎を注意深く観察すると、炎中におけるアルミの燃焼反応の成否がアルミの粒子効果と関係するように思われる。目視観測によれば、推進薬中にあるアルミ粒子の燃焼状況は粒子形態によって著しく異なる。すなわち、粒状の場合、黄色の発光跡が火炎の外周近傍にわずかに見られるが、炎端以後には全く見られない。一方、片状の場合、白色の発光跡が火炎外周および炎端以後にみられ、火炎自体も前者よりはるかに明るい。このことから片状粒子は燃焼し、粒状粒子は燃焼していないと予測されるが、なおこれをたしかめるために、次のような分析を試みた。常圧下の場合には、炎方向に炎端よりいろいろの距離をとった冷却板の位置で、加圧下の場合にはポンプ内の側壁の位置で、それぞれ飛散物を採取し、これ

らの採取物質を顕微鏡で観察した。この結果によると、粒状アルミを混入した推進薬から採取された物質は色彩ならびに形態とも、元のアルミ粒子と変わらないが、片状アルミの場合の採取物質には、白色の球殻粒子が多数含まれていた。これら諸物質のX線回折法による分析結果では、Fig. 6のように粒状アルミの場合には、純アルミの回折強度値と全く一致し、粒状アルミが全然酸化されなかつたこと、一方、片状アルミの場合には、Al,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含み、一部に酸化反応(燃焼)が行なわれたことを示した。このX線回折図にもとづいて Al と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量を比較するために次の近似法をとった<sup>3)</sup>。すなわち、回折角が互に近く、しかも強度の大きい(ピーク高さで近似)ものをえらび、それぞれのピーク高さを Al,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量とし、 $\alpha$  および  $\gamma$  酸化物の合計量の割合を(%以て反応率を表示する。この方法をとるにあたっては、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Al の標準混合物を用いて検照実験を行ない、量的比較が可能であることを確かめた。

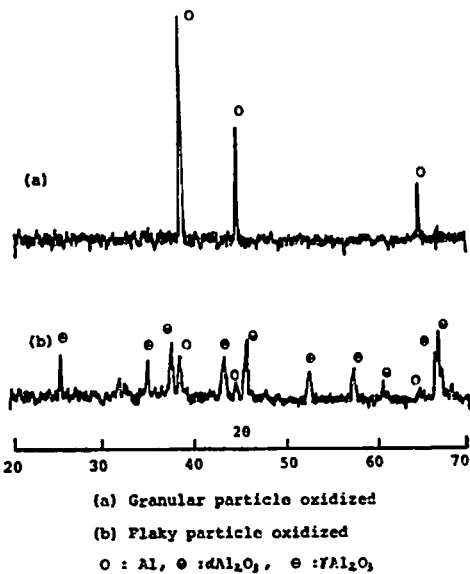


Fig. 6 X-ray patterns of a) particles oxidized

各種の圧力下において炎端位置で、片状アルミの場合に採取された物質の測定結果を Fig. 7 に示す。同図から圧力、組成あるいは粒径等に対する反応率の傾向をとらえることはできないが、片状アルミでは加圧下の場合、炎端位置における反応率は、ほとんど圧力と無関係に約40%以上であることは明らかである。また、常圧下で採取位置を変動した場合には、炎端位置における片状アルミの反応率は49%、さらに50cmは

なれた位置の反応率は86%で、約1.7倍に増加し、片状アルミが火炎中を飛びながら酸化されることも認められている。一方、粒状アルミでは、環境圧力の状態あるいは採取位置などにかかわらず、全く反応物を見出すことはできなかった。

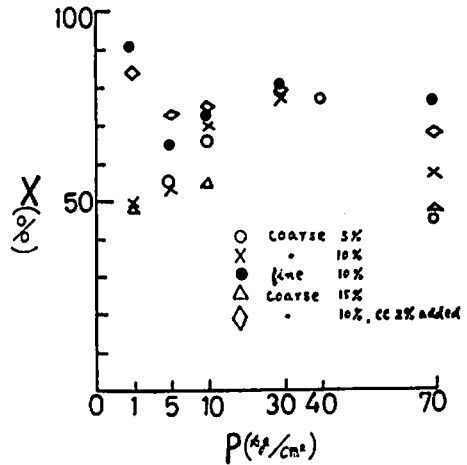


Fig. 7 Per cent by weight of flaky Al oxidized in the burning flame under various pressures

以上の分析結果から、火炎中におけるアルミ粒子の反応の成否は粒子形態に依存し、片状粒子は反応し易いといえることができる。また、既に1)項では、アルミの粒子形態が燃速に影響をおよぼし、片状粒子には促進効果があることを指摘した。結局、以上の両結果をまとめると、片状アルミは火炎中で反応し燃速を促進するといえることができる。このことは、アルミの反応熱が炎温度または表面温度を増加して、燃速を促進するためであると考えられる。

### 3) 燃速触媒の添加に伴うアルミ粒子効果の変化

基剤推進薬(75/25)に亜クロム酸銅触媒(CC)を2%添加すると、常圧下にて燃速値を約50%増加する。本実験では、このような速燃性の基剤推進薬に各種のアルミ粒子を混入して、1)の実験と同じように1~100 kg/cm<sup>2</sup> 範囲の圧力下の燃速を測定し、粒子効果の変化を観察した。以下の記述では、CC添加の基剤推進薬を速燃薬、添加しないそれを緩燃薬とよんで区別する。本実験の結果を Fig. 8 に示す。同図におけるアルミ粒子の挙動は Fig. 3 のそれと著しく異なる。すなわち、粒状アルミは加圧下において燃速を増加させ、高圧の場合ほど増加率は大きい。したがって圧力指数はアルミを混入しない場合(0.51)に比べて著しく高い(0.65)。これに対し片状アルミは常圧ならびに加圧下において燃速を増加させるが、その効果

は比較的低圧において大きく、高圧においては圧力増加と共に燃速増加率は鈍る。したがって高圧下の圧力指数は低い(0.41)。なお、本実験においても前項と同じように、アルミ粒子の反応率を分析したが、その結果は前実験と変わらず、片状アルミでは60%以上の反応率を、粒状では全く無反応を示した。

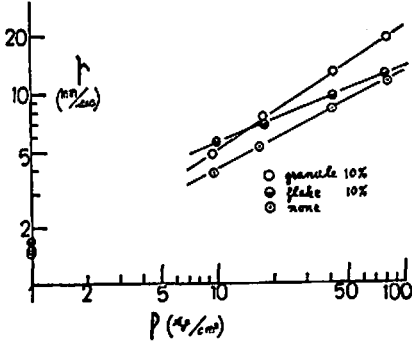


Fig. 8 Effect of Al particle-form on  $r \sim p$  curve of quick burning propellant adding copper chromite by 2%

以上の実験と前述 1) 項の実験結果を総括して、次のようにアルミ粒子の効果を述べることができる。第一に粒状アルミは炎中で一切燃焼しない。また緩燃薬の燃速に対しては全くの無効に、速燃薬のそれに対しては高圧下ほど有効に作用する。第二に片状アルミは炎中で燃焼する。また緩燃薬および速燃薬の燃速に対して有効に作用するが、速燃薬の場合には高圧下ほどその効果を減ずる。以上のようなアルミ粒子の効果は、単に粒子の燃焼反応性だけにもとづいて説明されるものではなく、また別の物理的作用が存在することを示唆する。

#### 4) 考 察

推進薬中に存在するアルミ粒子の物理的效果については、いろいろな因子を考慮するが、ここでは推進薬の温度伝導性と熱吸収性の二点に注目した論議を試みる。

##### (1) 温度伝導度と燃速の関係

まず本実験に使用した推進薬について、燃焼面下の固相内の温度分布曲線を近似的に作図し、温度伝導度( $\alpha$ )がこの曲線におよぼす効果を図によつて示す。このために速燃性の基剤推進薬と、これに粒状あるいは片状アルミを10%混入した推進薬それぞれについて、既述の方法にしたがつて $\alpha$ を測定する。この測定値をTable 2に示す。同表によれば、アルミの粒子形態と無関係に、アルミの混入は $\alpha$ を4~6倍増加させることがわかる。

一方、燃焼面下の固相内の温度分布、すなわち距離

Table 2 Effect of addition of Al particle on thermal diffusivity ( $\alpha$ ) of AP/CTPB (75/25) propellant

Particle-form of added Al (10%)	No addition	Granular Al	Flaky Al
Thermal diffusivity $\alpha$ ( $\text{mm}^2/\text{sec}$ )	0.037	0.15	0.21

( $x$ )~温度( $T$ )関係は次式で表現される<sup>9)</sup>。ただし固相の反応熱を無視する。

$$T - T_0 = (T_s - T_0) \exp(-rx/\alpha)$$

ここで初期温度  $T_0$  には  $25^\circ\text{C}$ 、表面温度  $T_s$  には  $500^\circ\text{C}$  を仮定し、燃速  $r$  には速燃薬の場合  $10\text{mm/s}$ 、緩燃薬の場合  $2\text{mm/s}$  をそれぞれ与え、その両者について $\alpha$ が0.04と0.18との場合を計算し、それぞれの温度曲線をFig. 9に示す。すなわち、同図では $\alpha = 0.04$ の場合の速燃薬(実線Q)と緩燃薬(実線S)とが、仮りに $\alpha = 0.18$ に増加した時、曲線は点線Q'およびS'のようにそれぞれ変位することを表わしている。それによれば、表面直下1mm範囲の層における温度上昇幅がQ→Q'では大きく、S→S'では小さいことがわかる。このことは、アルミの混入によつて推進薬の $\alpha$ が増加しても、推進薬自体が緩燃薬の場合には表面下層にあたる温度上昇効果は小さいが、速燃薬の場合にはそれが極めて大きいことを表わしている。温度上昇効果を直接、燃速増加と考えるならば<sup>9)</sup>、速燃薬に関するFig. 8の結果は、アルミ粒子(粒、片をとわず)混入による温度伝導度の増加に由

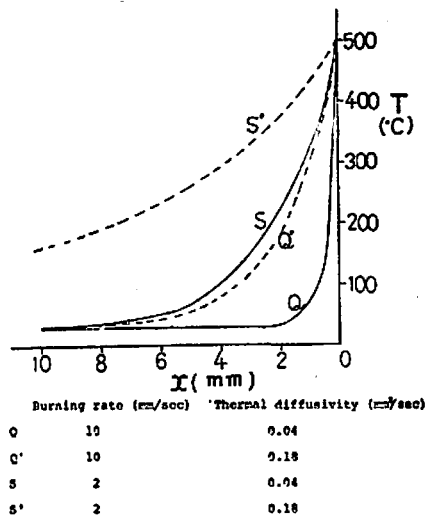


Fig. 9 Calculated temperature profiles in the propellant near the burning surface for quick and slow burning propellants

来するものとみなしてもよいのではなからうか。しかしながら、粒状アルミとほぼ同等 $\alpha$ のもつ片状アルミの場合に、なぜ高圧となるほど燃速増加が抑制されたか、これについては別に次のような観点から考察する。

## (2) 光反射率と燃速の関係

一般に燃速を支えるエネルギー源として、燃焼炎からの熱伝達を考えるが、その伝達過程の一つとしてふく射があげられる。速燃化の触媒であるCCは黒褐色の微粉であり、2%の添加で推進薬は著しく黒化される。ここでは黒化に伴う光吸収率の増加と、逆にアルミ混入に伴う反射率の増加、つまり吸収率の減少の関係をとりあげ、とくに片状と粒状のアルミ形態が、反射率におよぼす効果の違いに着目して、前述の事柄を考察する。なお、本問題は当然、赤外部の波長について論議さるべきであるが、既にII-4)でのべた理由から長波長にはふれない。

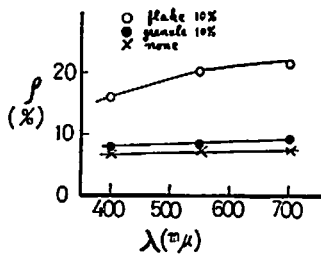


Fig. 10 Effect of Al particle-form on optical reflectivity ( $\rho$ ) of quick burning propellants

既述の測定法にしたがつて、可視部の各波長に対して各種推進薬の反射率を測定した結果を、Fig. 10に示す。同図によれば、粒状アルミを混入しても、その反射率はアルミを混入しないものにほとんど近似し、片状アルミを混入したもののみが反射率を増加することがわかる。したがって、片状アルミ入り推進薬の場合のみ、燃焼炎からのふく射熱伝達は低いとみられる。このことが燃速増加を抑制する原因と考えられる。しかも、燃速がふく射熱に依存する度合いは、高圧下において火炎帯が薬面に近接する場合ほど大きいと考えられる故、片状アルミの反射率増加が有力な燃速抑制因子であるように思われる。

## 4. 結 論

過安/ポリブタチエン混合系推進薬にアルミ粒子を混入し、各種の圧力下の燃速を測定した結果、アルミ粒子が燃速におよぼす効果については、片状または粒状の粒子形態によって、また基剤推進薬の燃速の大小によって、それぞれ特有な効果を表わすことを知った。それらは次のように結論される。(1) 粒状アルミは、緩燃薬に混入された場合、燃速に対し無効果であるが、速燃薬に混入された場合には $1\sim 100\text{kg/cm}^2$ の圧力下の燃速を増加させ、また圧力指数を増大させる。(2) 片状アルミは、緩燃薬および速燃薬に混入された場合、 $1\sim 100\text{kg/cm}^2$ の圧力下の燃速を増加させる。ただ速燃薬に関し、約 $10\text{kg/cm}^2$ 以上の高圧の場合については、圧力指数を減少させる。以上の結果に対し、アルミの燃焼による炎温度の増加、あるいはアルミの混入による温度伝導度および光反射率の増加などの、化学的ならびに物理的条件を適用し、燃速におよぼすアルミ粒子の効果を機構的に考察することができた。

終りに、本研究に御協力下さった本校化学教室萩原豊講師ならびに研究科学生正本武人君に厚く感謝する。

## 文 献

- 1) For a review, see G. F. P. Trubridge & H. Badham, *Combustion & Propulsion*, 5th AGARD Colloquium. Ed. by R. P. Hagerty *et al.*, Pergamon Press, 1963, p. 497-530
- 2) See *Heterogeneous Combustion*. Ed. by H. G. Wolfhard *et al.*, Academic Press, 1946, Ch. I, p. 3-176
- 3) J. B. Levy & R. Friedman, 8th Symp. on Comb., p. 663-672, 1962
- 4) 亀井三郎, 基礎化学工学, いずみ書房, 1964, p. 82
- 5) 理学電機研究部技術課編, X線の手引, 理学電機図書出版社, 1962, p. 38
- 6) C. Huggett, *Combustion Process*. Ed. by B. Lewis *et al.*, Princeton University Press, 1956, p. 543
- 7) 水野・伊東, 工業火薬協会昭和47年度年会講演要旨集, 1972, p. 73
- 8) R. D. Geckler *Selected Combustion Problems*, AGARD, Butterworths Sci. Pub., 1954, p. 291

## Effect of Aluminium Particle on Burning Rate of Composite Propellants

Yōmi Tsuganezawa and Takeshi Ito

On the basis of the particle—from the above effects are examined. Ammonium perchlorate/carboxyl terminated polybutadiene/composite/propellants containing the flaky or the granular aluminium particles are used in the experiment. The results are as follow. (1) The granular aluminium particle when dispersed in slow burning propellant is ineffective on burning rate and when dispersed in quick burning propellant makes the rate and the pressure exponent increased. (2) The flaky aluminium particle when dispersed in both slow and quick burning propellant makes the rate increased, provided that the pressure exponent in case of quick/burning propellant decreases gradually with an increase in pressure. These observations are compared with experimental of chemical reactivity of the particles and, optical reflectivity and thermal conductivity of the propellants.

(The Defense Academy, Yokosuka, Japan)

---