

混合固体推進薬の燃焼速度に及ぼす 銅酸化物触媒の影響

川村 和郎*

AP/(HTPB+IPDI) 混合系固体推進薬の燃焼速度に及ぼす添加触媒の効果を調べた。添加触媒は日揮化学製の N203, N211, N401 である。これらの触媒の主成分は、それぞれ $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} + \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ である。N211 触媒には大きな燃焼速度増進作用があり、その増進効果は N203 触媒のそれとほぼ同等であり、酸化銅よりも大きいことを見出した。しかし、酸化銅を含まない N401 触媒には燃焼速度増進作用は認められなかった。燃焼残渣物の調査からは、燃焼速度増進作用は酸化銅の分解によって生じた遊離酸素の燃焼反応への参加を支持する。触媒に含まれる他の金属酸化物成分は酸化銅成分の活性化に貢献しているように推定される。さらに、推進薬の燃焼によって生成した煤の量や立ち消えた推進薬の燃焼面の観察から、混合系固体推進薬の燃焼に関して重要な知見が得られた。すなわち、煤の収率と質量燃焼速度との間には直線関係が見出された。又、立ち消えた燃焼面には、ガスの噴出孔や AP の凝縮による結晶や燃焼火炎の流れによると思われる流紋などが観察された。

1. 緒言

混合系固体推進薬の燃料兼結合剤には、低スラリー粘性による製造作業性、硬化後の物性、並びに燃焼性能に優れるという理由から、末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) 系が使用されるようになった¹⁾²⁾。一方、燃焼性能の向上を目的として燃焼触媒の研究がなされ、銅酸化物と鉄酸化物に燃焼速度増進効果が認められている。その中でも特に銅クロム酸化物触媒にその効果が大きいことを見出されている^{3)~6)}。銅クロム酸化物触媒は、有機合成化学において液相水素化反応や脱水素反応に使用されている触媒である⁷⁾。銅酸化物を含む触媒や水素の吸脱着に因する触媒は、銅クロム酸化物触媒と同様に燃焼速度増進効果を持つ可能性がある。本研究では、この点に関して知見を得ると同時に、燃焼残渣物の調査から混合系固体推進薬の燃焼に関して得られる知見を述べる。

2. 実験

2.1 試料

酸化剤である過塩素酸アンモニウム (AP) には関東化学製製の試薬一級品を選んだ。この AP の使用に際しては、予め振動ボールミル (三菱製作所製 B 型) で

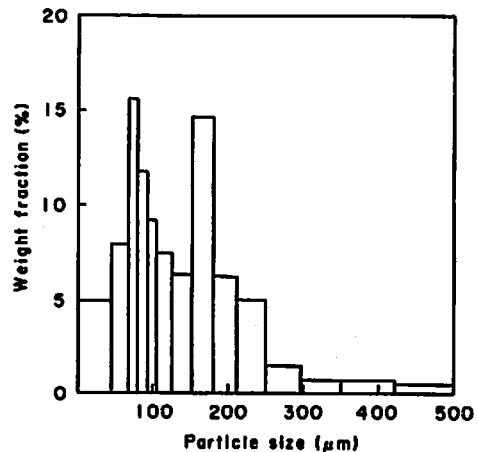


Fig. 1 Distribution of particle size of AP.

粉碎した。粉碎 AP の篩分けによる粒度分布を Fig. 1 に示す。燃料兼結合剤である HTPB は出光石油化学株式会社から入手したもの (分子量 3000) を使用した。硬化剤はイソフォロンジイソシアネート (IPDI) である。添加する触媒には日揮化学製の水素化または脱水素用触媒として市販されているものを 3 種選んだ。それらは、N203, N211, N401 の記号で分類されている触媒で、それらの公称化学分析値を Table 1 に示す。N203 触媒は微粉末であったのでそのまま使用したが、N211 触媒ならびに N401 触媒は円柱状成形品であ

昭和63年3月28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 内線 2256

Table 1 Catalysts mixed with composite propellant.

Catalyst	Chemical analysis (wt%)	
N203 (Copper Chromite Catalyst)	CuO	45
	Cr ₂ O ₃	44.5
	MnO ₂	4.5
N211 (Copper Zinc Catalyst)	CuO	50
	ZnO	45
N401 (Chromia Alumina Catalyst)	Cr ₂ O ₃	12
	MgO	3
	Al ₂ O ₃	75

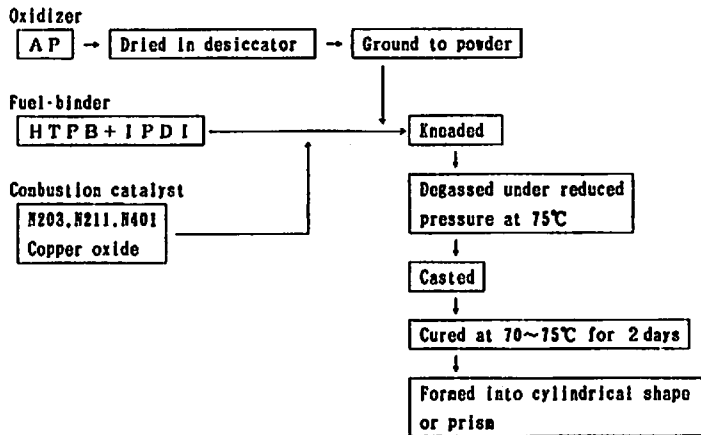


Fig. 2 Flow chart for producing of composite propellant.

たので乳鉢を使用して粉碎し、篩分けして325メッシュ通過分を用いた。又、比較するために用いた酸化銅は和光純薬銅のもの(線状物)を粉碎して、325メッシュ通過分を用いた。

2.2 燃焼速度測定方法

Fig. 2は推進薬試料作成のフローチャートである。硬化剤のIPDIは断りのない場合はHTPBに対して7wt%添加した。燃焼触媒は全体量に対して外割りで添加した。作成した試料の燃焼速度測定の要領は次のようである。40×10mmφの試料に孔間隔を20mmにとって穿孔機を使用して0.6mmφの穴を明け、これらの穴に線径0.5mmφの鉛ヒューズを通した。さらに試料表面とヒューズには試料の離形剤として使用したシリコン(信越化学銅製 KS-707)を塗布した。この試料を容積5600cm³の燃焼測定用压力容器中にセットし、窒素ガスで所定の圧力に加圧した。一方向から着火して試料を端面燃焼させ、ヒューズの溶断時間の間隔をカウンター(岩崎通信銅製 5C-7261)で測定し、燃焼速度を求めた。

2.3 曲げ試験

70~72×68~70×40mmの角柱試料を準備し、曲げ試験機(島津製作所銅製オートグラフAG-C形)を使用してクロスヘッド速度0.5mm/min、支点間距離20mmとして、3点曲げ法で荷重-時間曲線を得た。

2.4 X線回折

燃焼残渣物である煤ならびに添加触媒残渣物のX線回折にはCuK_α線(Niフィルター)を使用し、管電圧40kV、管電流20mAでおこなった。煤の場合は、格子定数を正確に求めるために、内部標準試料として高純度シリコン粉末を煤に10wt%混合して回折線を得た。格子定数はシリコンの回折線を基準にして学振法⁸⁾に準じて求めた。

2.5 立消え試料の燃焼面の観察

SEM(日本電子銅製 JSM-25S II型)を使用して加速電圧25kVで観察した。観察に際しては、予め試料表面を金蒸着(サンヨー電子銅製 Quick Coater SC-70型)した。

3. 実験結果

3.1 曲げ試験

混合系固体推進薬の物性や強度は、通常引張り試験

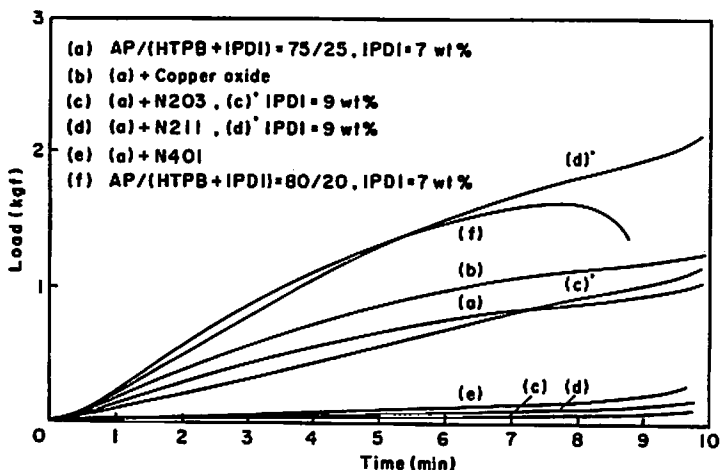


Fig. 3 Load-time curve of three-point bending test of AP/(HTPB + IPDI) composite propellant containing 5wt% combustion catalyst.

で評価されている⁹⁾¹⁰⁾。本研究では、70~75℃に2日間において硬化させた試料について、室温下(16~17.5℃)で曲げ試験をおこない、添加触媒の薬質に及ぼす影響を調べた。Fig. 3はその結果を荷重—時間曲線で示す。これらの曲線は試料が弾性に富んでいることを示している。時間9分以上での荷重の増加は、試料のたわみが大きく、もはや正しい測定が出来ていないことによる。曲線(a)~(e)を比較すると、触媒添加によって薬質が軟弱になっていることがわかる。しかし、硬化剤の添加量を7wt%から9wt%に増加した試料では、曲げ強度は曲線(c)'と(d)'に示すように増大した。曲線(f)は、AP含量80wt%で触媒無添加の場合であるが、曲げ強度は7.5~8分で最大となり、その後では試料にひび割れが生じて減少した。曲線(f)について、曲げ強度 σ_{max} を $\sigma = 3PL/2bd^2$ (P: 破綻荷重, L: 支点間距離, b, d: 試料の幅と厚さ)で求めると、 $\sigma_{max} = 14\text{kgf/cm}^2$ が得られた。さらに、75℃で10日間硬化させた試料についても曲げ試験をおこなったが、Fig. 3の各曲線とはほぼ同様の荷重—時間曲線が得られ、大きな変化は認められなかった。

3.2 燃焼性能

3.2.1 触媒無添加試料の燃焼速度

Fig. 1に示す粒度を持つAPを使用して推進薬試料を作製する場合、AP含量80wt%の薬質は粘性が高く、脱泡操作や注形操作をおこなうにはほぼ限界であるように思われた。逆にAP含量が少なくても燃焼しない。そこで、AP含量40~80wt%の範囲の試料を準備し、設定圧力70kgf/cm²で燃焼速度の測定をおこなった。さらに2.2で述べた燃焼速度測定のための加工を施さない試料についても同一条件で燃焼させ、生

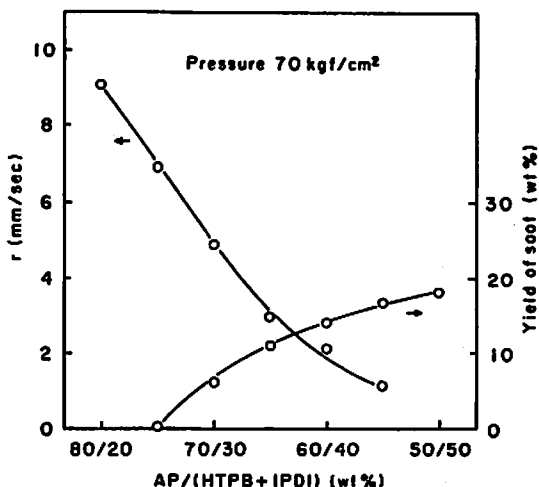


Fig. 4 Burning rate and yield of soots against ratios of mixing of AP(HTPB+IPDI) composite propellant.

成した煤を回収し、乾燥後に秤量して収率を求めた。Fig. 4はそれらの結果である。AP含量40wt%の試料はこの圧力下では燃焼しなかった。AP含量45~50wt%の試料は火付きが悪く、燃焼が継続せず、立消えが起こった。従って、これらの範囲では燃焼速度の測定はできなかった。AP含量55~80wt%の試料で燃焼速度の測定ができた。この間で燃焼速度は1mm/secから9mm/secまで増加した。又、煤の生成はAP含量80wt%の試料の燃焼では認められず、AP含量75wt%の試料の燃焼ではわずかに生成し、AP含量の減少と共に増加した。AP含量50wt%の試料の燃焼では、煤の収率は18wt%に達した。

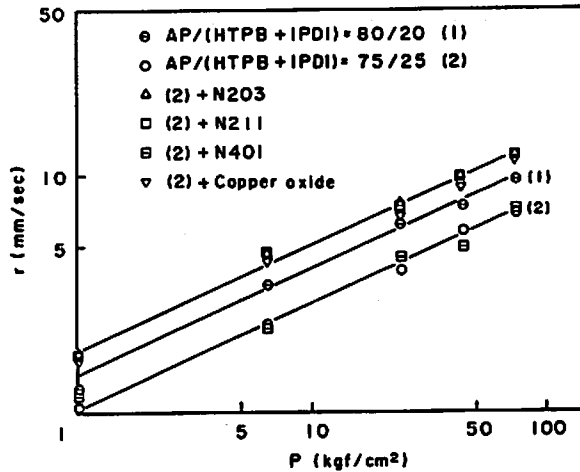


Fig. 5 Pressure dependence of burning rate on AP/(HTPB + IPDI) composite propellant containing 5wt% combustion catalyst.

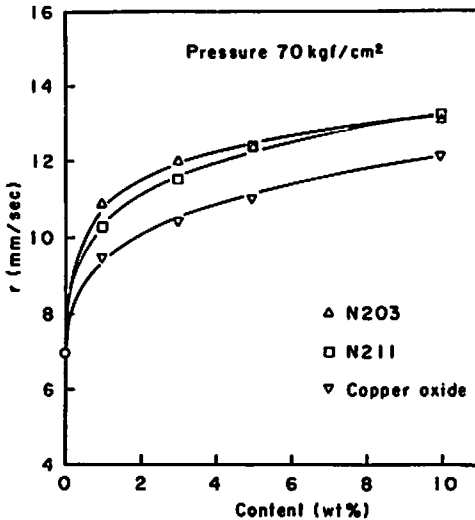


Fig. 6 Effect of combustion catalyst content on burning rate of AP/(HTPB+IPDI) composite propellant.

3.2.2 触媒添加試料の燃焼速度

AP 含量を 75wt% とし、さらに触媒を 5wt% 添加した推進薬試料について、圧力を変化させて燃焼速度を測定した。圧力対燃焼速度を両対数グラフにプロットすると、Fig. 5 に示すように良好な直線関係が得られた。直線の傾き、すなわち圧力指数 n は触媒の添加、無添加によって変化せずはば一定で、 $n=0.45$ であった。Fig. 5 は N203 触媒、N211 触媒、ならびに酸化銅に大きな燃焼速度増進効果があることを示している。その効果による燃焼速度は、同一圧力下では AP80wt% で、触媒無添加の試料の燃焼速度よりも速

い。しかし、酸化銅を成分として含まない N401 触媒には燃焼速度増進作用はまったく認められなかった。この結果は酸化銅に燃焼速度増進作用があり、触媒の持つ水素の吸脱着に関与する性質は燃焼反応では効果のないことを示している。大きな燃焼速度増進効果が認められた N203 触媒、N211 触媒、並びに酸化銅について添加量と燃焼速度との関係を調べた。Fig. 6 はその結果を示す。触媒の添加量 1~5wt% の範囲の添加量で燃焼速度増進効果が大きく、それ以上の添加量では効果が小さいことがわかる。酸化銅の場合、これを 15wt% 加えた試料について燃焼速度を測定すると、70kg/cm² の圧力下で 11.2mm/sec であった。この値は、Fig. 6 の 10wt% 添加した試料の燃焼速度 12.1mm/sec よりも遅くなっており、燃焼速度が添加量 10~15wt% の間で極大となることを示している。又、Fig. 5, 6 の結果は、燃焼速度増進効果が N203 触媒と N211 触媒ではほぼ同等で、その効果が酸化銅より大きいことを示している。

3.3 燃焼残渣物

3.3.1 触媒添加試料からの残渣物

Fig. 6 に示す N203 触媒と酸化銅を 10wt% 含む試料を燃焼させると、燃焼後に少量の残渣物が生じた。N211 触媒を添加した試料では、燃焼容器内壁が黒く汚れるだけで、残渣物は回収できなかった。Fig. 7, 8 は回収された残渣物の $2\theta=15\sim55^\circ$ の範囲の X 線回折線をもとの N203 触媒 (Fig. 7) と酸化銅 (Fig. 8) のそれとを比較して示す。Fig. 7 において、N203 触媒の X 線回折線はブロードである。ASTM カードによる格子定数と強度比からの検索では、 $2\theta=18.2^\circ$,

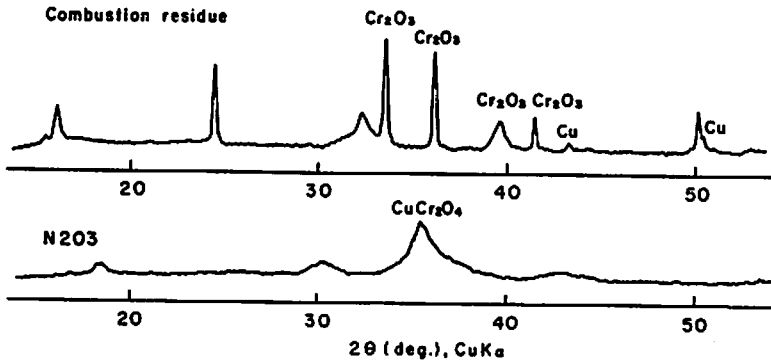


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of N 203 catalyst and combustion residue obtained by burning of AP/(HTPB + IPDI) composite propellant containing 10wt% N203 catalyst under pressure of 70 kgf/cm².

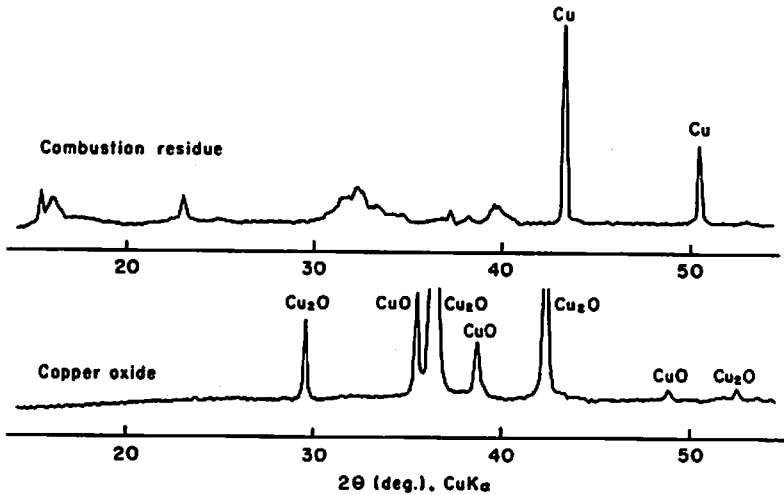


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of copper oxide and combustion residue obtained by burning of AP/(HTPB + IPDI) composite propellant containing 10wt% copper oxide under pressure of 70 kgf/cm².

35.5°の回折ピークはCuCr₂O₄に合う。すなわち、CuOとCr₂O₃との回折ピークが独立して現われておらず、N203触媒が単なる両成分の混合物ではないことがわかる。一方、残渣物のX線回折線には酸化クロムと銅の回折ピークが認められ、CuCr₂O₄の回折ピークは認められない。さらに2θ=16°, 32.2°, 39.7°のピークはFig. 8にも共通して認められ、これらのピークは銅塩化物[Cu₂(OH)₃Cl]に同定される。2θ=24.4°のピークは現在のところ同定できていない。Fig. 8の酸化銅のX線回折線では、CuOとCu₂Oとの存在が認められ、使用した酸化銅がこれらの混合物であることがわかる。又、残渣物においては主成分が銅と銅塩

化物であり、酸化銅のピークは認められない。

3.3.2 煤

Fig. 4は、混合比と燃焼速度との関係、さらに煤の生成量に関するデータである。混合比変化に対する煤の生成量はAP含量の減少と共に放物線状に増加している。試料密度ρを考慮した質量燃焼速度(ρr)に対して煤の生成量をプロットすると、Fig. 9に示すように良好な直線関係が得られる。

生成した煤の構造に関する知見はX線回折によっても得られる。Fig. 10は生成した煤の(002)近傍の回折プロフィールの例である。これらの(002)回折線はブロードであり、煤が無定形炭素の範ちゅうに入る構

造であることを示している。(002)回折線における回折角度と半値幅から、炭素結晶子の炭素層面間距離 d と c -軸方向の結晶子の大きさ L_c を求めると、 $d=3.44\sim 3.5\text{ \AA}$ 、 $L_c=10\sim 16\text{ \AA}$ が得られる。Fig. 10の回折線の間にはわずかではあるが変化が認められる。この変化を問題にするなら次のことが言える。すなわち、同一混合比で燃焼圧力が異なる場合では、圧力が高い方が結晶子の配向性が良い。圧力一定で混合比が異なる場合では、AP含量が高い方が結晶子はより発達している。

3.4 立消え試料の燃焼面の観察

混合系固体推進薬において、酸化剤であるAP含量を減じていくと、Fig. 4に示したように燃焼速度は減少し、同時に不完全燃焼によって多量の煤を発生するようになり、ついには燃焼が持続せず、立消えが起こった。立消えは高圧下の燃焼ではAP含量50wt%以

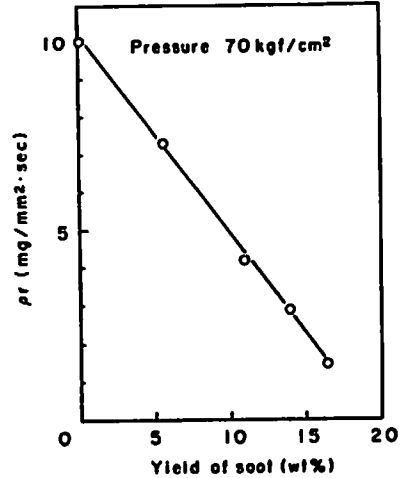


Fig. 9 Relationship between mass burning rate and yield of soot.

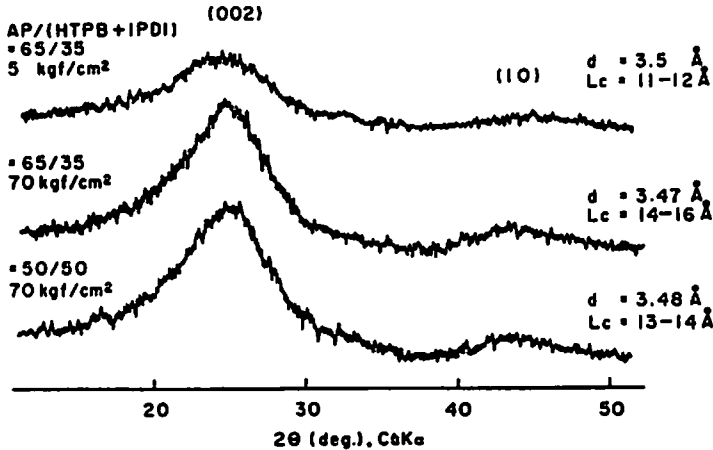


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of soots obtaining by burning of AP/(HTPB + IPDI) composite propellant under different conditions of mixing ratio and burning pressure.

下で起こったが、常圧ではAP含量60wt%の時でも時々見られた。AP含量45~60wt%で起こった立消え試料の燃焼面の観察例をFig. 11に示す。Fig. 11の(a),(b)は常圧燃焼中に立消えが起こった試料の燃焼面である。Fig. 11,(c)は70kgf/cm²で燃焼中に立消えした試料の燃焼面である。Fig. 11の(a)',(b)',(c)',はそれぞれ(a),(b),(c)の一部分を拡大したものである。Fig. 11の(a),(b)の燃焼面には、ガスの噴出を思わせる孔が多数存在している。Fig. 11(a)の矢印で示したAP粒子を拡大すると、Fig. 11(a)'のようにAP粒子の表面の様子がわかる。粒子表面は滑らかでなく、さざくれだっている。Fig. 11(b)の矢印の部分拡大すると、Fig. 11(b)'に示すように樹脂状結晶が認めら

れる。Fig. 11の(c)'の場合で、燃焼面はFig. 11(a),(b)に比較すると滑らかで、所々に線状模様認められる。線状模様はくぼみのある部分ではほぼ同心円状であり、くぼみの部分から離れると一方方向に流れるように配向している。

4. 考察

4.1 燃焼残渣物からの情報

本研究で選んだN203触媒、N211触媒、およびN401触媒は化学成分として見ると、Table 1に示したように、それぞれCuO+Cr₂O₃、CuO+ZnO、Al₂O₃+Cr₂O₃から成る。これらの触媒を推進薬に添加して燃焼速度を測定すると、Fig. 5,6に示したように燃焼速度増進効果は酸化銅を含む触媒に認められ、Al₂O₃

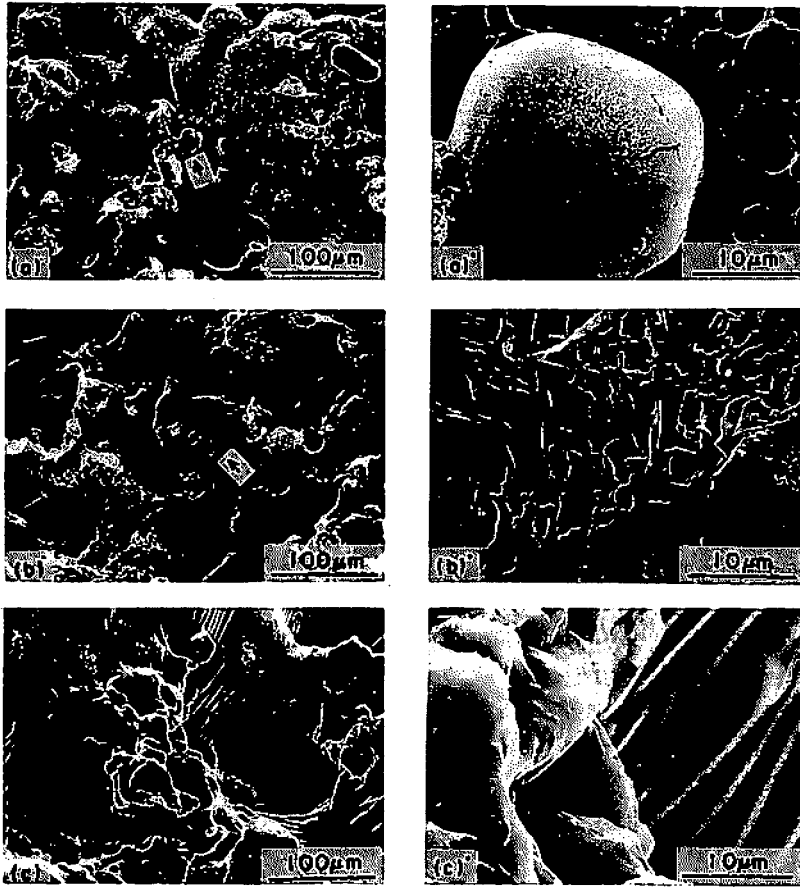


Fig. 11 Surfaces of AP/(HTPB + IPDI) composite propellant interrupted combustion.

(a), (b): combustion under atmospheric pressure

(c): combustion under 70 kgf/cm²

(a)', (b)', (c)': Photographs of (a), (b) and (c) enlarged partially.

+ZuOの組み合わせには認められなかった。一方、酸化銅の添加によっても、N203触媒やN211触媒には若干劣るが、大きな燃焼速度増進効果があった。従って、N203触媒およびN211触媒の燃焼速度増進効果は、基本的には酸化銅の作用によると結論される。酸化銅に燃焼速度増進効果のあることはよく知られているが、その作用機構についてはよくわかっていない。しかし、APの熱分解に及ぼす酸化銅の影響については多くの報告がある⁽³⁾⁽⁴⁾⁽¹¹⁾。APの熱分解は、250℃付近で起こる結晶の相転位による吸熱反応を過ぎると、350℃までで終了する第1段分解反応、350~450℃の第2段分解反応によって進行する⁽²⁾⁽¹³⁾。APに酸化銅を添加すると、熱分解反応における第2段分解反応は第1段分解反応に重なるほど低温側に移行している。さらに分解の活性化エネルギーに注目しても、活性化エネルギーは酸化銅の添加によって低下している。こ

れらの報告は、酸化銅の添加によってAPの熱分解が容易となることを示している。

本研究では、著者らは燃焼残渣物に注目した。Fig. 7にN203触媒とこれを含む試料の燃焼残渣物のX線回折結果を示したが、残渣物の主成分は酸化クロム、銅、および銅塩化物であった。Fig. 8に酸化銅とこれを含む試料の燃焼残渣物を示したが、残渣物の主成分は銅と銅塩化物であった。これらの結果は重要な内容を含んでいるように思われる。すなわち、酸化銅成分は燃焼によって還元されて銅となり、N203触媒中のCr₂O₃成分は燃焼後も変化していない。すなわち、酸化銅の燃焼速度増進作用は、(1), (2)式の反応によって遊離する酸素が燃焼反応に参加して、燃焼を促進させることによると推定される。



さらに、燃焼後に回収される煤の生成量に注目しても、N203触媒や酸化銅を添加した試料の燃焼では、煤の生成量は同一混合比の触媒無添加試料のそれに比較して著しく少なく、(1)、(2)式による遊離酸素の燃焼反応への参加を支持する。又、N203触媒とN211触媒が酸化銅よりも大きな燃焼速度増進効果を示すことは、これらの触媒の成分として含まれている他の金属酸化物も何等かの燃焼速度増進作用があることを示唆するが、それ自身の燃焼反応への参加よりも酸化銅の活性化、例えば錯体形成や酸化銅の微粒子化に寄与しているのではないかと考えられる。

4.2 煤からの情報

推進薬の組成と生成熱から、燃焼によって生成する炭素量を計算することができる。計算にはGordonら¹⁴⁾のプログラムを使用し、次の二つの燃焼条件で生成炭素量を計算した。すなわち、(1)70kgf/cm²の圧力下で燃焼してこの圧力下で煤の生成が起こる。(2)70kgf/cm²の圧力下で燃焼して、大気圧で煤の生成が起こる。(1)の条件での混合比に対する炭素の生成量はFig. 12の直線(a)で示され、その時の燃焼温度は曲線(a)'で示される。(2)の条件では、煤の生成量は直線(b)で示され、燃焼温度は曲線(b)'で示される。実際の燃焼条件は(1)の場合に相当するが、混合比の変化に対する煤の収率は、Fig. 4に示したように混合比に対して直線的に変化しない。しかしAP含量65wt%以上では生成量の変化はFig. 12の直線(a)にほぼ重なる。煤の生成量が燃焼条件(1)における炭素の生成量に一致しない理由の一つに、実際の燃焼においては燃焼中に火炎が容器内壁に触れるために燃焼温度が下がり、煤の生

成に影響を与えていることが上げられる。その他、煤の生成量は質量燃焼速度と直線関係にあること、煤は構造的に無定形であり、その微細構造は混合比と圧力変化によってわずかな変化があることなどを認めたが、これらの結果が燃焼速度を論じる上で直接的で有効なデータとなるようには思えない。

4.3 立消え試料の燃焼面の観察からの情報

燃焼中の燃焼面のその現場観察ができれば、混合系固体推進薬の燃焼について多くの直接的知見が得られるはずである。常圧下で燃焼する混合系推進薬の観察は伊東らによっておこなわれている¹⁵⁾。もう一つの燃焼現場の観察方法は、燃焼中の試料を強制的に中断させるか、または自然に立消えした試料の燃焼面の観察によってなされる。本研究では、立消えした試料に注目した。Fig. 11は立消えした試料の燃焼面観察の一例である。これら写真中の現象は次のように説明される。Fig. 11の(a)'に見られるAP粒子の表面は滑らかでなく、これはAPが融解していないことを示している。Fig. 11(b)'には樹脂状物が認められる。これは燃焼によるAPのガス化、さらに燃焼中断によるAPガスの凝縮によって生じたものと考えられる¹⁶⁾。Fig. 11(a), (b)にはガスの噴出孔が認められ、APのガス化と関連があるように観察される。又、Fig. 11の(a), (a)'から燃料である樹脂の分解を示すと思われる網目状の模様も認められる。その模様はちょうど粘性の高い樹脂の脱泡操作において発生する多数の気泡がつぶれ、気泡の境界部分が残った例にたとえられる。以上の解釈から、燃焼反応初期段階では、燃焼表面近傍の樹脂に覆われたAPのガス化による燃焼面への噴

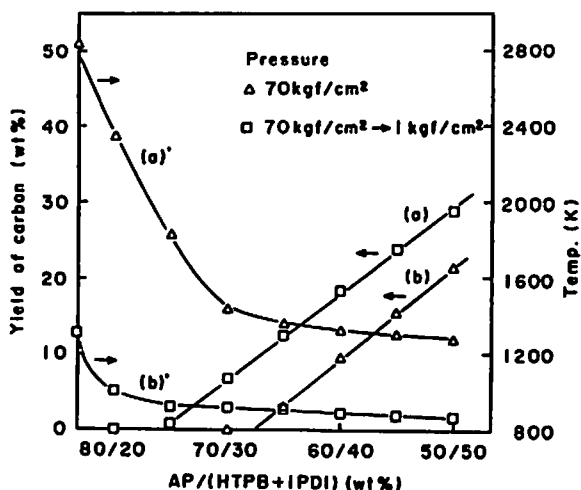


Fig. 12 Yield of carbon and temperature of combustion calculated from exhaust gas composition by burning of AP(HTPB + IPDI) composite propellant.

出、さらにガス化したAPの部分分解による活性種の生成と樹脂の分解によって生成した可燃性ガスとの混合拡散という段階を経て進行するという過程が支持される。さらに高圧力下での燃焼では、Fig. 11, (c), (c)'に見られるように燃焼面は滑らかで、くぼんだ穴の周囲には線状模様が認められた。この痕跡は、AP粒子と燃料である樹脂との境界でまず燃焼が進行し¹⁵⁾、しかも圧力が高いために、燃焼反応帯が推進薬表面に近づき¹⁷⁾、その伝播が表面層に沿って起こっていることを推定させる。

5. まとめ

本研究では、酸化銅または酸化クロムを含む有機合成用金属酸化物触媒の中から入手可能な市販のものを3種選び、これらの触媒をAP/(HTPB+IPDI)混合系固体推進薬に添加した場合の薬質と燃焼速度に及ぼす影響について知見を得た。又、燃焼残渣物からも燃焼反応について重要な情報を得た。それらの結果は次のように要約される。

(1) 触媒の添加によって、硬化後の薬質は無添加のものに比べて軟弱となるが、硬化剤であるIPDIの添加量を多くすることによって改善できた。

(2) 燃焼速度増進効果は酸化銅を含む触媒に認められ、銅亜鉛酸化物触媒は銅クロム酸化物触媒とはほぼ同等の燃焼速度増進効果があることを見出した。

(3) 酸化銅の燃焼速度増進作用は、燃焼残渣物からは、 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{O}$ の反応による遊離酸素の燃焼反応への参加を支持する。触媒に含まれる他の金属酸化物は酸化銅の活性度を高める働きをしているように推定される。

(4) 立消えが起こった試料の燃焼面の観察からは、混合系固体推進薬の燃焼初期段階の変化について直接的な情報が得られた。すなわち、AP蒸気の噴出孔やその凝縮による結晶、さらに燃焼ガス流によると思われる流紋が燃焼面で観察された。

(5) 燃焼残渣物である煤の生成量はAP含量の減少と共に増加し、その生成量と質量燃焼速度との間には直線関係が認められた。煤の構造はX線的には無定形であり、燃焼圧力が高いほど、わずかではあるが炭素結晶子の配向性がよい。

6. 謝 辞

本研究をおこなうにあたり、御指導と御配慮を賜った本校伊東威教授ならびに荻原豊助教授に深甚なる謝意を表す。電子計算機使用に関しては研究科学生の市川敏夫氏の御協力をいただいた。また、本研究で用いた触媒は日揮化学(株)より提供された。関係各位に深く感謝する。

文 献

- 1) 横山 章, 木滑清一, 工業火薬, 39, No. 5 238 (1978).
- 2) SPACE FLIGHT, 20, No. 4, 152 (1978).
- 3) 安食忠男, 工業火薬, 31, No. 3, 165 (1970).
- 4) 森本国雄, 横山 章, 角 穆, 後出成公, 中村 英一, 工業火薬, 34, No. 6, 329 (1973).
- 5) 辻角信男, 大弓義夫, 大村 敏, 原田忠昌, 安星 道宏, 工業火薬, 41, No. 5, 287 (1980).
- 6) 大弓義夫, 辻角信男, 大村 敏, 原田忠昌, 安星 道宏, 工業火薬, 42, No. 3, 144 (1981).
- 7) H. dkins. JACS. 72, 2626 (1950).
- 8) 炭素材料研究会編, "炭素材料入門", P.184 (1972).
- 9) 横山 章, 角 穆, 木滑清一, 工業火薬, 39, No. 4, 189 (1978).
- 10) 清水盛生, 種村利春, 伊藤克弥, 藤原 勉, 工業火薬, 41, No. 3, 166 (1980).
- 11) P. W. M. Jacobs and H. M. Whitehead. Chem. Rev., 69, 551 (1969).
- 12) 長田英世, 坂本栄活, 工業火薬, 24, No. 5, 236 (1963).
- 13) 伊藤功一, 疋田 強, 工業火薬, 26, No. 3, 131 (1965).
- 14) S. Gordon and B. J. McBride: Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations. NASA SP-273, 1971.
- 15) 伊東 威, 荻原 豊, 新倉 修, 工業火薬, 36, No. 6, 313 (1975).
- 16) 荻原 豊, 伊東 威, 工業火薬, 48, No. 3, 158 (1987).
- 17) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, No. 3, 125 (1980).

Influence of Copper Oxide Catalysts on the Burning Rate of a Composite Propellant

by Kazuro KAWAMURA*

The influence on the burning rate was investigated by adding N203, N211 or N401 catalyst (NIKKI CHEMICAL Co., Ltd.) to AP/(HTPB+IPDI) Composite propellant, of which catalysts were composed by $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} + \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, respectively. It was found that N203 and N211 catalysts were quite effective on the burning rate and more effective than copper oxide which was added to a composite propellant. It was supposed that the progressive effect for the burning rate was caused by the participation to the combustion reaction of free oxygen came from the decomposition reaction of copper oxide in the component of the catalysts, and another metal oxide component in the catalysts might work to construct an active structure of copper oxide.

Some important views were also obtained from the observations of soot produced by burning and of the surface of the propellant ended in smoke. That is, a straight relationship was seen between the soot yields and the mass burning rates at the different mixing ratio of fuel and oxidizer of the composite propellant. From the observation of the surface of the composite propellant interrupted combustion by SEM, holes of spouting of gases, crystals by condensation of AP vapor and patterns of lines based on the flow combustion flame were seen. It is worth noting that these phenomena give the direct evidence of the reaction of early stage of combustion on the composite propellant.

(*Department of Chemistry, The National Defense Academy,
Hashirimizu, Yokosuka 239)
