



硝酸アンモニウム/HTPB系コンポジット推進薬の 燃焼速度に及ぼすクロムとコバルト化合物の影響

萩原 豊*, 市川敏夫*, 新保博徳*, 鈴木正大*

硝酸アンモニウム(硝安)/HTPB系コンポジット推進薬の燃焼触媒として、14種のクロムとコバルト化合物を用いて、それらの燃焼速度におよぼす影響を調べた。その結果は次のようである。1) 本実験で用いた化合物はすべて燃焼速度に対し増加効果があった。特に、重クロム酸アンモニウムとアセチルアセトネイトコバルト(Ⅲ)の増加効果が大きかった。2) 安息香酸コバルトと酸化コバルトは圧力指数(n)を低下させ、他の化合物は n を増加させた。3) 四三酸化コバルトと酸化第2クロムを除き、他の化合物はスラリー粘度を低下させた。特に、ステアリン酸コバルトと2-エチルヘキサン酸コバルトはその効果は大きかった。4) これらの化合物の硝安の落つい感度におよぼす影響は小さい。

1. はじめに

Glycidyl Azide Polymerに代表されるアジドポリマーが開発されたことによって、コンポジット推進薬の酸化剤として、硝酸アンモニウム(以下硝安と略記)が注目されるようになってきた。その最大の理由は、現在酸化剤として最も広く使用されている過塩素酸アンモニウム(以下過安と略記)と比較して、燃焼ガス中に塩素を含まず、無煙であることにある。しかし、酸化剤としての硝安は潮解性、比推力の低さやバインダーとのcompatibilityの悪さなどの多くの問題を有しており、それらの解決なくしては、硝安は酸化剤として広く用いられるようにはならない。その問題の1つに燃焼速度の低さがある。燃焼速度を増加させる方法の1つとして、触媒添加が考えられる。硝安系コンポジット推進薬に関する報告は少なく、その基礎的知見すら十分に報告されておらず、燃焼触媒についての報告もほとんど見あたらないのが現状である。本実験は硝安系コンポジット推進薬の燃焼速度の高速化に関する実験の1つとして、燃焼触媒について調べたものである。なお、本実験においては、触媒として14種のクロムとコバルトの化合物を用いた。

2. 実験

2.1 試料

用いた硝安は試薬1級品(関東化学製)で、5分間振動ミル(三英製作所B-1型)で粉碎されたものである。この粒度分布をFig. 1-aに、形状をFig. 1-bに示す。用いられた燃焼触媒は試薬1級品である。推進薬の組成をTable 1に示す。本実験で使用した推進薬の基本組成は硝安80wt%、HTPB20wt%である。硬化剤にはisophorone diisocyanateをHTPB100に対して8.0部、燃焼触媒は硝安100に対して2.0部、それぞれ外割で添加した。

2.2 燃焼速度の測定

試料推進薬は直径 $1.0 \times 5.0 \times 10^{-2}$ mの大きさに成形された。燃焼速度は密閉式燃焼器を用いて測定された。加圧には窒素ガスを用い、推進薬初期温度は 15 ± 1.5 ℃であった。測定法としてはストランドに線径 2.5×10^{-4} mのヒューズを 2.0×10^{-2} m間隔で入れ、この二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、レストリクタとしてはセロテープを用いたり、硝安系推進薬は低圧では燃焼しないと云われている。低圧側の操作圧力範囲を決めるために、次のような実験を行った。Table 1に示す組成のうち、燃焼触媒を除いた推進薬を用いて、同一圧力で10回ニクロム線による着火実験をおこなった。その結果をTable 2に示す。同表は着火した場合は○、着火しなかった場合は×で表示したものである。同表によれば、本実験で用いた推進薬は1.0MPaでは全く着火しなかったが、2.0MPaではすべて着火した。そこで、本実験においては、操作圧力範囲を2.0~7.0MPaとした。

1990年2月20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

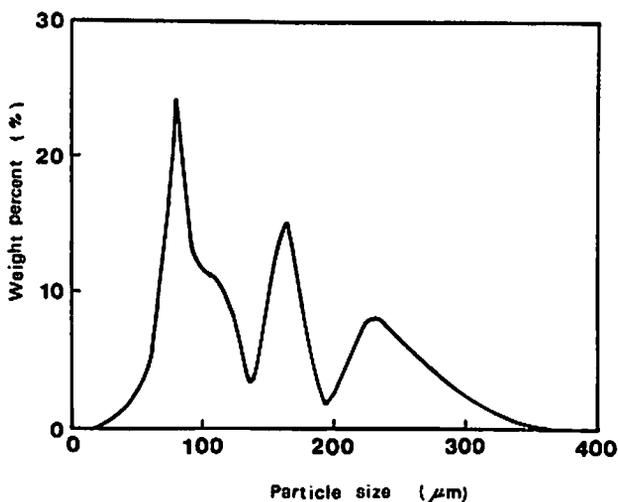


Fig. 1-a Particle size distribution.

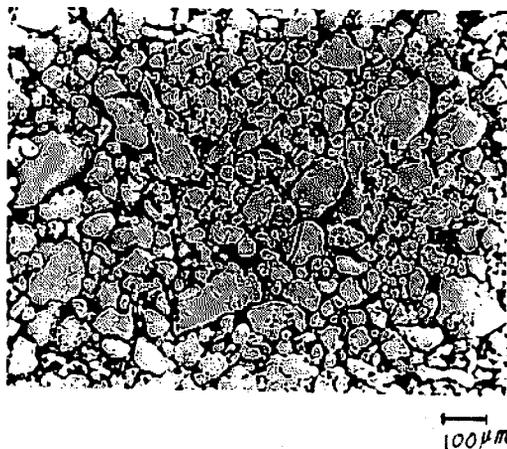


Fig. 1-b Scanning electron micrograph of AN particles.

2.3 スラリー粘度の測定

スラリー粘度は毛細管押出式粘度計²⁾で測定された。見かけ粘度 (η_a) は次式のHagen-Poiseuilleの式で求

Table 1 Propellant composition (parts by weight)

Ingredients	Parts
HTPB*	20.00
AN**	80.00
Catalyst	1.60

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

**AN=Ammonium nitrate (Kanto Chemical Co.)

められる。

$$\eta_a = \frac{\pi R^4 P}{8LQ} \quad (1)$$

ここで、Lは毛細管長 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ m}$)、Rは毛細管半径 ($0.495 \times 10^{-2} \text{ m}$)、Pは押出圧力 (0.05MPa)、Qは試料流量 (m^3/S)である。なお、測定は $20 \pm 1.5^\circ \text{C}$ で行われた。本実験においては、末端補正³⁾は行われていない。

3. 実験結果および考察

Table 2 Ignition test of AN/HTPB propellant

Pressure in closed bomb (MPa)	Run No. of ignition test									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.0	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
1.4	×	×	○	×	○	×	×	○	×	×
1.6	○	×	×	○	○	○	○	×	○	○
1.8	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ : ignition

× : non-ignition

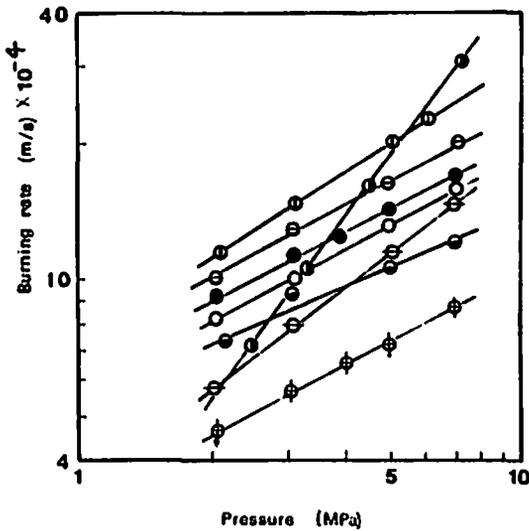


Fig. 2-a Effects of catalysts on burning rate.
 ○: ammonium dichromate ⊖: cobalt (II, III) oxide
 ●: cobalt hydroxide ○: potassium dichromate
 ⊖: cobalt (II) benzoate ⊕: cobalt 2-ethylhexanoate
 ⊖: cobalt (II) stearate ⊕: non-catalyzed

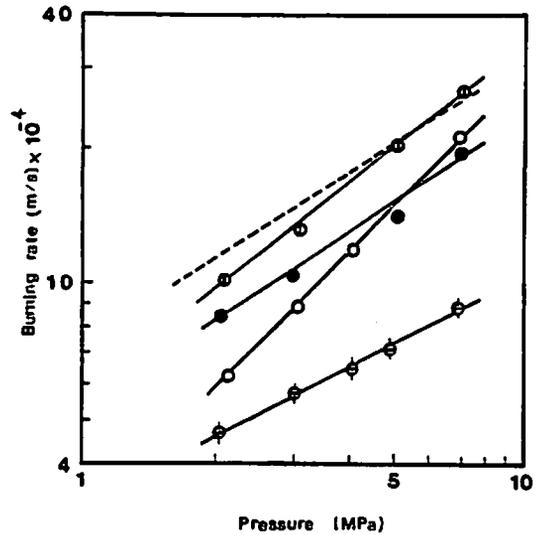


Fig. 2-c Effects of catalysts on burning rate.
 ⊕: chromium (III) acetylacetonate
 ○: cobalt (II) acetylacetonate
 ●: cobalt (III) acetylacetonate
 ⊕: non-catalyzed ...: ammonium dichromate

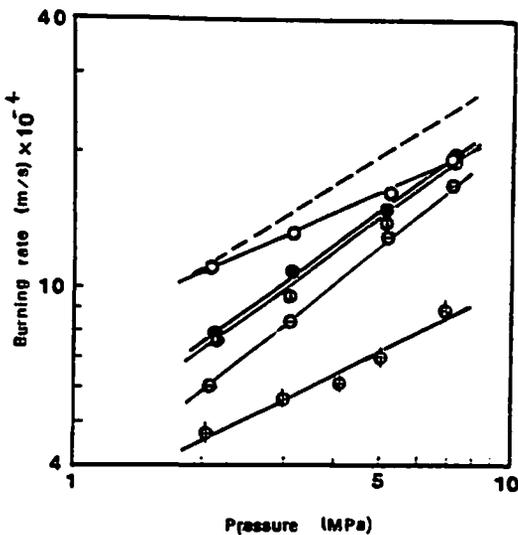


Fig. 2-b Effects of catalysts on burning rate.
 ○: cobalt (II) oxide ●: chromium (III) acetate
 ⊕: potassium chromate ⊖: chromium (III) oxide
 ⊕: non-catalyzed ...: ammonium dichromate

3.1 燃焼速度におよぼす触媒の効果

14種のコバルトとクロムの化合物を燃焼触媒として用い、これらの燃焼速度におよぼす影響を調べた。その結果をFig. 2-a, b, cに示す。同図に基づき、5 MPaにおける各触媒を添加した時の燃焼速度を触媒無添加のそれで割った値、すなわち、各触媒による燃焼速度増加率を求めた。併せて、触媒を添加した各試料の圧力指数 (n) を求めた。この結果をTable 3に示す。同表によれば、重クロム酸アンモニウムとアセチルアセトネイトコバルト (III) の燃焼速度増加効果が最大で、約2.8倍増加させている。一方、最も効果の小さい安息香酸コバルトでも約1.5倍増加させている。次に、各触媒の n に対する影響を調べる。触媒無添加の場合の n は0.50であった。水酸化コバルトと酸化コバルトを添加した場合、 n はそれぞれ0.42と0.45で、 n を低下させている。他の触媒は n を増加させている。特に、2-エチルヘキサン酸コバルトを添加した場合の n は1.29、アセチルアセトネイトコバルト (III) の場合の n は0.96と大きい。本実験で用いた触媒の n に対する影響は広範囲にわたっていることがわかる。

3.2 スラリー粘度におよぼす触媒の影響

本実験で用いた触媒のいくつかは、金属石炭型の有機金属化合物である。前報²⁾において、AP/HTPB系コンジット推進薬の燃焼触媒としての有機鉄化合物

Table 3 Ratio of burning rate of catalyzed propellants to that of non-catalyzed propellant at 5 MPa and pressure exponent.

Catalyst	Ratio of burning rate	Pressure exponent
ammonium dichromate	2.8	0.56
chromium(III) acetylacetonate	2.8	0.78
cobalt 2-ethylhexanoate	2.5	1.32
cobalt(II) oxide	2.4	0.44
cobalt(II, III) oxide	2.4	0.52
chromium(III) acetate	2.3	0.75
potassium chromate	2.2	0.74
cobalt(II) acetylacetonate	2.2	0.98
cobalt(III) acetylacetonate	2.2	0.65
cobalt hydroxide	2.1	0.52
potassium dichromate	2.1	0.52
chromium(III) oxide	1.9	0.78
cobalt(II) stearate	1.7	0.72
cobalt(II) benzoate	1.5	0.42
non-catalyzed	1.0	0.50

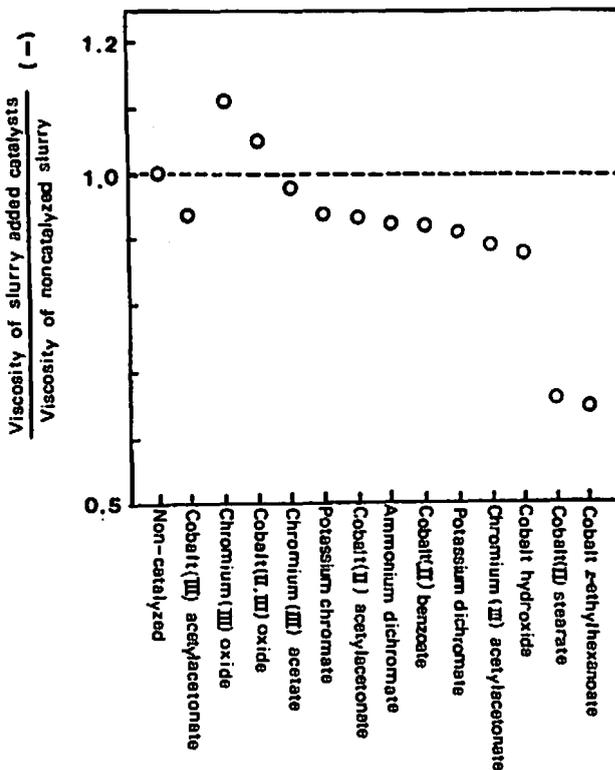


Fig. 3 Effects of catalysts on slurry viscosity.

は、その添加によって燃焼速度増加効果のみならず粘度を低下させることを見いだした。本実験においても、金属石鹸型の触媒を添加することによって、スラリー

粘度が低下することが期待できる。そこで、各触媒を添加したスラリーの粘度を測定した。なお、スラリー組成はTable 1の硬化剤を除いた未硬化状のものであ

Table 4 Drop hammer tests of ammonium nitrate added catalysts.

Catalyst	Drop height (cm)	Drop hammer sensitivity class
non-catalyzed	55	8
chromium(III) oxide	45	7
potassium dichromate	45	7
cobalt(II) benzoate	60	8
cobalt(III) acetylacetonate	50	8

る。測定結果をFig. 3に示す。同図の縦軸は触媒添加したスラリーの粘度を触媒無添加のスラリーの粘度で割った値である。横軸は触媒名を示している。同図によれば、酸化第2クロムと四三酸化コバルトは粘度を増加させているが、他の触媒は程度の差はあるが、いずれも粘度を低下させている。特に、ステアリン酸コバルトと2-エチルヘキサン酸コバルトの効果は大きく、触媒無添加の場合のスラリー粘度を約65%にまで低下させている。一方、得猪らが指摘しているように、硝安は炭化水素ポリマ系バインダとのcompatibilityに難点があるといわれている。本実験で用いた金属石炭型の有機金属化合物の触媒は硝安のcompatibilityを改善できるのではと考えた。しかし、本実験において、試料を製作した経験によれば、改善は全く認められなかった。

3.3 落つい感度におよぼす触媒の影響

硝安は過安より落つい感度が鈍感であり、これは硝安の数少ない利点の一つである。しかし、触媒添加によって、その感度が鋭感化されることも懸念される。そこで、触媒添加による硝安の落つい感度におよぼす影響について調べた。測定結果の一部をTable 4に示す。Table 4に示した以外の触媒の影響もほぼ同表の範囲であった。そのことから、本実験で用いた触媒は硝安の落つい感度にあたえる影響は小さいと判断した。

4. 結 論

本実験の結果は次のようにまとめられる。

- 1) 本実験で用いた硝安/HTPB系推進薬は1MPaでは着火しなかったが、2MPa以上では着火した。
- 2) 本実験で用いた触媒は燃焼速度を増加させた。特に、重クロム酸アンモニウムとアセチルアセトネイトコバルト(III)の増加効果は大きかった。
- 3) 本実験で用いた触媒は圧力指数(n)を広範囲で変化させた。安息香酸コバルトと酸化コバルトは n を低下させ、他は n を増加させた。特に、2-エチルヘキサン酸コバルトは n を大きく増加させた。
- 4) 四三酸化コバルトと酸化第2クロムを除き、他の触媒はスラリー粘度を低下させた。特に、ステアリン酸コバルトと2-エチルヘキサン酸コバルトはその効果が大きかった。
- 5) 本実験で用いた触媒の硝安の落つい感度におよぼす影響は小さい。

文 献

- 1) 伊東 威, 工業火薬協会誌, 21, 2(1960)
- 2) 萩原 豊, 伴木正士, 川村和郎, 伊東 威, 工業火薬協会誌, 49, 119(1988)
- 3) E. B. Bagley, J. Appl. Phys., 28, 624(1957)
- 4) 得猪治輔, 岩間 彬, 森本国雄, 斉藤匡男, 堀 恵一, 工業火薬協会平成元年度秋季講演会要旨集, 63(1989)

Effects of Chromium and Cobalt Compounds on Burning Rate of Ammonium Nitrate/Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Composite Propellants

by Yutaka HAGIHARA*, Toshio ICHIKAWA*
. Hironori SHINPO* and Masao SUZUKI*

In this work, chromium and cobalt compounds were used as burning catalysts for ammonium nitrate (AN) / hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) composite propellant. Two percent by weight of each compound was mixed with the AN powder. Using the AN and HTPB in the ratio of 80 to 20 by weight the test propellants were tailored. The results are as follows : 1) The AN / HTPB composite propellants used in this work not ignited under less than 1 MPa, but were ignitable over 2 MPa. 2) By addition of chromium and cobalt compounds, burning rate was increased. Particularly, ammonium dichromate and chromium (III) acetylacetonate would bring an increase of burning rate. 3) Except chromium (III) oxide and cobalt (II, III) oxide, compounds used in this work decrease in slurry viscosity. Particularly, cobalt (II) stearate and cobalt 2-ethylhexanoate have the beneficial influence on a decrease of slurry viscosity. 4) Every compound used in this work have almost no effect on drop hammer sensitivity of AN.

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