

特異な熱分解特性を持つ微粒過塩素酸アンモニウムを用いた推進薬の 燃焼特性と熱分解性

(守谷 治 教授に捧ぐ)

甲賀 誠*

(平成 27 年 1 月 26 日受付 : 平成 27 年 6 月 5 日受理)

Burning Rate Characteristics and Thermal Decomposition Behaviors of Propellant Prepared with
Fine Ammonium Perchlorate Having Unique Decomposition Behavior

(Dedicated to Professor Osamu MORIYA)

By Makoto KOHGA*

Fine ammonium perchlorate (AP) is required to obtain high burning rate propellant. Fine AP (SAP), of which the particle diameter is about 3 μm and which was prepared by the spray-drying of AP-saturated methanol, had unique thermal decomposition behavior as compared with commercial AP. The burning rate characteristics and thermal decomposition behaviors of the propellant prepared with SAP were investigated in this study. The burning rate characteristics of the propellant containing SAP were superior to those of the propellant with commercial AP. The temperature range and activation energy of main thermal decomposition for the propellant with SAP were lower than those for the propellant with commercial AP. The preferable burning characteristics and thermal decomposition behaviors of the propellant with SAP were attributable to the unique thermal decomposition behavior of SAP. It was found that SAP was a useful oxidizer to prepare high burning rate propellants.

Keywords: Ammonium perchlorate, Burning rate, Thermal decomposition, Composite propellant

1. 結言

固体ロケット燃料として用いられているコンポジット推進薬は、多量の粉末酸化剤と少量のバインダーである液体高分子化合物を混合した後、それをロケットモータに注入し、硬化して製造される。現在、酸化剤には過塩素酸アンモニウム (AP)、バインダーには末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) を用いた AP/HTPB 系コンポジット推進薬が最も広く使われている。

ロケットの用途に応じて、さまざまな燃焼特性を有する推進薬が必要であり、特にロケットの小型軽量化・高加速度化のために、高燃焼速度の推進薬が要求されている。

AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度を増加させる方法として、次の二つの方法がある。(1)微粒 AP を用いる方法、(2) 燃焼触媒を添加する方法である。AP 系推進薬の燃焼波は拡散火炎と考えられている。微粒 AP を用いた場合、燃焼火炎が燃焼表面に近づく。その結果、火炎から燃焼表面への熱のフィードバック量

*防衛大学校 応用科学群 応用化学科 教授

が大きくなるために、推進薬の燃焼速度は増加する。一方、触媒を添加した場合、推進薬の熱分解性あるいは気相における化学反応を促進させるために、推進薬の燃焼速度が増加すると考えられている。AP 系推進薬の燃焼触媒として、酸化鉄が最も広く用いられている。酸化鉄を添加した推進薬の DTA 曲線で観察される発熱分解ピーク温度は、触媒無添加のそれより低温にシフトすることがわかっている¹²⁾。すなわち、触媒である酸化鉄を添加することによって、推進薬の熱分解を低温でさせることができる。

前報³⁾で報告したように、AP を飽和させたメタノールを噴霧乾燥することによって、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ の球状の微粒 AP(SAP)を調製できた。SAP は微粒であるために、SAP を酸化剤として用いることによって、高燃焼速度の推進薬を製造できると考えられる。さらに、SAP の熱分解性は一般的な AP の熱分解性とは異なり、低温で熱分解が開始するだけでなく、発火のための見かけの活性化エネルギーも小さくなることがわかった。以上のことから、SAP を推進薬の酸化剤として用いた場合、微粒 AP を用いたことによる燃焼速度増加効果が得られるだけでなく、触媒を添加しなくても、触媒を添加した場合と同様な効果も得られる可能性があることを示唆している。

本実験では、特異な熱分解特性を持つ微粒 AP である SAP を酸化剤として用いた推進薬の燃焼特性と熱分解性について調べた。その結果について報告する。

2. 実験方法

酸化剤である AP には、SAP と振動ミルで 5 分間粉砕した粗粒 AP(CAP)を用いた。前報³⁾で報告した SAP の調製法の概略を以下に説明する。室温で AP を飽和させたメタノールは、2 流体ノズルを用いて乾燥塔内に噴霧された。乾燥塔入口において 413 K になるように温度調整した乾燥用空気を、 $1.5\text{ dm}^3/\text{s}$ の流量で乾燥塔内に流入させた。この乾燥用空気によって、噴霧された液滴は乾燥塔内において短時間で乾燥した。SAP と CAP の SEM 写真を図 1 に示す。SEM 写真に基づいて測定した SAP と CAP の重量平均径(D_w)はそれぞれ $3\mu\text{m}$ と $240\mu\text{m}$ であった。バインダーには HTPB を用いた。推進薬の AP 含有率は 80%とした。

推進薬の燃焼は、直径 10 mm 、長さ 40 mm の大きさに成型した推進薬をチムニー型燃焼器内で、 $0.5\sim 7\text{ MPa}$ までの範囲で行った。加圧には窒素ガスを用いた。推進薬の初期温度は $288\pm 2\text{ K}$ とした。燃焼状況を高速ビデオカメラで記録して、その映像から燃焼速度を測定した。

推進薬の熱分析の方法として、TG-DTA 法を用いた。常圧下、窒素雰囲気中、昇温速度(ϕ)は 1, 2, 5, 10, 15 と 20 K/min 、温度範囲は $473\sim 830\text{ K}$ で測定した。試料容器は直径 5 mm 、深さ 2.5 mm のアルミニウムセルである。標準物質として α -アルミナを用いた。

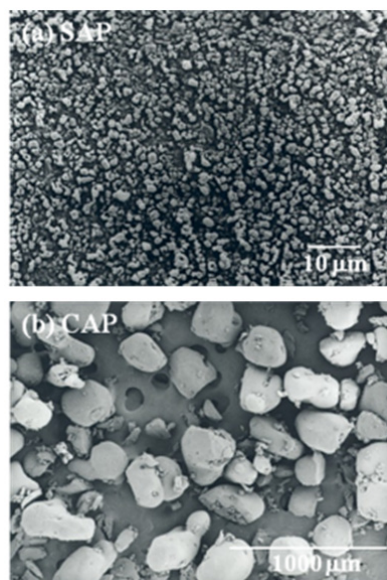


図 1 本実験で調製された AP の SEM 写真
Fig. 1 SEM photographs of AP samples used in this study

本実験では、DTA の結果から、Kissinger 法⁴⁾に基づいて、熱分解の見かけの活性化エネルギー (E_a)を求めた。Kissinger 法⁴⁾によれば、 E_a は次式によって算出される。

$$\frac{E_a}{R} = -\frac{d \ln(\phi T_p^{-2})}{d(T_p^{-1})} \quad (1)$$

ここで、 T_p は DTA 曲線におけるピーク温度、 R は気体定数である。式(1)によれば、 $\ln(\phi T_p^{-2})$ と T_p^{-1} の関係を求め、それらの間に直線関係が得られれば、その直線の傾きから E_a を算出できる。

3. 実験結果と考察

3.1 燃焼速度特性

2 項で述べたように、推進薬の AP 含有率は 80%とした。酸化剤として SAP のみを用いて推進薬を製造した場合、SAP は微粒粒子であるために、AP 含有率 73%以上の推進薬を製造できなかった。一方、CAP のみを

用いた場合は、AP 含有率 80%の推進薬を製造できた。そこで、CAP の一部を SAP に置き換えながら推進薬を製造した。SAP と CAP を用いて製造した推進薬の組成を表 1 に示す。以下、推進薬は表 1 で示した記号で表す。なお、推進薬 E の組成以上に SAP を含有させることはできなかった。用いた AP の D_w を算出し、その結果を表 1 に併せて示す。

表 1 SAP と CAP を用いて製造した推進薬組成
Table 1 Compositions of propellants prepared with SAP and CAP

Propellant	SAP	CAP	HTPB	D_w (μm)
A	0	80	20	240
B	8	72	20	220
C	24	56	20	170
D	40	40	20	120
E	48	32	20	100

推進薬 A～E の燃焼速度を測定した。その結果を図 2 に示す。同図によれば、両対数グラフ上で、燃焼速度は圧力の増加にしたがって、直線的に増加している。図 2 に基づき、各推進薬の 1 と 7 MPa における燃焼速度及び圧力指数を求め、その結果を表 2 に示す。SAP 含有率の増加にしたがって、燃焼速度は増加している。いずれの圧力でも、推進薬 E の燃焼速度は推進薬 A のそれより約 2 倍大きくになっている。圧力指数は SAP

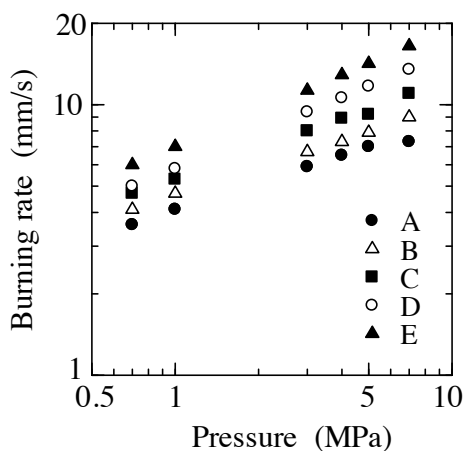


図 2 推進薬 A～E の燃焼速度特性

Fig. 2 Burning rate characteristics of propellants A-E

含有率の増加にしたがい増加している。推進薬 E の圧力指数は推進薬 A のそれより約 1.3 倍大きかった。

表 2 推進薬 A～E の 1 と 7 MPa における燃焼速度及び圧力指数

Table 2 Burning rate at 1 and 7 MPa and pressure exponent of propellants A-E

Propellant	Burning rate (mm/s)		Pressure exponent (-)
	1 MPa	7 MPa	
A	4.1	7.9	0.33
B	4.7	9.0	0.34
C	5.3	11.0	0.37
D	5.8	13.5	0.43
E	7.0	16.5	0.44

一般的に、AP 系コンボジット推進薬の燃焼速度は、用いた AP の D_w と相関関係があることが知られている⁵⁷⁾。粉碎した AP をふるい分けして、推進薬 B～E とほぼ同じ D_w となる AP を調製し、それらを用いて推進薬を製造した。ふるい分けした AP のみで製造した推進薬、すなわち SAP を含有しない推進薬に用いた AP の D_w を表 3 に示す。以下、推進薬は表 3 で示した AP 試料の記号で表す。

表 3 ふるい分けした CAP の D_w

Table 3 D_w of screened CAP

Propellant	D_w (μm)
F	210
G	170
H	130
I	100

推進薬 F～I の燃焼速度を測定し、その測定結果を図 3 に示す。同図に基づき、推進薬 F～I の 1 と 7 MPa における燃焼速度及び圧力指数を求め、その結果を表 4 に示す。燃焼速度と圧力指数は、 D_w の減少にしたがって増加している。推進薬 B～E の圧力指数と推進薬 F～I のそれらを比較したところ、 D_w が同じであれば圧力指数もほぼ同じであることがわかった。

上述したように、AP 系推進薬の燃焼速度と AP の D_w との間には相関があると報告されている⁵⁷⁾。推進薬 A～I について、AP の D_w と 1 と 7 MPa における燃焼速度の関係を求めた。その結果を図 4 に示す。 D_w

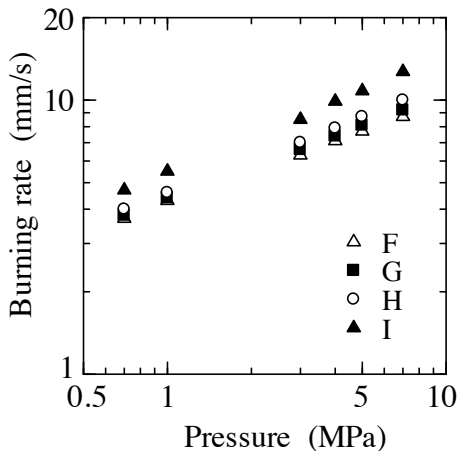


図3 推進薬F～Iの燃焼速度特性

Fig.3 Burning rate characteristics of propellants F-I

表4 推進薬F～Iの1と7MPaにおける燃焼速度及び圧力指数

Table 4 Burning rate at 1 and 7 MPa and pressure exponent of propellants F-I

Propellant	Burning rate (mm/s)		Pressure exponent (-)
	1 MPa	7 MPa	
F	4.3	8.7	0.36
G	4.4	9.2	0.38
H	4.6	10.0	0.40
I	5.5	12.7	0.43

が同じ場合、SAP を含有する推進薬（推進薬 B～E）の燃焼速度は、SAP を含まない推進薬（推進薬 F～I）の燃焼速度より大きくなった。 D_w が小さくなるほど、すなわち SAP 含有率の増加にしたがって、その差は大きくなっている。

D_w が同じ AP を用いた場合、粒子径比が 36.7 ある bimodal-AP を用いて製造した推進薬の燃焼速度は、monomodal-AP を用いて製造した推進薬のそれより小さくなる⁷⁾。SAP と CAP の粒子径比は 80 であり、前報⁷⁾によれば、推進薬 B～E の燃焼速度は、推進薬 F～I の燃焼速度より小さくなるはずである。しかしながら、その逆の結果となった。以上のことから、SAP は微粒子であること以外にも、燃焼速度を増加させる要因があると考えられる。

SAP の熱分解性は、一般的な AP の熱分解性とは異なり、低温で熱分解が開始するだけでなく、発火のた

めの見かけの活性化エネルギーも低かった³⁾。したがって、SAP を含有する推進薬の熱分解は、市販の AP を用いた推進薬と比較して、低温で分解するとともに、活性化エネルギーも低くなる可能性がある。次項において、推進薬の熱分解性を調べた結果について述べる。

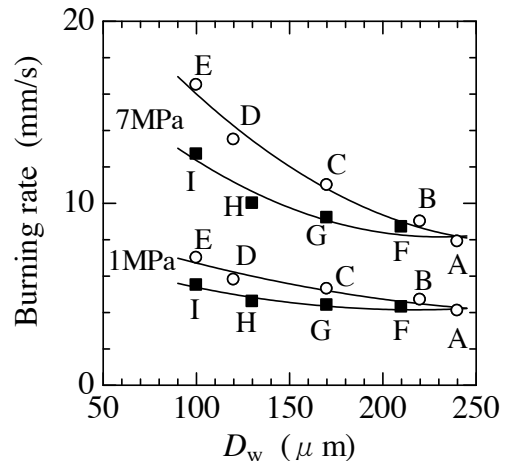


図4 1と7MPaにおける D_w と燃焼速度の関係

Fig.4 Relationship between D_w and burning rates at 1 and 7 MPa

3.2 熱分解性

SAP 含有率が最も大きい推進薬 E 及び推進薬 E と D_w がほぼ同じ推進薬（推進薬 I）の TG-DTA を行った。一例として、 ϕ が 15 K/min で測定した TG-DTA 曲線を図 5 に示す。同図によれば、推進薬 E と I の DTA 曲線における発熱ピーク温度 (T_p) はそれぞれ 624 K と 678 K であった。推進薬 E の T_p は、推進薬 I のそれより 54 K 低温側にシフトしていることがわかった。TG 曲線によれば、分解の開始と終了の温度はほぼ同じだが、約 550～630 K における推進薬 E の温度増加に対する質量減少率の変化量は、推進薬 I のそれより大きいことがわかった。前報³⁾によれば、SAP の主分解における T_p は、CAP のそれより約 20 K 低温にシフトしていた。このような SAP の熱分解性が、推進薬の熱分解にも影響を与え、推進薬の主分解の温度が低温側にシフトしたと考えられる。

DTA 曲線の結果を用いて、Kissinger 法に基づき、推進薬 E と I の E_a を求めることを試みた。図 6 に Kissinger プロットを示す。同図によれば、Kissinger プロットには直線関係があることがわかった。このことは、Kissinger 法によって E_a を算出できることを示

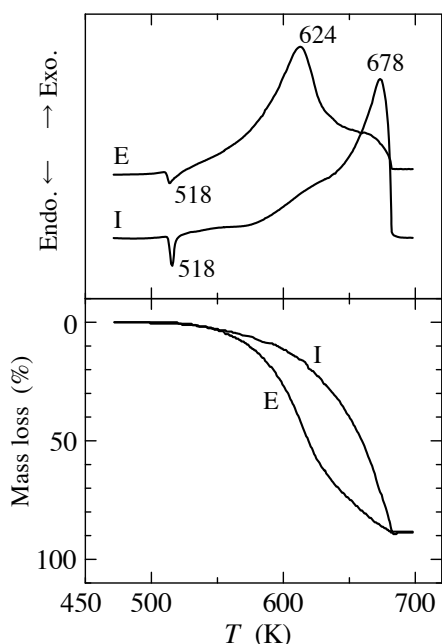


図5 推進薬 E と I の TG-DTA 曲線 (ϕ : 15 K/min)
 Fig. 5 TG-DTA curve of propellants E and I
 (ϕ : 15 K/min)

唆している。図 6 に基づいて算出した推進薬 E と I の E_a は、それぞれ 120 kJ/mol と 160 kJ/mol であった。推進薬 E の E_a は、推進薬 I のそれより 40 kJ/mol 小さいことがわかった。

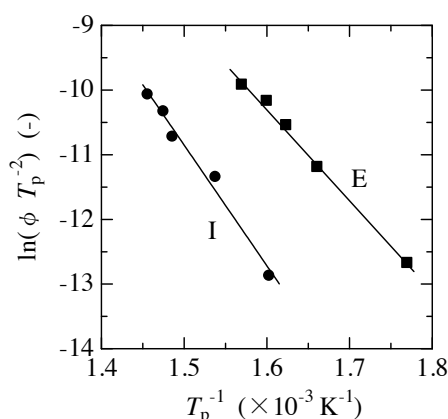


図6 推進薬 E と I の Kissinger プロット
 Fig. 6 Kissinger plots of propellants E and I

前報³⁾で述べたように、SAP の TG-DTA 曲線は、CAP の TG-DTA 曲線と比較して、第 1 段目の発熱分

解に伴う発熱量と質量減少率が大きく、また第 2 段目の発熱分解が低温側にシフトするとともに、分解が完了する温度も低くなることがわかった。さらに第 1 段目と第 2 段目の発熱の間においても緩やかな発熱と質量減少があった。このような SAP の特異な熱分解性が、推進薬 E の E_a 、すなわち熱分解の活性化エネルギーを低下させる要因の一つと考えられる。

推進薬の T_p の低下は、燃焼速度の増加を示唆することが報告されている²⁾。上述したように、推進薬 E の T_p は推進薬 I のそれより低温にシフトした。更に E_a も低くなった。これらのことから、推進薬 E の燃焼速度は、その熱分解性が改善されたために、推進薬 I より燃焼速度が大きくなったと考えられる。

前項で述べたように、用いた AP の D_w がほぼ同じであっても、SAP を含有している推進薬の燃焼速度は、SAP を含有していない推進薬のそれより大きかった。これは、特異な熱分解性を有する SAP を推進薬中に含有させることによって、推進薬の熱分解性が改善したためと考えられる。

4. 結論

前報³⁾では、AP を飽和させたメタノールを噴霧乾燥することによって、特異な熱分解性を有する平均粒子径 3 μm の球状の微粒 AP (SAP) を調製した。本実験では、SAP を用いた推進薬の燃焼特性と熱分解性について調べた。

SAP を用いて製造した推進薬は、SAP 含有率の増加にしたがって、燃焼速度と圧力指数は増加した。また、推進薬中に含有する AP の平均粒子径が同じ場合、SAP を含有する推進薬の燃焼速度は、市販の AP を用いた推進薬のそれより大きかった。すなわち、SAP には推進薬の燃焼速度を増加させる効果があることがわかった。

SAP を含有しない推進薬と比較して、SAP を含有する推進薬の主分解の温度範囲は低温側にシフトし、また熱分解の活性化エネルギーは低くなることがわかった。このような推進薬の熱分解性の改善によって、SAP を含有する推進薬の燃焼速度は増加したと考えた。

参考文献

- 1) 大弓義夫, 辻角信男, 大村績, 原田忠昌, 安星道宏: AP-HTPB 系固体推進薬の熱分解性に及ぼす鉄化合物の効果, 工業火薬協会誌, 42 [3] (1981), pp.144-150.

- 2) M. Kohga, Burning Characteristics and Thermochemical Behavior of AP/HTPB Composite Propellant Using Coarse and Fine AP Particles, *Propellants Explos. Pyrotech.* 36 [1] (2011) pp.57-64.
- 3) 甲賀 誠： 噴霧乾燥法による推進薬酸化剤用微粒過塩素酸アンモニウムの調製—過塩素酸アンモニウム飽和メタノールの噴霧乾燥—, 防衛大学校理工学研究報告, 51 [1] (2013), pp.69-74.
- 4) H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, 29 [11] (1957), pp.1702-1706.
- 5) D. A. Flanigan, W. D. Stephens and S. L. Vance, Development of Ultra-Fine Ammonium Perchlorate Technology, *AFRPL-TR-73-67*, Sep. (1973).
- 6) 辻角信男, 大弓義夫, 大村績, 原田忠昌, 安星道宏： HTPB 推進薬の燃焼速度制御, *工業火薬協会誌*, 41 [5] (1980), pp.287-292.
- 7) M. Kohga, Burning Rate Characteristics of Ammonium Perchlorate-Based Composite Propellant Using Bimodal Ammonium Perchlorate, *J. Propulsion Power*, 24 [3] (2008) pp.499-506.