

燃焼促進剤及びニトラミンを添加した
硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性に関する研究

防衛大学校理工学研究科後期課程
物質・基礎科学系専攻 高エネルギー・物質工学教育研究分野

納谷 知希
平成 26 年 3 月

研究成果の概要

硝酸アンモニウム (AN) 系推進薬は、安価で環境性に優れた推進薬として注目されている。しかし、その燃焼速度領域は狭く、低圧における着火性が悪いという欠点がある。これらの欠点を克服するため、燃焼促進剤と高エネルギー物質に注目し、その性能の向上を試みた。

燃焼促進剤として MnO_2 と Fe_2O_3 を単独または両者を 2 成分系燃焼促進剤として添加した。また、高エネルギー物質としてニトラミンである RDX または HMX により、AN 系推進薬中の AN を一部置き換えた。さらに、燃焼速度増加効果の大きい 2 成分系燃焼促進剤の添加と RDX による AN の置換を同時に行った。

燃焼促進剤の添加により、AN 系推進薬の低圧における着火性が改善した。燃焼速度は MnO_2 または Fe_2O_3 の添加により増加した。比推力の減少量を抑え、燃焼速度増加効果を最大限に得るために最も効率の良い促進剤添加率は 4% であった。熱分析の結果、 MnO_2 は凝縮層において AN の熱分解を促進しており、 Fe_2O_3 は凝縮層及び気相反応層で推進薬の分解ガスの燃焼反応を促進していると考えられた。

MnO_2 と Fe_2O_3 を 2 成分促進剤として添加した推進薬の燃焼速度は、それらを単独で添加した推進薬よりも大きかった。2 成分促進剤の添加により、燃焼速度は 7 MPa において 1.9 mm s^{-1} となり、促進剤無添加推進薬の 1.5 倍となった。

細粒ニトラミンを用いた AN/ニトラミン系推進薬は、RDX または HMX のいずれを用いた場合も、AN とニトラミンの割合に関わらず 0.5~7 MPa で燃焼した。RDX または HMX の添加により、推進薬の着火性が改善した。

AN 系推進薬の燃焼速度はニトラミンの添加により増加した。一定の圧力及びニトラミン含有率において、AN/RDX 系推進薬の燃焼速度は AN/HMX 系推進薬のそれよりも大きかった。熱分解過程における AN と RDX 間の相互作用が、AN/RDX 系推進薬の燃焼特性に影響を及ぼしたと考えられる。

燃焼促進剤の添加が AN/RDX 系推進薬の燃焼速度に及ぼす影響は、酸化剤中に占める RDX の割合及び燃焼圧により異なった。RDX の割合が 0.2 の時、燃焼促進剤の添加により、0.5~7 MPa において推進薬の燃焼速度は増加した。一方、RDX の割合が 0.4~0.8 の時、高圧領域では燃焼促進剤の添加により燃焼速度が増加したが、低圧領域では燃焼促進剤の添加により推進薬の燃焼速度は減少した。AN/RDX 系推進薬において、低圧かつ RDX の割合が大きいとき、燃焼促進剤は負の効果を及ぼすことがわかった。

燃焼促進剤の添加、RDX による AN の置換、さらにその両者を用いることにより、AN 系推進薬の燃焼速度領域を拡大し、かつ価格を抑えた推進薬を製造することができた。

目 次

第1章 緒論	1
1.1 推進薬の性質と種類	1
1.2 固体推進薬の性能評価	2
1.3 硝酸アンモニウム系コンポジット推進薬	4
1.4 本研究の目的	6
1.5 本論文の構成	7
第2章 実験方法	8
2.1 試料	8
2.1.1 硝酸アンモニウム(AN)	8
2.1.2 バインダー	11
2.1.3 硬化剤	11
2.1.4 界面活性剤	11
2.1.5 燃焼促進剤	12
2.1.6 ニトラミン	15
2.2 推進薬の製造	22
2.3 試験方法	23
2.3.1 理論性能の算出	23
2.3.2 試料の観察	23
2.3.3 熱分析	23
2.3.4 熱分解状況の観察	24
2.3.5 燃焼状況の観察	24
第3章 燃焼促進剤を添加した AN 系推進薬の燃焼特性	27
3.1 緒言	27
3.2 MnO ₂ を添加した AN 系推進薬	28
3.2.1 燃焼特性	28
3.2.2 理論性能	31
3.2.3 作用機構についての考察	32
3.2.3.1 推進薬の燃焼波構造	32
3.2.3.2 燃焼表面観察	34
3.2.3.3 熱分解性	37
3.3 Fe ₂ O ₃ を添加した AN 系推進薬	43
3.3.1 燃焼特性	43
3.3.2 理論性能	46
3.3.3 作用機構についての考察	47
3.3.3.1 燃焼表面観察	47

3.3.3.2	熱分解性	49
3.3.3.3	Fe ₂ O ₃ 粒子径の影響	53
3.4	AN/MnO ₂ /Fe ₂ O ₃ 系推進薬の燃焼特性	55
3.5	結言	56
第4章	AN/ニトラミン系推進薬の燃焼特性	57
4.1	緒言	57
4.2	RDX 系推進薬の熱分解性及び燃焼特性	59
4.2.1	熱分解性	59
4.2.2	燃焼状況の観察	61
4.2.3	燃焼特性	64
4.3	HMX 系推進薬の熱分解性及び燃焼特性	67
4.3.1	熱分解性	67
4.3.2	燃焼状況の観察	69
4.3.3	燃焼特性	72
4.4	AN/ニトラミン系推進薬の熱分解性及び燃焼特性	74
4.4.1	理論性能	74
4.4.2	熱分解性	75
4.4.3	熱分解観察結果	81
4.4.4	燃焼特性	84
4.4.4.1	燃焼現象の観察	84
4.4.4.2	燃焼速度および圧力指数	86
4.4.4.3	ニトラミンの割合が燃焼速度に及ぼす影響	89
4.4.4.4	燃焼速度の計算値との比較	92
4.5	結言	94
第5章	燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の燃焼特性	95
5.1	緒言	95
5.2	理論比推力	96
5.3	燃焼特性	97
5.4	燃焼速度領域	100
5.5	結言	103
第6章	結論	104
謝辞		106
参考文献		107
学会発表等		115

第1章 緒論

1.1 推進薬の性質と種類

推進薬は燃焼時に熱流体を生成し、その膨張を利用して飛翔体を推進する。推進薬は酸化剤及び還元剤(燃料)を同一システム内に包含するため、酸素の存在しない宇宙空間や水中等の特殊な環境下で使用できる。推進薬は固体推進薬と液体推進薬に大別される。液体推進薬は酸化剤成分と燃料成分の両者が液体で、固体推進薬の場合はそれぞれが固体である。

液体推進薬は大推力が得られるとともに、推力制御が容易であるため、宇宙開発用大型ロケットに利用されている¹⁾。同時に、液体推進薬を燃焼室に送り込むためのポンプ、バルブ及び配管などが必要であり、部品数が多く、信頼性が低いという欠点がある。

一方、固体推進薬は構造が単純で部品点数が少ないため信頼性が高く、取扱いが比較的容易であること、コストが低いこと、推進薬を装填したまま長期保存が可能であること、即時発射可能であること、大きな初期加速度を発生できることなどの特長を有している²⁾。このため、大型ロケットの初段用ブースタ等大推力のものから、ロケットや衛星等の補助推進系に用いられる小推力のものまで各種のものがある。

現在、一般的に用いられている固体推進薬は、ダブルベース推進薬とコンポジット推進薬である。ダブルベース推進薬は、繊維状のニトロセルロースと液状のニトログリセリンを主成分として、これらを均一に混合してできた膠質状の物質である。ダブルベース推進薬はハロゲン物質や金属微粒子が含まれず、燃焼時に煙が少ない。また、排出される有害ガス成分が少なく、安全性に優れている。また、微粒化ニトロセルロースを用いることで、大型化も可能である³⁾。しかし、ニトロセルロースとニトログリセリンは、いずれも酸化剤成分と燃料成分を含有しており、それらの混合比率を変化させても酸化剤と燃料成分の比は大きく変わらない。このため、推進薬の性能を調整することは困難であるため、用途が限定される³⁾。

コンポジット推進薬は、燃料成分である液体高分子化合物と、酸化剤粉末を均一に分散するように混合した後、加熱することにより硬化させたものである。高分子化合物は燃料成分であるだけでなく、酸化剤粒子を分散、固定化する役割を持ち、バインダと呼ばれる。コンポジット推進薬は、硬化する前の流動性のある推進薬を、ロケットモータケース内に直接注入して製造できる。

コンポジット推進薬の燃焼特性は、主成分である酸化剤とバインダの組成だけでなく、それぞれの化学的性質や酸化剤の粒子径等の物理的性質にも影響を受ける。すなわち、コンポジット推進薬はその組成を変化させることで、燃焼特性や生成ガスの性質を幅広く調整することができる。こうした柔軟な特性を活かし、ロケットの主推進系だけでなく、ロケットや衛星の姿勢制御に用いるサイドジェット用補助推進系、または発電用タービンのポンプ動力源やエアバッグインフレーター等のガス発生剤にも用いられている⁴⁹⁾。

1.2 固体推進薬の性能評価

固体推進薬の性能は、その目的に応じて評価される。ロケットの推進に用いられる際、重要な特性値として推力 F (N) がある。 F は次式で表すことができる^{2,10)}。

$$F = I_{sp} \dot{m} g \quad (1-1)$$

ここで、 I_{sp} (s) は比推力、 \dot{m} (kg s^{-1}) は推進薬の質量流量、 g (m s^{-2}) は重力加速度である。(1-1)式によれば、 I_{sp} と \dot{m} が大きな値をとれば、 F を大きくすることができる。

推進薬の組成が決まれば、熱化学的な平衡計算によって I_{sp} を理論的に求めることができる¹¹⁻¹⁹⁾。 I_{sp} は 1 kg の推進薬が 9.8 N の推力を維持できる時間を表している。すなわち、 I_{sp} が高くなれば、推進薬単位質量あたり 9.8 N の力を発生できる時間が長くなる。そのため、 I_{sp} が高くなるような組成で推進薬を製造することが望ましい。 I_{sp} は熱力学計算により求められ、以下の関係を満たす。

$$I_{sp} \propto \sqrt{\frac{T_f}{\overline{M}}} \quad (1-2)$$

ここで、 T_f は断熱火炎温度、 \overline{M} は燃焼ガスの平均分子量を表す。 I_{sp} は、 T_f が大きいほど、また発生ガスの \overline{M} が小さいほど大きくなることがわかる。

\dot{m} は次式で表される²⁰⁾。

$$\dot{m} = \rho A_b r \quad (1-3)$$

ここで、 ρ (kg m^{-3}) は推進薬密度、 A_b (m^2) は燃焼表面積、 r (m s^{-1}) は燃焼速度である。(1-3)式によれば、 ρ が一定の場合、 r と A_b を増加させることによって、 \dot{m} を大きくすることができる。現用の推進薬においては、Fig.1-1 に示すように孔を開けて表面積を増加

させることによって、 A_b を大きくさせている。この場合、モータケース内に空間が多くなり、ロケットモータが大型化するという欠点がある。 r が大きな推進薬を製造できれば、 A_b を小さくすることが可能となる。 A_b を小さくできれば、推進薬内に孔を開ける必要がなくなるために推進薬の充填率を高くできる。これによって、モータケースの容積を小さくでき、ロケットモータの小型軽量化が可能になる。固体推進薬の高燃焼速度化に関して多くの研究が行われている²¹⁻³³⁾。

r は推進薬組成により変化し、また燃焼圧により変化する。ある推進薬について、燃焼圧及び組成の一部を変化させた時に r が取り得る範囲を、燃焼速度領域と呼ぶ³⁴⁾。燃焼圧はロケットモータの運用条件に基づき決定され、その値は推進薬の用途に応じて様々な値が要求される。

実用化されている推進薬の r について、M-V ロケットに用いられた補助推進系推進薬の r は、5 MPa において 3 mm s^{-1} とされている⁵⁾。また、加圧ポンプに用いられるガス発生剤の r は、6.9 MPa において $1.7\sim 5.8 \text{ mm s}^{-1}$ である⁸⁾。広範な要求に対応できるように、推進薬の燃焼速度領域は広いことが望ましい。

推進薬の着火性も重要な評価基準の一つである。着火性の評価方法として、点火に要する熱流束の大きさによる方法³⁵⁾、CO₂ レーザーの照射による着火遅れ時間による方法^{36,37)}、着火した燃焼下限圧(PDL、pressure deflagration limit)を調べる方法等がある³⁸⁾。本研究においては、燃焼速度測定により簡便に決定できる PDL を考える。一般的に、推進薬は確実に着火させるために、点火器に含まれるガス発生剤を用いて燃焼室内を昇圧する³⁹⁾。低圧における着火性が悪い推進薬を用いる場合、昇圧の必要性が増すためより多くのガス発生剤が必要になる。装置をより簡素にするため、推進薬の PDL は低いことが望ましい。

さらに近年、環境問題に対する注目が高まっており、推進薬の生成ガスは環境低負荷であることが求められている。また、人工衛星の打ち上げに用いられる商用ロケットや、その他の民生品に用いるため、コストも重要な要素である⁴⁾。推進薬の発生ガスが生態系や人体に及ぼす影響を低減させるため、発生ガスの安全性も重要な指標となる。このような背景から、多様な用途に用いることのできる推進薬として I_{sp} 及び燃焼速度領域、着火性のみならず、環境性・安全性やコストに優れたものが求められている。

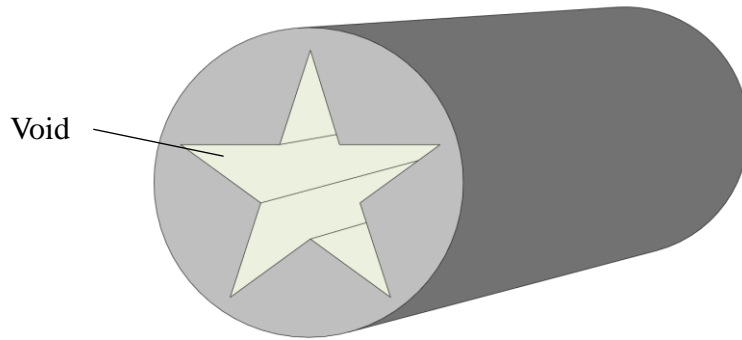


Fig.1-1 Typical solid propellant rocket motor with the propellant grain.

1.3 硝酸アンモニウム系コンポジット推進薬

甲賀らによれば、酸化剤として過塩素酸アンモニウム(AP)を用いた AP 系推進薬は 5.6 mm s^{-1} (7 MPa、酸化剤含有率 75%、AP 平均粒子径 $100 \mu\text{m}$) の高い燃焼速度を示し、AP 粒子径を小さくすることでさらに高燃焼速度を得ることができる⁴⁰⁾。また、低圧領域における着火性も優れており、多くの宇宙用ロケットにおいて用いられてきた。しかし、AP 系推進薬は上記燃焼速度以下の低燃焼速度を必要とする場合に高価な添加物が必要になること、排気中に大量の塩化水素を含むことから、多様な用途に用いることは困難である^{5,41)}。

AP 系推進薬に代わる汎用推進薬として、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3 、以下 AN と略記する) が注目されている。AN は強い酸化力を示し、肥料としても用いられているなど、大量生産されているため安価である。また、AN は燃焼ガス中に塩化水素などの有害物質を含まない。しかし、AN は吸湿性が強く、結晶体が凝縮する欠点がある。また、温度変化によって結晶構造が変化し、相転移による吸熱及び体積の変化を伴う。結晶転移点は、常温付近を含む 255、305、357、398 K に存在し、5 種類の結晶構造を有する。それらの転移に伴い、比体積は 1.7~3.7 % 変化する⁴²⁾。そのため、AN 系推進薬は常温付近における温度サイクルにより体積変化を生じ、推進薬に亀裂を発生させ、モータケースを破壊するおそれがある。近年、AN に少量の酸化亜鉛(ZnO)、硝酸カリウム(KNO_3)等を加えた相安定化 AN が開発された⁴²⁻⁴⁴⁾。この相安定化 AN は、温度サイクルに伴う相転移による体積変化を抑制し、モータケースの破損を防止する。さらに AN のコーティング技術が発達しつつあり、AN の吸湿性を抑制に対する対処法が確立したことから、AN の多方面への利用が期待されている^{45,46)}。しかし、AN 系推進薬として実用化する際、その燃焼速度は小さく、低圧での着火性が悪いことが

課題である^{36,37,42,47-53}。

AP系コンポジット推進薬の燃焼速度領域を拡大する方法として、燃焼促進剤を添加する方法^{54,55}、高エネルギー物質を添加する方法^{56,57}、微細な気泡を均質に混入する方法⁵⁸、銀線を挿入する方法⁵⁹等、様々な方法が報告されている。本研究では、こうした方法の中から、簡便かつ容易に燃焼速度領域を拡大する方法として、燃焼促進剤または高エネルギー物質を添加する方法を考える。

燃焼促進剤は、それ自体は燃焼しないが、推進薬の燃焼速度に大きく影響を及ぼす。燃焼促進剤が推進薬の燃焼特性に及ぼす影響について、AP系推進薬に対する添加剤に関し多数の報告がある^{32,54,55,60-67}。一方、AN系推進薬に対する添加剤に関する報告は、AP系推進薬に比して少ない⁴²。

AN系推進薬の燃焼促進剤として、遷移金属酸化物が有効であると報告されている。その内、ニクロム酸アンモニウム(ADC)を添加したAN系推進薬に関して、6%のADCを添加することにより、酸化剤含有率80%、7 MPaにおける燃焼速度が 1.3 mm s^{-1} から 2.2 mm s^{-1} に増加したと報告されている⁶⁸。しかしADCは重金属の有毒物質であり、製造工程及び燃焼中に周囲へ及ぼす影響が懸念される。

遷移金属酸化物である MnO_2 及び Fe_2O_3 は、ガス発生剤として用いられたANの熱分解開始温度を低温にシフトさせることが報告されている⁶⁹。さらに MnO_2 と Fe_2O_3 は安価であり環境への影響も小さいことから、AN系推進薬に対する有力な燃焼促進剤であると考えられる。

高エネルギー物質は通常、その分解時に大量の熱及びガスを発生する。高エネルギー物質の中でも、ニトラミンであるRDX及びHMXは起爆感度が低く、比較的取扱容易であり、ニトラミン系推進薬は燃焼時に優れた I_{sp} を示し、その r もAN系推進薬より大きいことが報告されている⁷⁰⁻⁷³。さらに、無煙性も高いため、様々な応用が期待されている。RDX及びHMXは、AP系推進薬への添加剤としても用いられており、その推進薬の燃焼特性が研究されている^{56,57}。しかし、AN系推進薬にRDXまたはHMXを添加した推進薬に関する報告は見当たらない。前述したようにRDX系推進薬及びHMX系推進薬は無煙性であり、 I_{sp} 及び r がAN系推進薬よりも大きい。AN系推進薬にRDXまたはHMXを添加することで、無煙性を保ったまま I_{sp} 及び r を増加させることが期待できる。

ニトラミンの添加はAN系推進薬の性能向上のため有効であるが、ニトラミンは高

価であるため、添加量を大きくすることは好ましくない。ニトラミンの添加量を抑えつつ、高速側に広い燃焼速度領域を有する AN 系推進薬を製造する為、AN/ニトラミン系推進薬に燃焼促進剤を添加することが考えられる。さらに、燃焼促進剤とニトラミンを同時に用いることで、燃焼促進剤添加による I_{sp} の減少を抑制することが期待できる。

1.4 本研究の目的

AN 系推進薬に燃焼促進剤と高エネルギー物質を添加することにより、燃焼速度領域が高速側に広く、比較的安価で環境性に優れた推進薬を製造することを本実験の目的とする。その過程において、燃焼促進剤と高エネルギー物質の燃焼速度促進のメカニズムに関する知見を得ることを試みた。

AN 系推進薬の燃焼は AN の融解及び熱分解、硝酸の形成、HTPB の熱分解、分解ガスの反応等があり、また、融解した AN の拡散、生成ガスの拡散、対流、局所的な加圧等の現象がある。燃焼ではこれら多数の現象が短時間で起こるため、それら全てを分析することは困難である。燃焼現象を理解するために有効な手段として、本実験では一般的に用いられている燃焼速度の測定、推進薬の TG-DTA 分析、燃焼状況の観察、熱分解状況の観察を主として用いることとする。

研究の手順として、はじめに燃焼促進剤として MnO_2 と Fe_2O_3 を単独または 2 成分系として添加した AN 系推進薬の熱分解性及び燃焼特性を調べ、燃焼促進剤の添加量が燃焼特性に及ぼす影響を検討する。次に、高エネルギー物質として RDX 及び HMX を用いた、AN/RDX 系推進薬及び AN/HMX 系推進薬の熱分解性及び燃焼特性を調べ、RDX 及び HMX の添加が推進薬の燃焼特性に及ぼす影響を調べる。最後に、AN に燃焼促進剤と高エネルギー物質の両方を添加し、その燃焼特性を調べる。なお、本研究では推進薬中の酸化剤含有率を固定するため、ニトラミンは便宜上酸化剤として区分する。ニトラミンは酸化剤である AN と置換することにより添加する。

1.5 本論文の構成

本論文は次のように構成される。

第2章では、推進薬の調製法及び実験方法について述べる。

第3章では、燃焼促進剤を添加した AN 系推進薬の熱分解特性と燃焼特性について調べ、その結果について述べる。

第4章では、AN/ニトラミン系推進薬の熱分解特性と燃焼特性について調べ、その結果について述べる。

第5章では、燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の燃焼特性について調べ、その結果について述べる。

第6章では、以上の結果を総合し、結論を述べる。

第2章 実験方法

2.1 試料

2.1.1 硝酸アンモニウム(AN)

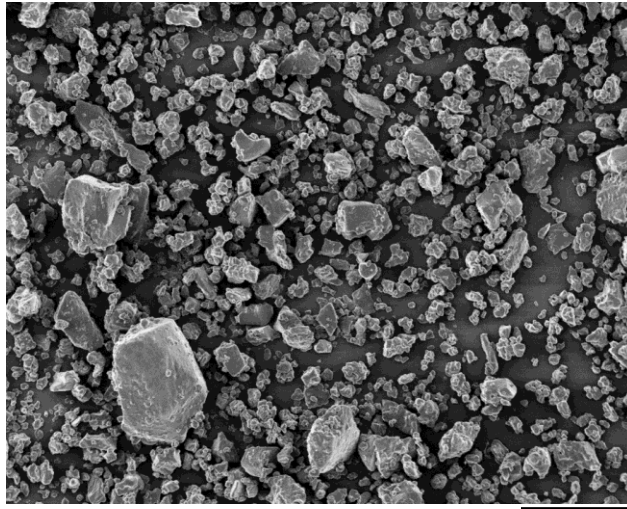
酸化剤として、試薬特級の AN (関東化学製) を用いた。本実験で使用した AN は、振動ミルで 5 分間粉碎して調製した。調製された AN の粒子形状の観察と粒子径を測定するためには、走査型電子顕微鏡 (以下 SEM と略記。日本電子社製、JSM-25S II 型) を用いた。その SEM 写真を Fig.2-1 に示す。SEM 写真によれば、粒子形状は不均一であった。

SEM 写真に基づき粒子径を測定し、その結果から粒度分布と平均粒子径を求めた。粒子径は Feret 径として測定した。Feret 径とは、Fig.2-2 で示すように、一定方向の並行する 2 本の直線で粒子を挟み、その平行線間の距離を粒子径としたものである⁷⁴⁾。この測定法は、ある方向を任意に決めてから、一定方向に限って全粒子の長さを測るもので、各粒子がランダムな方向に分散していることを前提としている。測定した粒子径に基づいて求めた粒度分布を Fig.2-3 に示す。粒子の大多数が 0~50 μm の間に存在していることがわかった。

平均粒子径は、個数基準の重量平均径とした。個数基準の重量平均径(D_w)は、以下の式で定義される⁷⁵⁾。

$$D_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (2-1)$$

ここで、 n_i は測定対象粒子のうち i 番目の個数、 d_i は i 番目の粒子径である。本実験で調製された AN の D_w は式(2-1)により計算され、125 μm となった。



200 μm

Fig. 2-1 SEM photograph of AN.

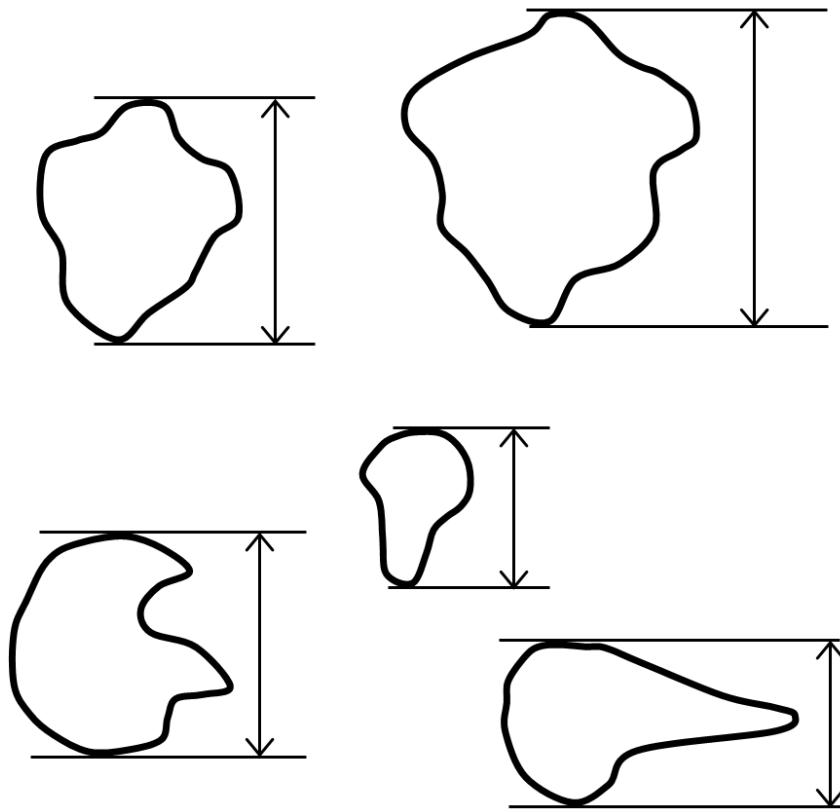


Fig. 2-2 Definition of Feret diameter.

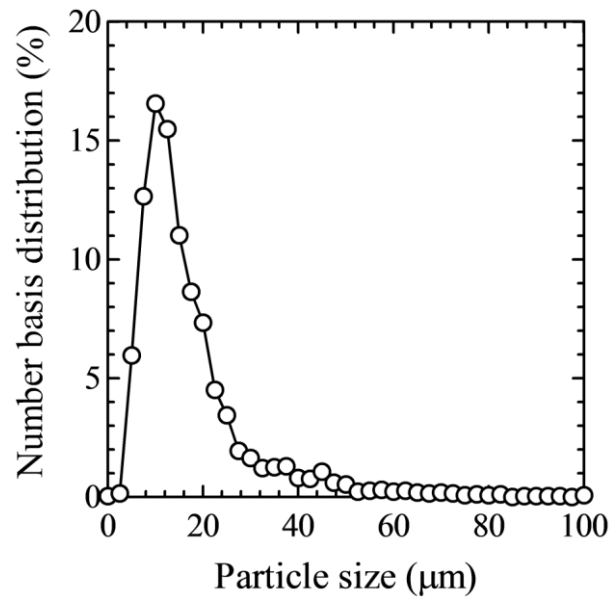


Fig. 2-3 Particle size distribution of AN.

2.1.2 バインダ

バインダとして末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を用いた。HTPB の構造式を Fig.2-4 に示す。その平均分子量は 3274、密度は 0.902 g cm^{-3} (298 K)、生成熱は $-21.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。なお、本実験に用いた HTPB は、トランス-1、4-ポリブタジエンが 60 %、シス-1、4 ポリブタジエンが 20 %、1、2-ポリブタジエンが 20 %である。

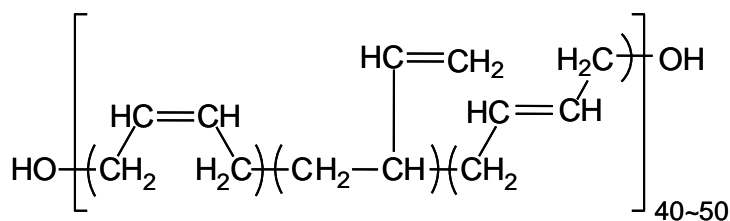


Fig. 2-4 Structural formula of HTPB.

2.1.3 硬化剤

硬化剤として、イソホロンジイソシアナート (東京化成工業製) を用いた。以下 IPDI と略記する。IPDI の分子量は 222.3、密度は 1.058 g cm^{-3} (293 K) である。その構造式を Fig.2-5 に示す。

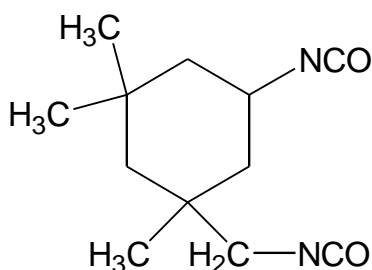


Fig. 2-5 Structural formula of IPDI.

2.1.4 界面活性剤

AN は HTPB との compatibility が悪く、推進薬中の最大 AN 含有率が制限される^{53,76)}。この欠点を改善するため、界面活性剤、特にラウリルアミン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) の添加が有効であると報告されている⁵²⁾。本研究においても、界面活性剤としてラウリルアミン (純正化学製) を添加した。その構造式を Fig.2-6 に示す。

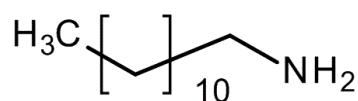


Fig. 2-6 Structural formula of laurylamine.

2.1.5 燃焼促進剤

AN系推進薬の燃焼促進剤として、遷移金属酸化物が有効であると報告されている⁴²⁾。そのうち、二酸化マンガン (MnO_2) 及び酸化鉄(III) (Fe_2O_3) は、ガス発生剤として用いられた AN の熱分解開始温度を低温にシフトさせ、その燃焼速度を増加させる⁶⁹⁾。 MnO_2 と Fe_2O_3 は、AN系推進薬の燃焼特性に対しても促進効果があると考えた。本実験では、燃焼促進剤として MnO_2 (関東化学製) と粒子径の異なる3種類の Fe_2O_3 (関東化学製及びケミライト工業製) を用いた。

MnO_2 を SEM で観察し、その SEM 写真に基づいて、 D_w を算出した。 MnO_2 の SEM 写真と粒度分布をそれぞれ Fig.2-7 と Fig.2-8 に示す。SEM 写真によれば、粒子形状は角張っており不均一であった。粒度分布によれば、 $2.5 \mu\text{m}$ にピークがある一山分布であることがわかった。粒度分布に基づいて算出した D_w を Table 2-1 に示す。

Fe_2O_3 は粒子径が小さく、SEM により高解像度の写真を得ることが困難であった。そこで、BET 法により Fe_2O_3 粒子の比表面積(S_w)を求め、その値より球相当比表面積径(D_m)を求めた。 D_m は次の式により計算される⁷⁷⁾。

$$D_m = \frac{6}{\rho_p S_w} \quad (2-2)$$

ここで、 ρ_p は粒子の密度である。

Fe_2O_3 の S_w の測定結果を Table2-1 に示す。 Fe_2O_3 の S_w は $7.50\sim 23.2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲内であった。これらの S_w からそれぞれの粒子の D_m を算出した。その結果を Table 2-1 に併せ示す。なお、 Fe_2O_3 の密度は 5.25 g cm^{-3} とした。 Fe_2O_3 の D_m の差は、小さい粒子 (Fe_2O_3 -1) から約 50 nm ずつ大きくなっている。 Fe_2O_3 の SEM 写真及び TEM 写真を Fig. 2-9 に示す。いずれの粒子もほぼ球状であった。

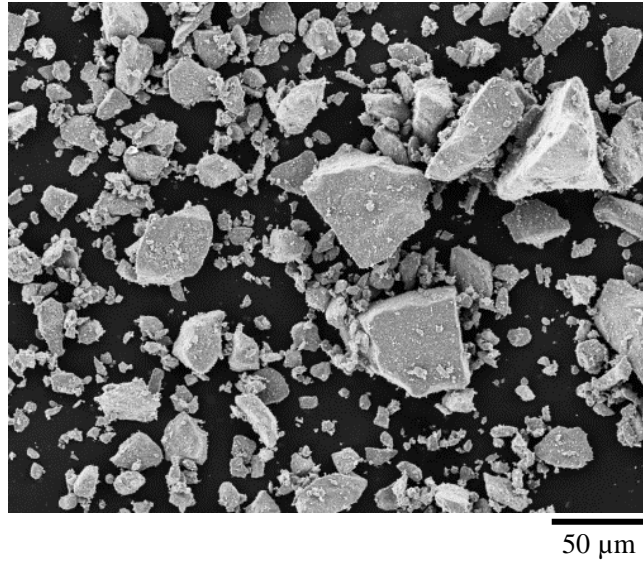


Fig. 2-7 SEM photograph of MnO₂.

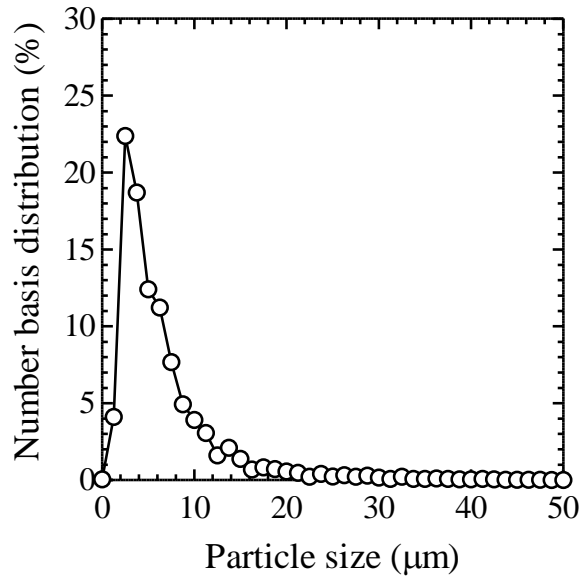
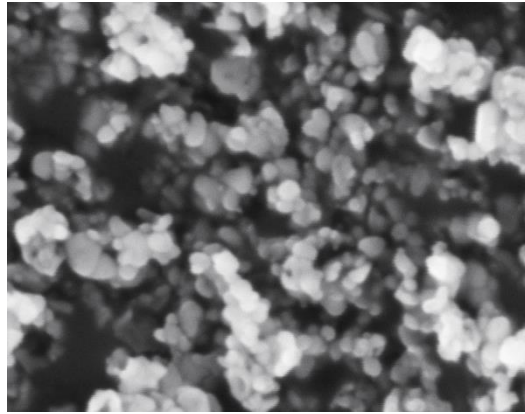


Fig. 2-8 Particle size distribution of MnO₂.

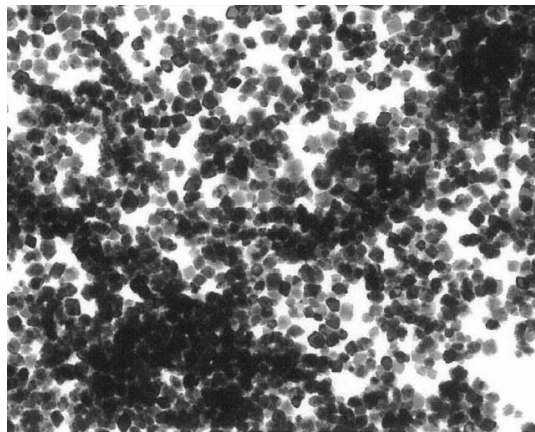
Table 2-1. Particle properties of burning modifiers.

Symbol	Manufacturer	S_w (m ² g ⁻¹)	D_m (nm)	D_w (μm)
MnO ₂	関東化学	-	-	62
Fe ₂ O ₃ -1	ケミライト工業	7.56	49	-
Fe ₂ O ₃ -2	ケミライト工業	11.6	99	-
Fe ₂ O ₃ -3	関東化学	23.2	151	-



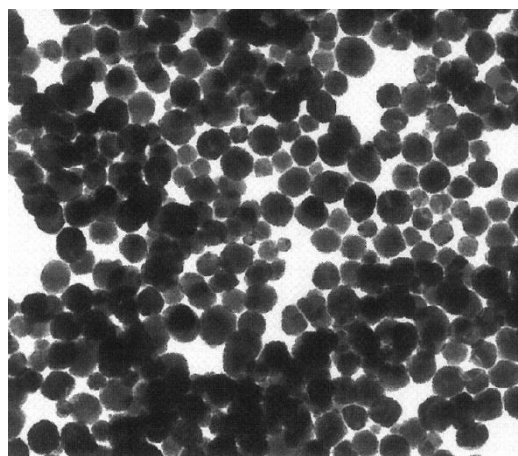
1 μm

Fig. 2-9(a) SEM photograph of Fe₂O₃-1.



1 μm

Fig. 2-9(b) TEM photograph of Fe₂O₃-2.



1 μm

Fig. 2-9(c) TEM photograph of Fe₂O₃-3.

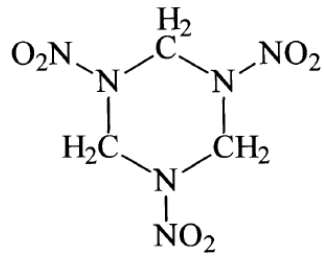
2.1.6 ニトラミン

ニトラミンとして、シクロトリメチレントリニトラミン(RDX)及びシクロテトラメチレントetraニトラミン(HMX)を用いた。RDX と HMX の構造式を Fig.2-10 に示す。RDX 及び HMX は単位質量当たりのエネルギー含有量が高く、分解時に大量の熱を発生する。推進薬中では、この熱によりバインダの高分子樹脂は酸化されることなく分解し、多量の水素を発生する⁷⁸⁾。ニトラミンの分解熱は高分子樹脂の分解により消費され、火炎温度は低温となる。また、多量の水素が発生するため、燃焼ガスの分子量は小さくなる。

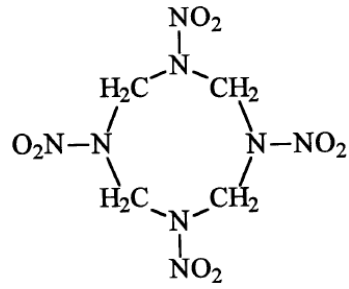
1.2 項で述べたように、式(1-2)により、燃焼ガスの分子量が小さいほど I_{sp} は大きくなる。したがって、これらのニトラミンを用いた推進薬の断熱火炎温度は低いにも関わらず、比較的大きな I_{sp} を示す。さらに、ニトラミンの分解ガス中には塩化水素などの有毒なガスを含まないため、AN と同様に環境性に優れている。なお、RDX 及び HMX は、それらの分解ガス中に酸化性を有するガスを含まないものの、便宜上酸化剤と区分し、AN 及びニトラミンを酸化剤とした。

本実験では、粒子径の異なる 3 種類の RDX (日本工機製) と HMX (中国化薬製) を用いた。RDX と HMX を SEM で観察し、SEM 写真に基づいて粒子形状を調べるとともに D_w を算出した。RDX の SEM 写真と粒度分布をそれぞれ Fig.2-11 と Fig.2-12 に示す。粒子径の小さい RDX は細長い粒子が多く、粒子径の大きい RDX は角張った粒子が多かった。粒度分布によれば、RDX-1、2、3 はそれぞれ 5、30、50 μm にピークをもつ一山分布であることがわかった。粒度分布から測定した RDX-1、2、3 の D_w はそれぞれ 41、145、515 μm であった。RDX を添加した推進薬の燃焼特性に及ぼす D_w の効果を詳細に調べるため、RDX-1 と 2 を混合することによって D_w が 80 μm の RDX を、RDX-2 と 3 を混合することによって 300 μm の RDX を調製した。調製に用いた RDX の割合を Table2-2 に示す。

HMX の SEM 写真と粒度分布をそれぞれ Fig.2-13 と Fig.2-14 に示す。粒度分布によれば HMX-A、B、C は、それぞれ 10、10、25 μm にピークを持つ一山分布であることがわかった。粒度分布から測定した HMX-A、B、C の D_w はそれぞれ 169、191、610 μm であった。

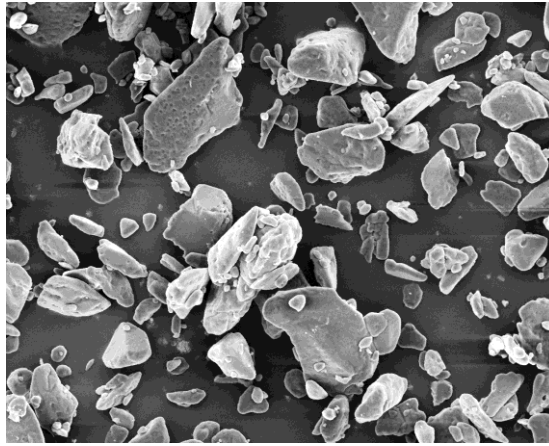


(a) RDX



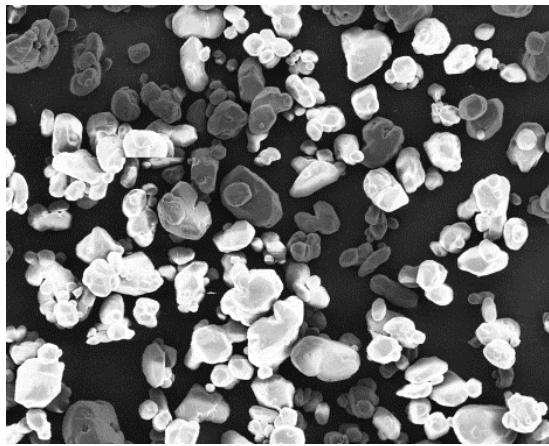
(b) HMX

Fig. 2-10 Structural formula of nitramine.



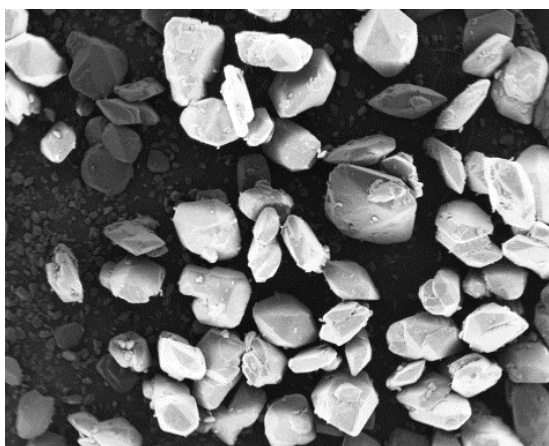
50 μ m

Fig. 2-11(a) SEM photograph of RDX-1.



200 μ m

Fig. 2-11(b) SEM photograph of RDX-2



1 mm

Fig. 2-11(c) SEM photograph of RDX-3.

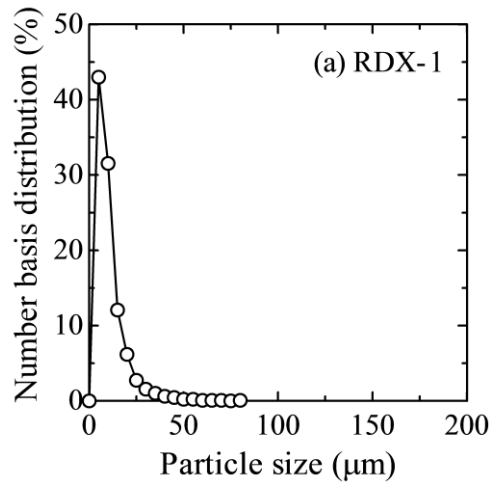


Fig. 2-12(a) Particle size distribution of RDX-1.

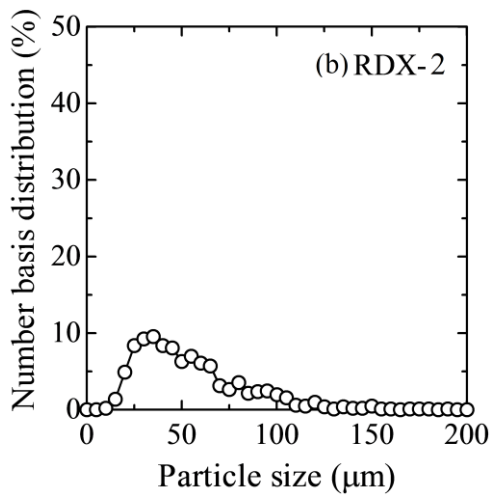


Fig. 2-12(b) Particle size distribution of RDX-2.

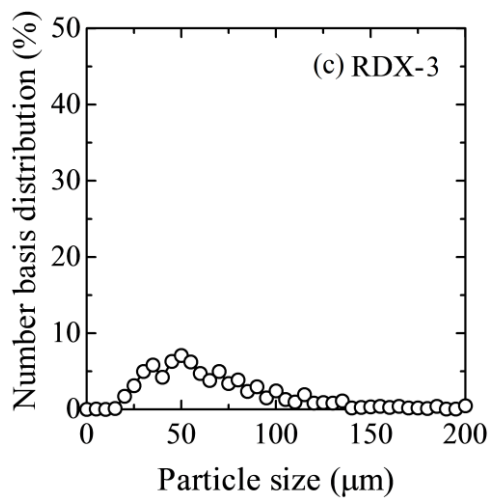
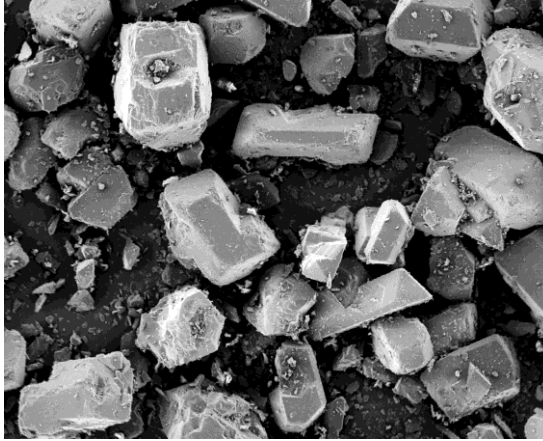


Fig. 2-12(c) Particle size distribution of RDX-3.

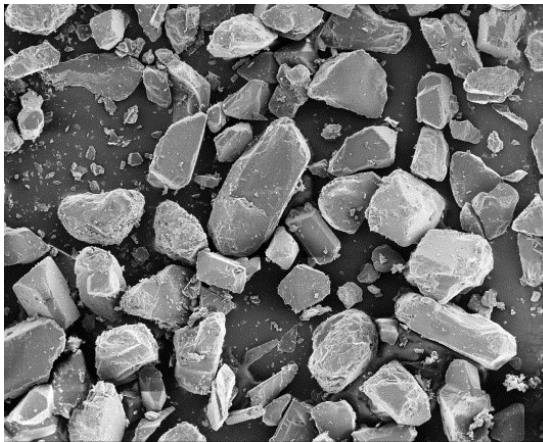
Table 2-2. D_w of RDX samples.

Symbol	Mass fraction (%)			D_w (μm)
	RDX-1	RDX-2	RDX-3	
RDX-A	100			41
RDX-B	63	37		80
RDX-C		100		145
RDX-D		58	42	300
RDX-E			100	515



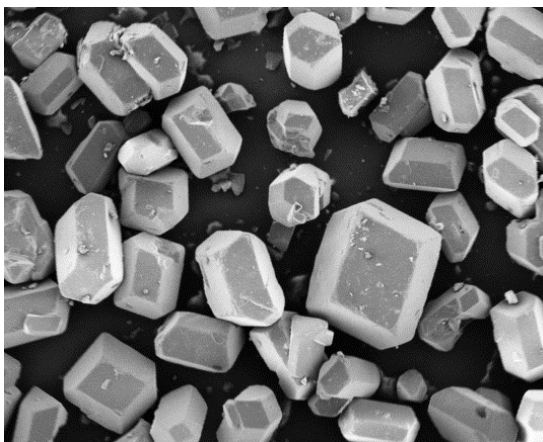
200 μ m

Fig. 2-13(a) SEM photograph of HMX-A.



200 μ m

Fig. 2-13(b) SEM photograph of HMX-B.



1 mm

Fig. 2-13(c) SEM photograph of HMX-C.

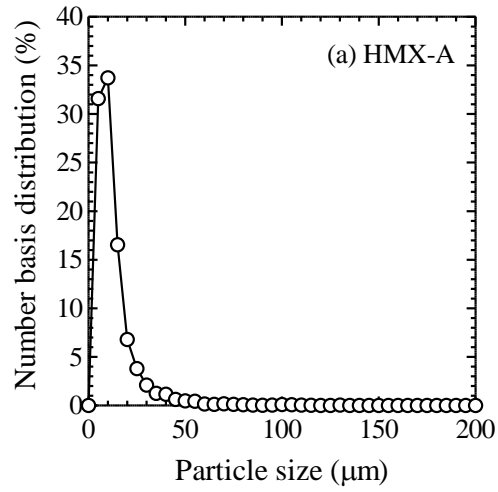


Fig. 2-14(a) Particle size distribution of HMX-A.

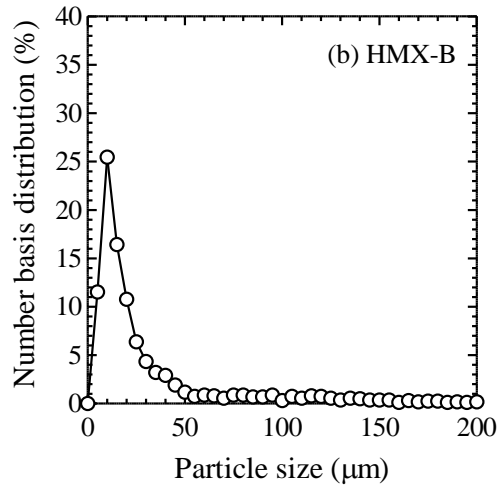


Fig. 2-14(b) Particle size distribution of HMX-B.

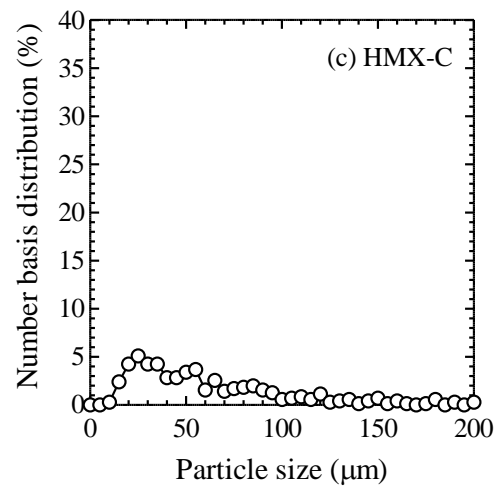


Fig. 2-14(c) Particle size distribution of HMX-C.

2.2 推進薬の製造

AN系推進薬中のANの限界含有率は81%であることが報告されている⁵²⁾。本実験では推進薬の基本組成は酸化剤80%、バインダ20%とした。また、硬化剤としてIPDI、界面活性剤としてラウリルアミンを添加した。IPDIとラウリルアミンの添加量はバインダに対してそれぞれ8%、0.5%とした。

本実験では、燃焼促進剤として MnO_2 及び Fe_2O_3 を用いた。これらの促進剤は、単独または両者を混合した2成分系として添加した。促進剤の添加率(ξ)は推進薬に対し外割で0~8%とした。ニトラミンはANの一部を置き換えることによって添加した。酸化剤中におけるニトラミンの質量割合(α)は0、0.2、0.4、0.6、0.8、1とした。

推進薬を次の手順で製造した。組成に基づき秤量したHTPB、IPDI、ラウリルアミン及び燃焼促進剤(添加時)をプラスチック製ビーカーに入れて混合した。この混合物に酸化剤であるANを加えて約20分間混合した。ニトラミンを添加する場合は、ANと同時にビーカーに入れて混合した。

硬化前の推進薬は、333 K、20 Pa以下に保たれた定温真空乾燥器中で約20分間脱泡した後、直径5 cm、長さ6 cmのスチール製の容器に詰めた。更に20分間脱泡した後、容器内の推進薬に内径1 cm、長さ4 cmの真ちゅう管を押し込み、真ちゅう管内に推進薬を充填した。この真ちゅう管にはあらかじめシリコン樹脂(信越化学製)が離型剤として塗布されている。

真ちゅう管内に充填した推進薬は、333 Kの恒温槽内に入れて、1週間で硬化させた。その後、自然放冷してから、推進薬を真ちゅう管から抜き取った。抜き取られた試料は、デシケータ内で保存した。

上述したように、AN系推進薬は圧填して製造される。しかし、推進薬中には空隙が残存することが危惧される。AP系推進薬は2%以上の空隙がある場合、その空隙は燃焼速度に影響を及ぼすと報告されている⁷⁹⁾。AN系推進薬の燃焼速度に及ぼす空隙の影響についての報告は見当たらなかったが、AN系推進薬も、AP系推進薬と同様に2%以下の空隙であれば燃焼速度に影響を及ぼさないと考えた。本研究では製造された推進薬ストランドの密度を測定し、空隙が2%以下の推進薬のみを燃焼実験に使用した。推進薬の密度は、推進薬試料の質量を体積で割ることによって算出した。質量は、電子天秤を用いて0.01 gの精度で測定した。0.05 mmの精度をもつノギスを用いて試料の直径と長さを測定し、それらの値から体積を算出した。

2.3 試験方法

2.3.1 理論性能の算出

I_{sp} は、燃焼に関わる素反応と化学平衡から理論的に算出できる¹¹⁻¹⁹⁾。燃焼促進剤とニトラミンの添加が I_{sp} に及ぼす影響を調べるために、NASA:CEA プログラム⁸⁰⁾を用いて理論計算を行った。計算条件は、初期温度 298 K、燃焼チャンバー内圧力 7 MPa から海面上 (0.1 MPa) の大気中に噴出された場合とした。

2.3.2 試料の観察

推進薬の表面観察には、SEM (日本電子社製、JSM-25S II 型) 及びデジタルマイクロスコープ (以下 DMS と略記。キーエンス製、VHX-1000) を用いた。なお、SEM 試料は、サンヨー電子社製 QUICK COATER SC-701 を用いて、金コーティングした。SEM の測定条件は、加速電圧 12.5 kV、観察倍率 45~1000 倍であり、DMS のそれは観察倍率 25~200 倍であった。

2.3.3 熱分析

TG (Thermogravimetry) - DTA (Differential Thermal Analysis) は、示差熱天秤 (リガク製、Thermo plus TG8120) を用いて行った。測定条件は、350~800 K、500 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ の窒素雰囲気下、昇温速度 2~20 K min^{-1} とした。試料量は約 1 mg とした。標準試料として Al_2O_3 を用いた。試料セルは蓋をして、一時的に分解ガスが試料セル内に残るようにした。

一般的に、均質な試料の TG-DTA 曲線は再現性をもつが、不均質な試料の TG-DTA 曲線は再現性に欠ける。コンポジット推進薬は不均質性を有するため、その TG-DTA 曲線には厳密な再現性がない。データの再現性を改善するためには、試料の量を多くすることが考えられる。しかし、試料が 1 mg より多い場合、発熱分解では発熱量が大きくなり、昇温速度を一定に保つことが困難である。本実験では、試料は 1 mg とした。TG-DTA 分析は各推進薬に対して 4 回以上行われた。推進薬の TG-DTA 曲線は代表的なものを用いることとした。

2.3.4 熱分解状況の観察

推進薬の熱分解状況は、高温観察装置（米倉製作所、HP2-5）を用いて観察した。測定条件は、温度範囲 300~600 K、窒素雰囲気下、昇温速度 150 K min^{-1} とした。試料量は、推進薬の場合、約 1 mg とした。

2.3.5 燃焼状況の観察

推進薬の燃焼は、チムニー型ストランド燃焼器（東幡電子、TDK-15014 型）を用いて行った。チムニー型ストランド燃焼器の概略図を Fig. 2-15 に示す。燃焼は窒素雰囲気下、圧力範囲 0.5~7 MPa で行った。推進薬初期温度は $293 \pm 2 \text{ K}$ である。燃焼器内を測定する圧力まで加圧した後、コイル状にしたニクロム線に 10 V の電圧をかけて加熱し、推進薬上部に着火した。燃焼中の推進薬の一例を Fig. 2-16 に示す。着火後、火炎は試料上面に燃焼表面を形成する。燃焼表面は、燃焼面に対してほぼ垂直下方に後退する。燃焼速度（以下、 r と略記）は、単位時間あたりの燃焼表面の後退速度と定義する。

燃焼状況は、高速ビデオカメラ（Vision Research 社製、Phantom V310）を用いて観察、記録した。撮影はシャッタースピード 30 frames s^{-1} で行った。燃焼状況の観察及び燃焼速度の測定は、記録した映像を再生することによって行った。燃焼速度の計測は、同一圧力において 4 回以上行った。本実験ではその平均値を燃焼速度として用いた。なお、計測された推進薬の燃焼速度は、平均値の $\pm 10\%$ 以内に収まっており、大きなばらつきはなかった。

燃焼促進剤及びニトラミンを添加したことによる燃焼状況の変化を調べるために、燃焼表面を観察することは重要である。そこで、急速減圧により推進薬を中断燃焼させ、その推進薬の燃焼表面を SEM 及び DMS で観察した。中断燃焼された推進薬の一例を Fig. 2-17 に示す。

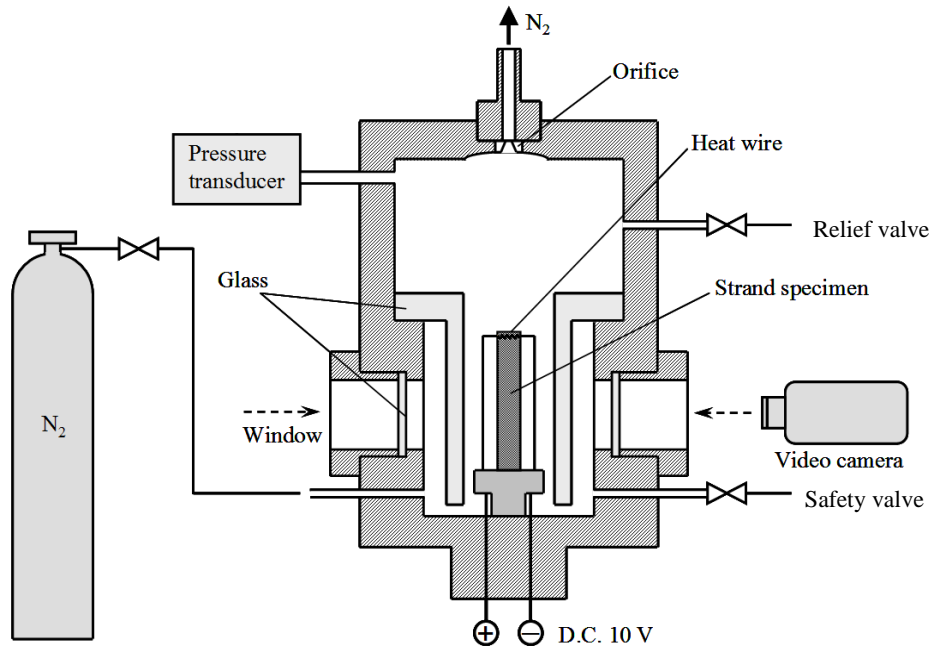


Fig. 2-15 Chimney type strand burner.

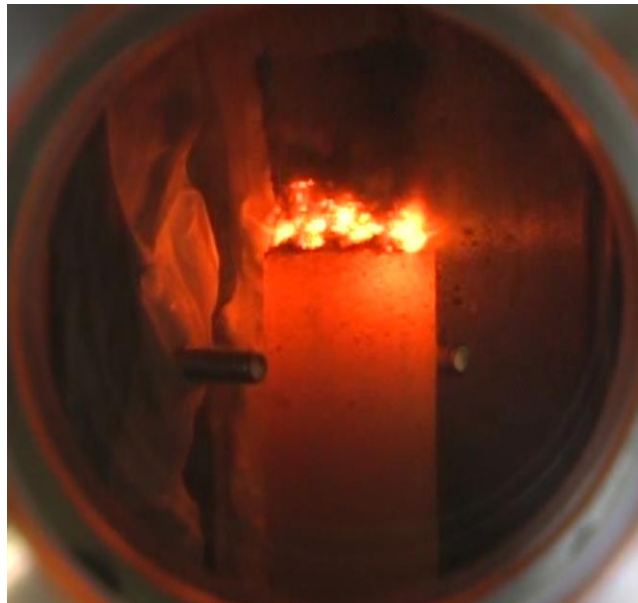


Fig. 2-16 Burning sample of AN propellant.



Fig. 2-17 Quenched sample of AN propellant.

第3章 燃焼促進剤を添加した AN 系推進薬の燃焼特性

3.1 緒言

1.3 節で述べたように、推進薬に燃焼促進剤を添加することは、その燃焼速度を増加し着火性を改善するための有効な手段である。促進剤はそれ自体が燃焼することなく、燃焼反応を促進する物質であり、燃焼触媒とも呼ばれている。促進剤を用いることによって、燃焼速度領域を拡大してその用途を広げることは、重要な研究テーマの一つとなっている。

推進薬の燃焼は高速であるとともに物質移動や熱移動も伴うために、反応速度論のみによる解析は困難である。推進薬の燃焼特性に及ぼす促進剤添加の影響を調べるためには、燃焼の状況、熱分解性、外観の形状変化等も考慮して、総合的に検討しなければならない。

AP 系推進薬に対する燃焼促進剤の作用機構に関しては多数の報告がある。それらによれば、凝縮層の熱分解反応を促進するもの⁸¹⁾、凝縮層の粘度と厚さを変化させるもの⁸²⁾、気相における反応を促進させるもの⁸³⁾、燃焼表面近傍のみ反応を促進させるもの⁸⁴⁾等がある。一方、同じ促進剤でも解析の手法が異なれば、異なった作用機構を示す場合がある⁸⁵⁾。例えば、Cohen らによれば AP 系推進薬に対する TiO_2 の作用機構はバインダーの融解層の粘度及び厚さを変化させると報告されているが、Freeman らによれば燃焼表面近傍における触媒作用によると報告されている^{82,84)}。このように、促進剤の作用機構の解析は非常に複雑であり、未だ確立していない。AN 系推進薬の燃焼促進剤を見出すための研究や、促進剤の作用機構に関する研究は少ないため、AN 系推進薬の燃焼速度領域を拡大させ、実用化に向けた研究が必要である。

本章では、はじめに AN 系推進薬に MnO_2 または Fe_2O_3 を単独で 0.5~8% の範囲で添加し、その燃焼特性と理論性能を調べた。次に、AN 系推進薬の燃焼波構造に基づいて、製造した推進薬の燃焼表面観察及び熱分析の結果から促進剤の作用機構を考察した。さらに、 MnO_2 及び Fe_2O_3 を 2 成分促進剤として添加し、その燃焼特性を調べた。

3.2 MnO₂を添加した AN 系推進薬

3.2.1 燃焼特性

AN/MnO₂系推進薬の燃焼速度特性を Fig.3-1 に示す。燃焼圧は 0.5~7 MPa で燃焼させた。いずれの推進薬も、両対数グラフ上で、 P と r の関係には直線性がある。燃焼速度は圧力の減少にしたがって減少している。また、 r は MnO₂ の添加量(ξ)の増加にしたがって増加した。

MnO₂無添加推進薬($\xi=0\%$)は 2 MPa より低圧で燃焼しなかった。MnO₂を 0.5%以上添加することで、AN 系推進薬の PDL は 2 MPa から 1 MPa に低下した。MnO₂の添加によって、AN 系推進薬の着火性を改善できた。

前述したように、MnO₂を添加した AN 系推進薬の r は、 ξ の増加にしたがって増加した。MnO₂の添加による燃焼速度増加の効果を評価するため、燃焼速度増加効果(η)を以下のように定義した。

$$\eta = \frac{\text{燃焼促進剤を添加したAN系推進薬の燃焼速度}}{\text{燃焼促進剤無添加のAN系推進薬の燃焼速度}} \quad (3-1)$$

それぞれの燃焼圧において算出した η と ξ の関係を Fig.3-2 に示す。 η は燃焼圧に大きく依存せず、 ξ が一定の場合、それぞれの燃焼圧における η の値は、その平均値の $\pm 10\%$ の範囲内であった。

ξ の増加にしたがって η は増加した。しかし、 $\xi=4\%$ 以上では ξ の増加に対する η の増加率が減少している。したがって、 $d\eta/d\xi$ 、すなわち ξ の量に対する η の増加量が最も大きい添加量は、 $\xi=4\%$ であることがわかった。

Fig.3-1 に示すように、測定された r と P の関係は、両対数グラフ上で一本の直線で表すことができた。Vielle によれば、 r と P の関係は次式により近似できる⁸⁶⁾。

$$r = aP^n \quad (3-2)$$

ここで a は推進薬の組成と初期温度に依存する係数である。 n は圧力指数であり、 r の圧力依存性を表す。推進薬がロケットモーター内で安定に燃焼するためには、 n が小さいことが望ましい。Fig.3-1 に基づいて n を算出した。Fig.3-3 に n と ξ の関係を示す。 n は $\xi=0.5\%$ で 0.7 から約 0.6 へ減少したが、 ξ の増加にしたがってわずかに増加し、0.6~0.7 の値となった。

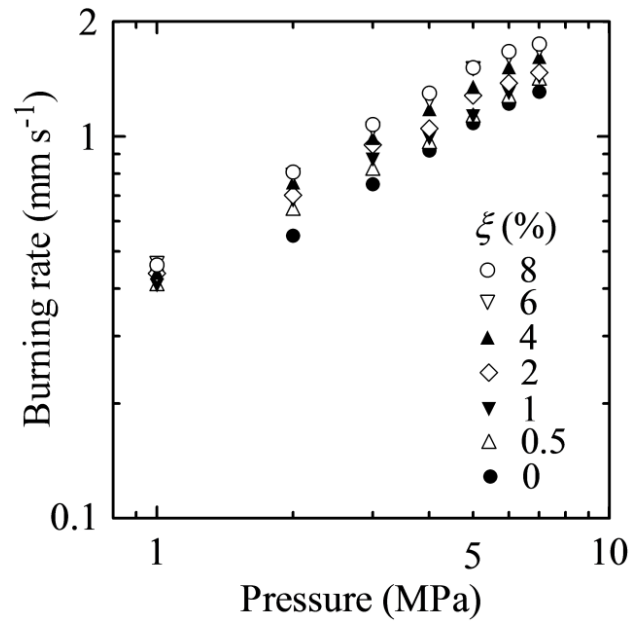


Fig.3-1 Burning rate characteristics of AN/MnO₂ propellants.

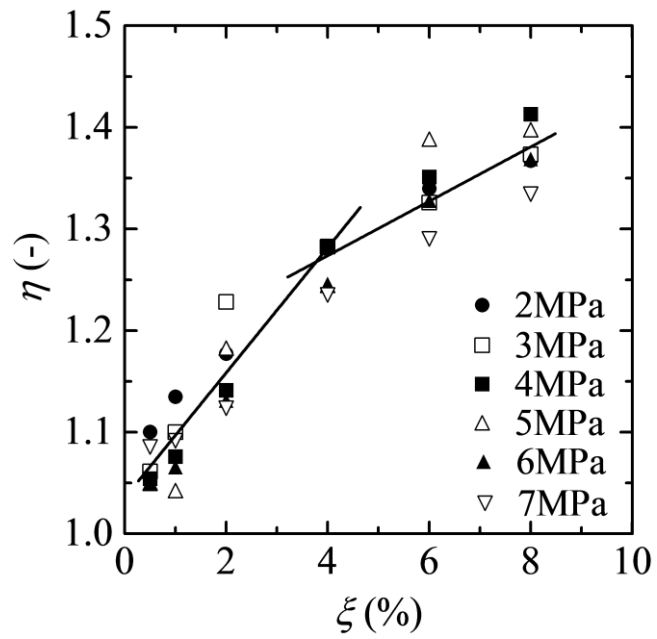


Fig.3-2 Influence of ξ on η .

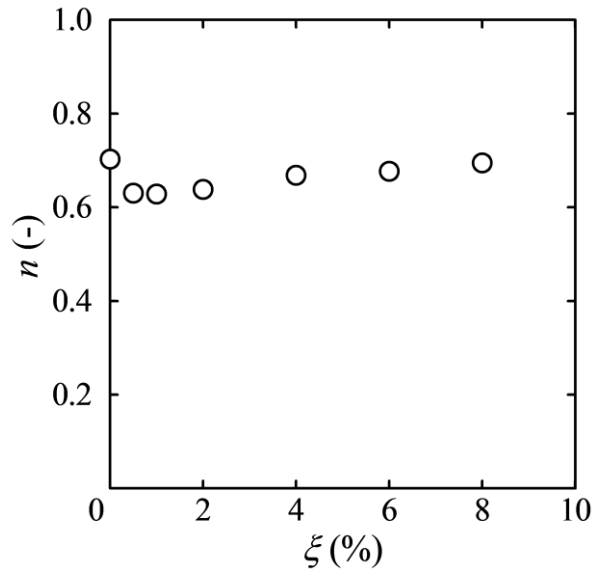


Fig.3-3 Pressure exponent of AN/MnO₂ propellants at various ξ values.

3.2.2 理論性能

前項において、 MnO_2 の添加により推進薬の燃焼特性は改善できるが、 MnO_2 の添加は推進薬中に占める酸化剤の割合を減少させる。これにより推進薬の性能を表す重要な特性値である I_{sp} は減少する。

AN/ MnO_2 系推進薬の I_{sp} を NASA-CEA⁸⁰⁾プログラムを用いて計算した結果を Fig.3-4 に示す。促進剤無添加推進薬の I_{sp} は 198 s であった。 ξ の増加にしたがって、 I_{sp} はほぼ直線的に減少した。

前項によれば、 r を増加させるには ξ を増加させれば良いことがわかった。しかし、 ξ の増加は、同時に I_{sp} を減少させることになる。さらに、燃焼促進剤の過剰な添加はバインダーの架橋を阻害するために、機械特性を悪化させる場合がある^{87,88)}。これらのことから、以下の実験では ξ の量に対する η の増加量が最も大きい $\xi=4\%$ で MnO_2 を添加することとする。

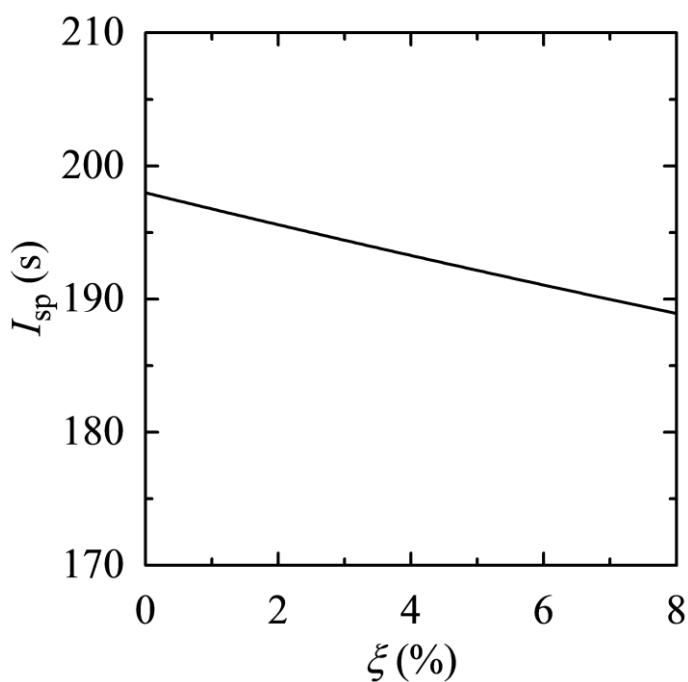


Fig.3-4 I_{sp} of AN/ MnO_2 propellant, calculated under 7 MPa in combustion pressure for optimum expansion.

3.2.3 作用機構についての考察

前項で述べたように、燃焼速度増加のため最も効率が良い ξ は4%であった。そこで、 $\xi=0\%$ と4%で製造した推進薬を用いて MnO_2 の作用機構を検討する。

3.2.3.1 推進薬の燃焼波構造

AN系推進薬の典型的な燃焼波構造を Fig. 3-5 に示す。AN系推進薬の燃焼波は、固相、凝縮相及び気相反応層に区分できる⁸⁹⁾。燃焼波では、気相反応層で燃焼によって生じた熱が、燃焼表面にフィードバックする。このフィードバック熱によって燃焼表面のANが融解し、液体のANと固体のHTPBから成る凝縮相を形成する。凝縮相ではANとHTPBがそれぞれ分解する。これらの分解ガスは気相反応層に拡散混合して、燃焼する。これらの一連の過程が繰り返されることで、燃焼波は進行する。

推進薬の燃焼表面で成立する熱平衡式は、凝縮相の厚さを無限小として、一次元火炎を考えた場合、次式で表される⁹⁰⁾。

$$\lambda_p \phi_{p,s} = \lambda_g \phi_{g,s} + \rho r Q_s + I_f \quad (3-3)$$

ここで λ 、 ϕ 、 ρ 、 Q 、 I_f はそれぞれ熱伝導率、温度勾配、密度、及び推進薬単位質量あたりの発熱(吸熱)量、輝炎層より燃焼表面への単位時間、単位面積あたりの放射熱量である。添字p、s、gはそれぞれ推進薬、燃焼表面、気相を表す。 $\lambda_p \phi_{p,s}$ は燃焼表面から固相への熱移動量であり、 $\lambda_g \phi_{g,s}$ は気相反応層から燃焼表面への熱伝導による熱移動量であり、 $\rho r Q_s$ は燃焼表面における発熱量である。さらに推進薬の燃焼を、燃焼表面における推進薬の熱分解速度を表す近似式、たとえばアレニウス型の反応速度式により近似し、式(3-3)と連立することにより r を決定することができる。

$$r = Z_s \exp\left(\frac{-E_s}{RT_s}\right) \quad (3-4)$$

ここで Z_s 、 E_s 、 T_s はそれぞれ前指数因子、燃焼表面における熱分解のための活性化エネルギー、燃焼表面温度を表す。以上のことから、固相、凝縮層、気相反応層における熱移動は、推進薬の r を決定する上で主要因の一つになっていることがわかる。

上述したように、AN系推進薬の燃焼表面近傍にあるAN粒子は、気相からのフィードバック熱と凝縮相で発生した熱により融解する。さらに加熱されると、凝縮相内でもANは熱分解し、バインダのほとんどは燃焼表面で熱分解する。ANとHTPBの分解ガスは燃焼表面から気相へ放出され、その後燃焼する。

この燃焼波モデルによれば、燃焼表面を含む凝縮相においてANとバインダは熱分解し、気相反応層において燃焼表面から放出された分解ガスの燃焼が起きている。燃焼促進剤はこれらの熱分解と燃焼反応のいずれか又は両方を促進させることによって、推進薬の燃焼特性を改善していると考えられる。次項以降では、推進薬の燃焼表面観察及び熱分析により、 MnO_2 による燃焼表面近傍の燃焼状況の変化について考察する。その結果に基づいて、 MnO_2 の作用機構を検討する。

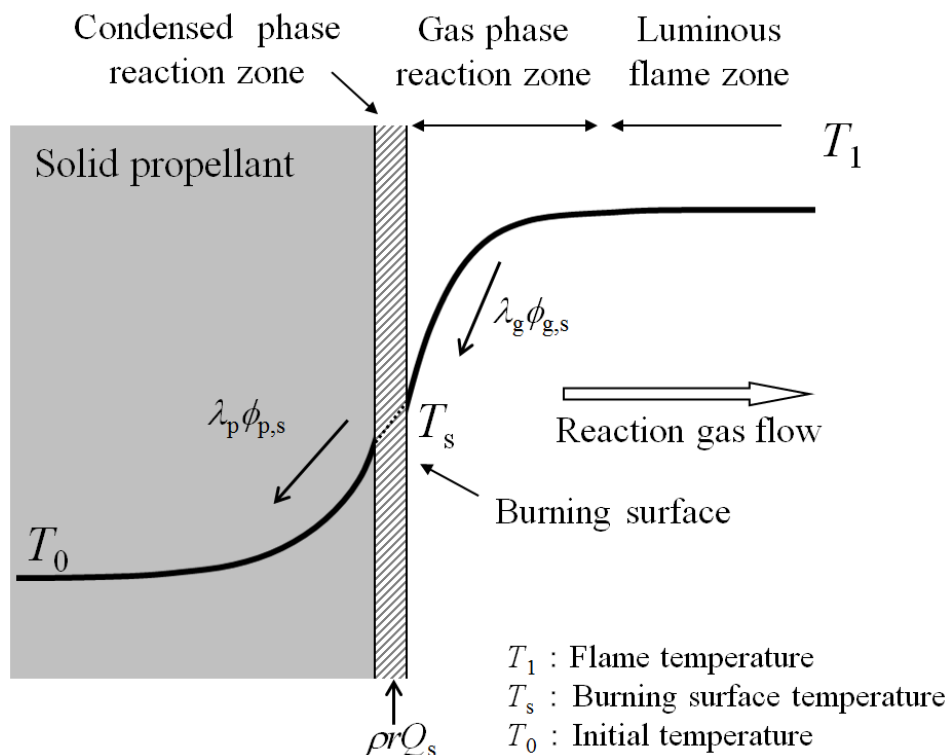


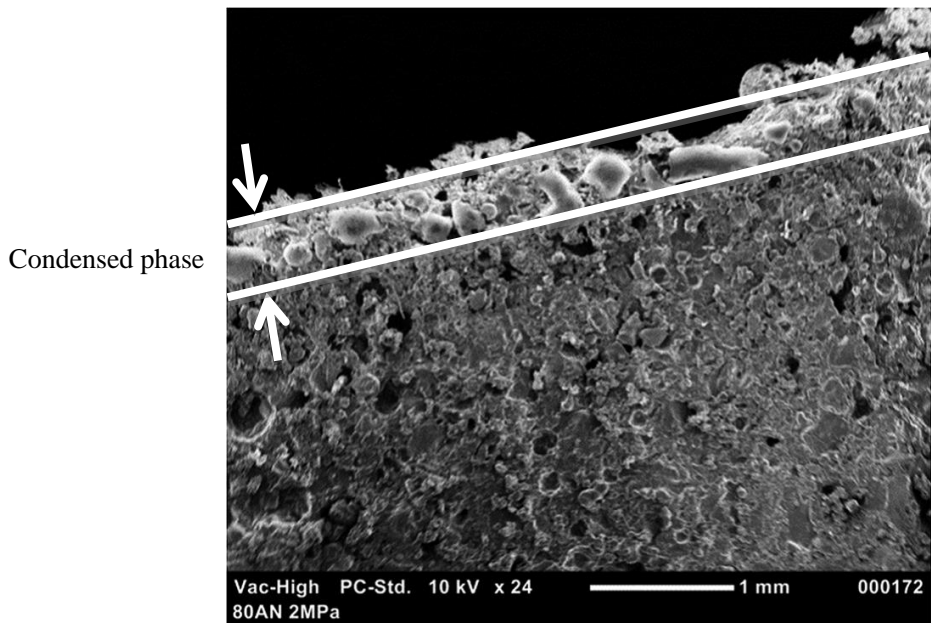
Fig.3-5 Combustion wave structure of an AN/HTPB propellant.

3.2.3.2 燃焼表面観察

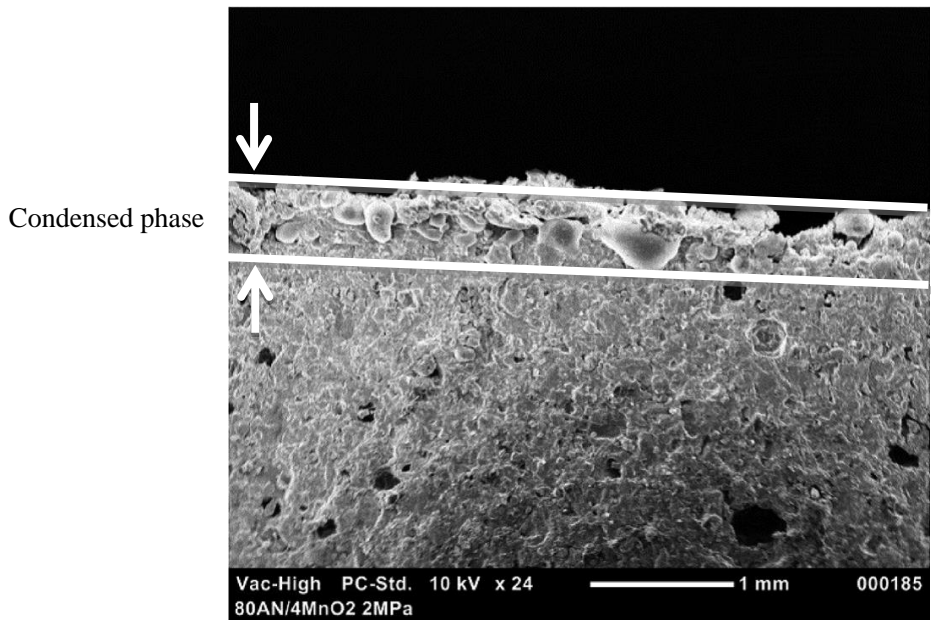
圧力が低いほど燃焼波の厚みが広がるため、推進薬に MnO_2 を添加した場合と添加しない場合の違いが観察しやすくなる。 $\xi=0\%$ で製造した推進薬の PDL は 2 MPa であり、それ以下の圧力では燃焼しなかった。そこで、2 MPa で燃焼している推進薬を急速減圧により中断燃焼させ、その推進薬の燃焼表面を観察することとした。なお、2 MPa において減圧速度は -12.2 MPa s^{-1} であった。

中断燃焼させた推進薬を垂直に切断し、燃焼表面を SEM と DMS で観察した。Fig.3-6 と Fig.3-7 は、 $\xi=0\%$ と 4% で製造した推進薬の中断燃焼後の燃焼表面近傍の SEM と DMS 写真である。Fig.3-6 によれば、 $\xi=0\%$ 及び $\xi=4\%$ で製造した推進薬は、いずれも燃焼表面直下で AN が融解し、固体のバイндаと凝縮相を形成していることが観察できる。これは Fig.3-5 で示した燃焼波モデルと一致する。凝縮相の厚さは、 MnO_2 の有無に関わらず約 0.4 mm であった。未反応の推進薬中には、HTPB バイндаとそれにより保持されている AN 粒子が観察できる。

Fig.3-7 によれば、 $\xi=0\%$ ではバイндаは黄色であり、これは硬化した HTPB と同じ色である。 $\xi=4\%$ では MnO_2 粒子はバイнда中に散在しており、バイндаは全体的に黒色になっている。いずれの推進薬も、燃焼表面近傍で融解した AN と、バイндаの層が確認できる。SEM と DMS による観察によれば、燃焼表面近傍の外観は促進剤の添加の影響を受けないことがわかった。



(a) $\xi=0\%$

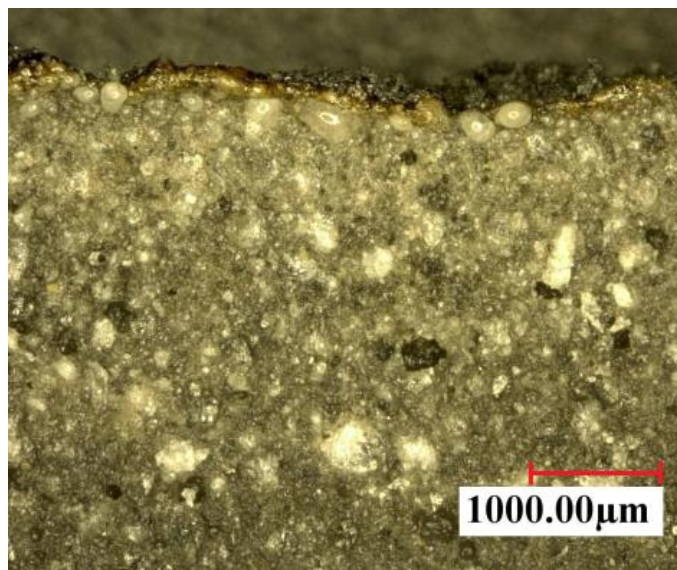


(b) $\xi=4\%$

Fig.3-6 SEM photograph of the burned surface of quenched AN/HTPB propellant.



(a) $\xi=0\%$



(b) $\xi=4\%$

Fig.3-7 DMS photograph of the burned surface of quenched AN/HTPB propellant.

3.2.3.3 熱分解性

Fig.3-8 は $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$ における、 $\xi=0\%$ と4%のAN系推進薬の典型的なTG-DTA曲線である。DTA曲線によれば、推進薬は401 Kと442 Kに吸熱ピークが現れた。401 Kにおける吸熱ピークはANの相転移、442 Kにおける吸熱ピークはANの融解によるピークである。ANの融解後、熱分解による発熱ピークが観察される。以下、DTAにおける発熱分解ピーク温度を T_p と記す。DTA曲線によれば、推進薬の T_p は $\xi=0\%$ と4%で、それぞれ534、531 Kであった。 $\xi=0\%$ と4%で製造した推進薬の T_p はほぼ同じ値であった。

TG曲線によれば、470~560 Kで発熱分解にともなう急速な質量減少が起きており、その減少量は約85%である。これは推進薬主成分であるANの割合にほぼ等しかった。さらに、700~750 Kの範囲で質量減少が観察された。HTPBの熱分解は500-800 Kで起こることが報告されている⁹¹⁾。700~750 Kの温度範囲で観察された質量減少は、推進薬の主成分で分解されなかったHTPBの分解によるものと考えられる。

2.3.3項で述べたように、 $\beta=15、10、5、2 \text{ K min}^{-1}$ でDTAを行った。それぞれの β で測定された T_p の値をTable 3-1に示す。その結果によれば、 β の減少にともなって T_p は減少した。

Kissinger法は、高エネルギー物質の発熱分解における見かけの活性化エネルギーを求めるために用いられている^{92,93)}。Kissinger法によれば、推進薬の熱分解における見かけの活性化エネルギー(E_a)を気体定数 R で割った値は、横軸に T_p^{-1} 、縦軸に $\ln(\beta T_p^{-2})$ をとったKissingerプロットの傾き、すなわち次式の右辺に等しい^{94,95)}。

$$\frac{E_a}{R} = -\frac{d\ln(\beta T_p^{-2})}{dT_p^{-1}} \quad (3-5)$$

E_a は熱分解における重要な要素である。前述したように、推進薬の熱分解性は、その燃焼特性に大きな影響を及ぼす。熱分解の E_a を比較検討することは、促進剤の作用機構を調べるために重要である。

$\xi=0\%$ 及び4%で製造した推進薬のKissingerプロットをFig.3-9に示す。それらの直線の傾きを式(3-5)に代入することによって E_a を算出した。 $\xi=0\%$ と $\xi=4\%$ における E_a は、それぞれ 120 kJ mol^{-1} 、 90 kJ mol^{-1} であった。AN系推進薬の E_a は、 MnO_2 を添加することによって 30 kJ mol^{-1} 減少した。

推進薬の主成分はANとHTPBである。推進薬の主成分であるANの E_a を求めるた

め、推進薬と同様の手順で AN 単独及び MnO_2 添加 AN の主分解における吸熱分解ピーク温度(以後 T_p' をと表記する)を求めた。 MnO_2 の添加量は、AN に対して 4%とした。 20 K min^{-1} で測定した AN 単独及び MnO_2 添加 AN の TG-DTA 曲線を Fig.3-10 に示す。同図によれば、 $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$ で AN は 401 K 及び 442 K でそれぞれ相転移、融解による吸熱ピークを示した。その後、AN は $T_p'=556 \text{ K}$ の吸熱分解ピークを伴い質量減少した。 MnO_2 添加 AN は $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$ で AN 単独と同様、401 K 及び 442 K でそれぞれ相転移、融解による吸熱ピークを示し、その後、 $T_p'=566 \text{ K}$ の吸熱分解ピークを伴い質量減少した。AN 単独及び MnO_2 添加 AN 試料の T_p' を Table 3-2 に示す。Fig.3-11 に AN 単独及び MnO_2 添加 AN の Kissinger プロットを示す。各試料の近似式の傾きから、 E_a を算出した。AN 単独及び MnO_2 添加 AN の E_a は、それぞれ 115 kJ mol^{-1} と 78 kJ mol^{-1} であった。 MnO_2 添加 AN の E_a は AN 単独のそれよりも 37 kJ mol^{-1} 小さいことから、 MnO_2 は AN の熱分解を促進すると考えられる。

促進剤添加及び無添加で硬化させたバインダの E_a を求めるため、それらの DTA 曲線を求めた。 MnO_2 はバインダに対して 4%添加された。バインダの主発熱分解ピークは明確でなかったために、Kissinger 法を適用することはできなかった。バインダの DTA 曲線は、 MnO_2 の添加及び β の変化により明確な違いが確認できなかったため、 E_a が MnO_2 の添加により大きく変化する可能性は小さいと考えられる。

推進薬を TG-DTA により分析する際、試料セルには蓋がされている。そのため、試料から発生した気体生成物は発生直後に排出されず、しばらくセル内に留まり反応を起こし得る。AN 系推進薬の TG-DTA では、AN と HTPB の分解ガスがセル内で燃焼すると考えられるため、 MnO_2 がこれらの分解ガスの反応に寄与した可能性は排除できない。ただし、 MnO_2 の添加による AN 単独の熱分解における E_a 減少量は 37 kJ mol^{-1} であり、 MnO_2 無添加時における E_a の約 3 割と大きい。このため、推進薬における E_a の減少は、主として AN の熱分解が影響すると考えられ、 MnO_2 による分解ガスの促進作用は、AN の熱分解促進作用を超えるとは考えにくい。従って、 MnO_2 は主として AN の熱分解、すなわち凝縮相で作用を示すと考えられる。3.2.3.1 項で述べたように、AN の熱分解は凝縮相で起こる。 MnO_2 は凝縮相で AN の熱分解を促進し、それによって AN 系推進薬の燃焼特性が改善されると考えられる。

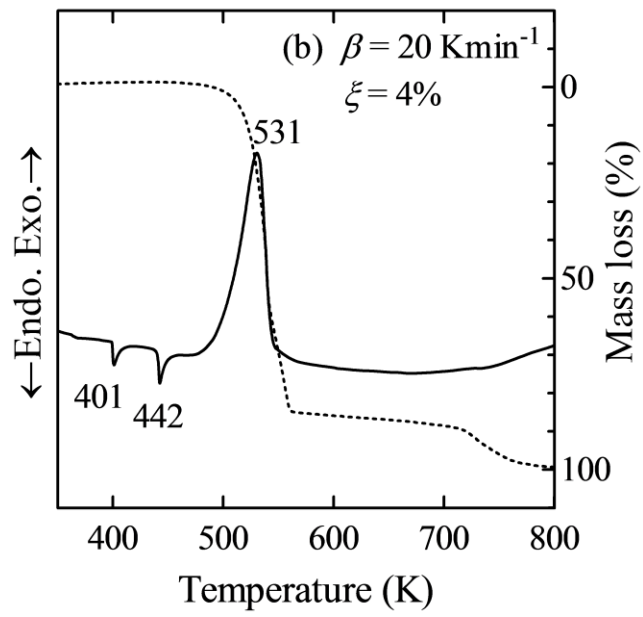
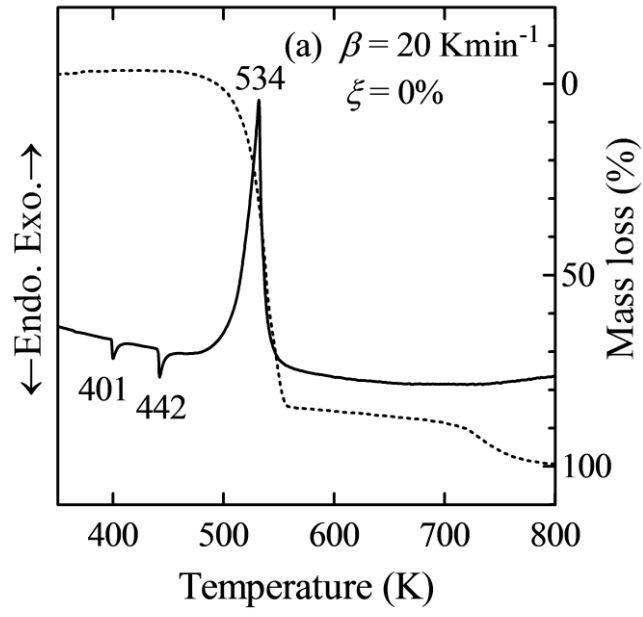


Fig.3-8 TG-DTA curve of AN propellants.

Table 3-1. Values of T_p for AN propellants at $\xi=0\%$ and 4% .

β (K min ⁻¹)	T_p (K)	
	$\xi = 0\%$	$\xi = 4\%$
2	498, 499, 500, 502	484, 488, 490, 494
5	514, 514, 517, 522	510, 513, 515, 516
10	519, 519, 522, 527, 531	519, 523, 524, 526
15	528, 533, 536, 538	518, 524, 525, 530, 532
20	531, 534, 538, 542	531, 535, 537, 538

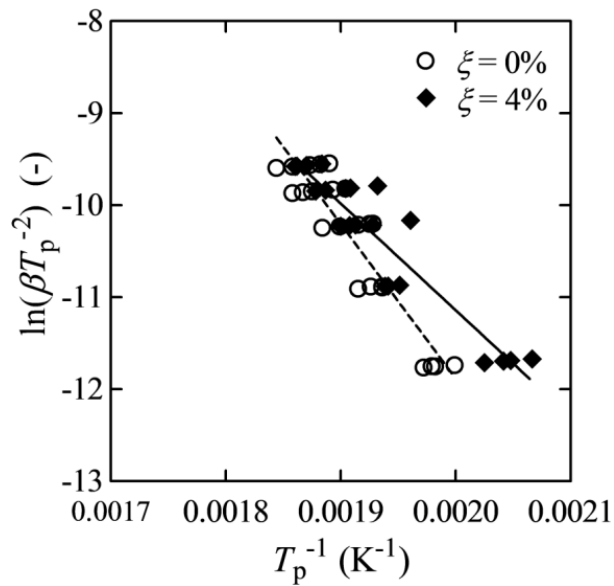


Fig.3-9 Kissinger plot of AN/HTPB propellants.

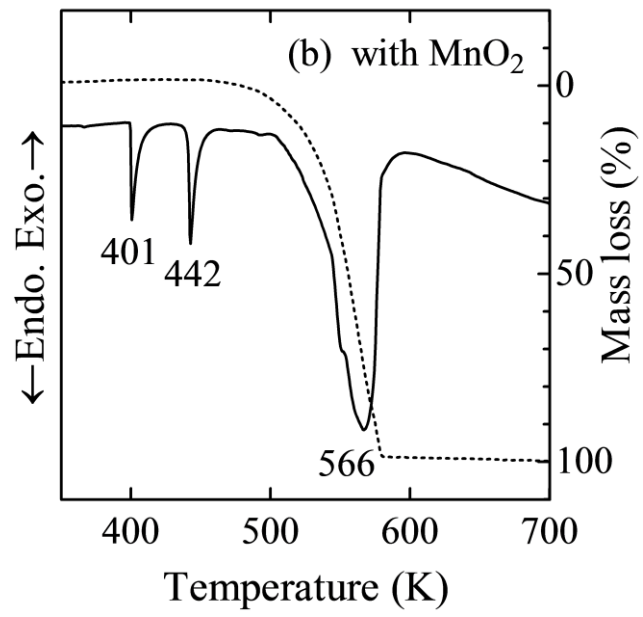
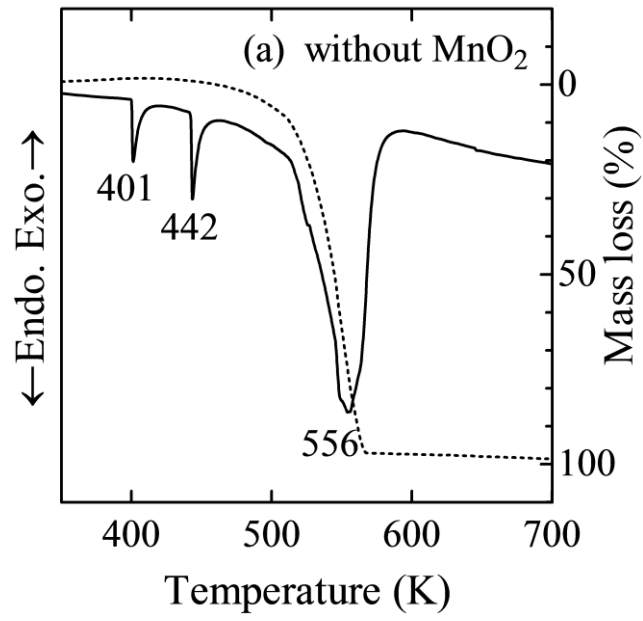


Fig.3-10 TG-DTA curve of AN; (a) with MnO₂, (b) without MnO₂

Table 3-2. Values of T_p for AN.

β (K min ⁻¹)	T_p (K)	
	without MnO ₂	with MnO ₂
2	516, 520, 521, 526	504, 504, 505, 505
5	524, 526, 527, 530	515, 528, 529, 530
10	540, 547, 547, 552	535, 540, 546, 548
15	554, 557, 559, 560	546, 547, 553, 554
20	554, 555, 556, 558	562, 566, 566, 570

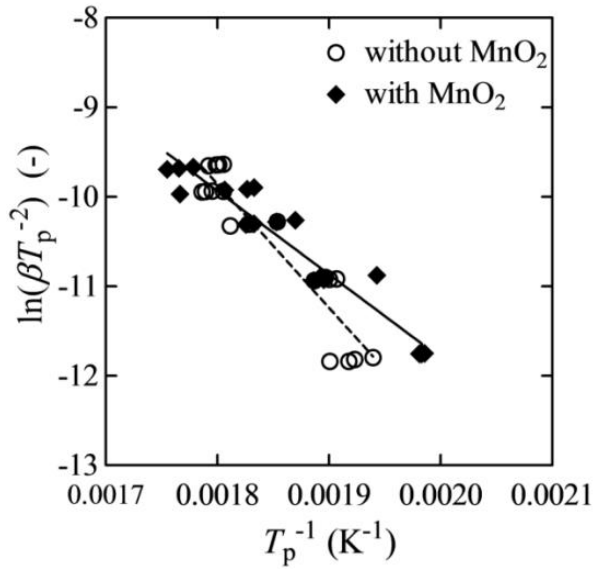


Fig.3-11 Kissinger plot of an AN powder with/without MnO₂.

3.3 Fe₂O₃ を添加した AN 系推進薬

3.3.1 燃焼特性

AN/Fe₂O₃ 系推進薬の燃焼速度特性を Fig.3-12 に示す。本項では $D_m=151$ nm の Fe₂O₃ を用いた。燃焼圧は 0.5~7 MPa で燃焼させた。いずれの推進薬も、両対数グラフ上で、 P と r の間には直線的な相関関係がある。 r は圧力の増加にしたがって増大している。 r は Fe₂O₃ の添加量(ξ)の増加にしたがって増大している。

AN/Fe₂O₃ 系推進薬の PDL は、 $\xi=0\%$ では 2 MPa であったが、 $\xi=0.5\%$ 及び 1% では 1 MPa、 $\xi=2\%$ 以上では 0.5 MPa に低下した。Fe₂O₃ の添加によって、AN 系推進薬の着火性を改善できた。3.2.1 項によれば、MnO₂ の添加によって PDL は 1 MPa まで低下した。推進薬の着火性改善効果は、MnO₂ よりも Fe₂O₃ の方が大きかった。

Fe₂O₃ の添加による AN 系推進薬の燃焼速度増加効果を調べるため、AN/Fe₂O₃ 系推進薬の η を求めた。算出された η と ξ の関係を Fig.3-13 に示す。 η は低圧になるほど増加し、燃焼圧 2 MPa でいずれの ξ においても最大となった。 η は ξ の増加にしたがって増加し、 $\xi=3\sim 5\%$ 以上で η の増加率が減少した。 $d\eta/d\xi$ 、すなわち ξ の量に対する η の増加量が最も大きい添加量は、 $\xi=3\sim 5\%$ であることがわかった。

Fig.3-12 に示すように、測定された r は圧力の増加にしたがって、両対数グラフ上でほぼ直線的に増加した。Fig.3-12 に基づき n を算出した。 n と ξ の関係を Fig.3-14 に示す。 n は $\xi=0.5\%$ で 0.7 から約 0.6 へ減少したが、 $\xi=1\%$ 以上で再び 0.7 になった。 $\xi=0.5\%$ における n の減少は、燃焼圧 0.5 MPa のとき、 $\xi=0.5\%$ における燃焼促進剤の効果が大きく、 r が $\xi=1\%$ 以上の r とほぼ同じ値に増加することに起因する。 n は ξ の増加にしたがってわずかに減少し、0.6~0.7 の値となった。

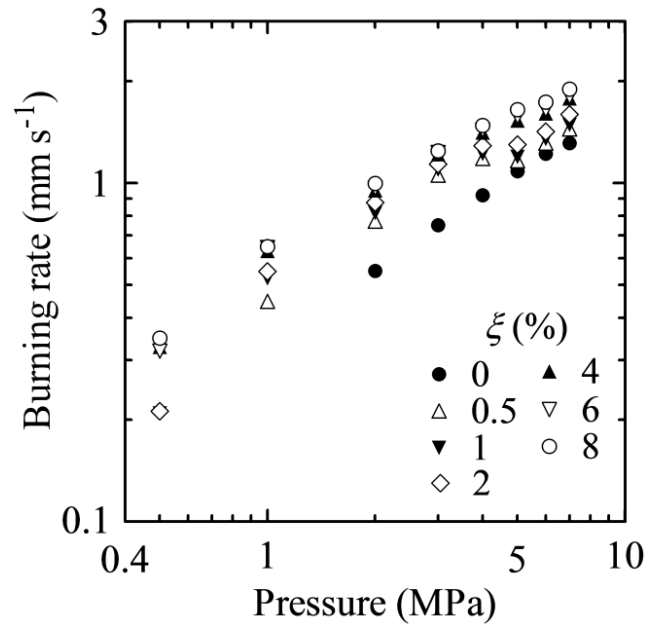


Fig.3-12 Burning rate characteristics of AN/Fe₂O₃ propellants.

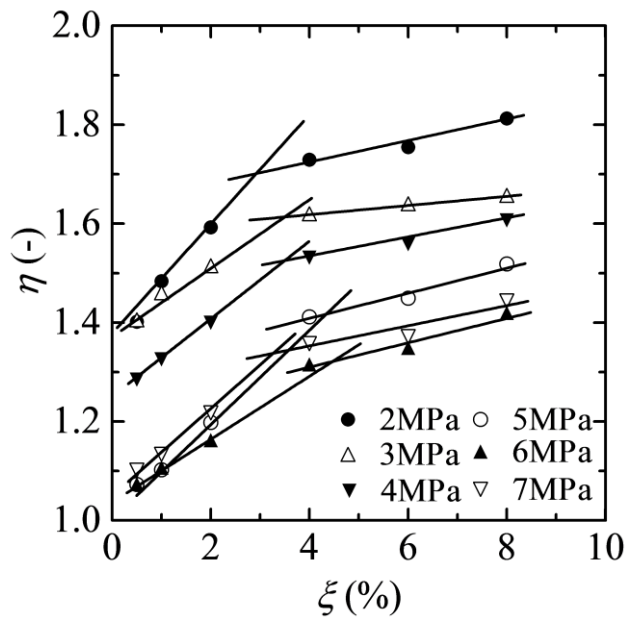


Fig.3-13 Influence of ξ on η.

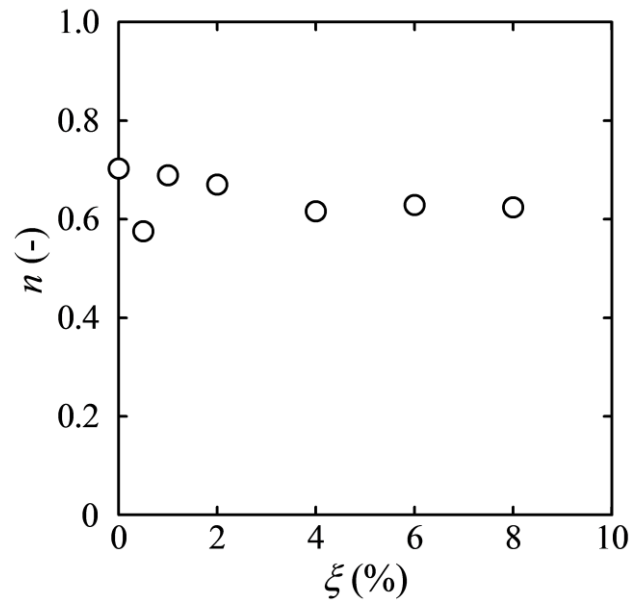


Fig.3-14 Pressure exponent of AN/Fe₂O₃ propellant at various ξ values.

3.3.2 理論性能

前項において、 Fe_2O_3 の添加により推進薬の燃焼特性は改善できるが、 Fe_2O_3 の添加は推進薬中に占める酸化剤の割合を減少させる。これにより推進薬の重要な特性値である I_{sp} は減少する。

AN/ Fe_2O_3 系推進薬の I_{sp} を NASA-CEA⁸⁰⁾プログラムを用いて計算した結果を Fig.3-15 に示す。促進剤無添加推進薬の I_{sp} は 198 s であった。 ξ の増加にしたがって、 I_{sp} はほぼ直線的に減少した。 $\xi=4\%$ における I_{sp} はそれぞれ 193 s であり、促進剤無添加推進薬のそれに比して 5 s 減少した。

前項によれば、 r を増加させるには、 ξ を増加させれば良いことがわかった。しかし、 ξ の増加は、同時に I_{sp} を減少させることになる。さらに、燃焼促進剤の過剰な添加はバインダーの架橋を阻害するために、機械特性を悪化させる場合がある。これらのことから、これらのことから、以下の実験では ξ の量に対する η の増加量が、ほとんどの燃焼圧で最大となる $\xi=4\%$ で Fe_2O_3 を添加することとする。

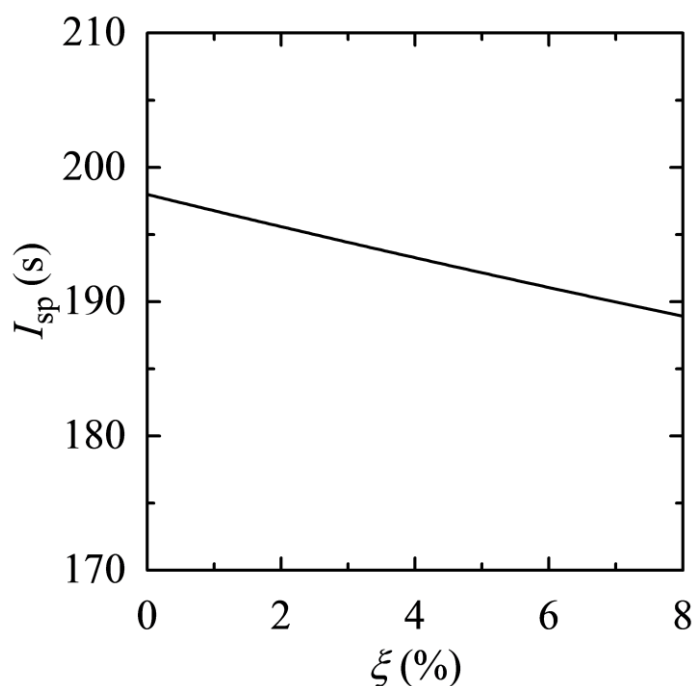


Fig.3-15 I_{sp} of AN/ Fe_2O_3 propellant, calculated under 7 MPa in combustion pressure for optimum expansion.

3.3.3 作用機構についての考察

前項で述べたように、 I_{sp} の減少量を抑制しつつ燃焼速度を増加するため、最も効率が良い ξ は4%であった。そこで、 $\xi=0\%$ と4%で製造した推進薬を用いて Fe_2O_3 の作用機構を検討する。

3.3.3.1 燃焼表面観察

3.2.3.2項で述べた理由から、AN/ Fe_2O_3 系推進薬を2MPaにおいて燃焼させた。推進薬は中断燃焼した後、垂直に切断し、燃焼表面をSEMとDMSで観察した。Fig.3-16とFig.3-17は、 $\xi=4\%$ で製造した推進薬の中断燃焼後の燃焼表面近傍のSEMとDMS写真である。

Fig.3-16によれば、AN/ Fe_2O_3 系推進薬は燃焼表面直下でANが融解し、固体のバインダと凝縮相を形成していることが観察できる。凝縮相の厚さは約0.4 mmであり、促進剤無添加の場合とほぼ等しかった。未反応の推進薬中には、HTPBバインダとそれにより保持されているAN粒子が観察できる。

Fig.3-17によれば、 $\xi=4\%$ では Fe_2O_3 粒子はバインダ中に散在しており、バインダは全体的に赤色になっている。SEMとDMSによる観察によれば、燃焼表面近傍の外観は促進剤の添加の影響を受けないことがわかった。

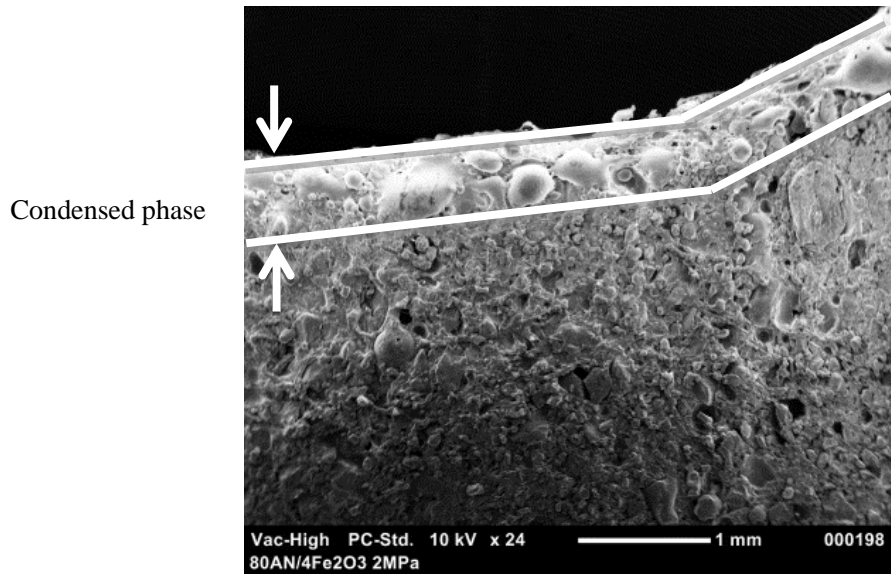


Fig.3-16 SEM photograph of the burned surface of quenched AN/Fe₂O₃ propellant at $\xi=4\%$.



Fig.3-17 DMS photograph of the burned surface of quenched AN/Fe₂O₃ propellant at $\xi=4\%$.

3.3.3.2 熱分解性

Fig.3-18 は $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$ で測定した、 $\xi=4\%$ の AN/Fe₂O₃系推進薬の典型的な TG-DTA 曲線である。DTA 曲線によれば、推進薬は 401 K と 442 K に吸熱ピークが現れた。401 K における吸熱ピークは AN の相転移、442 K における吸熱ピークは AN の融解によるピークである。AN の融解後、推進薬は発熱分解し、 T_p が 531 K に現れた。 $\xi=0\%$ と 4%で製造した推進薬の発熱分解ピークの T_p はほぼ同じ値であった。

TG 曲線に基づけば、470~560 K で発熱分解領域における急速な質量減少が起きており、その減少量は約 85%である。これは推進薬主成分である AN の割合にほぼ等しく、AN と HTPB が分解したと考えられる。

TG 曲線によれば、700~750 K の範囲で再び質量減少が観察された。この質量減少は、推進薬の主分解で分解されなかった HTPB が分解することに起因すると考えられる。

2.3.3 項で述べたように、 $\beta=15, 10, 5, 2 \text{ K min}^{-1}$ で DTA を行った。 T_p の値を Table.3-3 に示す。その結果、 β の減少にともなって T_p が低下した。

$\xi=0\%$ 及び 4%で製造した推進薬の Kissinger プロットを Fig.3-19 に示す。近似直線の傾きを式(3-5)に代入することによって E_a を算出した。 $\xi=0\%$ と $\xi=4\%$ における E_a は、それぞれ 120 kJ mol^{-1} 、 90 kJ mol^{-1} であった。AN 系推進薬の E_a は、Fe₂O₃を添加することによって 30 kJ mol^{-1} 減少した。

推進薬の主成分は AN と HTPB である。推進薬の主成分である AN の E_a を求めるため、推進薬と同様の手順で AN 単独及び Fe₂O₃添加 AN の T_p を求めた。Fe₂O₃の添加量は、AN に対し 4%とした。AN 単独及び Fe₂O₃添加 AN 試料の T_p を Table 3-4 に示す。Fig.3-20 に AN 単独及び Fe₂O₃添加 AN の Kissinger プロットを示す。各試料の近似式の傾きから、 E_a を算出した。AN 単独及び Fe₂O₃添加 AN の E_a は、それぞれ 115 kJ mol^{-1} 及び 112 kJ mol^{-1} であった。

促進剤添加及び無添加で硬化させたバインダの E_a を求めるため、それらの DTA を行なった。Fe₂O₃はバインダに対して 4%添加された。バインダの主発熱分解ピークは広い温度範囲に現れ、かつ T_p が明確でなかったために、その E_a を求めることはできなかった。ただし、DTA 曲線は Fe₂O₃の添加によりほとんど変化しなかったため、その E_a も大きく変化しないと考えられる。このため、HTPB の分解にも寄与しない可能性が高い。

E_a が Fe_2O_3 の添加により変化しない理由を以下に考察する。3.2.3.3 項で述べたように、AN 系推進薬の TG-DTA では、AN と HTPB の分解ガスがセル内で燃焼すると考えられる。これに対し、AN の分解は吸熱反応であり、AN の分解ガスはセルの中では燃焼しないために吸熱反応を示した。

AN の E_a は Fe_2O_3 の添加により減少しなかった。このことから、 Fe_2O_3 の添加は AN の熱分解を促進しないと考えられる。一方、AN 系推進薬の E_a は Fe_2O_3 の添加により減少した。これは AN とバインダが熱分解した後、それらの気体生成物が試料セル内で起こす燃焼を促進したと考えられる。すなわち、 Fe_2O_3 の添加は凝縮相における AN 単体の熱分解は促進しないが、AN 及びバインダの分解ガスの反応を促進することを示唆している。AN 及びバインダの分解ガスは、凝縮相と気相反応層で反応する。したがって、 Fe_2O_3 は凝縮相と気相反応層の両方で分解ガスの反応を促進していると考えられる。

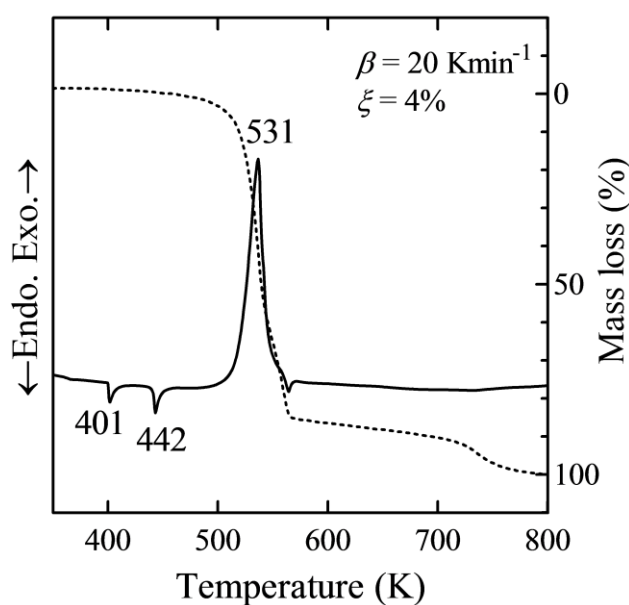


Fig.3-18 TG-DTA curve of AN/Fe₂O₃ propellant.

Table 3-3. Values of T_p for AN/Fe₂O₃ propellants at $\xi=0\%$ and 4% .

β (K min ⁻¹)	T_p (K)	
	$\xi = 0\%$	$\xi = 4\%$
2	498, 499, 500, 502	483, 488, 489, 492
5	514, 514, 517, 522	499, 504, 508, 508
10	519, 519, 522, 527, 531,	512, 518, 522, 528, 529
15	528, 533, 536, 538	528, 532, 533, 533
20	531, 534, 538, 542	531, 533, 533, 538

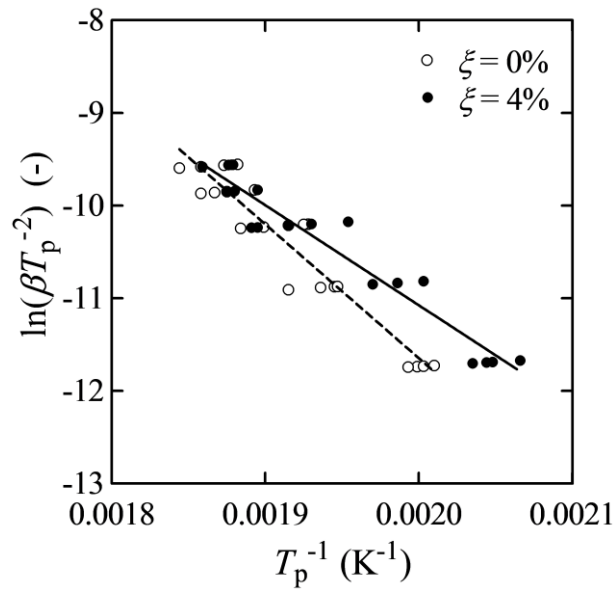


Fig.3-19 Kissinger plot of an AN/HTPB propellant.

Table 3-4. Values of T_p for AN.

β (K min ⁻¹)	T_p (K)	
	without Fe ₂ O ₃	with Fe ₂ O ₃
2	516, 520, 521, 526	523, 524, 528, 530
5	524, 526, 527, 530	530, 537, 538, 540
10	540, 547, 547, 552	544, 546, 547, 551
15	554, 557, 559, 560	561, 561, 562, 562
20	554, 555, 556, 558	569, 569, 570, 570

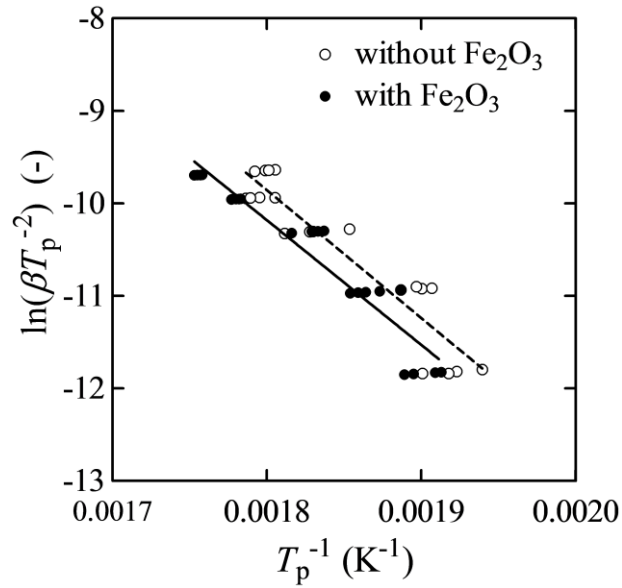


Fig.3-20 Kissinger plot of AN powder with/without Fe₂O₃.

3.3.3.3 Fe₂O₃ 粒子径の影響

3.3 節より、Fe₂O₃ の添加により AN 系推進薬の熱分解性と燃焼特性が変化することがわかった。一般に、燃焼促進剤の促進効果は促進剤の粒子径に依存し、粒子径が小さいほうが促進効果が大きいと報告されている^{60,96)}。本項では、粒子径の異なる 3 種類の Fe₂O₃ を添加し、 D_m が推進薬の燃焼特性に及ぼす影響を調べた。

粒子径の異なる Fe₂O₃ を添加した AN/Fe₂O₃ 系推進薬の燃焼速度特性を Fig.3-21 に示す。なお、 $\xi=4\%$ で推進薬を製造した。いずれの推進薬も PDL は 0.5 MPa であり、着火性に違いは見られなかった。

燃焼速度は粒子径が小さいほど大きくなり、いずれの燃焼圧でも $D_m=49$ nm の Fe₂O₃-1 を添加した場合が最も速い燃焼速度を示した。Fig.3-22 に D_m と r の関係を示す。同図によれば、 r は D_m が減少するにしたがって増加している。次項以降では、最も優れた燃焼速度を示した $D_m=49$ nm の Fe₂O₃-1 を用いることとする。

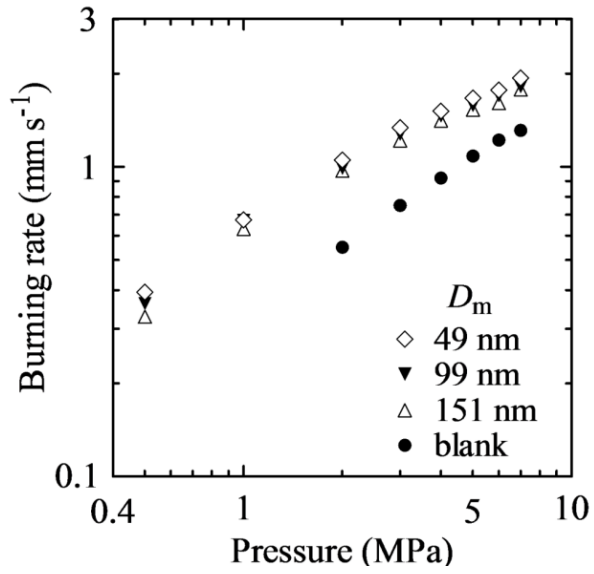


Fig.3-21 Burning rate characteristics of AN/Fe₂O₃ propellants.

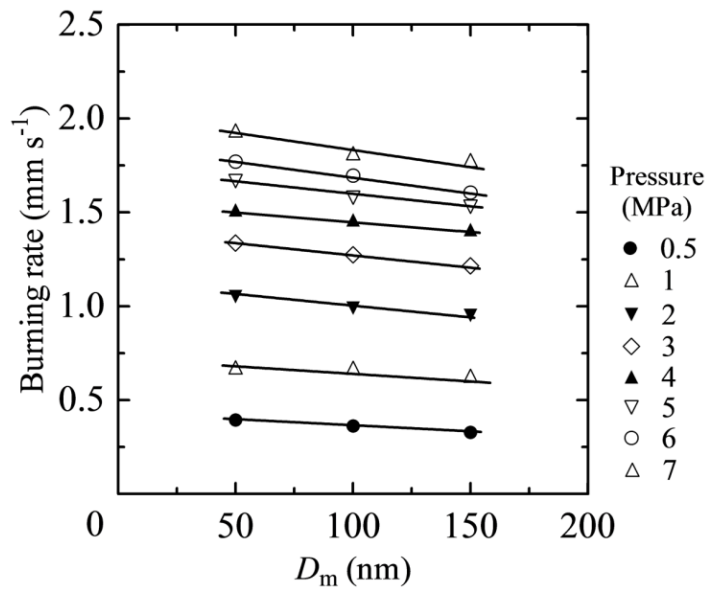


Fig.3-22 Influence of D_m on burning rates.

3.4 AN/MnO₂/Fe₂O₃系推進薬の燃焼特性

3.2.3.3 項で述べたように、MnO₂は凝縮相においてANの熱分解を促進すると考えられた。一方、3.3.3.2 項で述べたように、Fe₂O₃は凝縮相と気相反応層において、AN及びバインダの分解ガスの反応を促進すると考えられた。以上の結果から、Fe₂O₃の促進作用機構は、MnO₂のそれと異なることがわかった。

AP系推進薬に関して、作用機構が異なる促進剤を添加した場合、それらを単独で同量用いた場合に比して、燃焼速度増加効果が大きくなることが報告されている⁹⁷⁾。本実験においても、異なる作用機構をもつ燃焼促進剤であるMnO₂とFe₂O₃の両方を添加したAN系推進薬の燃焼速度は、単独で添加した推進薬のそれよりも大きくなると考えられる。

MnO₂及びFe₂O₃の両方を4%ずつ、計8%を外割で添加した推進薬(推進薬A)を製造し、その r を測定した。Fig.3-23に推進薬の燃焼速度を示す。比較のため、MnO₂またはFe₂O₃のいずれかを8%添加した推進薬と、促進剤無添加推進薬の燃焼速度をFig.3-23に併せ示す。

推進薬Aは0.5 MPa以上で燃焼した。その r はMnO₂またはFe₂O₃を単独で加えて製造した推進薬より大きくなった。特に、0.5 MPaにおける増加量は顕著であった。この結果は、MnO₂とFe₂O₃の作用機構が異なることを支持する。AN系推進薬の燃焼特性は、作用機構の異なる促進剤を組み合わせた2成分促進剤を使用することによって、単独で用いた場合より改善できた。

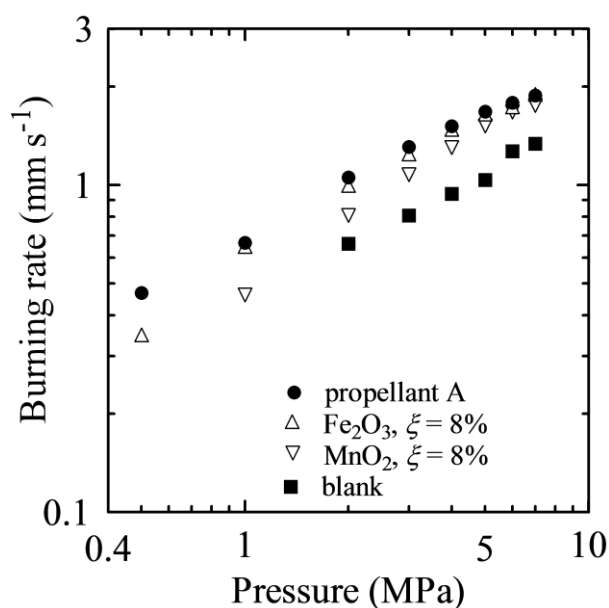


Fig.3-23 Burning rate characteristics of AN/Fe₂O₃ propellants.

3.5 結 言

本章では、AN 系推進薬に MnO_2 または Fe_2O_3 を単独で添加して、それらの燃焼特性及び理論性能を求めた。次に、表面観察や熱分析の結果に基づいて、促進剤の作用機構を検討した。さらに、 MnO_2 及び Fe_2O_3 の 2 成分促進剤が、推進薬の燃焼特性に及ぼす影響を調べた。

促進剤無添加推進薬は 2 MPa 以上でしか着火しなかったが、 MnO_2 を 0.5% 以上添加することによって 1 MPa で、 Fe_2O_3 を添加した場合、0.5% では 1 MPa、1% 以上では 0.5 MPa 以上において着火することができた。推進薬の燃焼速度は MnO_2 または Fe_2O_3 を添加することで、それぞれ最大 1.3 倍(7 MPa)、1.4 倍(7 MPa)に増加した。いずれの燃焼促進剤についても、燃焼促進剤の添加量に対する燃焼速度増加率が最も大きい促進剤添加率は 4% であった。促進剤を添加することで、推進薬の着火性と燃焼速度は改善された。また、理論計算の結果、 MnO_2 または Fe_2O_3 のいずれにおいても、燃焼促進剤の添加量の増加に従って I_{sp} は減少した。

中断燃焼した燃焼表面観察の結果から、促進剤の添加は推進薬燃焼表面近傍の燃焼状況には影響を与えないことがわかった。熱分析の結果、 MnO_2 は凝縮層において AN の熱分解を促進しており、 Fe_2O_3 は凝縮層及び気相反応層で推進薬の分解ガスの燃焼反応を促進している可能性が高いことがわかった。

MnO_2 と Fe_2O_3 を 2 成分促進剤として添加した推進薬の燃焼速度は、それらを単独で添加した推進薬よりも大きかった。2 成分促進剤の添加により、燃焼速度は促進剤無添加推進薬の最大 1.7 倍(7 MPa)となった。

第4章 AN/ニトラミン系推進薬の燃焼特性

4.1 緒言

AN系推進薬の燃焼特性を改善するもう一つの手段として、ニトラミンの添加を考えた。ニトラミンをモノプロペラントとして用いた場合、その燃焼速度はRDX、HMXいずれも7 MPaで約12~14 mm s⁻¹であり、AN系推進薬のそれよりも大きい⁹⁸⁾。2.1.6節で述べたように、ニトラミン系推進薬は火炎温度が低いにもかかわらず、比較的大きい I_{sp} を示す。以上のことから、ニトラミンを添加することにより、AN系推進薬の I_{sp} を増加させ、燃焼特性を改善することを考えた。

RDX及びHMX粒子径が推進薬の燃焼特性に及ぼす影響に関し、既存の報告結果をFig.4-1及びFig.4-2に示す。Fig.4-1によれば、McCartyらが報告したRDX系推進薬の燃焼速度は、Nakamuraらの報告値よりも大きく、またRDXの D_w が燃焼速度に及ぼす影響が一定ではない。一方、Nakamuraらによれば、RDXの D_w が減少するに従って、燃焼速度は増加する。Fig.4-2によれば、HMX系推進薬の燃焼速度はHMXの D_w にほぼ依存するが、HMX含有率が70%であり、RDX系推進薬の78%及び75%よりも小さいため、RDX系推進薬の燃焼速度との関係が明確でない。ニトラミンをAN系推進薬に添加するにあたり、ニトラミンの D_w が燃焼特性に及ぼす影響に関して、ニトラミン含有率を一定とした場合の系統立ったデータを得る必要がある。

また、AN/ニトラミン系推進薬に関する研究は、それぞれを同量用いたAN/ニトラミン混合物の熱分解性のみであり、AN/ニトラミン系推進薬の燃焼特性や熱分解性に関する研究は見当たらない^{99,100)}。ANとニトラミンの比率やニトラミン粒子径の影響に関するデータは不足しており、基礎的な研究が必要である。

本章では、まずニトラミンを単独で用いたニトラミン系推進薬を製造した。ニトラミンには異なる平均粒子径をもつRDXとHMXを用い、それらが推進薬の熱分解性と燃焼特性に及ぼす影響を調べた。次に、ANとニトラミンを酸化剤として用いたAN/ニトラミン系推進薬を製造した。酸化剤中のAN/ニトラミン割合を様々に変化させ、それらが推進薬の熱分解性と燃焼特性に及ぼす影響を調べた。

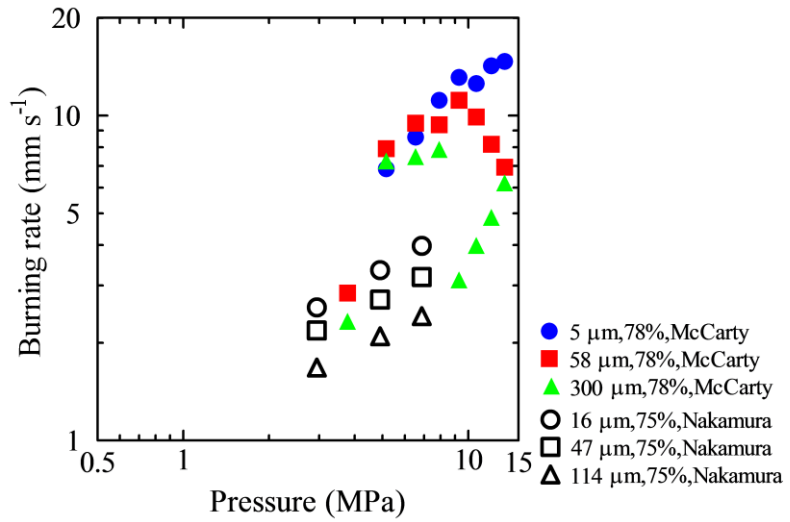


Fig.4-1 Reported burning rate of RDX/HTPB propellant^(73,101).

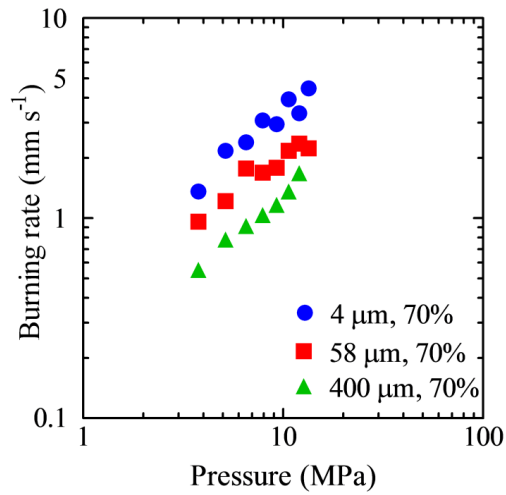


Fig.4-2 Reported burning rate of HMX/HTPB propellant⁽⁷³⁾.

4.2 RDX系推進薬の熱分解性及び燃焼特性

4.2.1 熱分解性

Fig.4-3にRDX-AのTG-DTA曲線を示す。なお、RDXのTG-DTA曲線は、 D_w には影響を受けなかった。DTA曲線によれば、RDXは約477 Kで融解による吸熱ピークを示し、約526 Kで熱分解による発熱ピークを示す。TG曲線によれば、RDXは約480~540 Kでそのほとんどが熱分解している。RDXは融解した直後に発熱分解して質量減少していることがわかる。

RDX-A系推進薬のTG-DTA曲線をFig.4-4に示す。2.3.3項で述べたように、同図では代表的なTG-DTA曲線を掲載する。RDX系推進薬のTG-DTA曲線は、 D_w による影響を受けなかった。DTA曲線によれば、RDX系推進薬はRDXの融解による吸熱ピークが約477 Kで観察され、その直後に熱分解による発熱ピークが $T_p=516$ Kに観察された。この発熱ピークの T_p は、RDX単独のそれよりも10 K低下している。

TG曲線によれば、推進薬は約480~530 Kで発熱分解にともなう急速な質量減少が起きており、その減少量は約75%である。この減少量は推進薬主成分であるRDXの割合にほぼ等しかった。530~690 Kでは推進薬は緩やかに質量減少し、690~770 Kの範囲で質量減少量が増加した。530~770 Kの範囲における熱分解は、推進薬の主分解で分解されなかったHTPBの分解によるものと考えられる。

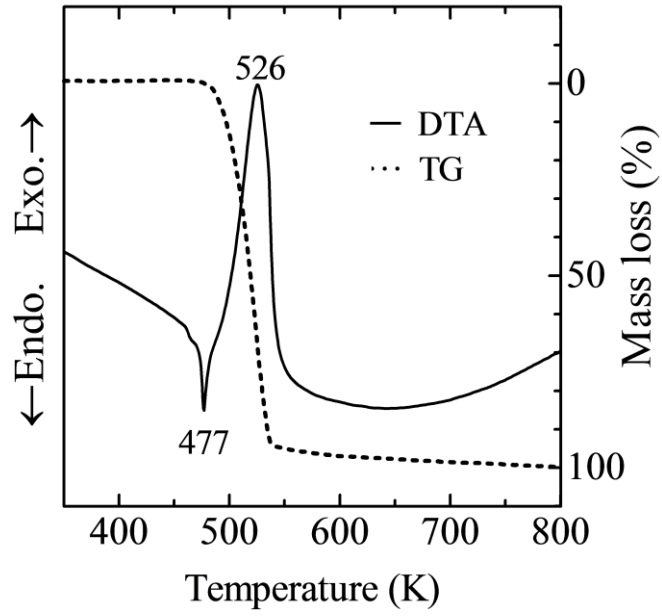


Fig.4-3 TG-DTA curve of RDX-A.

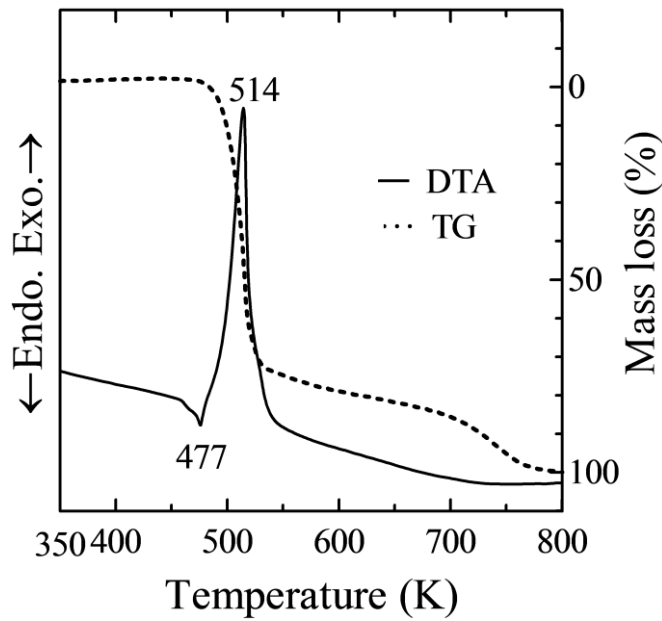


Fig.4-4 TG-DTA curve of RDX-A propellant.

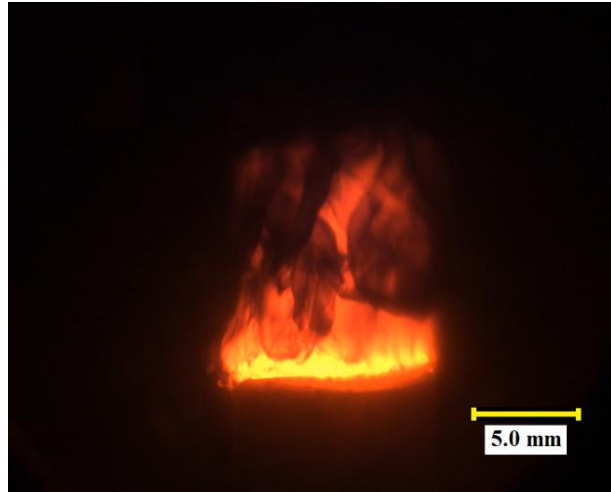
4.2.2 燃焼状況の観察

一般的に報告されているニトラミン系推進薬の燃焼過程を以下に示す^{92,101)}。燃焼表面直下で、ニトラミンは融解して凝縮相を形成する。燃焼表面近傍で、ニトラミン及びバインダは分解する。分解ガスは推進薬表面から気相へ拡散し、燃焼する。ニトラミン及びバインダの分解ガスは酸化剤成分をほとんど含まないため、気相へ拡散した推進薬の分解ガスは燃料過剰である。ニトラミンの分解により、燃焼表面で大量の熱が発生する。この燃焼表面における発熱分解反応が、ニトラミン系推進薬の燃焼速度に大きな影響を及ぼす。

推進薬の燃焼現象は、高速度ビデオカメラを用いて撮影された。一例として、7 MPa における RDX-A 系推進薬及び RDX-E 系推進薬の燃焼状況を Fig.4-5 に示す。RDX-A 系推進薬の燃焼表面はほぼ平坦であり、燃焼面とほぼ同じ断面積をもつ火炎が燃焼表面に形成されている。一方、RDX-E 系推進薬は燃焼表面上に部分的に輝炎を形成しており、推進薬外周付近では、横方向に火炎の広がりが観察される。推進薬の燃焼表面は不均一になっている。

推進薬の燃焼表面を観察するため、急速減圧により推進薬を中断燃焼し、DMS で観察した。減圧速度は -44 MPa s^{-1} であった。一例として、RDX-A 及び RDX-E 系推進薬を、7 MPa で中断燃焼させた推進薬の断面写真を Fig.4-6 に示す。RDX-A 系推進薬の燃焼表面は滑らかであり、推進薬が安定に燃焼していることがわかる。一方、RDX-E 系推進薬の場合、燃焼表面の凹凸しており、RDX が推進薬表面上に出ている部分が観察できる。上記の火炎及び燃焼表面における観察は、燃焼圧 7 MPa 以下の場合も同様の傾向を示した。

火炎及び燃焼表面の観察結果から、微粒 RDX を用いた推進薬では、その燃焼の不均質性を抑制することがわかった。一方、粗粒 RDX を用いた推進薬では燃焼火炎は不均質性が著しく、燃焼表面が凹凸することがわかった。

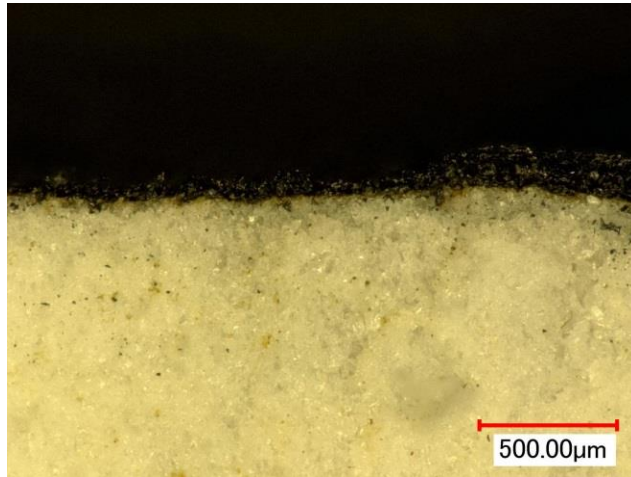


(a) RDX-A propellant

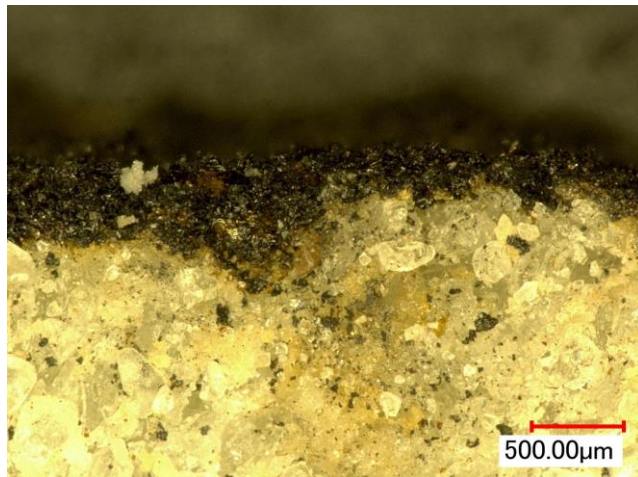


(b) RDX-E propellant

Fig.4-5 Burning phenomenon at 7 MPa; (a) RDX-A propellant、 (b) RDX-E propellants.



(a) RDX-A propellant



(b) RDX-E propellant

Fig.4-6 DMS photographs of burned surfaces at 7 MPa for propellants; (a) RDX-A propellant, (b) RDX-E propellants.

4.2.3 燃焼特性

RDX系推進薬の燃焼速度特性を Fig.4-7 に示す。製造されたすべての推進薬は、本実験条件下で着火し、燃焼した。 r は P が増加するにしたがって、両対数軸グラフ上でほぼ直線的に増加した。この直線は、式(3-2)により近似できる。

それぞれの推進薬に関し 0.5~7 MPa の範囲で n を算出した。 n と D_w の関係を Fig.4-8 に示す。 n は約 0.6~0.8 の範囲で直線的に増加した。

D_w が燃焼速度に及ぼす影響を検討するため、Fig.4-7 に基づいて r と D_w の関係を求めた。その関係を Fig.4-9 に示す。 r は D_w が増加するにしたがって、両対数グラフ軸上でほぼ直線的に減少した。ただし、二山分布を有する RDX-D の r は、3 MPa 以上で近似線よりも小さい値をとっている。

Kohga らによれば、二山分布を有する AP を用いたコンポジット推進薬は、各 AP の割合及び平均粒子径の粒径比によって充填性が変化し、結果としてその燃焼速度も影響を受ける¹⁰²⁾。Table 2-2 によれば、RDX-D は二山分布を有し、微粒 RDX と粗粒 RDX の割合及び粒径比(粗粒の D_w /微粒の D_w)はそれぞれ 58:42、3.6 である。よって RDX-D の充填性は一山分布をもつ RDX-A、C、E とは異なり、燃焼速度がやや減少したと考えられる。RDX-B も RDX-D と粒径比がほぼ同程度であり、二山分布を有するが、微粒 RDX と粗粒 RDX の割合が 63:37 であり、この違いから燃焼速度への影響は RDX-D と異なると考えられる。

Fig.4-9 に表した近似線は、式(4-1)により表すことができる。

$$r = bD_w^{-m} \quad (4-1)$$

ここで、 b は係数、 m は r の粒径依存性を表す正の値である。Fig.4-9 に基づいて m と b を算出した。 P と m または b の関係を Fig.4-10 に示す。Fig.4-10 によれば、 m は 0.5 MPa で 0.22 であり、0.5 MPa 以上では約 0.1 であった。0.5 MPa で m が大きくなった理由として、 $D_w = 515 \mu\text{m}$ (RDX-E)を用いた推進薬の r が、0.5 MPa で小さい値を示したことが挙げられる。Fig.4-5(b)及び Fig.4-6(b)で観察されたように、RDX-E を用いた推進薬の火炎は不安定であり、燃焼表面は不均質性が大きかった。このことが r に影響したと考えられる。1 MPa 以上で m はほぼ一定であったことから、 m はほとんど圧力に依存しないことがわかった。一方、 b は 1~5 MPa で圧力の増加にしたがって増加

し、5 MPa 以上ではほぼ一定となった。

以上のことから、RDX の D_w は推進薬の熱分解性を変化させないが、火炎の不均質性を増し、燃焼速度特性に影響を与えたと考えられる。

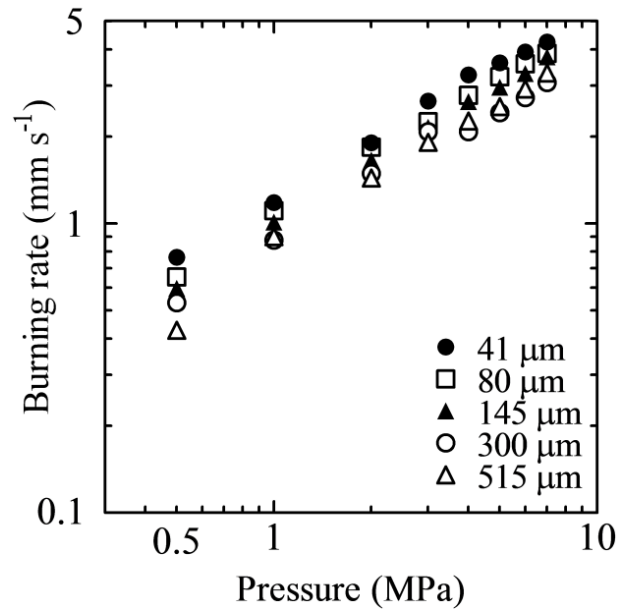


Fig.4-7 Burning rate characteristics of RDX propellants.

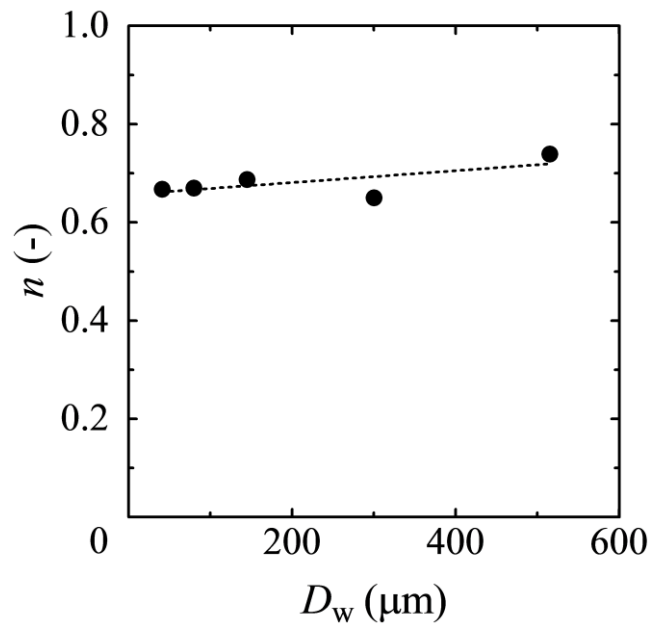


Fig.4-8 n of RDX-based propellants.

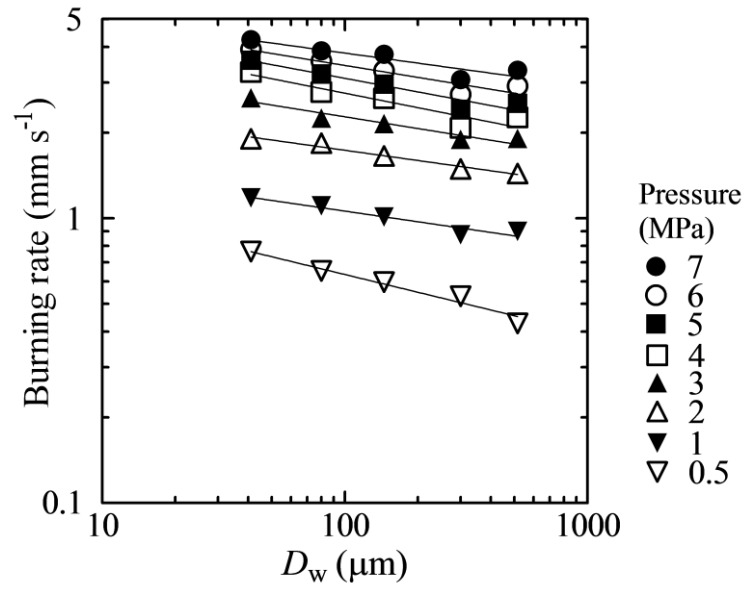


Fig.4-9 Relationship between r and D_w .

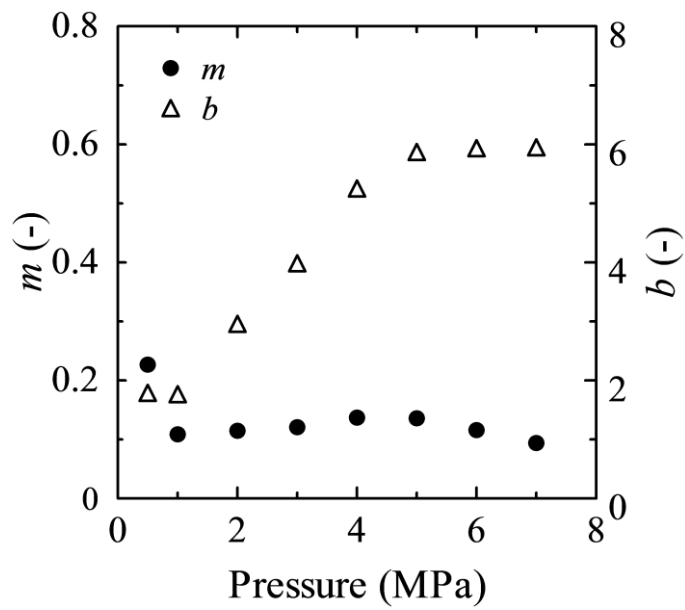


Fig.4-10 Values of m and b depending on P .

4.3 HMX系推進薬の熱分解性及び燃焼特性

4.3.1 熱分解性

Fig.4-11 に HMX-A の TG-DTA 曲線を示す。HMX の TG-DTA 曲線は、 D_w には影響を受けなかった。DTA 曲線によれば、HMX は 468 K 及び 519 K で相転移による吸熱ピークを、約 553 K で融解による吸熱ピークを示し、約 562 K で熱分解による発熱ピークを示す。TG 曲線によれば、HMX は約 520 K~570 K でそのほとんどが熱分解している。HMX は融解した直後に発熱分解して質量減少していることがわかる。

HMX -A 系推進薬の TG-DTA 曲線を Fig.4-12 に示す。同図では代表的な TG-DTA 曲線を示す。HMX 系推進薬の TG-DTA 曲線は、 D_w による影響を受けなかった。DTA 曲線によれば、HMX 系推進薬は HMX の相転移による吸熱ピークが約 465 K で観察され、その後熱分解による発熱ピークが $T_p=561$ K に観察された。この発熱ピークの T_p は、HMX 単独のそれとほとんど同じであった。

TG 曲線によれば、推進薬は約 530~570 K で発熱分解にともなう急速な質量減少が起きている。その減少量は約 80% であり、推進薬主成分である RDX の割合にほぼ等しかった。さらに、690~770 K の範囲で質量減少が観察された。この熱分解では、推進薬の主分解で分解されなかった HTPB の分解によるものと考えられる。DTA-TG の結果から、HMX 系推進薬中の HMX は HTPB の存在によりほとんど変化せず、HMX 単独と同様の熱分解性を示すことがわかった。

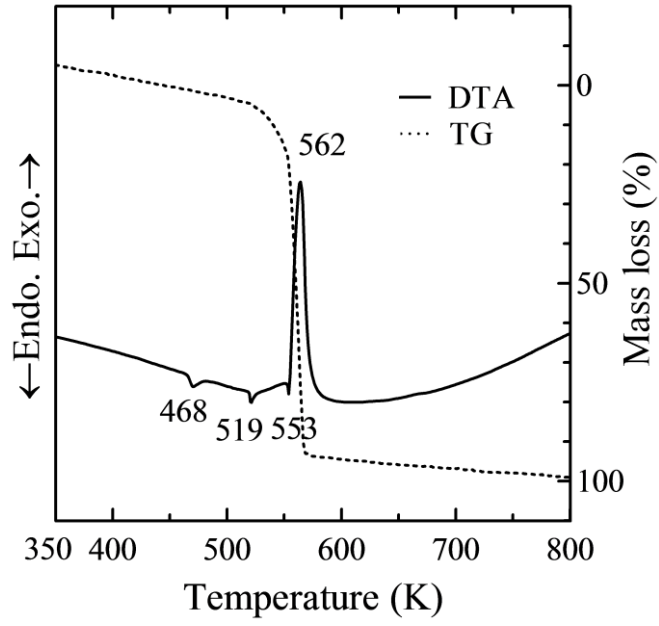


Fig.4-11 TG-DTA curve of HMX.

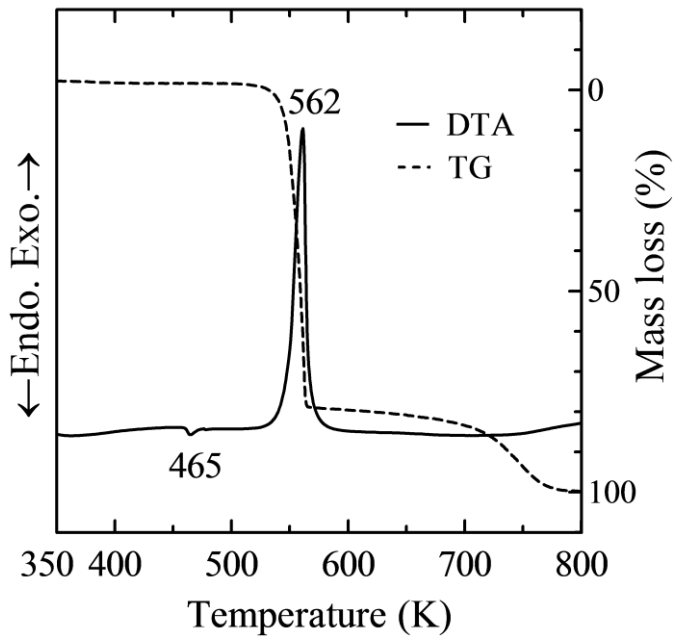


Fig.4-12 TG-DTA curve of HMX-A propellant.

4.3.2 燃焼状況の観察

推進薬の燃焼現象は、高速度ビデオカメラを用いて撮影された。一例として、7 MPa における HMX-A 系推進薬及び HMX-C 系推進薬の燃焼状況を Fig.4-13 に示す。Fig.4-13(a)によれば、HMX-A 系推進薬は安定に燃焼し、燃焼表面はほぼ一定の速度で後退した。HMX-B 系推進薬の火炎は、HMX-A のそれとほとんど同じであった。

Fig.4-13(b)によれば、HMX-C 系推進薬は燃焼表面から閃光を発する。また、この閃光により、HMX-C 系推進薬の燃焼は不均質になり、燃焼表面も平らになっていない。

推進薬の燃焼表面を観察するため、急速減圧により推進薬を中断燃焼させ、DMS で観察した。燃焼圧は 7 MPa とし、その際の減圧速度は -44 MPa s^{-1} であった HMX-A 及び HMX-C 系推進薬を、中断燃焼させた場合の断面写真を Fig.4-14 に示す。HMX-A 系推進薬の燃焼表面は滑らかであり、推進薬が安定に燃焼していることがわかる。一方、HMX-C 系推進薬の場合、燃焼表面が凹凸しており、HMX が推進薬表面上に突出している部分が観察できる。

火炎及び燃焼表面の観察結果から、微粒 HMX を用いた推進薬では、その燃焼の不均質性が抑制されることがわかった。一方、粗粒 HMX を用いた推進薬では、燃焼火炎は不均質性が著しく、燃焼表面が凹凸になることがわかった。この傾向は、どの燃焼圧でも同様であった。

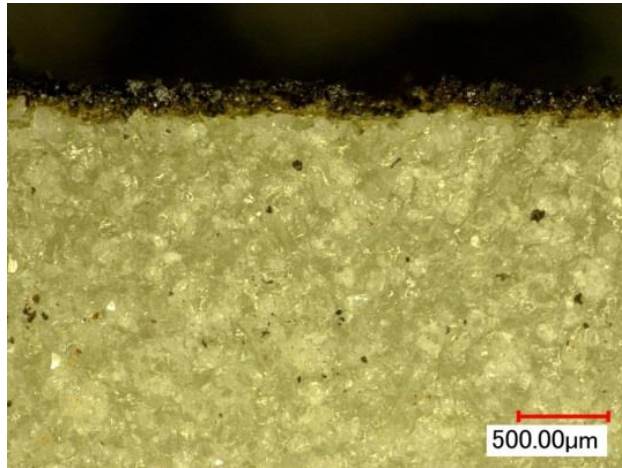


(a) HMX-A propellant

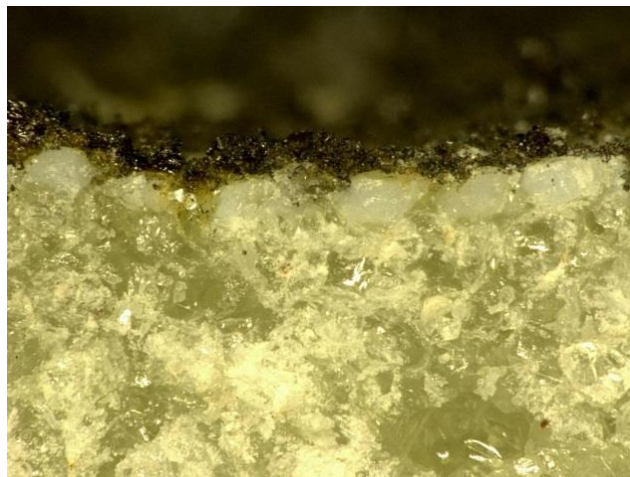


(b) HMX-C propellant

Fig.4-13 Burning phenomenon at 7 MPa; (a) HMX-A propellant、 (b) HMX-C propellant.



(a) HMX-A propellant



(b) HMX-C propellant

Fig.4-14 DMS photographs of burned surfaces at 7 MPa; (a) HMX-A propellant、 (b) HMX-C propellant.

4.3.3 燃焼特性

HMX 系推進薬の燃焼速度特性を Fig.4-15 に示す。製造されたすべての推進薬は、本実験条件下で着火し、燃焼した。3 MPa 以上では、それぞれの D_w を用いた推進薬の r はほぼ同じになったが、2 MPa 以下では D_w が増加するにしたがって r は減少した。 D_w は低圧領域において r に影響を及ぼすことがわかった。

それぞれの推進薬の n を求めた。 n は r と P がほぼ直線を描くよう、0.5~2 MPa、2~7 MPa に分けて求めた。算出した n と D_w の関係を Fig.4-16 に示す。2~7 MPa の圧力範囲で n は 0.5~0.7 となり、0.5~2 MPa の圧力範囲で n は 0.3~0.6 となった。 n に及ぼす D_w の影響は 2~7 MPa の範囲よりも、0.5~2 MPa の範囲において大きかった。

4.2 及び 4.3 節の比較により、ニトラミンを単独で用いた推進薬は PDL が 0.5 MPa であり着火性に優れていること、HMX よりも RDX を用いた方が推進薬の燃焼速度が大きくなることがわかった。粒子径に関しては、RDX 系推進薬の r は 0.5~7 MPa で D_w が減少するほど増加した。また、HMX 系推進薬は 3 MPa 以上では D_w の影響をほとんど受けなかったが、0.5~2 MPa では D_w が減少するほど r が増加した。

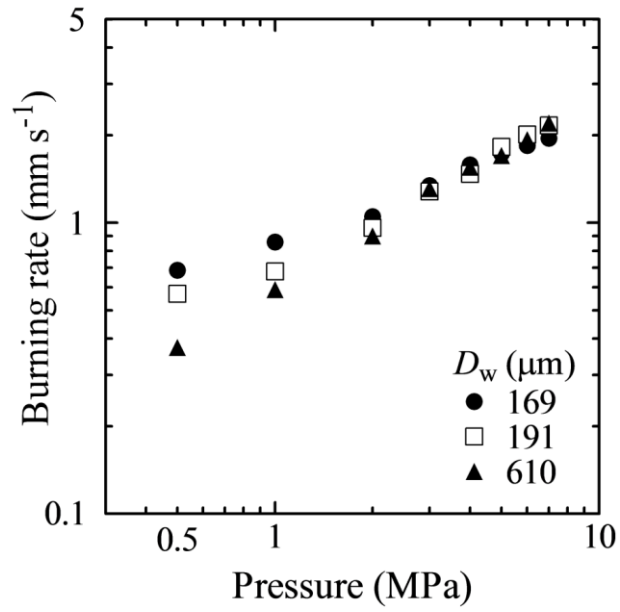


Fig.4-15 Burning rate characteristics of HMX propellants.

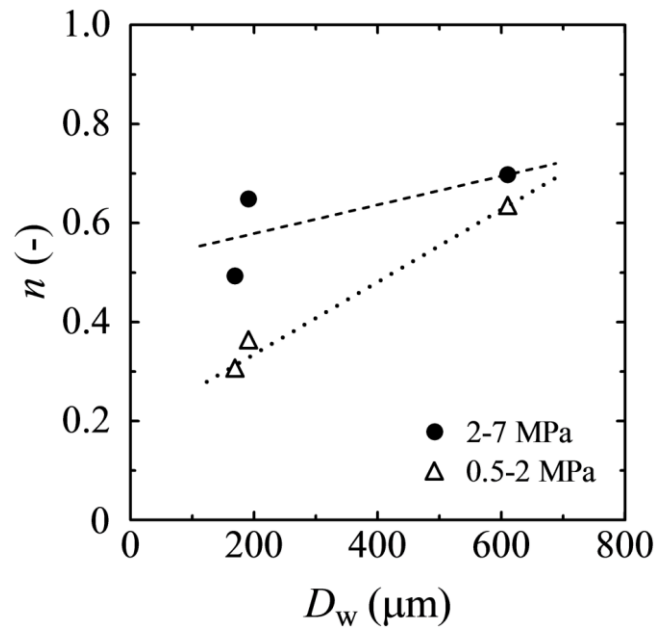


Fig.4-16 n of HMX-based propellants.

4.4 AN/ニトラミン系推進薬の熱分解性及び燃焼特性

本項では AN 系推進薬において AN をニトラミンで一部置き換えることにより、推進薬の燃焼特性改善を目指す。以降、燃焼速度領域を高速側に拡大するため、ニトラミンは最も大きい r を示した RDX-A 及び HMX-A を用いることとする。

4.4.1 理論比推力

NASA-CEA プログラム⁸⁰⁾を用いて、AN/ニトラミン系推進薬 ($\alpha=0\sim 1$) の I_{sp} を計算した。計算結果を Fig.4-17 に示す。 $\alpha=0$ すなわち AN 系推進薬の I_{sp} は 198 s である。同図によれば、 I_{sp} は α が増加するにしたがってほぼ直線的に増加し、 $\alpha=1$ すなわち RDX 系推進薬の I_{sp} は 220 s、HMX 系推進薬のそれは 219 s となった。

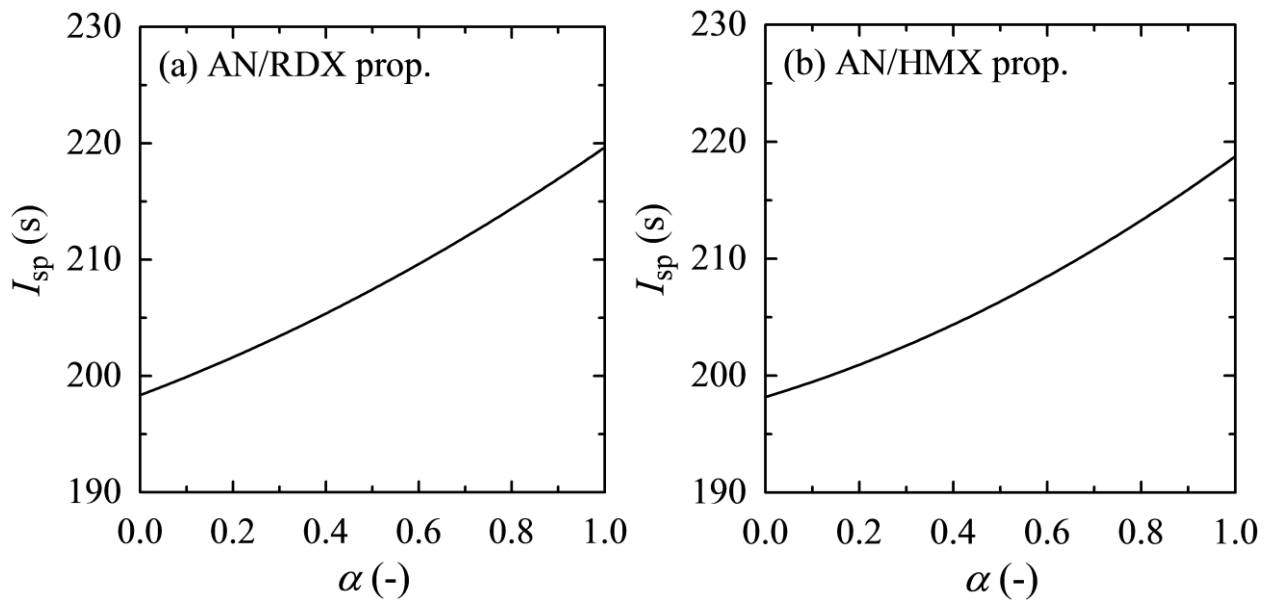


Fig.4-17 I_{sp} of AN/nitramine propellants.

4.4.2 熱分解性

Fig.4-18 に $\alpha=0\sim 1$ で製造された AN/RDX 系推進薬及び AN/HMX 系推進薬の DTA 曲線を示す。Fig.4-18(a)によれば、AN/HTPB 系推進薬($\alpha=0$)は 443 K で AN の融解による吸熱ピークを示す。約 500 K から発熱分解を開始し、 $T_p=531$ K の発熱分解ピークを示した後、約 580 K で熱分解を終了する。

RDX 系推進薬 ($\alpha=1$) は 475 K で RDX の融解による吸熱ピークを示す。融解の直後から発熱分解を開始し、 $T_p=514$ K の発熱分解ピークを示した後、約 550 K で熱分解を終了する。

$\alpha=0.2\sim 0.8$ の AN/RDX 系推進薬の DTA 曲線によれば、これらの推進薬は 443 K で AN の融解による吸熱ピークを示し、485~505 K の間で T_p が現れ、約 550 K で分解を終了する。これらの推進薬は 475 K、すなわち RDX の融点で吸熱ピークを示さなかった。これは推進薬の発熱分解が重なったためである。 $\alpha=0.2$ の時に $T_p=490$ K、 $\alpha=0.4$ の時に $T_p=486$ K と 500 K、 $\alpha=0.6$ の時に $T_p=485$ K と 501 K、 $\alpha=0.8$ の時に $T_p=505$ K が現れた。 $\alpha=0.2$ と 0.8 には 1 つのピーク、 $\alpha=0.4$ と 0.6 では 2 つのピークが現れている。 $\alpha=0.4$ と 0.6 の低温側の T_p は 486 K と 485 K で、これらは $\alpha=0.2$ の T_p に近い値であった。一方、高温側の T_p は 500 K と 501 K であり、これらは $\alpha=0.8$ の T_p に近い値であった。

$\alpha=0$ の場合は T_p が 531 K であったが、AN を 20%RDX に置き換えること($\alpha=0.2$)によって、 T_p は 41 K 低温にシフトした。少量の AN を RDX で置き換えることで、推進薬の熱分解性は大きく変化することがわかった。また $\alpha=1$ では T_p は 514 K であったが、RDX を 20%AN に置き換えること($\alpha=0.8$)によって、 T_p は 9 K 低温にシフトした。AN と RDX を単独で用いた推進薬より、これらを混合した推進薬の方が低温で熱分解が起きていることがわかった。

Oxley らによれば、AN は RDX の分解生成物である NO_2 により不安定化し、その熱分解の反応速度が速くなることが報告されている¹⁰⁰⁾。本項で観察された AN/RDX 系推進薬における熱分解性の変化は、上記の AN 及び RDX の相互作用によるものと考えられる。

Fig.4-18 (b)によれば、HMX/HTPB 系推進薬 ($\alpha=1$) は 521 K で HMX 相転移による吸熱ピークを示し、約 554 K で HMX の融解による吸熱ピークを示す。推進薬は融解直後に発熱分解し、 $T_p=562$ K の発熱分解ピークを示した後、約 580 K で熱分解を終

了する。

$\alpha=0.2\sim 0.8$ の AN/HMX 系推進薬の DTA 曲線によれば、これらの推進薬は 443 K で AN の融解による吸熱ピークを示し、その後 500~540 K と 562 K 付近で 2 つの発熱分解ピークをとめない分解する。500~540 K において、発熱分解は約 500 K で開始し、 $\alpha=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ で T_p がそれぞれ 522 K、520 K、517 K、511 K となり、 α が増加するにしたがって T_p は低温側にわずかにシフトしている。これらの T_p は $\alpha=0$ でのそれに近いため、これらの低温側の熱分解は AN の熱分解に起因すると考えられる。

562 K 付近では、 $\alpha=0.2\sim 0.8$ のいずれの推進薬も、HMX の融解(554 K)の直後に発熱分解を開始し、 T_p は 562 K 付近の発熱分解ピークを示し、約 580 K で熱分解が終了する。高温側の発熱分解ピークの分解温度範囲及び T_p は、 $\alpha=1$ でのそれとほぼ同じであり、高温側での分解は HMX の熱分解に起因していると考えられる。 α の変化は高温側の T_p に影響を及ぼさなかった。このことから、AN は HMX に起因する推進薬の DTA 曲線に影響を及ぼさないことがわかった。

Fig.4-19 と Fig.4-20 に AN/RDX 系推進薬と AN/HMX 系推進薬の TG-DTG 曲線を示す。Fig.4-19 によれば、AN 系推進薬($\alpha=0$)は 470~570 K で、RDX 系推進薬($\alpha=1$)は 470~540 K で質量減少する。AN/RDX 系推進薬($\alpha=0.2\sim 0.8$)は、 $\alpha=0, 1$ の場合よりも低温側で質量減少を開始し、約 460 K~550 K で質量減少する。

DTG 曲線は TG 曲線を温度で一次微分することにより求められる。DTG ピークは $\alpha=0$ で 533 K に、 $\alpha=1$ では 515 K に現れる。これらのピークは、それぞれ AN 及び RDX の DTA 曲線の T_p にほぼ一致する。全ての AN/RDX 系推進薬は 480 K 付近に、 $\alpha=0$ 及び $\alpha=1$ では見られなかった顕著な DTG ピークを示した。したがって、480 K 付近における DTG ピークは、AN と RDX の両方の存在に起因するといえる。なお、480 K における DTG ピークの大きさは、 α の増加に従って減少する。また、 $\alpha=0.4, 0.6, 0.8$ では 500 K 付近にピークが現れる。

Fig.4-20 によれば、HMX 系推進薬($\alpha=1$)は約 540 K~570 K で質量減少する。 $\alpha=0.2\sim 0.8$ で製造された HMX を含む推進薬は、約 490~570 K で質量減少し、約 490~540 K と約 540~570 K の温度範囲に 2 つの DTG ピークを示す。490~540 K における DTG ピーク温度は、 α の増加にしたがって低下し、 $\alpha=0.2$ で 522 K、 $\alpha=0.8$ で 509 K であった。これらのピーク温度は、AN 系推進薬のそれよりも 10~13 K 低かった。AN/HMX 系推進薬の質量減少温度範囲は、AN/RDX 系推進薬のそれよりも低い範囲であった。540~570

KにおけるDTGピーク温度は約560 Kであり、 α の変化によらずほぼ一定であった。なお、560 KはHMX系推進薬($\alpha=1$)におけるDTGピーク温度とほぼ同じ値であった。このことから、509~522 Kにおける低温側のDTGピークはANの分解に起因し、560 Kにおける高温側のDTGピークはHMXの分解に起因すると考えられる。AN/HMX系推進薬において、ANとHMXはそれぞれの分解機構を変化することなく、独立に分解している。

AN/RDX系推進薬はANとRDXの間で相互作用を示し、結果としてAN系推進薬よりも低温側で熱分解した。一方、AN/HMX系推進薬はANとHMXの間に相互作用を示さなかった。

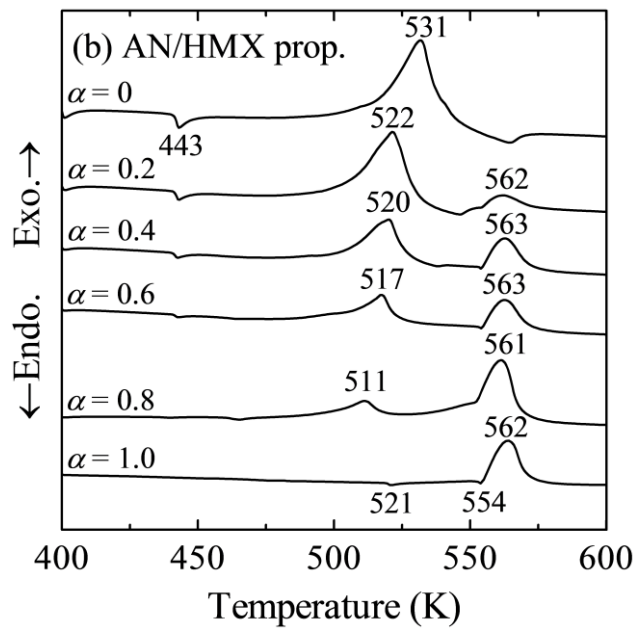
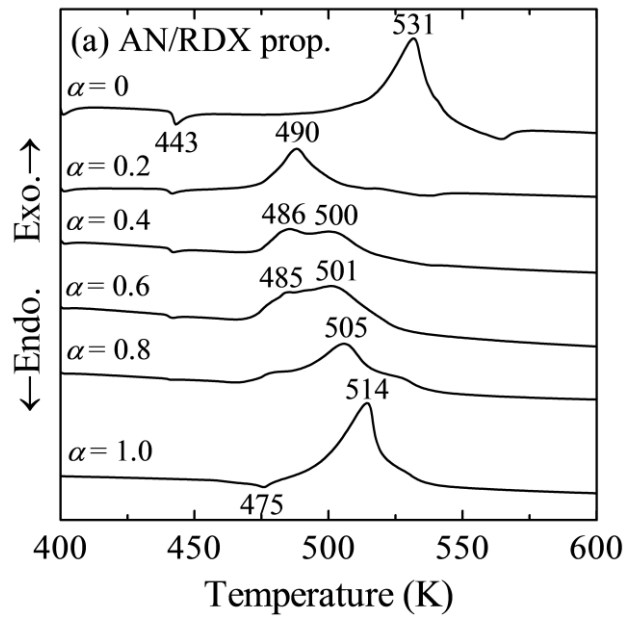


Fig.4-18 DTA curves, (a) AN/RDX propellants, (b) AN/HMX propellants.

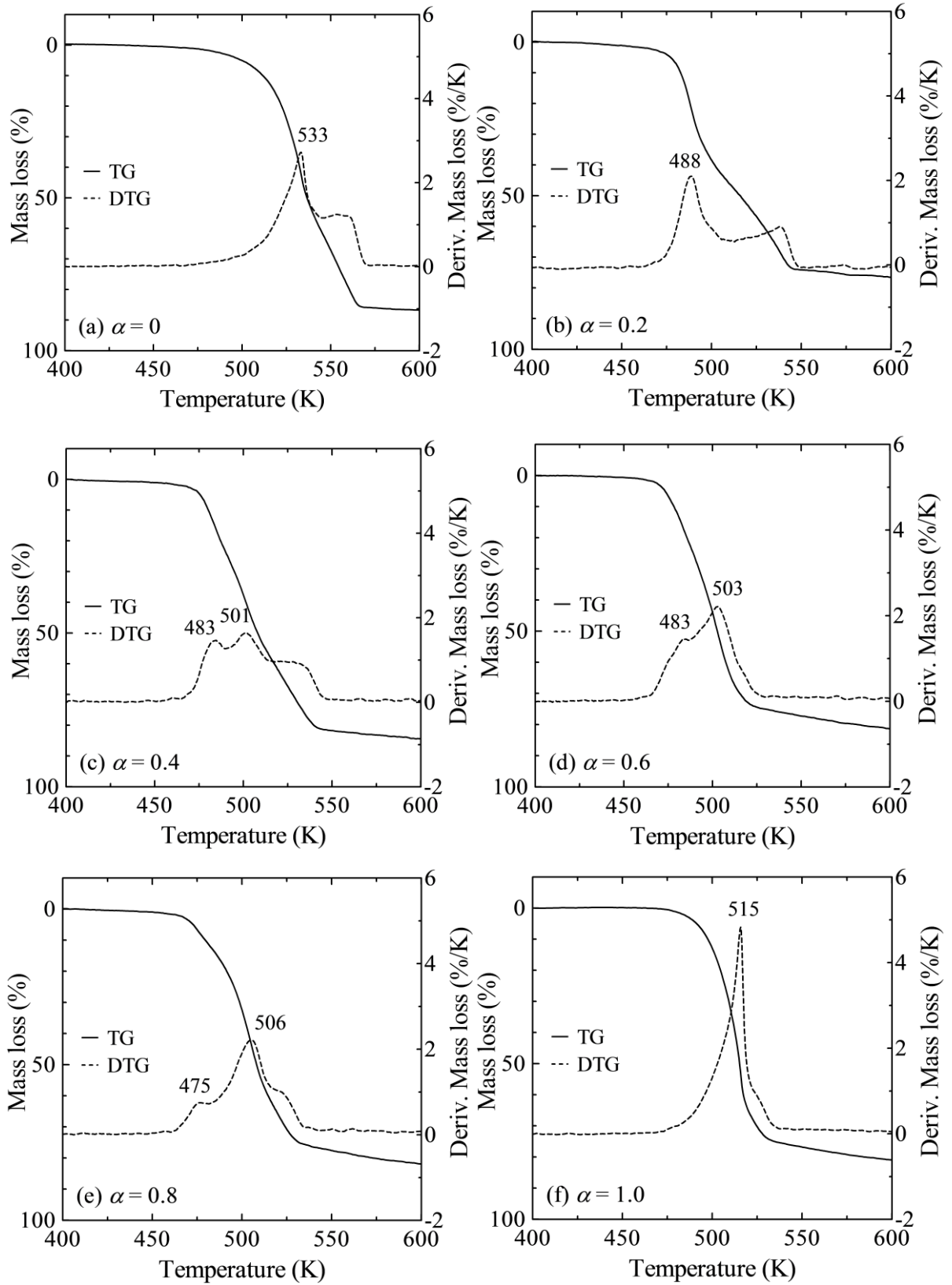


Fig.4-19 DTG curves of AN/RDX propellants,
(a) $\alpha=0$, (b) $\alpha=0.2$, (c) $\alpha=0.4$, (d) $\alpha=0.6$, (e) $\alpha=0.8$, (f) $\alpha=1$.

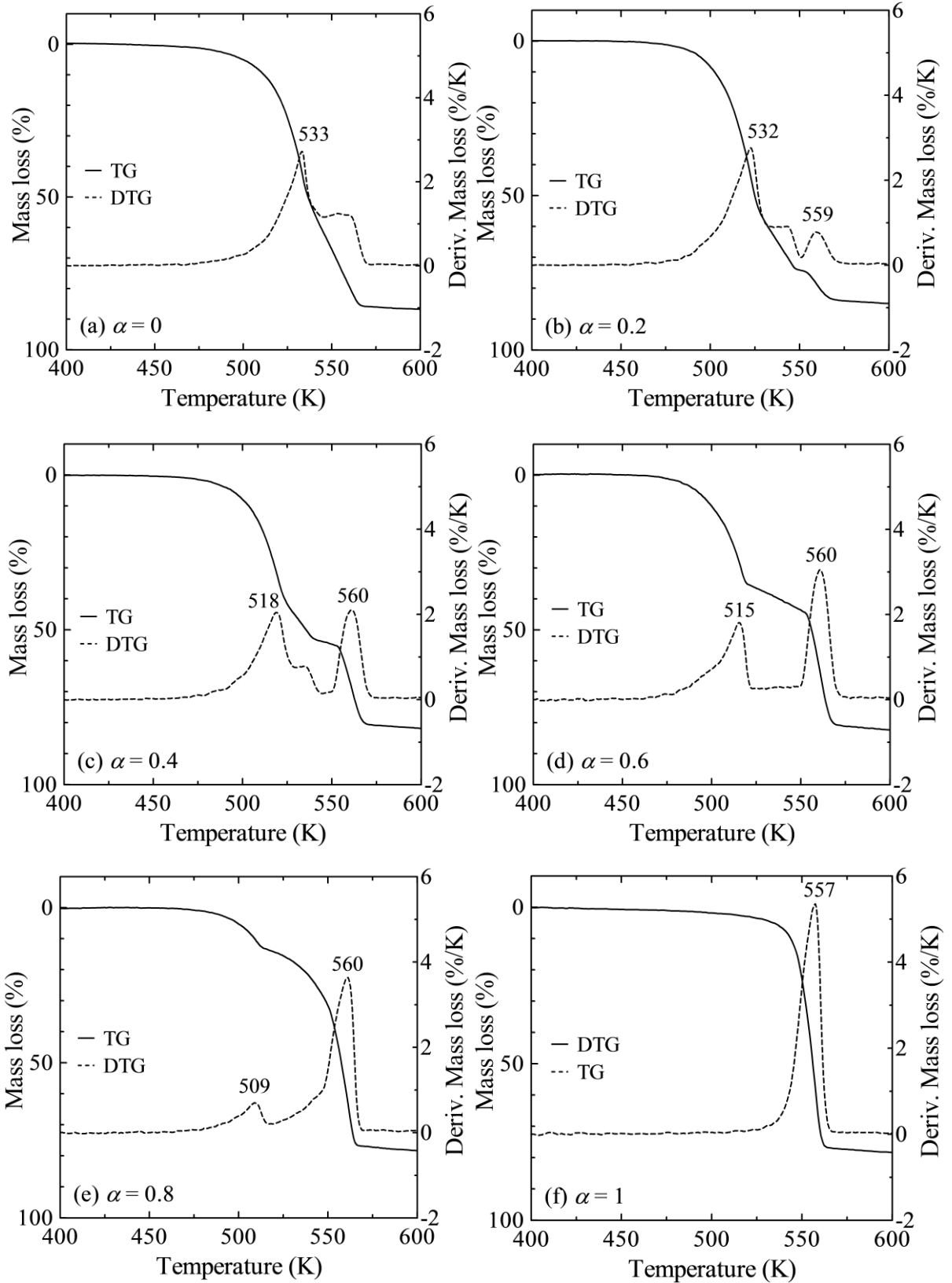


Fig.4-20 DTG curves of AN/HMX propellants,
 (a) $\alpha=0$, (b) $\alpha=0.2$, (c) $\alpha=0.4$, (d) $\alpha=0.6$, (e) $\alpha=0.8$, (f) $\alpha=1$.

4.4.3 熱分解観察結果

高温観察装置を用いて、推進薬の熱分解挙動を視覚的に観察した。一例として、 $\alpha=0.6$ で製造した AN/RDX 系推進薬と AN/HMX 系推進薬の熱分解観察結果を Fig.4-21 と Fig.4-22 にそれぞれ示す。

Fig.4-21 によれば、AN/RDX 系推進薬の熱分解では約 464 K で AN が融解し (Fig.4-21(a))、推進薬表面に現れた。約 480 K で RDX も融解し (Fig.4-21(b))、融解した AN と RDX は混合し、AN と RDX の分解ガスが発生していた。温度の上昇に伴い、これらは急速に分解し (Fig.4-21(c))、その後、AN と RDX の分解は終了し、炭化したバインダが残った (Fig.4-21(d))。

Fig.4-22 によれば、AN/HMX 系推進薬の熱分解では約 464 K で AN が融解し (Fig.4-22(a))、その後、気泡を伴い熱分解を開始した (Fig.4-22(b))。約 552 K で推進薬中の AN が分解のため消失した (Fig.4-22(c))。さらに温度が上昇すると、HMX が融解しながら分解した (Fig.4-22(d))。HMX の分解は終了し、炭化したバインダが残った (Fig.4-22(e))。

以上の TG-DTA 分析及び高温観察装置を用いた観察の結果から、以下のことが示唆された。

- (1) AN/RDX 系推進薬の熱分解において、融解した AN 及び RDX は相互作用する。そのため、AN/RDX 系推進薬は AN 単独、RDX 単独を用いたそれぞれの推進薬よりも、分解温度範囲は低温側にシフトした。
- (2) AN/HMX 系推進薬の熱分解において、AN と HMX はほぼ相互作用することなく、それぞれが独立に熱分解した。

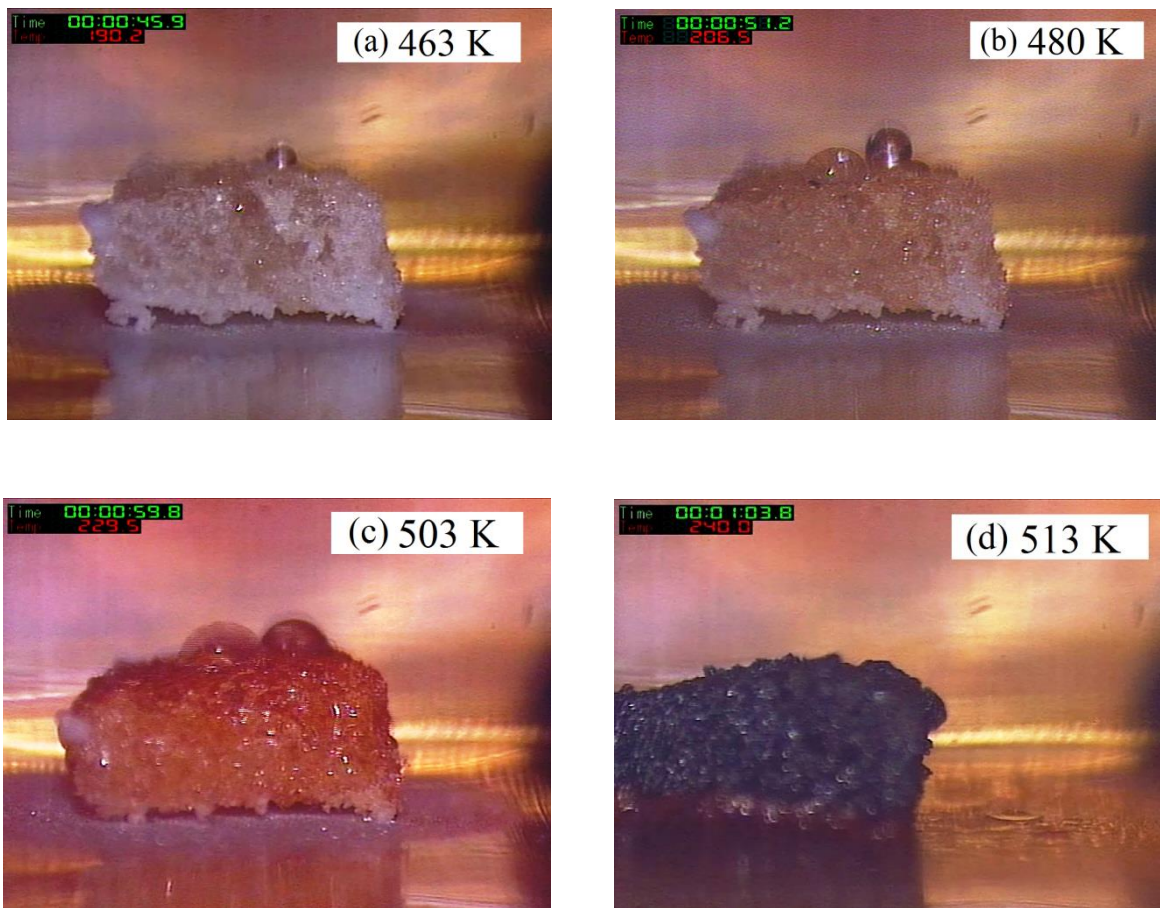


Fig.4-21 Observation of thermal decomposition of AN/RDX propellants with $\xi=80\%$ and $\xi=0.6$, (a) 463 K: AN melting, (b) 480 K: RDX melting, (c) 503 K: decomposition with interaction, (d) 513 K: decomposition terminated.

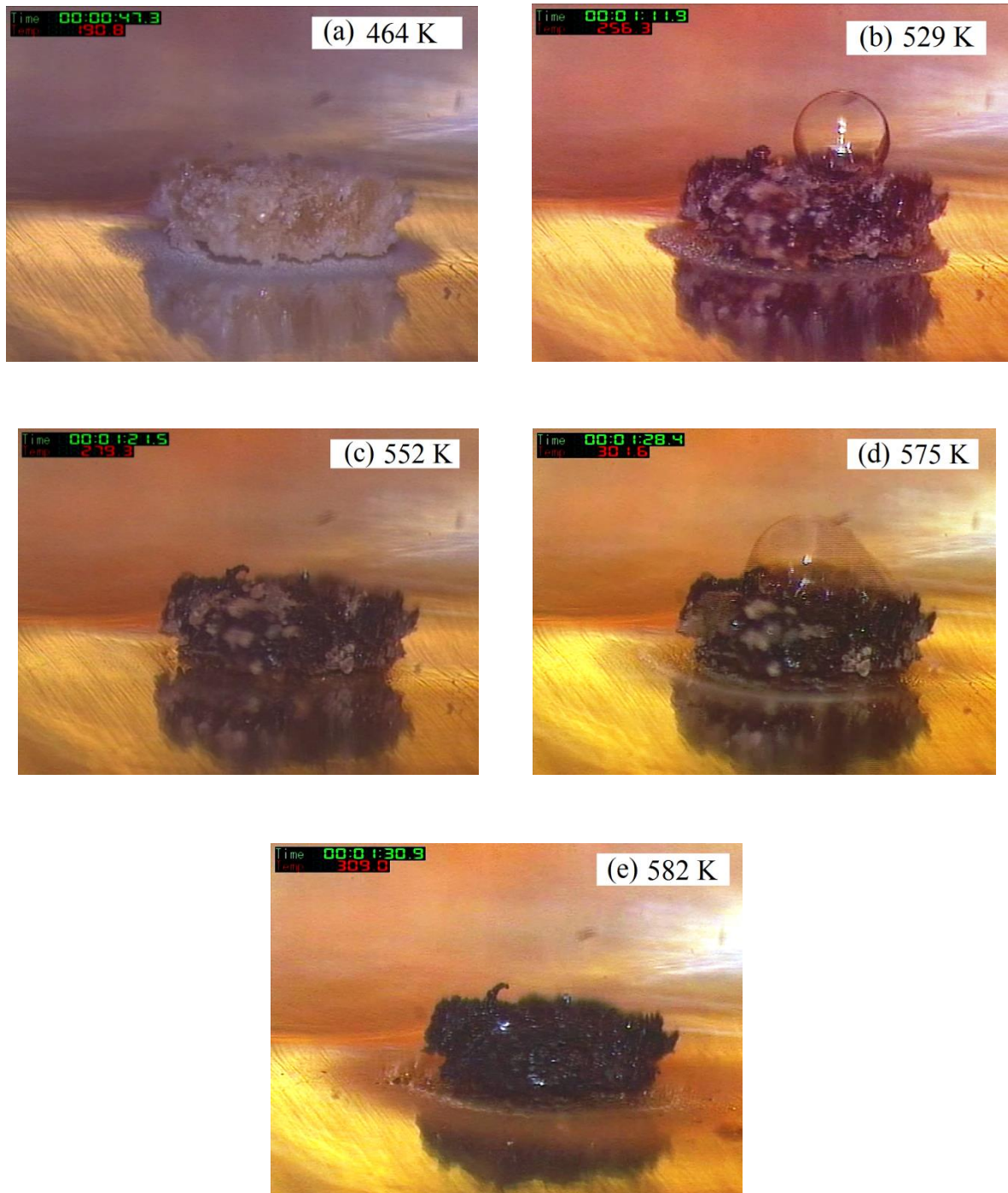


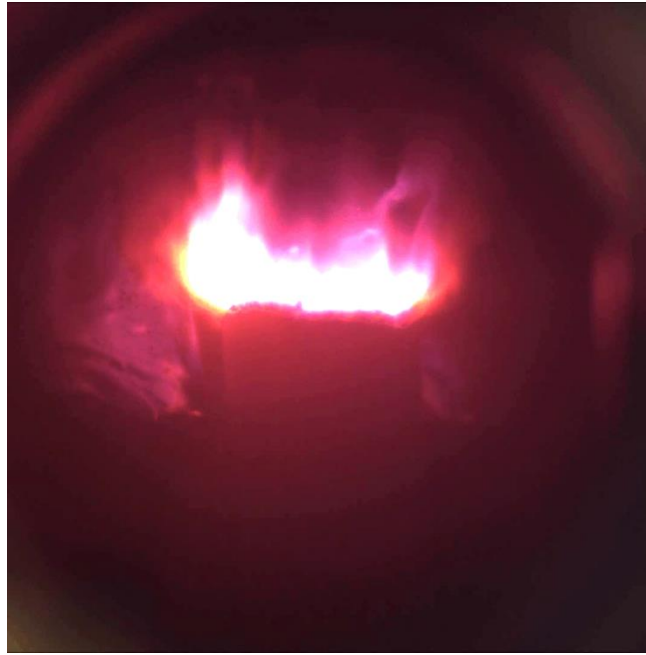
Fig.4-22 Observation of thermal decomposition of AN/HMX propellants with $\xi=80\%$ and $\xi=0.6$, (a) 464 K: AN melting, (b) 529 K: AN decomposition, (c) 552 K: AN decomposition terminated, (d) 575 K: HMX decomposition, (e) 582 K: HMX decomposition terminated.

4.4.4 燃焼特性

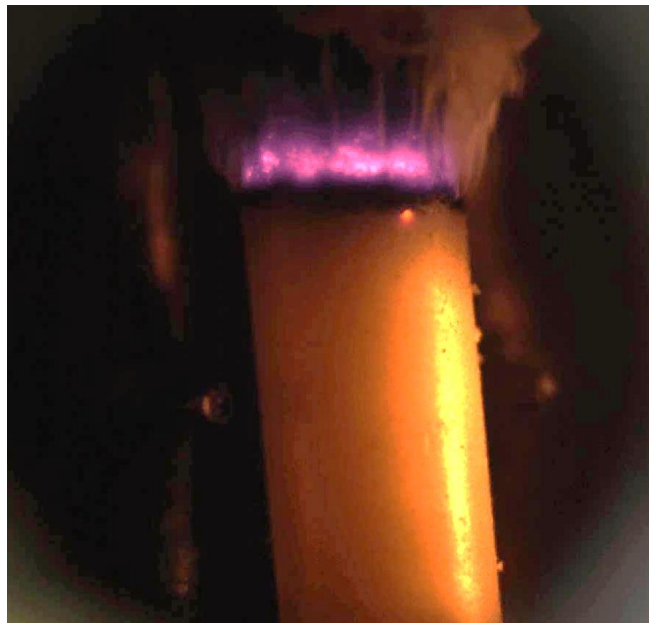
4.4.4.1 燃焼現象の観察

$\alpha=0.6$ で製造された AN/ニトラミン系推進薬を 3 MPa で燃焼させたときの燃焼現象の観察結果を Fig.4-23 に示す。Fig.4-23 (a)によれば、AN/RDX 系推進薬は燃焼表面から火炎を生じ、発光をともない激しく燃焼している。一方 Fig.4-23 (b)によれば、AN/HMX 系推進薬は発光するが、燻っており AN/RDX 系推進薬のそれと大きく異なっている。これらの燃焼現象の違いは、他の α でも同様に観察された。

AN/RDX 及び AN/HMX 系推進薬は熱力学的特性の観点からは、これらの燃焼特性には大きな差異はないと考えられる。よって、観察された燃焼現象が異なった理由として、前項で述べた AN/RDX 系推進薬と AN/HMX 系推進薬の熱分解性の違いが考えられる。



(a) AN/RDX propellant



(b) AN/HMX propellant

Fig.4-23 Burning phenomenon of AN/nitramine propellant with $\alpha=0.6$ at 3 MPa, (a) AN/RDX propellant, (b) AN/HMX propellant.

4.4.4.2 燃焼速度及び圧力指数

AN/RDX 系推進薬及び AN/HMX 系推進薬の燃焼速度特性を Fig.4-24 に示す。AN 系推進薬($\alpha=0$)は低圧では着火せず、PDL は 2 MPa であった。 $\alpha=0.2\sim 0.8$ では、AN/RDX 系推進薬及び AN/HMX はいずれも 0.5 MPa 以上で着火し、燃焼した。ニトラミンの添加により、AN 系推進薬の着火性を改善できた。

燃焼速度は α の増加にしたがって増加した。また、 r は燃焼圧が増加するにしたがって、両対数軸上で直線的に増加した。式(3-2)により n を求めた結果を Fig.4-25 に示す。同図によれば、AN 系推進薬($\alpha=0$)の n は約 0.7、RDX 系推進薬($\alpha=1$)の n は 0.65 であった。AN/RDX 系推進薬($\alpha=0.2\sim 0.8$)の n は 0.5~0.6 の範囲内の値をとった。AN/RDX 系推進薬の n は、それらを単独で用いた推進薬よりも小さい値をとった。

HMX 系推進薬($\alpha=1$)の n は、約 0.4 であった。AN/HMX 系推進薬の n は $\alpha=0.2$ と 0.4 で約 0.6 であり、 $\alpha=0.4$ 以上では α の増加にしたがって減少した。いずれのニトラミンを用いた場合でも、AN 系推進薬にニトラミンを添加することで、 n は減少した。

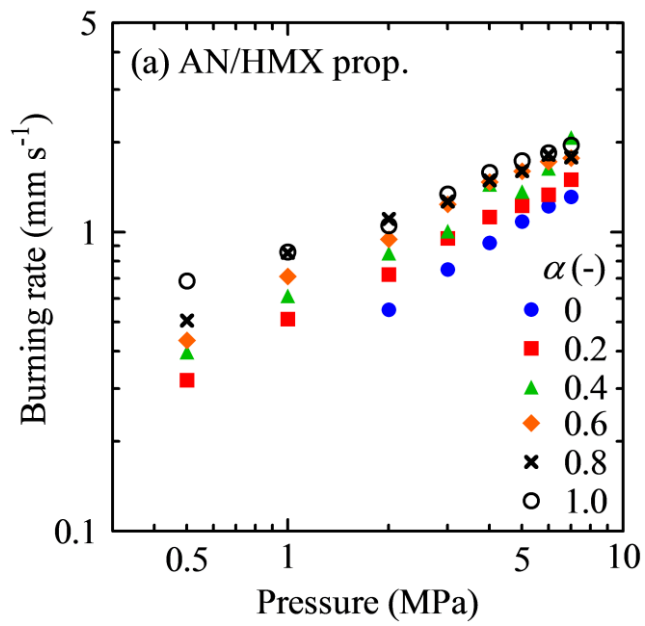
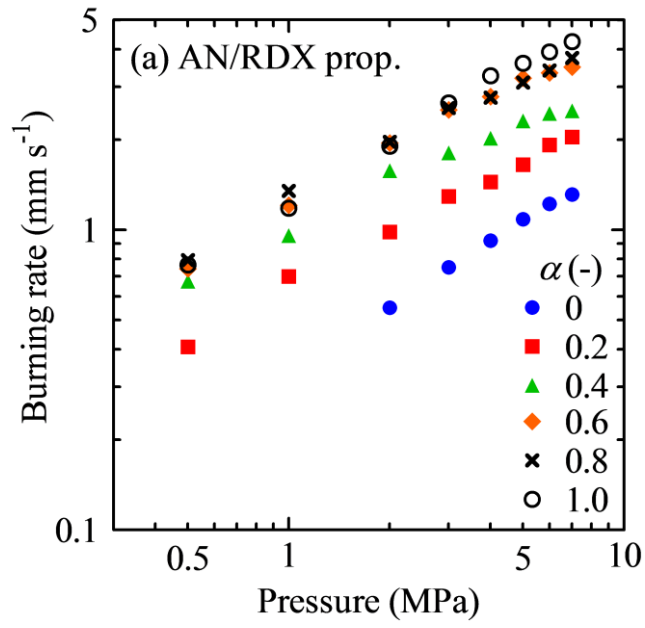


Fig.4-24 Burning rate characteristics of AN/RDX propellants, (a) AN/RDX propellants, (b) AN/HMX propellants.

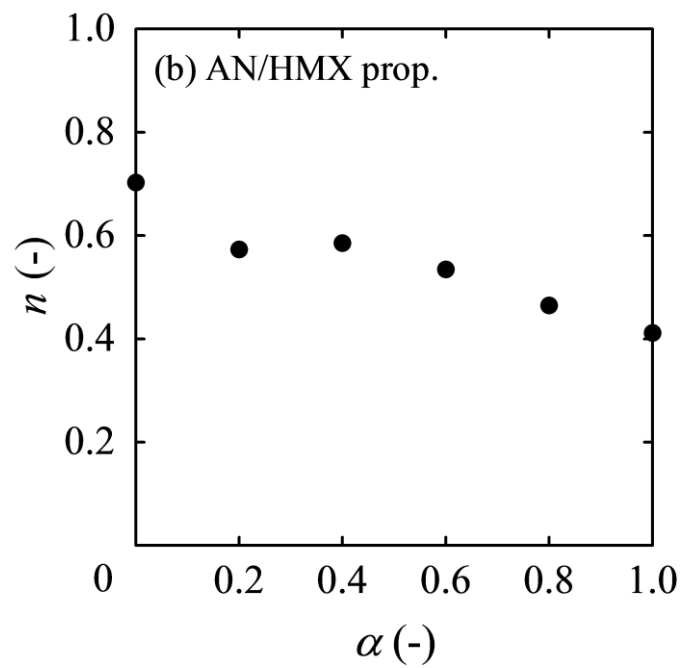
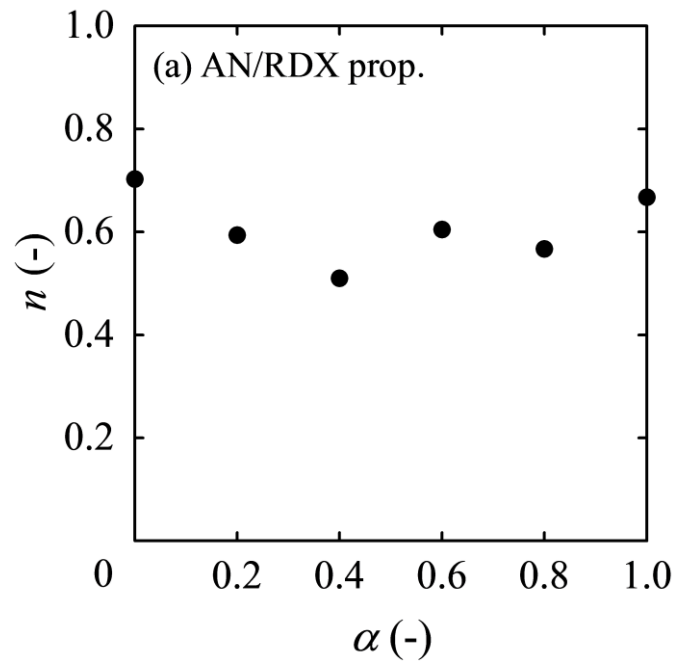


Fig.4-25 Pressure exponents, (a) AN/RDX propellants, (b) AN/HMX propellants.

4.4.4.3 ニトラミンの割合が燃焼速度に及ぼす影響

Fig.4-24 によれば、 r は α が増加するにしたがって増加した。 α と燃焼速度の関係を詳細に検討するため、 r と α の関係を Fig.4-26 に示す。同図によれば、AN/RDX 系推進薬の r は α の増加に従ってほぼ直線的に増加した。AN/HMX 系推進薬の r も AN/RDX 系推進薬と同様に、 α の増加に従ってほぼ直線的に増加した。AN/RDX 系推進薬の α の増加に対する r の増加量は、AN/HMX 系推進薬のそれよりも大きかった。

ここで α の増加に対する燃焼速度の増加率 (Fig.4-26 における破線の傾き) を γ とする。 γ を燃焼圧 0.5~7 MPa について求めた結果を Fig.4-27 に示す。AN/RDX 系推進薬の γ は、燃焼圧が増加するにしたがって大きくなっている。AN/HMX 系推進薬の γ は、燃焼圧 6 MPa までは燃焼圧が増加するにしたがって γ は増加したが、燃焼圧 7 MPa では γ はやや減少した。AN/RDX 系推進薬の γ は、AN/HMX 系推進薬のそれよりも大きかった。

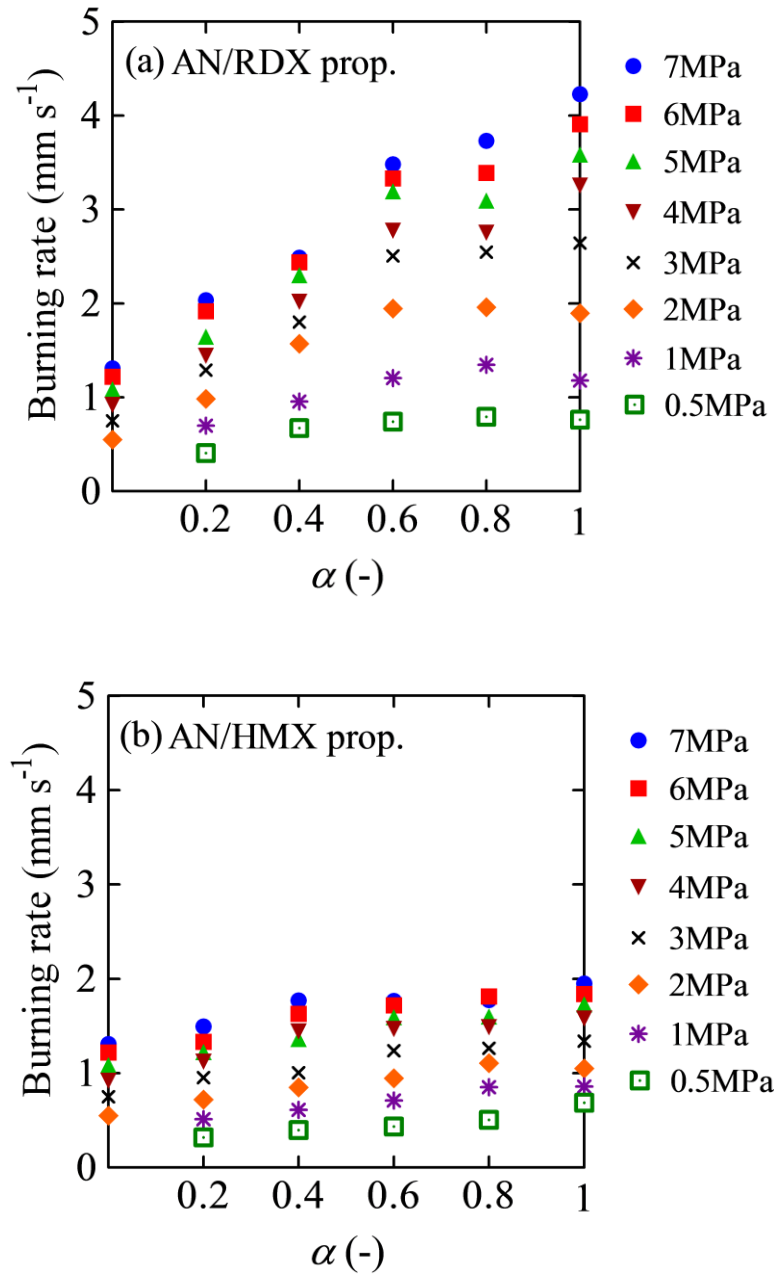


Fig.4-26 Relationship between burning rate and α , (a) AN/RDX propellants, (b) AN/HMX propellants.

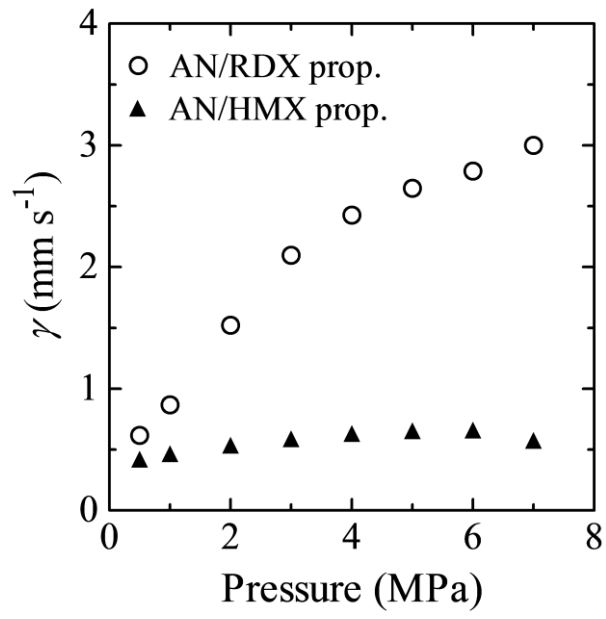


Fig.4-27 Effect of pressure on γ .

4.4.4.4 燃焼速度の計算値との比較

Kubota らの報告によれば、独立して燃焼する 2 成分の酸化剤を含む推進薬の燃焼速度は、以下の式で表すことができる^{92,103-105)}。

$$r_{\text{AN/HEM}} = \frac{1 - \kappa}{\frac{1}{r_{\text{HEM}}} - \frac{\kappa}{r_{\text{AN/HTPB}}}} \quad (4-2)$$

ここで、 $r_{\text{AN/HEM}}$ 、 r_{HEM} 、 $r_{\text{AN/HTPB}}$ 、 κ はそれぞれ、AN/高エネルギー物質(HEM)系推進薬の燃焼速度、HEM 系推進薬の燃焼速度、AN/HTPB 系推進薬の燃焼速度、推進薬中の HEM の体積分率である。 r_{HEM} の値は、初期温度 298 K で燃焼した RDX 及び HMX の燃焼速度の文献値を用いた⁹⁸⁾。 κ は推進薬組成の理論密度より求められた。

式(4-2)に基づき求めた AN/ニトラミン系推進薬の r の計算値及び r の実測値を Fig.4-28 に示す。1 MPa 以下では AN 系推進薬($\alpha=0$)は着火しなかったため、式(4-2)により計算できなかった。同図によれば、AN/RDX 系推進薬と AN/HMX 系推進薬の r の計算値はほぼ等しくなっている。これは、式(4-2)において、各推進薬の r_{HEM} と κ がほぼ等しいためである。AN/HMX 系推進薬の r の計算値は、実測値と近い値となった。これに対し、AN/RDX 系推進薬の r の計算値は、実測値の 0.4~0.8 倍であった。

式(4-2)で求められる推進薬の燃焼速度は、固有の燃焼速度を持つ酸化剤/バインダと、エネルギー物質のそれぞれの燃焼速度を、体積分率を考慮し導出したモデルである。4.4.3 節で述べたように、AN/HMX 系推進薬の燃焼では、AN と HMX が独立に分解する傾向が強いため、式(4-2)によるモデルが適用できると考えられる。これに対し、AN/RDX 系推進薬は AN と RDX が相互作用しながら分解するため、式(4-2)によるモデルを適用することはできないと考えられる。

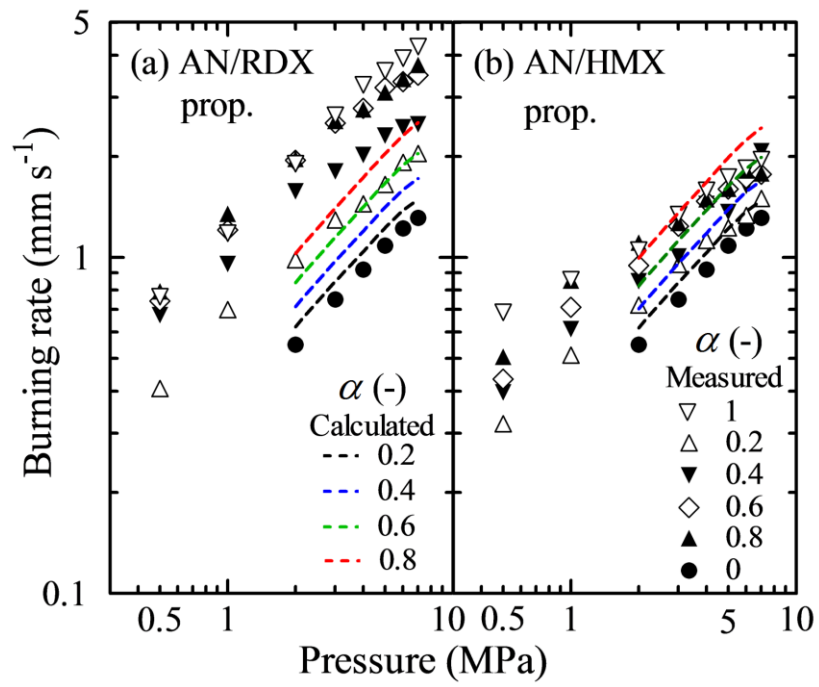


Fig.4-28 Comparison between measured burning rates to calculated ones, (a) AN/RDX propellant, (b) AN/HMX propellant.

4.5 結 言

本章では、まず RDX または HMX を単独で用いた推進薬を製造し、その熱分解性及び燃焼特性を調べた。それらの結果に基づき、AN 及びニトラミンの割合を様々に変化させた AN/RDX 系推進薬及び AN/HMX 系推進薬を作成し、その熱分解性及び燃焼特性を調べた。

RDX 及び HMX 系推進薬の熱分解性は、本実験における粒子径範囲においては、ニトラミンの粒子径に依存しなかった。RDX 系推進薬の燃焼速度は、0.5~7 MPa において RDX の平均粒子径の減少にしたがって増加した。HMX 系推進薬の燃焼速度は 0.5~2 MPa では HMX の平均粒子径の減少にしたがって増加したが、3~7 MPa では HMX の平均粒子径に依存しなかった。

本実験において粒子径の最も細かいニトラミンを用いた AN/ニトラミン系推進薬は、RDX または HMX のいずれを用いた場合も、AN とニトラミンの割合に関わらず 0.5~7 MPa で燃焼した。ニトラミンの添加により、推進薬の着火性が改善した。

AN/RDX 系推進薬の熱分解において、融解した AN と RDX は相互作用し、AN または RDX を単独で分解させた時よりも低温側で熱分解した。AN/HMX 系推進薬は、AN と HMX が独立に分解した。AN/HMX 系推進薬における AN と HMX の分解温度範囲は、AN または HMX を単独で含む推進薬のそれとほぼ等しかった。

AN 系推進薬の燃焼速度はニトラミンの添加により増加した。一定の圧力及びニトラミン含有率において、AN/RDX 系推進薬の燃焼速度は AN/HMX 系推進薬のそれよりも大きかった。ニトラミンの添加による燃焼速度の増加率は、圧力の増加にしたがって増加した。RDX の増加による燃焼速度増加率は、HMX のそれよりも大きかった。熱分解過程における AN と RDX 間の相互作用が、AN/RDX 系推進薬の燃焼特性に影響を及ぼしたと考えられる。

AN 系推進薬の AN を RDX と 20% 置換することで、AN 系推進薬の燃焼速度は、7 MPa で 1.3 mm s^{-1} から 2.0 mm s^{-1} と約 1.5 倍になった。また、比推力も 198 s から 202 s と 4 s 増加した。

第5章 燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の燃焼特性

5.1 緒言

第3章では AN 系推進薬に MnO_2 と Fe_2O_3 を単独または 2 成分系促進剤として添加して、その燃焼特性を改善した。燃焼速度増加効果は MnO_2 と Fe_2O_3 を 4% ずつ、2 成分系促進剤として用いる場合に最も大きかった。燃焼促進剤は安価であるが、その添加により推進薬の I_{sp} は低下した。

第4章では AN 系推進薬中の AN を一部ニトラミンで置き換え、その燃焼特性及び I_{sp} を改善した。AN/ニトラミン系推進薬の燃焼速度領域は、燃焼促進剤を用いた場合よりも高燃焼速度側に拡大した。ただし、ニトラミンは高価であるため、高燃焼速度を持つ推進薬を製造する場合、ニトラミンによる AN の置換量は大きくなり、推進薬は高価となる。

ニトラミンによる AN の置換量を抑えつつ、高燃焼速度領域を持つ AN 系推進薬を製造するため、AN/ニトラミン系推進薬に燃焼促進剤を添加することを考えた。燃焼促進剤は AN に対し作用するが、ニトラミンが推進薬に含まれる場合、その効果は未知数である。AN/ニトラミン系推進薬に及ぼす燃焼促進剤の影響を調べる必要がある。また、燃焼促進剤の添加は I_{sp} を減少させるが、ニトラミンと同時に用いることで、 I_{sp} の減少量は抑制されると考えられる。ニトラミンは燃焼速度の速かった RDX を用いることとする。

本章において、はじめに燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の I_{sp} を理論計算により求めた。次に、燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の燃焼速度を測定した。 Fe_2O_3 は 3.3.3.3 項において AN 系推進薬に対して最も燃焼速度増加効果の大きかった $D_m=49$ nm のものを用いた。燃焼促進剤は、最も効果の大きかった MnO_2 と Fe_2O_3 を 4% ずつ添加した。また、酸化剤中の AN に対する RDX の割合(α)は 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 とした。本研究で得られた燃焼速度領域について、燃焼促進剤のみを添加する場合、RDX のみを添加する場合、そして燃焼促進剤及び RDX を両方用いる場合の燃焼速度領域の変化を確認した。図中において、燃焼促進剤は BM(burning rate modifier)と呼称する。

5.2 理論比推力

燃焼促進剤として MnO_2 と Fe_2O_3 を 2 成分として添加した AN/RDX 系推進薬の I_{sp} を Fig.5-1 に示す。 I_{sp} の値は NASA-CEA プログラム⁸⁰⁾を用いて計算した。AN 系推進薬の I_{sp} である 198 s を Fig.5-1 中に破線で併せ示す。

燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の I_{sp} は、 α の増加とともに増加した。 I_{sp} は $\alpha=0.49$ で 198 s となり、AN 系推進薬の I_{sp} とほぼ等しくなった。

以上のことから、燃焼促進剤を 2 成分系として添加する場合は $\alpha=0.49$ 以上にするこ
とで、AN 系推進薬の理論 I_{sp} と同等あるいはそれ以上の理論 I_{sp} を持つ推進薬を設計
可能であることがわかった。

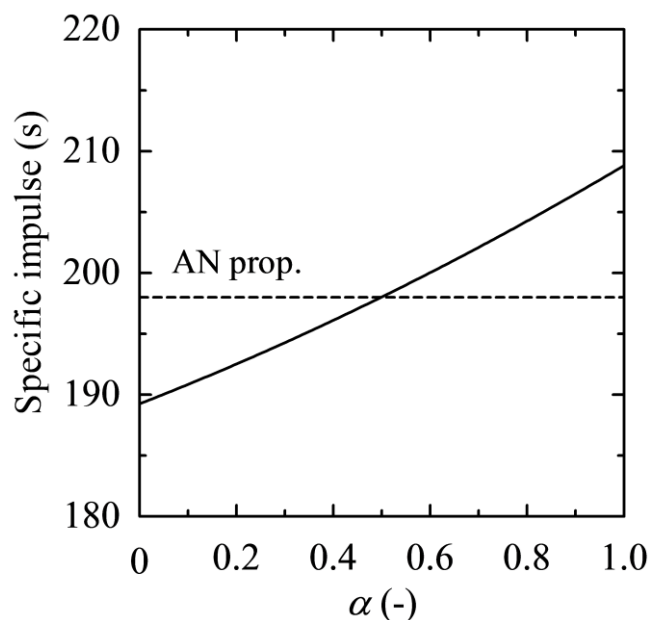


Fig.5-1 I_{sp} of AN/RDX propellants supplemented with burning modifiers.

5.3 燃焼特性

2成分系燃焼促進剤を添加した AN 系推進薬($\alpha=0$)と RDX 系推進薬($\alpha=1$)、及び AN/RDX 系推進薬($\alpha=0.2\sim 0.8$)の燃焼速度特性を Fig.5-2 に示す。同図によれば、AN 系推進薬($\alpha=0$)に燃焼促進剤を添加した場合、PDL は 2 MPa から 0.5 MPa へ低下し、着火性が改善した。また、いずれの燃焼圧でも r は増加した。一方、RDX 系推進薬($\alpha=1$)に燃焼促進剤を添加しても、 r はほとんど変化しなかった。燃焼促進剤は、RDX 系推進薬に作用しなかった。

$\alpha=0.2$ では、いずれの燃焼圧でも燃焼促進剤の添加により推進薬の r は増加した。 $\alpha=0.2$ で製造した推進薬は推進薬中における AN の割合が大きいため、AN に対して十分な燃焼促進剤の作用が得られたと考えられる。

$\alpha=0.4$ では、3 MPa 以上で燃焼促進剤を添加した推進薬の r は、燃焼促進剤無添加推進薬のそれよりも大きかった。一方、2 MPa 以下では燃焼促進剤の添加により r は減少した。 $\alpha=0.6$ 及び 0.8 では 4 MPa 以上で、燃焼促進剤の添加により r は増加した。一方、3 MPa 以下では燃焼促進剤の添加により r は減少した。

$\alpha=0.4\sim 0.8$ では、低圧領域において燃焼促進剤の添加により推進薬の r は減少した。この理由として、低圧領域では RDX により既に r が大きく増加しており、燃焼促進剤は作用するが、見かけ上その効果は顕著に現れなかったと考えられる。AN 系推進薬に対する RDX の効果は、Fig.4-24 により確認できる。

燃焼促進剤の効果を調べるため、推進薬の η を式(3-1)により求めた。 η と燃焼圧の関係を Fig.5-3 に示す。 $\alpha=0$ では、 η は燃焼圧の減少に従って大きくなった。これに対して、 $\alpha=0.2$ では、 η は 3~7 MPa で約 1.6 とほぼ一定であったが、2 MPa 以下では減少した。 $\alpha=0.4$ では、3~7 MPa で燃焼圧の減少にしたがって η は減少し、0.5~2 MPa で η は約 0.9 となり負の効果を示した。 $\alpha=0.6$ 及び 0.8 では 4~7 MPa で燃焼圧の減少にしたがって η はほぼ減少し、0.5~3 MPa では η は 0.8~0.9 となり負の効果を示した。 $\alpha=1$ では、 η は燃焼圧に関わらず約 1 となった。

$\alpha=0.2\sim 0.8$ において、燃焼圧 4 MPa 以上では η は 1.1~1.6 の値を取った。一方、燃焼圧 3 MPa 以下では $\alpha=0.6$ 及び 0.8、2 MPa 以下では $\alpha=0.4\sim 0.8$ で η は 0.8~0.9 の値を取り、ほぼ一定となった。

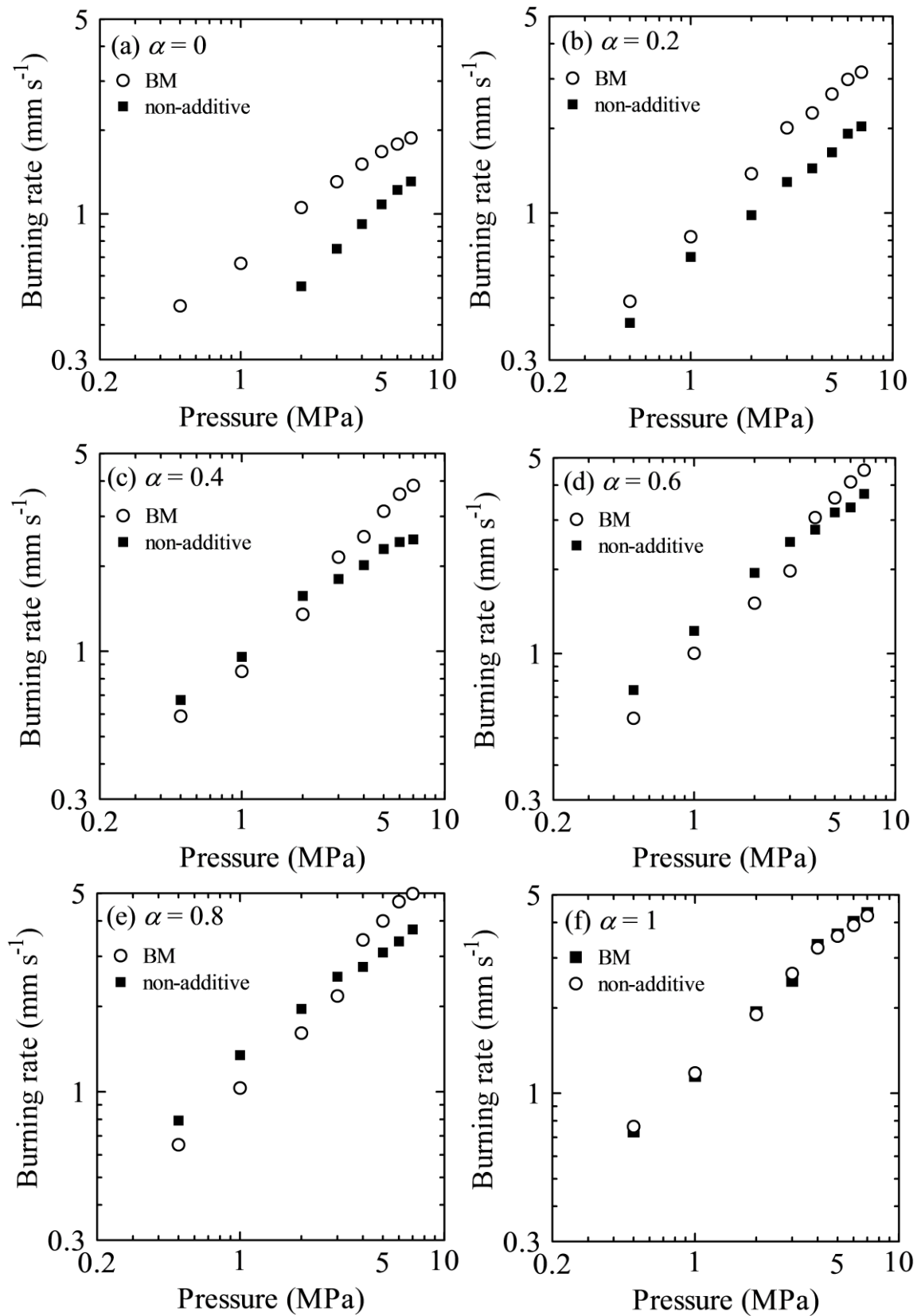


Fig.5-2 Burning rates of AN composite propellants,
 (a) $\alpha=0$, (b) $\alpha=0.2$, (c) $\alpha=0.4$, (d) $\alpha=0.6$, (e) $\alpha=0.8$, (f) $\alpha=1$.

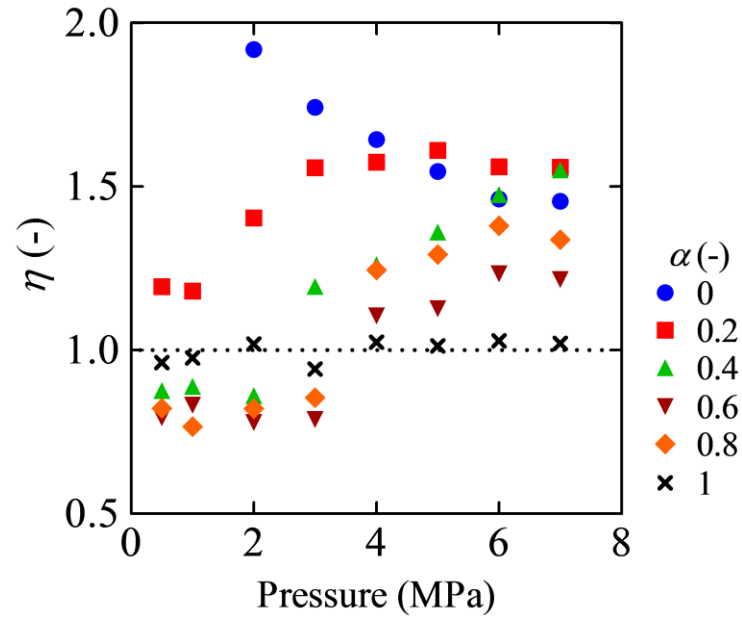


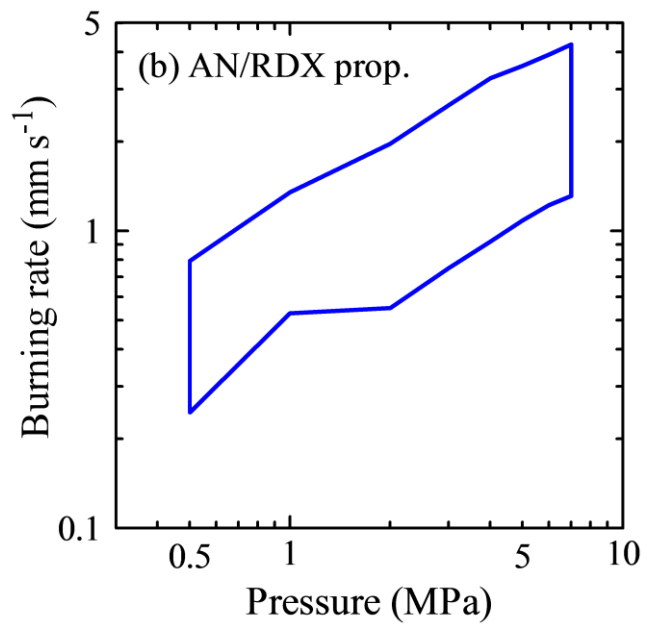
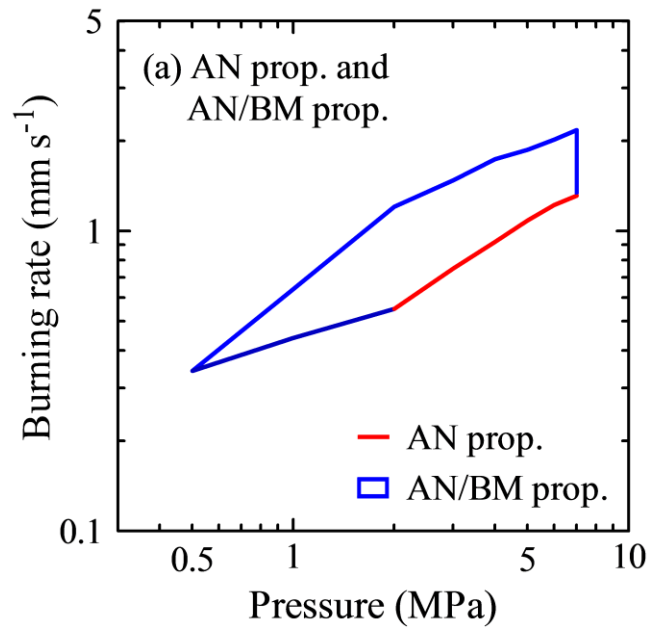
Fig.5-3 Relationship between η and pressure.

5.4 燃焼速度領域

本研究において得られた AN 系推進薬と燃焼促進剤を添加した AN 系推進薬(3章)、AN/RDX 系推進薬(4章)、燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬(5章)の燃焼速度領域を Fig.5-4 に示す。同図において、実線で囲まれた領域は添加剤を用いることによって得られた燃焼速度領域を表す。Fig.5-4 (a)によれば、燃焼促進剤無添加の AN 系推進薬の燃焼速度領域は狭く、特に低圧領域における着火性は悪かった。燃焼促進剤を添加することで AN 系推進薬の燃焼速度は増加した。PDL は 0.5 MPa に低下することにより、燃焼速度領域が拡大した。

Fig.5-4 (b)によれば、推進薬中の AN を RDX で置き換えることにより、燃焼速度領域は 0.5~7 MPa の圧力範囲で拡大した。いずれの燃焼圧でも燃焼促進剤よりも燃焼速度を増加させた。ただし、高 r を得るためには RDX の割合を多くする必要がある、推進薬は高価となった。

Fig.5-4 (c)によれば、AN/RDX 系推進薬に燃焼促進剤を添加することにより、0.5~7 MPa において AN/RDX 系推進薬よりもさらに燃焼速度領域を拡大した。また、安価な燃焼促進剤を用いることにより、AN/RDX 系推進薬を用いた場合よりも安価に同程度の r を達成することができる。一例として、M-V に用いられた補助推進系推進薬に求められる、燃焼圧 5 MPa において $r=3.0 \text{ mm s}^{-1}$ の場合を考える。AN/RDX 系推進薬では $\alpha=0.6$ 以上であるが、燃焼促進剤を 2 成分系として添加した場合、 $\alpha=0.4$ 以上で達成することができ、RDX の置換量を約 20%減少できる。燃焼圧がより高圧の 7 MPa の場合、 $r=3.0 \text{ mm s}^{-1}$ を達成するため AN/RDX 系推進薬では $\alpha=0.6$ 以上であるが、燃焼促進剤を 2 成分系として添加した場合、 $\alpha=0.2$ 以上で達成でき、RDX の置換量を約 40%減少できる。



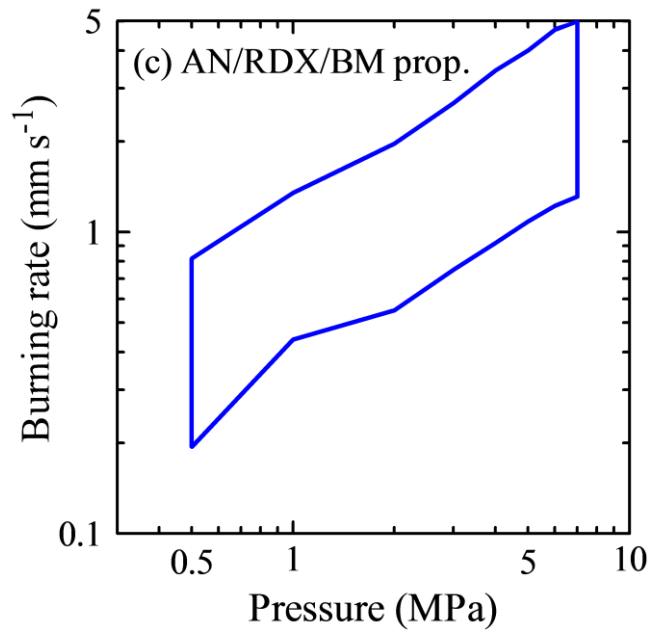


Fig.5-4 Burning rate range of AN propellant supplemented with burning modifier and/or burning rate modifier, (a) AN propellant and AN/BM propellant, (b) AN/RDX propellant, (c) AN/RDX/BM propellant.

5.5 結 言

本章では、AN/RDX 系推進薬に MnO_2 及び Fe_2O_3 を 2 成分系燃焼促進剤として添加し、その I_{sp} 及び燃焼特性を調べた。燃焼促進剤の添加により AN/RDX 系推進薬の I_{sp} は減少するが、酸化剤中の RDX 割合を増加させることにより、 I_{sp} は増加した。

燃焼速度の測定結果から、燃焼促進剤の添加が AN/RDX 系推進薬の燃焼速度に及ぼす影響は、酸化剤中に占める RDX の割合及び燃焼圧により異なった。RDX の割合が 0.2 の時、燃焼促進剤の添加により、0.5~7 MPa において推進薬の燃焼速度は増加した。一方、RDX の割合が 0.4~0.8 の時、高圧領域では燃焼促進剤の添加により燃焼速度が増加したが、低圧領域では燃焼促進剤の添加により推進薬の燃焼速度は減少した。AN/RDX 系推進薬において、低圧かつ RDX の割合が大きいとき、燃焼促進剤は負の効果を及ぼすことがわかった。

燃焼促進剤を添加するとともに AN の一部を RDX に置換することによって、AN 系推進薬の燃焼速度領域を拡大し、かつ価格を抑えた推進薬を製造することができた。一例として $r=3.0 \text{ mm s}^{-1}$ を達成する場合、RDX による AN の置換量を 5 MPa で 20%、7 MPa で 40%減少させることができた。

第6章 結 論

硝酸アンモニウム (AN) 系推進薬は、安価で環境性に優れた推進薬として注目されている。しかし、その燃焼速度領域は狭く、低圧における着火性が悪いという欠点がある。

本研究では、AN 系推進薬に燃焼促進剤と高エネルギー物質を添加することにより、燃焼速度領域が広く、比較的安価で環境性に優れた推進薬を製造することを目的とした。実験では燃焼促進剤として MnO_2 と Fe_2O_3 を単独または両者を 2 成分系燃焼促進剤として添加した。また、高エネルギー物質としてニトラミンである RDX または HMX により、AN 系推進薬中の AN を一部置き換えた。さらに燃焼速度増加効果の大きい 2 成分系燃焼促進剤の添加と RDX による AN の置換を同時に行った。これらの結果を以下に述べる。

- (1) AN 系推進薬の PDL は MnO_2 を 0.5% 以上添加することにより 2 MPa から 1 MPa に減少し、着火性が改善した。また、 Fe_2O_3 を 0.5% 添加することにより 2 MPa から 1 MPa に、1% 以上添加することにより 0.5 MPa に減少し、着火性が改善した。燃焼速度は MnO_2 または Fe_2O_3 の添加により増加し、 MnO_2 を 4% 添加することで 7 MPa において 1.3 mm s^{-1} から 1.6 mm s^{-1} に、 Fe_2O_3 を 4% 添加することで 7 MPa において 1.8 mm s^{-1} に増加した。燃焼促進剤の添加量に対して燃焼速度増加率が最大となる促進剤添加率は 4% であった。
- (2) 燃焼表面観察の結果によれば、燃焼促進剤の添加は推進薬燃焼表面近傍の燃焼状況に影響を与えなかった。熱分析の結果、 MnO_2 は凝縮層において AN の熱分解を促進しており、 Fe_2O_3 は凝縮層及び気相反応層で推進薬の分解ガスの燃焼反応を促進していると考えられた。

MnO_2 と Fe_2O_3 を 2 成分促進剤として添加した推進薬の燃焼速度は、それらを単独で添加した推進薬よりも大きかった。2 成分促進剤の添加により、燃焼速度は 7 MPa において 1.9 mm s^{-1} となり、促進剤無添加推進薬の 1.5 倍となった。

(3) RDX系推進薬の燃焼速度は、0.5~7 MPaにおいてRDXの平均粒子径の減少にしたがって増加した。HMX系推進薬の燃焼速度は0.5~2 MPaではHMXの平均粒子径の減少にしたがって増加したが、3~7 MPaではHMXの平均粒子径に依存しなかった。粒子径が同程度の場合、RDX系推進薬の燃焼速度は、HMX系推進薬のそれよりも大きかった。

(4) 粒子径の小さいニトラミンを用いたAN/ニトラミン系推進薬は、RDXまたはHMXのいずれを用いた場合も、ANとニトラミンの割合に関わらず0.5~7 MPaで燃焼した。RDXまたはHMXの添加により、推進薬の着火性が改善した。

AN系推進薬の燃焼速度はニトラミンの添加により増加した。一定の圧力及びニトラミン含有率において、AN/RDX系推進薬の燃焼速度はAN/HMX系推進薬のそれよりも大きかった。熱分解過程におけるANとRDX間の相互作用が、AN/RDX系推進薬の燃焼特性に影響を及ぼしたと考えられる。

(5) 燃焼促進剤の添加がAN/RDX系推進薬の燃焼速度に及ぼす影響は、酸化剤中に占めるRDXの割合及び燃焼圧により異なった。RDXの割合が0.2の時、燃焼促進剤の添加により、0.5~7 MPaにおいて推進薬の燃焼速度は増加した。一方、RDXの割合が0.4~0.8の時、高圧領域では燃焼促進剤の添加により燃焼速度が増加したが、低圧領域では燃焼促進剤の添加により推進薬の燃焼速度は減少した。AN/RDX系推進薬において、低圧かつRDXの割合が大きいとき、燃焼促進剤による燃焼速度増加効果が得られないことがわかった。

燃焼促進剤の添加、RDXによるANの置換、さらにその両者を用いることにより、AN系推進薬の燃焼速度領域を拡大し、かつ価格を抑えた推進薬を製造することができた。

謝 辞

本研究は防衛大学校応用化学科、甲賀誠教授の御指導の下進められた。期間的に厳しい条件の中、精力的かつ継続的な御指導を頂いた甲賀教授に、深く感謝を捧げる。

後期課程からの編入であり、他学科出身である私を快く講座に迎え入れてくださった蓮江和夫元教授に感謝を捧げる。また、火薬学の学習及び自衛官としての資質向上のため、多くの助言や資料を頂いた伊達新吾准教授に感謝を捧げる。さらに講義や学会を通じ、ロケット工学の基礎やミサイルに関する知見を頂いた航空宇宙工学科 田中雅文教授に感謝を捧げる。卒業論文審査委員として貴重な時間を割いて頂いた、横森慶信教授、土屋雅大教授に感謝を捧げる。

第 49 期理工学研究科前期課程学生、大竹寿明 1 等陸尉、塩屋真吾 1 等陸尉、第 50 期池田謙 2 等陸尉、第 51 期今井彩織 2 等陸尉に感謝を捧げる。彼らとは研究室で苦楽を共にし、日々の議論やコミュニケーションを通じて切磋琢磨することができた。

本科第 56 期村松カルロス学生、第 57 期平川貴英学生、第 58 期鷺野衛学生に感謝する。彼らには積極的に実験等の支援を受け、学び舎である防衛大学校について話し合う機会も得ることができた。

最後に、自らの博士論文執筆の傍ら、私を物心両面に亘り支えてくれた妻、由香に感謝を捧げる。

参考文献

- 1) 「JAXA 主要諸元」 http://www.jaxa.jp/projects/rockets/h2a/design_j.html (アクセス日:2014/1/31)
- 2) 木村逸郎, ロケット工学 (1993) 462, 養賢堂.
- 3) 火薬学会プロペラント専門部会, プロペラントハンドブック (2005) 83, 138-140 火薬学会.
- 4) 宇宙航空研究開発機構, 低コストガスジェネレータ推進薬の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, RR-12-005 (2013) 41-44.
- 5) 羽生宏人, 徳留真一郎, 堀恵一, 藤里公司, 和田祐典, 固体補助推進系の低コスト化研究, 2E16, 第 55 回宇宙科学技術連合講演会講演集(2011)
- 6) Yang J., Grosshandler W., Solid Propellant Gas Generators: Proceedings of the 1995 Workshop, (1995)
- 7) Li J., Xu Y., Some Recent Investigation in Solid Propellant Technology for Gas Generator, AIAA/SAE/ASME/ASEE 26th Joint Propulsion Conference, 1990.
- 8) Sutton E.S., Vriesen C.W., Gas Generator Propellants for Aerospace Applications, AIAA/SAE/ASME 15th Joint Propulsion Conference, 1979.
- 9) 松浦新, 宮崎重文, 木村元康, 低温ガスジェネレータ用推進薬, JP2007137708A(2007)
- 10) 久保田浪之介, ロケット燃焼工学 (1995) 25, 日刊工業新聞社.
- 11) Huff V., Gordon S., Morrell V. E., General Method and Thermodynamic Tables for Computation of Equilibrium Compositions and Temperature in Chemical Reactions, NASA Report 1037 (1951).
- 12) Tompson R. J., High Temperature Thermodynamics and Theoretical Performance Evaluation of Rocket Propellants, The Chemistry of Propellants, Penner, S. S. and Ducarme, J., eds. (1960) 24-120, Pergamon Press.
- 13) Gordon L. J., Uncertainty in a Calculated Specific Impulse Due to an Uncertainty in the Heat of Formation of the Propellant, ARS J., **30**, 1 (1960) 115-116.
- 14) JANNAF Rocket Engine Performance Prediction and Evaluation Manual, Chemical Propulsion Information Agency, CPIA Publication 246 (1975).
- 15) Gordon S., McBride B. J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, NASA Lewis Research Center (1976).
- 16) Gordon S., McBride B. J., Zelesnik F. J., Computer Program for Calculation of Complex

Chemical Equilibrium Compositions and Applications, Supplement I-Transport Properties, NASA TM 86885 (1984).

- 17) Kirchner T. J., Jr., Prediction of Delivered Specific Impulse Using Empirical Technology, JANNAF Propulsion Meeting, **3** (1975) 115-1340.
- 18) Coats D. E., Levine, J. N., Nickerson G. R. Tyson T. J., Cohen N. S., Harry D. P., III, Price C. F., A Computer Program for the Prediction of Solid Propellant Rocket Motor Performance, AFRPL-TR-75-36, Vol. I (1975).
- 19) Gordon S., McBride B. J., Finite Area Combustor Theoretical Rocket Performance, NASA TM 100785 (1988).
- 20) 久保田浪之介, ロケット燃焼工学 (1995) 146, 日刊工業新聞社.
- 21) 萩原豊, 凍結乾燥法で調製した過塩素酸アンモニウムを用いた推進薬 (I), 工業火薬協会誌, **52**, 2 (1991) 108-114.
- 22) 甲賀誠, 鈴木正大, 萩原豊, 凍結乾燥法で調製した微粒過塩素酸アンモニウムを用いた推進薬, 工業火薬協会誌, **54**, 2 (1993) 64-69.
- 23) Kohga, M., Hagihara, Y., Burning Behavior of Composite Propellant Containing Fine Porous Ammonium Perchlorate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **23**, 4 (1998) 182-187.
- 24) Pittman Jr, C. U., location of Action of Burning-Rate Catalysts in Composite Propellant Combustion, AIAA Journal, **7**, 2 (1969) 328-324.
- 25) Kishore K. Sunitha M. R., Effect of Transition Metal Oxides on Decomposition and Deflagration of Composite Solid Propellant Systems, AIAA Journal, **17**, 10 (1979) 1118-1125.
- 26) 森本国雄, 横山章, 角穆, 後出成公, 中村栄一, 推進薬燃焼触媒としてのフェロセンおよびフェロセン亜クロム酸銅, 工業火薬協会誌, **34**, 6 (1973) 329-333.
- 27) 大弓義男, 辻角信男, 大村績, 原田忠昌, 安星道宏, AP-HTPB 固体推進薬の熱分解特性に対する鉄化合物の効果, 工業火薬協会誌, **42**, 3 (1981) 144-150.
- 28) 中村英嗣, 郷司春憲, 原泰毅, 長田英世, 過塩素酸アンモニウム-ポリブタジエン系固体推進薬の熱分解に及ぼすニッケロセンの影響, 工業火薬協会誌, **42**, 5 (1981) 345-351.
- 29) 萩原豊, 伴木政士, 川村和郎, 伊藤威, AP-HTPB 系コンポジット推進薬の燃焼速度ならびにスラリー粘度に及ぼす有機鉄化合物の効果, 工業火薬協会誌, **49**, 2 (1988) 119-123.
- 30) 萩原豊, 市川敏夫, 鈴木正大, 甲賀誠, AP-HTPB 系コンポジット推進薬の燃焼速度におよぼす各種酸化鉄の効果, 工業火薬協会誌, **52**, 6 (1991) 396-399.

- 31) 甲賀誠, 鈴木正大, 萩原豊, AP/HTPB 系コンポジット推進薬の燃焼速度におよぼす各種水酸化第 2 鉄の効果, 工業火薬協会誌, **53**, 6 (1992) 285-289.
- 32) 福間大蔵, 宮崎繁文, 岡本久夫, フェロセン誘導体/VFAP 系高燃焼速度コンポジット推進薬の研究 (第 1 報), 火薬学会誌, **55**, 1 (1994) 10-16.
- 33) 福間大蔵, 宮崎繁文, 岡本久夫, フェロセン誘導体/VFAP 系高燃焼速度コンポジット推進薬の研究 (第 2 報), 火薬学会誌, **55**, 1 (1994) 17-23.
- 34) 火薬学会プロペラント専門部会, プロペラントハンドブック (2005) 1-7, 火薬学会.
- 35) Sutton G. P., Rocket Propulsion Elements, 7th ed. (2001) 525, John Wiley Sons, Inc.
- 36) 桑原卓雄, 篠崎昇, AN/AI/AP 系コンポジット推進薬の着火特性, 火薬学会誌, **55**, 3 (1994) 108-113.
- 37) 桑原卓雄, 松尾信二, AN/AP 系コンポジット推進薬の燃焼速度及び着火特性, 火薬学会誌, **56**, 3 (1995) 135-140.
- 38) Tachibana T., Ohisa H., Electrical Combustion Control of AP- and AN-Based Propellants for Upper-Stage Applications, Journal of Propulsion and Power, **15**, 6 (1999) 874-879.
- 39) 木村逸郎, ロケット工学 (1993) 501-503, 養賢堂.
- 40) Shioya S., Kohga M., Naya T., Burning Characteristics of Ammonium Perchlorate-based Composite Propellant Supplemented with Diatomaceous Earth, Combustion and Flame, **161** (2014) 620-630.
- 41) Ghorpade V., Dey A., Jawale L., Kotbagi A., Kumar A., Gupta M., Study of Burn Rate Suppressants in AP-Based Composite Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **35** (2010) 53-56.
- 42) Ommen C., Jain S. R., Ammonium Nitrate: A Promising Rocket Propellant oxidizer, Journal of Hazardous Materials, **A67** (1999) 253-281.
- 43) Carvalheira P., Gadiot W., de Klerk W., Thermal decomposition of phase-stabilised ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) based propellants. The effect of iron (III) oxide burning-rate catalyst, Thermochemica acta, **269** (1995) 273-293.
- 44) Ommen C., Jain S. R., Phase-Stabilized Ammonium Nitrate-Based Propellants Using Binders with N-N Bonds, Journal of Propulsion and Power, **16**, 1 (2000) 133-138.
- 45) 宇宙航空研究開発機構, 大気圧グロープラズマによる硝酸アンモニウムの防湿加工処理, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, RR-11-005, (2012) 33-38.
- 46) Damse S., Waterproofing Materials for Ammonium Nitrate, Defense Science Journal, **54**,

- 4 (2004) 483-492.
- 47) 桑原卓雄, 篠崎昇, 硝安/Al 系コンポジット推進薬の燃焼機構, 工業火薬協会誌, **53**, 3 (1992) 131-135.
- 48) 宮内一夫, 山崎隆久, 桑原卓雄, 久保田浪之介, A3NPL 推進薬の燃焼, 工業火薬協会誌, **48**, 2 (1987) 77-84.
- 49) 梶田裕子, 斉藤猛男, 山谷寿夫, 霜田正隆, 岩間彬, GAP/AN/AP 系低公害推進薬の低圧における着火特性, 火薬学会誌, **57**, 1 (1996) 1-8.
- 50) 原泰毅, 奥永一郎, 中村英嗣, 硝酸アンモニウム系固体推進薬の経時変化, 工業火薬協会誌, **52**, 2 (1991) 406-411.
- 51) 荒川洋一, 甲賀誠, 都築寛達, 萩原豊, 硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性, 火薬学会誌, **58**, 2 (1997) 76-82.
- 52) 荒川洋一, 甲賀誠, 都築寛達, 萩原豊, 硝酸アンモニウム系推進薬 (第2報), 火薬学会誌, **58**, 2 (1997) 83-88.
- 53) 萩原豊, 市川敏夫, 新保博徳, 鈴木正大, 硝酸アンモニウム/HTPB 系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, 工業火薬, **52**, 6 (1991) 390-395.
- 54) Kapoor I., Srivastava P., Gurdip S., Nanocrystalline Transition Metal Oxides as Catalysts in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **34**, 4 (2009) 351-356.
- 55) Kulkarni P., Reddy T., Nair J., Nazare A., Talawar M., Mukundan T., Asthana S., Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TAB): potential energetic ballistic modifiers, Journal of hazardous materials, **123**, 1-3 (2005) 54-60.
- 56) Muthiah R., Varghese T., Rao S., Ninan K., Krishnamurthy V., Realization of an Eco-Friendly Solid Propellant Based on HTPB-HMX-AP System for Launch Vehicle Applications, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **23**, 2 (1998) 90-93.
- 57) Zhao F., Chen P., Li S., Effect of ballistic modifiers on thermal decomposition characteristics of RDX/AP/HTPB propellant, Thermochemica acta, **416** (2004) 75-78.
- 58) Böhnlein-Mauß J., Eberhardt A., Fischer T., Foamed Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **27** (2002) 156-160.
- 59) 市田正人, 久保田浪之介, 銀線入り固体推進薬の燃焼速度, 工業火薬協会誌, **41**, 3 (1980) 141-147.
- 60) Stephens M., Petersen E., Reid D., Carro R., Seal S., Multi-Parameter Study of Nanoscale TiO₂ and CeO₂ Additives in Composite AP/HTPB Solid Propellants, Propellants,

- Explosives, Pyrotechnics, **35**, 2 (2010) 143-152.
- 61) Fujimura K, Miyake A., Effect of the Particle Size of Ferric Oxide on the Thermal Decomposition of AP-HTPB Composite Propellant, Science and Technology of Energetic Materials: Journal of the Japan Explosive Society, **69**, 5 (2008) 149-154.
 - 62) Joshi S., Patil P., Krishnamurthy V., Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide, Defence Science Journal, **58**, 6 (2008) 721-727.
 - 63) Zhi J., Shu-Fen L., Feng-Qi Z., Zi-Ru L., Cui-Mei Y., Yang L., Shang-Wen L., Research on the Combustion Properties of Propellants with Low Content of Nano Metal Powders, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **31**, 2 (2006) 139-147.
 - 64) Kohga M., Hagihara Y, Burning Characteristics of Fuel-rich AP/HTPB composite Propellant Added with Iron Oxide, Science and Technology of Energetic Materials: Journal of the Japan Explosive Society, **64**, 3 (2003) 110-115.
 - 65) 滝下幸男, 恩田敏男, 武井由紀子, 東原千春, NaNO₃-AP 系推進薬および Mg-AP 系推進薬の燃焼, 火薬学会誌, **60**, 2 (1999) 76-82.
 - 66) Chakravarthy S., Price E., Sigman K., Mechanism of Burning Rate Enhancement of Composite Solid Propellants by Ferric Oxide, Journal of Propulsion and Power, **13**, 4 (1997) 471-480.
 - 67) 馬崎運, 甲斐竜己, 御手洗善昭, AP/AMMO 推進薬の燃焼速度特性, 火薬学会誌, **53**, 1 (1992) 25-30.
 - 68) Kohga M., Nishino S., Burning Characteristics of Ammonium Nitrate-based Composite Propellants Supplemented with Ammonium Dichromate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **34**, 4 (2009) 340-346.
 - 69) Ikeda K., Kubo D., Sato E., Gas-generating agent composition and gas generator employing the same, WO2002030850 (2002)
 - 70) Zimmer-Galler R., Correlations between deflagration characteristics and surface properties of nitramine-based propellants., AIAA Journal, **6**, 11 (1968) 2107-2110.
 - 71) Cohen N. S., Price C. F., Combustion of nitramine propellants, Journal of Spacecraft and Rockets, **12**, 10 (1975) 608-612.
 - 72) Kumar R. N., Strand L. D., Theoretical Combustion Modeling Study of Nitramine Propellants, Journal of Spacecraft and Rockets, **14**, 7 (1977) 427-433.
 - 73) McCarty K., Isom K., Jacox J., Nitramine propellant combustion, AIAA/SAE/ASME 15th Joint Propulsion Conference (1979) 1-13.
 - 74) 椿淳一郎, 早川修, 現場で役立つ粒子径計測技術 (2001) 120, 日刊工業新聞社.

- 75) Krishnan S., Jeenu R., Combustion characteristics of AP/HTPB propellants with burning rate modifiers, *Journal of Propulsion and Power*, **8**, 4 (1992) 748-755.
- 76) 得猪治輔, 岩間彬, 森本国雄, 斉藤猛男, 堀恵一, 低公害・無煙推進薬—GAP/硝安系—の製造と応用, 工業火薬協会平成元年度秋季講演会要旨集 (1989) 63.
- 77) 早川宗八郎, 粉体物性測定法 (1973) 253, 朝倉書店.
- 78) Kubota N., Sakamoto S., Combustion Mechanism of HMX, Propellant, Explosives, *Pyrotechnics*, **14**, 1 (1989) 6-11.
- 79) 山谷寿夫, 岩間彬, 得猪治輔, 多泡性推進薬の燃焼および爆轟性に関する研究 (第一報) —ミクロスフィアを含む推進薬—, 工業火薬, **43**, 6 (1982) 381-386.
- 80) 「NASA Chemical Equilibrium with Applications (CEA)」
<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/> (アクセス日:2014/1/31)
- 81) Oyumi Y., Anan T., Bazaki H., Harada T., Plateau Burning Characteristics of AP Based Azide Composite Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **20**, 3 (1995) 150-155.
- 82) Cohen N. S., Hightower J. O., An Explanation for Anomalous Combustion Behavior in Composite Propellants, *Proceedings of the 29th JANNAF Combustion Meeting* (1992) 253–273.
- 83) Brill T. B., Budenz B. T., Flash Pyrolysis of Ammonium Perchlorate-Hydroxyl-Terminated-Polybutadiene Mixtures Including Selected Additives, *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, edited by V. Yang, T. B. Brill, and W. Ren, Vol. 185, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, AIAA (2000) 3-32.
- 84) Freeman J. M., Price E.W., Chakravarthy S. R., Sigman R. K., Contribution of Monomodal AP/HC Propellants to Bimodal Plateau- Burning Propellants, *AIAA Paper* (1998) 1-14.
- 85) Stephens M., Petersen E., Reid D., Carro R., Seal S., Nano Additives and Plateau Burning Rates of Ammonium-Perchlorate-Based Composite Solid Propellants, *Journal of Propulsion and Power*, **25**, 5 (2009) 1068-1078.
- 86) 火薬学会, エネルギー物質ハンドブック第2版 (2010) 139, 共立出版.
- 87) Fong C., Hamshere B., The mechanism of burning rate catalysis in composite HTPB-AP propellant combustion, *Combustion and Flame*, **65**, 1, 61-69 (1986) 61-69.
- 88) Singh G., Kapoor S., Tiwari S., Felix S., Studies on energetic compounds part 15: Transition metal salts of NTO as potential energetic ballistic modifiers for composite solid propellants, *Journal of Energetic Materials*, **20**, 4, 309-327 (2002) 309-327.

- 89) Sinditskii V., Egorshv V., Levshenkov A., Serushkin V., Ammonium Nitrate: Combustion Mechanism and the Role of Additives, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **30**, 4 (2005) 269-280.
- 90) 久保田浪之介, ロケット燃焼工学 (1995) 179, 日刊工業新聞社.
- 91) J. Chen and T. B. Brill, Chemistry and kinetics of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and diisocyanate-HTPB polymers during slow decomposition and combustion-like conditions, Combustion and Flame, **87**, 3-4 (1991) 217-232.
- 92) Maruizumi H., Fukuma D., Shirota K., Kubota N., Thermal Decomposition of RDX Composite Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **7**, 2 (1982) 40-45.
- 93) An C., Wang J., Xu W., Li F., Preparation and Properties of HMX Coated with a Composite of TNT/Energetic Material, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **35**, 4 (2010) 365-372.
- 94) Kissinger H.E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, Journal of Research of the National Bureau of Standards., **57** (1956) 217-21.
- 95) Kissinger H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analytical Chemistry, **29** (1957) 1702-1706.
- 96) Liu L., Li F., Tan L., Ming L., Yi Y., Effects of Nanometer Ni, Cu, Al and NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **29**, 1 (2004) 34-38.
- 97) Kohga M., Moriguchi T., Hagihara Y., Effects of catalysts on burning rates of ammonium perchlorate based composite propellants, Memoirs of the National Defense Academy, Japan, **34**, 2 (1995) 57-61.
- 98) Atwood A., Boggs T., Curran P., Parr T., Hanson-Parr D., Price C., Wiknich J., Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 2: Determination of Burning Rate Temperature Sensitivity, Journal of Propulsion and Power, **15**, 6 (1999) 748-752.
- 99) Mathew S., Krishnan K., Ninan K., A DSC Study on the Effect of RDX and HMX on the Thermal Decomposition of Phase Stabilized Ammonium Nitrate, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **23**, 3 (1998) 150-154.
- 100) Oxley J., Smith J., Wang W., Compatibility of ammonium nitrate with monomolecular explosives. 1, The Journal of Physical Chemistry, **98** (1994) 3893-3900.
- 101) Nakamura H., Nakashita G., Katoh K., Hara Y., The thermal behavior of RDX and RDX-HTPB propellants, Kayaku Gakkaishi (Science and Technology of Energetic Materials), **55**, 4 (1994) 160-165.
- 102) Kohga M., Burning Rate Characteristics of Ammonium Perchlorate-Based Composite

- Propellant Using Bimodal Ammonium Perchlorate, *Journal of propulsion and power*, **24**, 3 (2008) 499-506.
- 103) Kubota N., Masamoto T., Flame structures and burning rate characteristics of CMDB propellants, *Symposium (International) on Combustion* (1977) 1201-1209.
- 104) 桑原卓雄, ニトラミン/AP系コンポジット推進薬の燃焼機構, *工業火薬協会誌*, **47**, 3 (1986) 137-143.
- 105) Lengellé G., Duterque J., Trubert J., *Physico-Chemical Mechanisms of Solid Propellant Combustion, Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, edited by V. Yang, T. B. Brill, and W. Ren, Vol. 185, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, AIAA (2000) 287-334.

学会発表等

1. 投稿論文

- (1) Makoto Kohga, Tomoki Naya, Kayoko Okamoto
「Burning Characteristics of Ammonium-Nitrate-Based Composite Propellants with a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene/Polytetrahydrofuran Blend Binder」
International Journal of Aerospace Engineering, Article ID 378483 (2012) 1-9.
- (2) Makoto Kohga, Tomoki Naya, Shingo Shioya
「Viscoelastic and Thermal Decomposition Behaviors of Polytetrahydrofuran Binder Prepared Using Glycerin as a Crosslinking Modifier」
Journal of Applied Polymer Science, **128**, 3 (2013) 2089-2097.
- (3) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Influences of Particle Size and Content of HMX on Burning Characteristics of HMX-based Propellant」
Aerospace Science and Technology, **27**, 1 (2013) 209-215.
- (4) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Burning Characteristics of Ammonium Nitrate-based Composite Propellants Supplemented with MnO₂」
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **38**, 1 (2013) 87-94.
- (5) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Burning Characteristics of Ammonium Nitrate-based Composite Propellants Supplemented with Fe₂O₃」
Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **38**, 4 (2013) 547-554.
- (6) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Influences of Particle Size and Content of RDX on Burning Characteristics of RDX-based Propellant」
Aerospace Science and Technology, **32**, 1 (2014) 26-34.
- (7) Shingo Shioya, Makoto Kohga, Tomoki Naya
「Burning characteristics of ammonium perchlorate-based composite propellant supplemented with diatomaceous earth」
Combustion and Flame, **161**, 2 (2014) 620-630.

- (8) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Influence of Catalyst Size on Burning Characteristics of AN-based Propellants
Supplemented with Fe₂O₃」
Journal of Propulsion and Power, in press.
- (9) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of AN/nitramine-based
composite propellant」
Journal of Energetic Materials, under review.
2. 口頭発表
- (1) 納谷知希, 甲賀誠
「二酸化マンガンを燃焼促進剤として用いた硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性」
化学工学会札幌大会講演要旨集, C209, pp.40
2011.8.26 北海道大学
- (2) Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Influences of Content and Diameter of HMX on Burning Characteristics of HMX
Based-propellant」
The 4th International Symposium on Energetic Materials and their Application, 16-A2-2,
pp.20
2011.11.16 沖縄県那覇市自治会館
- (3) Shingo Shioya, Tomoki Naya, Makoto Kohga
「Influence of Diatomaceous Earth on Burning Characteristics of AP/HTPB Composite
Propellant」
The 4th International Symposium on Energetic Materials and their Applications,
17-PP-06, pp.94
2011.11.17 沖縄県那覇市自治会館
- (4) 納谷知希, 甲賀誠
「酸化鉄を燃焼促進剤として用いた硝酸アンモニウム系推進薬の燃焼特性」
第 55 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 1B03
2011.11.30 愛媛県県民文化会館

- (5) 甲賀誠, 納谷知希
「高性能爆薬を用いたロケット用燃料の燃焼特性」
第2回日本爆傷研究会要旨集,
2012.1.21 防衛医科大学校
- (6) 甲賀誠, 納谷知希
「シクロテトラメチレンテトラニトロアミン系コンポジット推進薬の燃焼特性に及ぼす酸化剤粒子径の影響」
粉体工学会 2012 年度春期研究発表会要旨集, 一般-27,
2012.5.23 メルパルク京都
- (7) 納谷知希, 甲賀誠
「RDX/HTPB 系推進薬の燃焼特性に及ぼす RDX 粒子径と含有率の影響」
火薬学会 2012 年度春季研究発表会要旨集, 33, pp.81
2012.5.25 慶應義塾大学
- (8) 塩谷真吾, 納谷知希, 甲賀誠
「珪藻土を添加した AP 系コンポジット推進薬の引張り特性と燃焼速度特性」
火薬学会 2012 年度春季研究発表会要旨集, 34, pp.83
2012.5.25 慶應義塾大学
- (9) 甲賀誠, 納谷知希
「コンポジット推進薬の高性能化に関する研究」
防衛技術シンポジウム要旨集, P-15
2012.11.13-14 ホテルグランドヒル市ヶ谷
- (10) 甲賀誠, 納谷知希, 塩屋真吾
「平均分子量 260 の glycerol propoxylate を架橋剤で用いた polytetrahydrofuran バイ
ンダーの機械的特性と熱分解性」
火薬学会 2012 年度秋季研究発表会要旨集, 39, pp.91-92
2012.11.16 KKR 鹿児島敬天閣
- (11) 納谷知希, 甲賀誠
「AN 系推進薬の燃焼特性に及ぼすニトラミンの影響」
火薬学会 2012 年度秋季研究発表会要旨集, 23, pp.55-56
2012.11.15 KKR 鹿児島敬天閣

(12)塩屋真吾, 納谷知希, 甲賀誠

「珪藻土を添加した AP 系推進薬の引張特性と燃焼速度特性(2)」

火薬学会 2012 年度秋季研究発表会要旨集, 13, pp.33-35

2012.11.15 KKR 鹿児島敬天閣

(13)納谷知希, 甲賀誠

「酸化鉄(III)を燃焼促進剤として添加した AN 系推進薬の燃焼特性に及ぼす酸化鉄粒子径の影響」

火薬学会 2013 年度春季研究発表会要旨集, 12, pp.31-32

2013.5.16 慶應義塾大学

(14)納谷知希, 甲賀誠

「燃焼促進剤を添加した AN/RDX 系推進薬の燃焼特性」

火薬学会 2013 年度春季研究発表会要旨集, 13, pp.33-34

2013.5.16 慶應義塾大学

(15)甲賀誠, 納谷知希

「AP/AN 水溶液の凍結乾燥」

火薬学会 2013 年度春季研究発表会要旨集, 50, pp.133-134

2013.5.16 慶應義塾大学

(16)今井彩織, 納谷知希, 甲賀誠

「凍結乾燥による過塩素酸アンモニウム/硝酸アンモニウムの晶析」

化学工学会盛岡大会 2013(3 支部合同大会)研究発表講演要旨集, B119,

2013.8.8 岩手大学

(17)今井彩織, 甲賀誠, 納谷知希

「凍結乾燥で調製した AP/AN 粒子の熱的特性—液体のまま凍結乾燥させた場合」

2013 年度火薬学会秋季研究発表講演会要旨集, 30, pp.79-80

2013.12.12 海峡メッセ下関

3. 受賞歴

(1) The Excellent Young Scientist Award

The 4th International Symposium on Energetic Materials and their Applications

2011.11.18

(2) 優秀講演賞

平成 24 年度火薬学会秋季研究発表会

2012.11.15