

AP/HTPB系コンポジット推進薬の燃焼速度ならびに スラリー粘度におよぼす有機鉄化合物の効果

萩原 豊*, 伴木政士*, 川村和郎*, 伊東 威*

燃焼触媒ならびに界面活性剤としての効果が期待できる金属石けん型の有機鉄化合物である乳酸第1鉄(Fe·L), クエン酸第2鉄(Fe·C)とフマル酸第1鉄(Fe·F)が, AP/HTPB系推進薬の燃焼速度(r)およびスラリー粘度低下におよぼす効果を調べた。その結果次の知見をえた。1) Fe·LとFe·Fの r におよぼす効果は全圧力範囲(1~70kgf/cm²)にわたり, Fe₂O₃およびフェロセンのそれとはほぼ同程度であった。しかし, Fe·Cの効果は低燃焼圧力領域(1~2kgf/cm²)ではFe₂O₃およびフェロセンとはほぼ同程度であったが, 高圧力領域(70kgf/cm²)に近づくに従ってその効果はなくなった。2) 触媒の作用機構としては, Fe·Lは気相での熱移動速度を増加させる機構(フェロセンと同じ)によって, また, Fe·FとFe·Cは固相での発熱量を増加させる機構(Fe₂O₃と同じ)によってそれぞれ r を増加すると推定された。3) 本実験で用いた有機鉄化合物はいずれもスラリー粘度の低下にはほぼ同程度の効果を示した。

1. まえがき

過塩素酸アンモニウム(以下APと記す)/末端水酸基ポリブタジエン(以下HTPBと記す)系コンポジット推進薬の燃焼触媒として, 種々の金属酸化物が使用され, なかでも酸化第二鉄(以下Fe₂O₃と記す)は広く用いられている。これらの触媒粒子の添加は燃焼触媒として有効であるが, スラリー粘度の上昇の原因となり, 推進薬製造性に問題を提起する。そこで, スラリー粘度を上昇させず, しかも, バインダーに溶解して均一分散するフェロセン誘導体が燃焼触媒として注目されるようになり, これに関して多くの報告がなされてきた¹⁾²⁾。このフェロセン類はFe₂O₃と異なって添加量を増加しうること大きな利点である。燃焼触媒としての効果は燃焼圧力でやや異なるようであるが, Fe₂O₃のそれとはほぼ同程度と見なされる¹⁾。

以上から, 金属石けん型の有機鉄化合物についても推進薬の燃焼触媒としての効果と, 併せて, 界面活性剤としてのスラリー粘度の低下効果とが期待される。本実験においては, 3種の金属石けん型の有機鉄化合物が推進薬の燃焼速度およびスラリー粘度低下におよぼす効果を調べた。なお, 比較にはFe₂O₃とフェロセンを用いた。

2. 実 験

昭和62年12月25日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

2.1 試 料

用いたAPは試薬1級品(関東化学製)で, 5分間振動ミル(三英製作所B-1型)で粉碎されたものである。この粒度分布をFig. 1-aに, 形状をFig. 1-bに示す。なお, 粒度分布は画像解析装置(オムニコンFAS II)を用いて調べられた。用いられた燃焼触媒は試薬1級品である。推進薬の組成をTable 1に示す。推進薬の基本組成はAP 78wt%, HTPB 22wt%である。硬化剤にはisophorone diisocyanateをHTPBに対して7.0

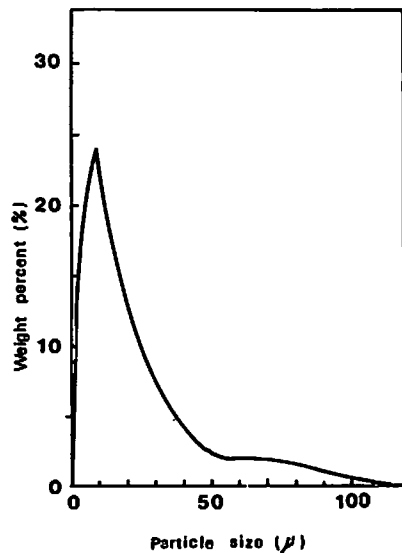


Fig. 1-a The particle size distribution.

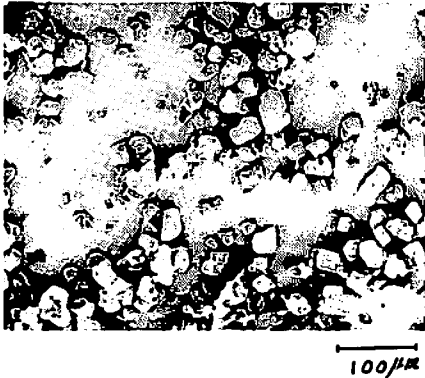


Fig. 1-b Scanning electron micrograph of AP particles.

Table 1 Propellant composition, used this study (parts by weight).

Ingredients	Parts
HTPB*	22.0
AP**	78.0
Catalyst	0.44

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

** AP=Ammonium perchlorate (Kanto Chemical Co. Irregular Form)

wt%, 燃焼触媒はAPに対して2.0wt%, それぞれ外割で添加した。

2.2 燃焼速度の測定

試料推進薬はφ10×50mmの大きさに形成された。燃焼速度は密閉型燃焼器を用いて、大気圧から70kgf/cm²までの範囲で測定された。すなわち、加圧には窒素ガスを用い、推進薬初期温度としては15±1.5℃ならびに65±2℃それぞれの下でおこなわれた。測定法としてはストランドに線径0.25mmのヒューズを20mm間隔で入れ、この二本のヒューズの切断時の時間間隔をユニバーサルカウンター(岩通5C-7261)で測定する方法を用いた。なお、リストラクターとしてはセロテープを用いた³⁾。

2.3 粘度の測定

スラリー粘度はFig. 2に示される毛細管押出式粘度計で測定された。見かけ粘度(7a)は次式のHagen-Poiseuilleの式で求められた。

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

ここで、Lは毛細管長(0.2cm), Rは毛細管半径(0.36cm), Pは押出圧力(0.5kgf/cm²), Qは試料流量(cm³)

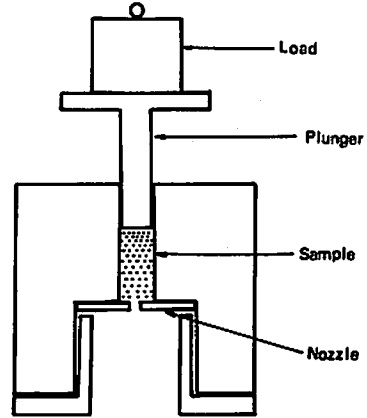


Fig. 2 The viscometer used in this study.

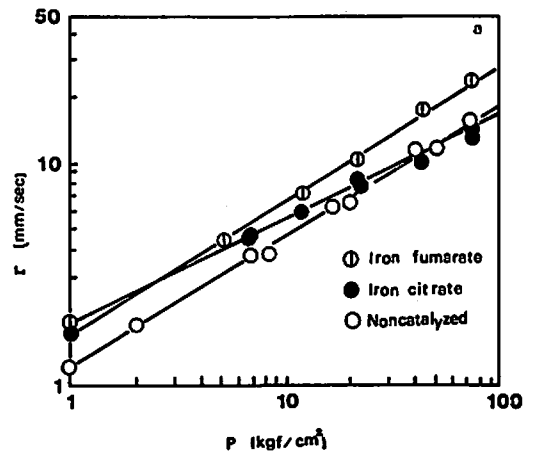


Fig. 3-a Effects of organoiron compounds on burning rate.



Fig. 3-b Effects of organoiron compounds on burning rate.

である。なお、測定は20±1℃ならびに45±1.5℃で行われた。本実験においては、末端補正⁴⁾は行われていない。

3. 実験結果および考察

3.1 燃焼速度におよぼす触媒の効果

金属石けん型の有機鉄化合物の燃焼触媒として、乳酸第一鉄($\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$, 以下Fe·Lと略す), クエン酸第二鉄($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 以下Fe·Cと略す)とフマル酸第一鉄($\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_2$, 以下Fe·Fと略す)を用いた。また, 比較のために, Fe_2O_3 とフェロセン($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)も用いられた。Fig. 3-a, bに燃焼速度におよぼす各触媒の効果を示す。同図によれば, Fe·Cの効果は, 低圧側(1~2kgf/cm²)では Fe_2O_3 とほぼ同程度認められるが, 圧力が高くなるに従って効果は減少し, 高圧側(70kgf/cm²)では基準試料の燃焼速度とほぼ等しくな

り, その効果はほとんど認められない。Fe·FとFe·Lの効果は全圧力範囲(1~70kgf/cm²)で Fe_2O_3 とフェロセンのそれとほぼ同程度であることがわかった。Fig. 3に基づき, 各試料の圧力指数(n)を求めた。この結果をTable 2に示す。Fe·Cを添加した場合は $n=0.45$ とやや低いが, 他の添加物では基準試料のそれとほぼ同じで, 0.50~0.62であった。

3.2 触媒の作用機構

推進薬燃焼表面において, 次のエネルギーバランスの式が成立する⁵⁾。

$$r\rho(C(T_s - T_0) - Q_s) = \lambda_g \phi_s^+ \quad (2)$$

ここで, r は燃焼速度(cm/sec), ρ は推進薬密度(g/

Table 2 Pressure index of propellants used in this work.

Propellant	Pressure index (n)
AP**+HTPB*	0.59
AP+HTPB+Iron oxide	0.53
AP+HTPB+Ferrocene	0.50
AP+HTPB+Iron citrate	0.45
AP+HTPB+Iron fumarate	0.59
AP+HTPB+Iron lactate	0.62

* HTPB= Hydroxyl-terminated polybutadiene

** AP= Ammonium perchlorate

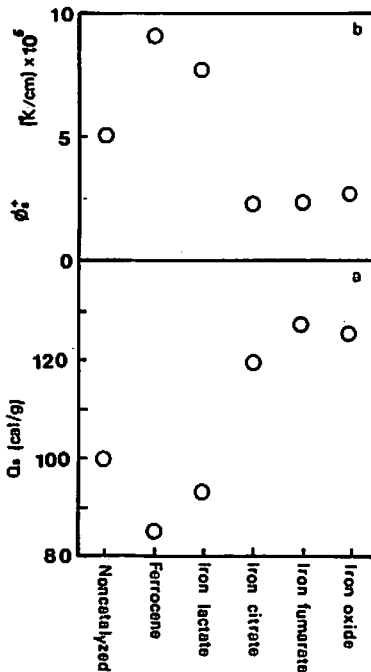


Fig. 4 Effects of organoiron compounds on Q_s and ϕ_s^+ .

cm³), C は推進薬比熱(cal/g·°K), T_s は推進薬表面温度(°K), T_0 は推進薬初期温度(°K), Q_s は推進薬表面の発熱量(cal/g), λ_g は気相の熱伝導率(cal/cm·sec·°K), ϕ_s^+ は推進薬表面でのガス側の温度勾配(°K/cm)である。

AP系コンボジット推進薬の T_0 は初期温度, 組成ならびに燃焼圧力に関係なく約500℃といわれ⁶⁾, 一方, 組成と燃焼圧力が同じであれば, Q_s と ϕ_s^+ は初期温度に関係なくほぼ一定値を取ると考えられる⁵⁾。本実験では, $T_0 = 15 \pm 1.5^\circ\text{C}$ と $65 \pm 2^\circ\text{C}$ について, $P = 40\text{kgf/cm}^2$ で r を測定した。これらの r の値と上述の仮定が成立するものとして式(2)から, Q_s と ϕ_s^+ を算出した。その結果をFig. 4に示す。なお, 計算には, $\rho = 1.6$ (g/cm³), $C = 0.3$ (cal/g·°K), $\lambda_g = 2 \times 10^{-4}$ (cal/cm·sec·°K), $T_s = 500^\circ\text{C}$ の値を用いた。同図の Q_s (Fig. 4-a)について, フェロセンとFe·Lを添加した場合の値は基準試料のそれより低く, Fe_2O_3 , Fe·FとFe·Cの場合は高いことがわかる。一方, ϕ_s^+ (Fig. 4-b)について, フェロセンとFe·Lを添加した場合の値は基準試料のそれより高く, Fe_2O_3 , Fe·FとFe·Cの場合は低いことがわかる。フェロセンと Fe_2O_3 は触媒作

用機構を異にして、フェロセンは主に気相における熱移動速度を増加させ、一方、 Fe_2O_3 は主に固相における発熱量を増加することによって r を増加させるといわれている⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この考えに従えば、 $\text{Fe}\cdot\text{L}$ は気相での熱移動速度を増加させることで、 $\text{Fe}\cdot\text{F}$ と $\text{Fe}\cdot\text{C}$ は固相での発熱量を増加させることで、それぞれ r を増加させたと考えられる。

3.3 スラリー粘度におよぼす添加物の効果

測定結果をFig. 5に示す。同図によれば、 Fe_2O_3 添加の場合、基準試料と比較すれば、粘度増加が見られ、温度上昇と共にその傾向は増大することがわかる。すなわち、 Fe_2O_3 を添加したスラリーの粘度は、20℃

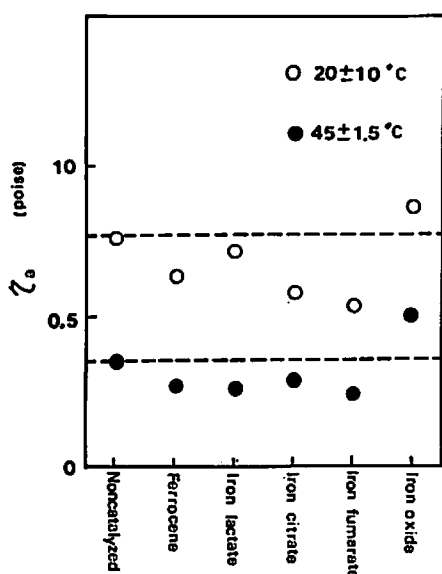


Fig. 5 Effects of organoiron compounds on viscosity.

で基準試料の約1.2倍、45℃で約1.4倍であった。一方、有機鉄化合物添加の場合、程度の差はあるが、いずれも粘度を低下させ、温度上昇と共にその効果はわずかであるが大きくなっている。45℃においては、

これらの有機化合物の粘度低下の効果はほぼ同程度と見なせる。

4. 結 言

燃焼触媒ならびに界面活性剤としての効果が期待できる金属石けん型の有機鉄化合物である乳酸第1鉄($\text{Fe}\cdot\text{L}$)、クエン酸第2鉄($\text{Fe}\cdot\text{C}$)とフマル酸第1鉄($\text{Fe}\cdot\text{F}$)が、AP/HTPB系推進薬の燃焼速度(r)およびスラリー粘度低下におよぼす効果を調べた。その結果は次のように総括される。

- 1) $\text{Fe}\cdot\text{L}$ と $\text{Fe}\cdot\text{F}$ の r におよぼす効果は Fe_2O_3 とフェロセンのそれとはほぼ同程度であった。しかし、 $\text{Fe}\cdot\text{C}$ の効果は燃焼圧力が低い1~2 kgf/cm²では Fe_2O_3 、フェロセンとはほぼ同程度であったが、圧力が70kgf/cm²ではその効果はほとんどなくなる。
- 2) 触媒の作用機構としては、 $\text{Fe}\cdot\text{L}$ は気相熱移動機構によって、また、 $\text{Fe}\cdot\text{F}$ と $\text{Fe}\cdot\text{C}$ は固相発熱機構によってそれぞれ r を増加させると推定された。
- 3) 本実験で用いた有機鉄化合物はいずれもスラリー粘度低下にはほぼ同程度の有効性が認められた。

文 献

- 1) 森本国雄, 横山 章, 角 穆, 俊出成公, 中村 英一, 工業火薬協会誌, 36, 329(1973)
- 2) 大弓義夫, 辻角信男, 大村 績, 原田忠昌, 安星道宏, 工業火薬協会誌, 42, 144(1981)
- 3) 伊東 威, 工業火薬協会誌, 21, 2 (1960)
- 4) E. B. Bagley, J. Appl. phys., 28, 624 (1957)
- 5) 桑原卓雄, 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, 42, 334(1981)
- 6) J. A. Steinz, M. Summerfield, Aerospace and Mechanical Sciences Report NO.832, February 1969
- 7) 辻角信男, 大弓義久, 大村 績, 原田忠昌, 安星道宏, 工業火薬協会誌, 41, 287(1980)
- 8) 大弓義夫, 辻角信男, 大村 績, 原田忠昌, 安星道宏, 工業火薬協会誌, 42, 144(1981)

Effects of Organoiron Compounds on Burning Rate and Slurry Viscosity of AP-HTPB Composite Propellants

by Yutaka HAGIHARA*, Masashi BANKI*, Kazuro KAWAMURA*, Takeshi ITO*

This paper is concerned with an examination for catalytic effects and surfactant activity of organoiron compounds. In this work, iron lactate ($\text{Fe} \cdot \text{L}$), iron citrate ($\text{Fe} \cdot \text{C}$) and iron fumarate ($\text{Fe} \cdot \text{F}$) as test compounds and iron oxide (Fe_2O_3) and ferrocene as controls were used. Two percent by weight of each of the compounds was mixed with the ammonium perchlorate powder (AP). Using the AP and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) in the ratio of 78 to 22 by weight the test propellants were formulated. The results are as follows: 1) The effects of $\text{Fe} \cdot \text{L}$ and $\text{Fe} \cdot \text{F}$ on burning rate were identical with those of controls. While the effect of $\text{Fe} \cdot \text{C}$ on burning rate diminished with increase in pressure. 2) On the basis of a theoretical consideration for energy balance near burning surface it was estimated that $\text{Fe} \cdot \text{L}$ or $\text{Fe} \cdot \text{C}$ increases the temperature gradient of gas phase and $\text{Fe} \cdot \text{C}$, $\text{Fe} \cdot \text{F}$ or Fe_2O_3 increases the heat generated in the subsurface zone. 3) Every organoiron compound seems to behave as a surfactant, which resulted in decrease in slurry viscosity.

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