

フェロセン誘導体/VFAP系高燃焼速度コンボジット推進薬の研究 (第2報)

福間大蔵*, 宮崎繁文*, 岡本久夫*

液状フェロセン誘導体系高燃焼速度化触媒で、触媒効果や熱安定性に優れた性能を示す、2, 2 Bis(Ethyl Ferrocenyl) Propane(以後BEFPと略)と、ジェットミル型粉碎機で製造した、微粒過塩素酸アンモニウム(以後VFAPと略)をベースとする、高燃焼速度・高エネルギー推進薬の研究を行った。

VFAPを用いた推進薬の燃焼速度は、燃焼圧力5 MPaで20mm/s程度にまで大きくなるが、圧力指数も高くなる。VFAPとBEFPを組み合わせると、燃焼速度は40mm/s以上にまで高くなり、圧力指数も実用可能な値にまで低くなる。VFAPの結晶および熱分解特性を分析するとともに、平均粒径0.1 μ mの極微粒アルミニウム粉(以後UFAPと略)や銀線と組み合わせ、直填可能な、燃焼速度150mm/s以上の高燃焼速度でかつ高エネルギー推進薬が得られた。

1. 緒言

液状フェロセン誘導体系燃焼速度触媒と、VFAPからなる高燃焼速度コンボジット推進薬に関し、第1報¹⁾では液状フェロセン誘導体の試作ならびに単体の物理化学特性およびこれらの触媒を添加した、過塩素酸アンモニウム(以後APと略)や推進薬の熱分解特性、燃焼速度特性等を評価した結果、BEFPがもっとも優れた性能を示すことを報告した。

一方、酸化剤APによる高燃焼速度化として、平均粒径が1 μ m以下のAPで、UFAP(Ultra Fine AP)と呼ばれる極微粒AP^{2), 3)}や、萩原らの報告にある、特殊な製法で得られるAP⁴⁾は、推進薬の燃焼速度は高めるものの、圧力指数が高くなる可能性があり、また、APの製造も実験室的規模のものである。さらには、推進薬組成の高エネルギー化の余地もある。

筆者らは、工業的規模で製造可能な、平均粒径2 μ m以下のVFAP(Very Fine AP)とBEFPを組み合わせ高燃焼速度化を図るとともに、平均粒径0.1 μ mのUFAPの添加により、高燃焼速度でかつ高エネルギーの組成物の研究を試みた。この成果として得られた組成物と銀線を組み合わせ、コンボジット系推進薬における、燃焼速度の限界を求めた。

1993年9月10日受理

*日産自動車株式会社 宇宙航空事業部
〒167 東京都杉並区桃井3-5-1
TEL 03-3301-6650
FAX 03-3301-6714

2. 供試試料および実験方法

2.1 供試試料

触媒としては、第1報で示したシンコー技研試作のBEFPと、東京化成試作のジノルマルブチルフェロセン(以後di-nBFと略)および比較用固体触媒としての、堺化学精製の、平均粒径0.1 μ mの水酸化第2鉄を用いた。

APは、日本カーリット精製のロケット推進薬用APで、平均粒径200 μ mの中粒AP(以後APMと略)と、これをハンマーミル型粉碎機で細粉化した平均粒径25 μ mのAP(以後APFと略)、APFを随粉した平均粒径12.5 μ mのAPおよびAPMを富士産業精製のジェットミル型粉碎機で微粒化したVFAPの4種類のAPを供試した。

アルミニウム粉は、平均粒径5 μ mの細粒アルミ(以後FAIと略)と、真空冶金工業精製の、平均粒径0.1 μ mのVFAPを用いた。

銀線は、100, 200および300 μ mの、3種類の線径のものを評価した。

推進薬のバインダーは、日本合成ゴム精製の、アオン重合型末端水酸基ポリブタジエン(以降HTPBと略)・K-31を主剤とするHTPB系バインダー⁵⁾を用いた。推進薬の組成は、実験目的に応じ変更した。構成剤の配合に当たっては、すべて重量比で配合した。

2.2 実験方法

VFAPの粒度分布は、走査型電子顕微鏡(日本電子

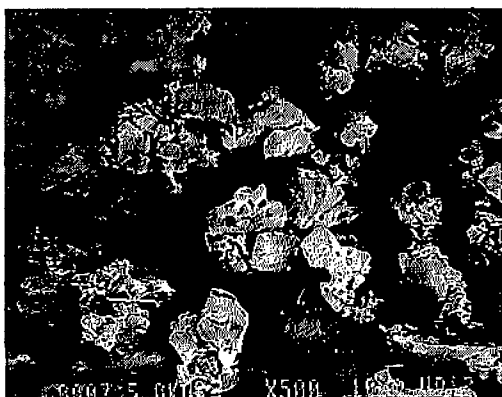
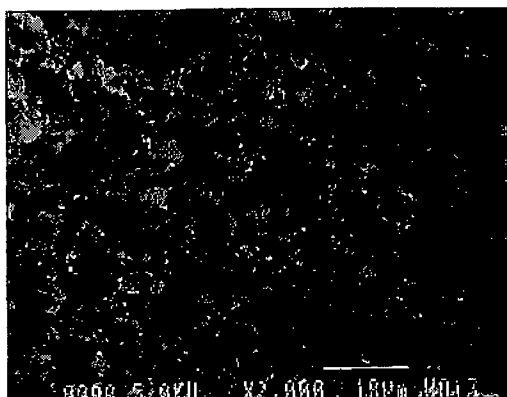


Fig. 1 SEM photographs of VFAP and fine AP

製JSM-820)で撮影した写真で測定した。分布のヒストグラムは100個のデータで作成した。

粉碎後のAP結晶の歪みや結晶子の変化は、理学電機製X線回折装置・RAD-ⅢA型で測定した。

熱分解特性は、理学電機製高圧TG・DTA装置(PTC-10A型)で、ヘリウムガス加圧下、昇温速度20℃/minで測定した。

推進薬スラリーの粘度は、東京計器製E型粘度計により、混和直後、温度60℃での粘度を測定した。

推進薬の燃焼速度はチムニー型ストランドバーナーを用い、窒素ガスで加圧し、さらにガスを流しながら測定した。銀線を埋め込んだ試料は、ストランドを切り出す厚さ20mmの平板状推進薬の成型時に、深さ10mmの位置に線を埋め込み、線の両端に張力をかけて硬化した。試験片は、銀線がストランドの軸方向の中心に位置するようにし、形状および燃焼速度の測定は、通常のストランド試験と同じにした。

3. 実験結果と考察

3.1 VFAPの特性

Fig. 1は、走査型電子顕微鏡で撮影したVFAPと

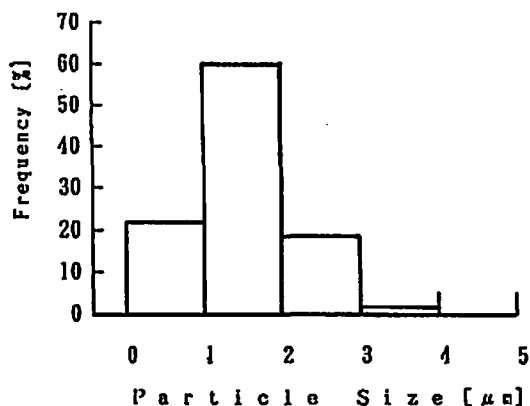


Fig. 2 Particle size distribution of VFAP

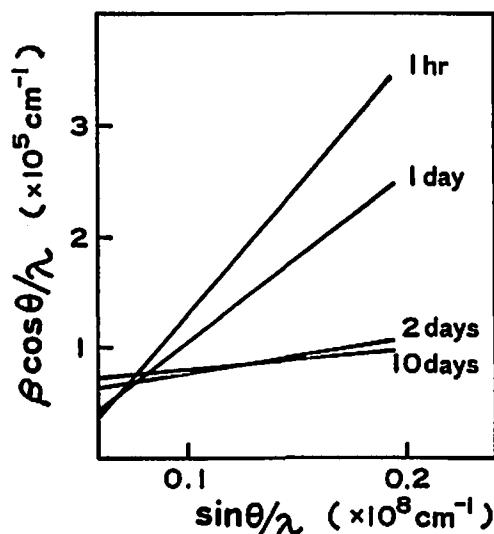


Fig. 3 Stress relief of VFAP

APFを比較したものである。従来型のハンマーミルで粉碎したAPFと比較すると、VFAPは粒径が小さくなっているばかりでなく、粒子の角が取れた球形度の高い粒子になっているのが特徴的である。

Fig. 2は、VFAPの粒度分布を示す。粒子は4μm以下で、1~2μmの範囲の粒子が約50%を占める。

VFAPは粉碎時に、結晶に大きな歪みが付加されることが考えられるので、粉碎後の結晶の歪み量および結晶子の大きさの変化を、X線回折で測定した。Fig. 3はHallの方法で、101-202の結晶面に注目し、粉碎後の経過時間と結晶歪みの関係を調べた結果である。 λ は測定X線波長、 β は結晶子の大きさによる回折線の拡がり、 θ は回折線のブラッグ角で、直線の勾配が歪み量を示す。粉碎直後のVFAPは著しい結晶歪みがあり、2日後以降に結晶は安定化する傾向が見られる。

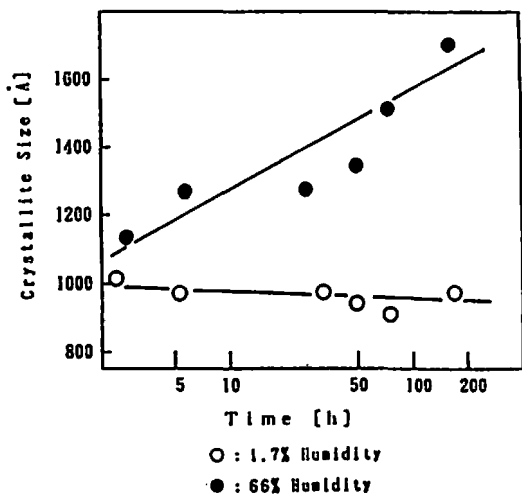


Fig. 4 Change of crystallite size of VFAP during storage

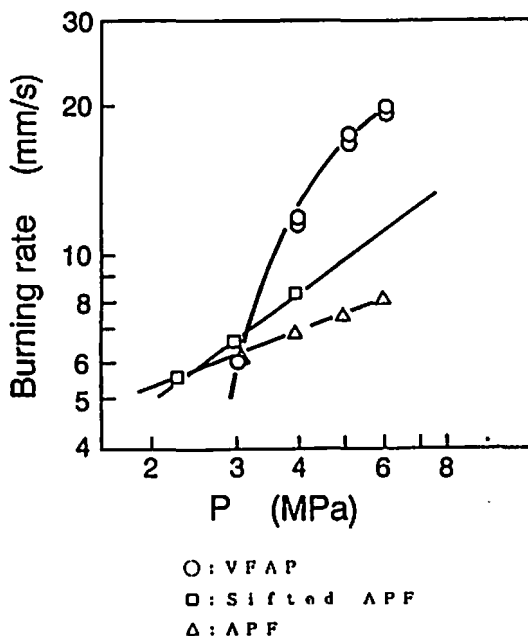


Fig. 6 Effect of particle size of AP on burning rates of propellants

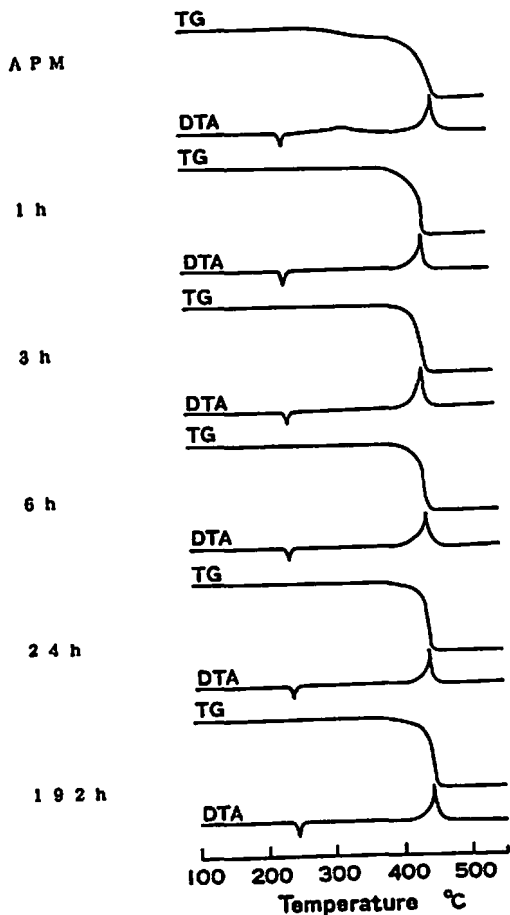


Fig. 5 Variation of TG and DTA curves with elapsed time after grinding VFAP

1.7%の乾燥状態としてVFAPを保管したときの、粒子の凝集特性ならびに湿度の影響を、同じくX線回折で測定した結果である。結晶子の平均の大きさはScherrerの式で算出した。乾燥状態で保管すれば凝集やケーキングの恐れはないように見える。しかし、加湿状態では、急激に凝集し、見かけの粒子径は大きくなる。

Fig. 5は、ヘリウムガス5 MPa加圧下での、VFAPと原料のAPMのTG・DTAカーブを比較したものである。APの熱分解は、一般に240℃近辺で結晶転移した後、300～350℃での低温発熱分解と、400℃近辺での高温発熱分解からなる。APMは約350℃でわずかに発熱分解した後、450℃以上で高温分解する。これに対しVFAPは、高温分解の1段で発熱分解する。また分解パターンおよび温度は粉砕後の経過時間との相関は見られず、粉砕による発熱ピーク温度の変化も認められない。

3.2 VFAP推進的の燃焼速度と粘度

予備試験の結果、VFAPを1成分系酸化剤とするHTPB系推進薬の製造限界組成は、バインダー/VFAP=22/78(重量比 以下同じ)となり、この組成でVFAPの燃焼速度特性を評価した。Fig. 6に、この組成で、酸化剤がVFAP、APFおよび篩粉APFそれぞれ1成分系の推進薬の燃焼速度を測定した結果を示す。VFAPによる燃焼速度増加効果は大きい、圧力指数が極端に大きくなり、VFAP単独での使用は困

一方、Fig. 4は、室温下で相対湿度66%の加湿状態と、

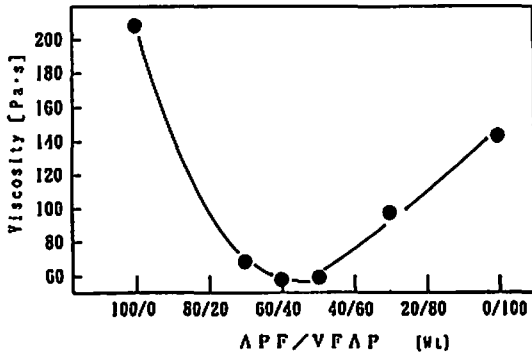


Fig. 7 Relation of slurry viscosity of propellant to AP composition

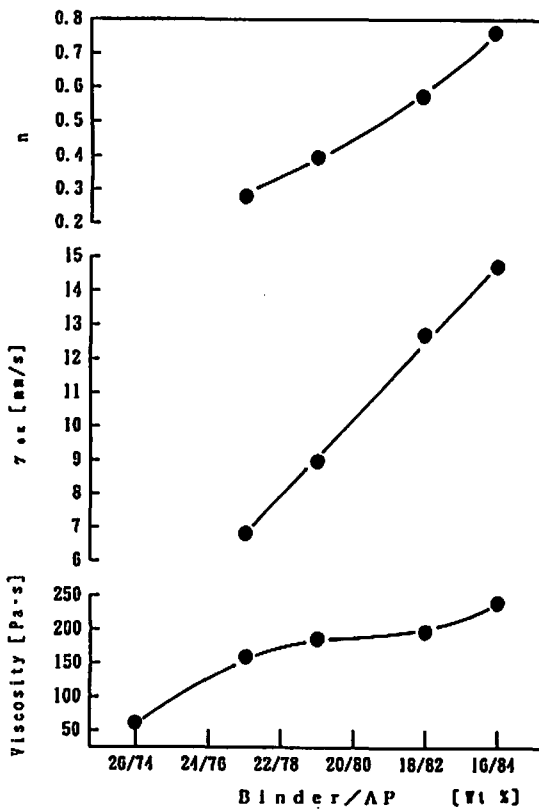


Fig. 8 Dependence of processability and combustion properties of propellants with bimodal AP on AP composition of them

難である。また燃焼圧力が2 MPa以下の圧力域では、燃焼中断が発生した。

これらの事から、VFAPを用いる場合、他の粒径のAPと組み合わせ酸化剤系を構成した。

Fig. 7は、スラリー粘度がもっとも低くなるAP配合を調べた実験結果で、APFとVFAPとの配合を変化

Table 1 Relation of elapsed time after grinding of VFAP to burning rate of propellant

Elapsed time [h]	r_{5K} [mm/s]	Pressure index (n)
1	6.21	0.450
3	5.88	0.452
6	6.02	0.477
24	5.88	0.474
96	6.03	0.504

したときの、配合比とスラリー粘度の関係を示した。推進薬の組成は、バインダー/AP=25/75とした。APF/VFAP=60/40のときにスラリー粘度がもっとも低くなるが、この比率は2成分系の粉体を混合する場合の、粉体の最密充填理論からみて妥当な結果と考えられる。⁶⁾

Fig. 8は、酸化剤系をAPF/VFAP=60/40としたときの、推進薬の混和限界と燃焼速度特性を測定した結果である。2成分系APでは、バインダー量16%の組成が混和限界となり、VFAP単独の系に比べ9%もバインダーが低減できる。ただし、燃焼速度はバインダー量に反比例し増加するものの、圧力指数も増加傾向を示し、このままでは実用に供することは難しい。

一方、Table 1はVFAPの、粉碎後の経過時間と燃焼速度との相関を調べた結果である。酸化剤系はAPM/VFAP=60/40、推進薬組成は、バインダー/AP=25/75とした。またVFAPはデシケーター中で保管した。

燃焼特性は、圧力5 MPaでの燃焼速度 (r_{5K}) と、圧力指数 (n) で評価したが、両特性とも、前述の熱分解特性同様、粉碎後の経過時間との相関性は認められなかった。ただ、デシケーターで保管しても、時間経過とともに一種のケーキングを起こし、粒度が大きくなりかつ球形度も低下することから、混和時の作業性が悪化するという問題が認められた。

3.3 液状フェロセン誘導体の触媒効果

Table 2は、VFAPとBEFPを組み合わせたときの、燃焼圧力5 MPaでの燃焼速度 (r_{5K}) を、2組成の推進薬で測定した結果である。VFAP成分のAP系より、2成分AP系のほうがBEFPの触媒効果が高くなる現象が見られた。

Table 3は、アルミニウム粉を添加した通常の高燃焼速度推進薬のAP系と触媒を、それぞれVFAPとBEFPに置換した推進薬の製造性と燃焼特性を調べた結果である。VFAPを用いることにより、燃焼速度は約35%上昇する。さらに、触媒の水酸化第2鉄を

Table 2 Catalytic effect of BEFP on burning rate of VFAP based propellants

Composition	Binder[wt%]	APF[wt%]	VFAP[wt%]	BEFP[wt%]	r_{SK} [mm/s]
A-1	22	-	78	0	15.7
A-2	22	-	78	3	35.8
B-1	16	50.4	33.6	0	14.5
B-2	16	50.4	33.6	3	44.4

Table 3 Effect of BEFP and VFAP on burning rate of aluminized propellant

Binder [wt%]	APM [wt%]	APF [wt%]	VFAP [wt%]	FAI [wt%]	FeOOH [wt%]	BEFP [wt%]	Viscosity [Pa·s]	r_{SK} [mm/s]	n
16	10.05	56.95	-	14.0	3.0	-	720	16.7	0.515
16	-	40.2	26.8	14.0	3.0	-	150	22.5	0.588
16	-	40.2	26.8	14.0	-	3.0	190	30.5	0.411

Table 4 Effect of Al particle size on burning rate of propellant

	without Al	FAI	UFAI
r_{SK} [mm/s]	6.0	6.8	9.3
n	0.487	0.373	0.326

BEFPに置き換えることにより35%増加する。また、スラリー粘度もAP系の変更で低下し、製造性が改良されている。しかしながら、液状のBEFPによるスラリー粘度低下効果は見られない。これは、水酸化第2鉄の粒径が $0.1\mu\text{m}$ と、VFAPよりさらに細かいことから、粒径 $25\mu\text{m}$ のAPFと $1.5\mu\text{m}$ のVFAPおよび水酸化第2鉄の3成分の粉体系となり、APFとVFAPの2成分粉体系より、最密充填になることが推察される。水酸化第2鉄をBEFPに置き換えた最大の効果は、圧力指数が大幅に低下し、ロケットモーターに適用した場合、ロケットの燃焼安定性が高まることと期待されることである。

3.4 UFAIの燃焼速度増加効果

Table 4は、APM/APF=50/50の酸化剤系を用いた、バインダー/AP=20/80の組成物において、粒径の異なるアルミニウム粉を外割りで5wt%添加した時の、アルミニウム粉の粒径と推進薬の燃焼速度の相関を求めた結果である。平均粒径 $5\mu\text{m}$ のFAIを添加しても燃焼速度は大きくなるが、UFAIの使用により燃焼速度は50%以上増加し、UFAIの燃焼速度への影響が大きいことが解る。また、圧力指数もアルミニウム粉の添加により低下している。

3.5 銀線の燃焼速度増加効果

推進薬に封入された金属線の、物理的な燃焼速度増

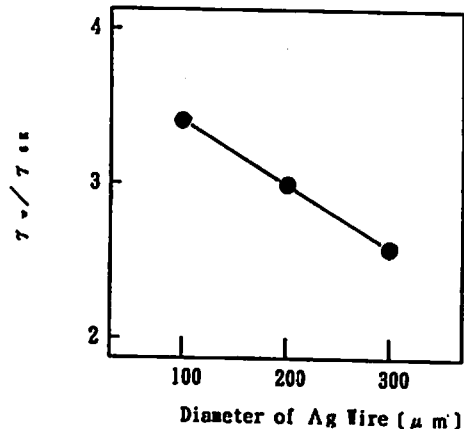


Fig. 9 Effect of Ag wire diameter on burning rate

加効果はよく知られている⁷⁾。Fig.9は、バインダー/APF/FAI/di-nBF=12/70.5/10/7.5の組成物で、燃焼圧力5MPaでの燃焼速度が 26mm/s の推進薬に、線径の異なる銀線を埋め込んだ試料における、線径と燃焼速度増加率との関係を示したものである。いずれの銀線でも燃焼速度は2倍以上増加し、また線径が細いほど増加率が高い。

3.6 BEFP, VFAP, UFAIおよび銀線の燃焼速度への総合効果

Table 5は、以上述べてきたBEFP, VFAP, UFAIおよび銀線それぞれの、燃焼速度増加効果を総合的に評価した結果を示す。またFig.10に、表中の組成2と3における銀線の燃焼速度増加を示した。

バインダー量が14%で、アルミニウム粉を10~14%含有する高エネルギー推進薬において、適切な触媒、

酸化剤およびアルミニウム粉を採用することにより、燃焼圧力5 MPaで40mm/s以上の高燃焼速度組成物が得られた。また、この組成物と銀線を組み合わせることにより、150mm/s以上の、直填可能な推進薬が実現できた。

4. 結 論

コンポジット系推進薬の高燃焼速度化には、触媒の添加、酸化剤の細粒化、金風線の封入等の方法がある。これらの要素毎の効果を評価するとともに、各要素の組み合わせによる高燃焼速度推進薬の研究を行った結果、以下に述べる結論を得た。

- (1) ジェットミルで粉碎製造した、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ のVFAPは、燃焼速度を大幅に大きくする効果をもつ。微粒であるにもかかわらず、球形度が高いため、推進薬の製造性を損なわない。
- (2) 粉碎直後のVFAPは、大きな結晶歪みがあり、この歪みが安定するのに粉碎後約48時間かかる。保管時の湿度にもよるが、通常のデシケーター保管程度の湿度管理では、粉碎後24時間経過したVFAPは、燃焼速度増加効果には変化は見られなかったものの、推進薬のスラリー粘度を高くし、作業性を悪化させた。したがって、VFAPを用い

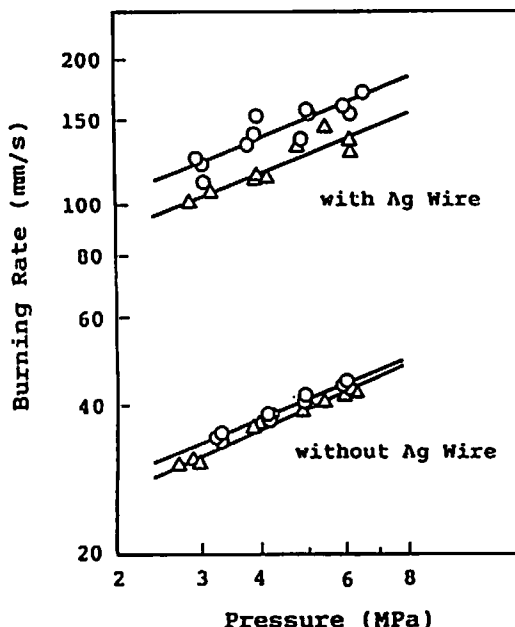


Fig. 10 Comparison of burning rate of propellants with and without Ag wire

- Prop.No. 2
- △ Prop.No. 3

Table 5 Composition and combustion properties of high burning rate propellant

Prop. No.	Binder [wt%]	APF [wt%]	VFAP [wt%]	FAI [wt%]	UFAI [wt%]	BEFP [wt%]	Ag Wire	r_{5K}	r_w/r_{5K} [mm/s]	n
1-1	14	38	38	10	—	5	○	149.0	3.62	0.381
1-2	14	38	38	10	—	5	×	41.2		0.354
2-1	14	38	38	7	3	5	○	151.0	3.66	0.397
2-2	14	38	38	7	3	5	×	41.3		0.404
3-1	14	36	36	14	—	5	○	128.0	3.20	0.392
3-2	14	36	36	14	—	5	×	40.0		0.430
4-1	14	36	36	11	3	5	○	—	—	—
4-2	14	36	36	11	3	5	×	40.5		0.398

* r_w : Burning rate of Ag wire embedded propellant

- る場合、粉碎後24時間内に使用する必要がある。
- (3) VFAPと平均粒径 $25\mu\text{m}$ 程度の細粒APを組み合わせたAP系では、細粒/VFAP=60/40 (重量比)の点で最密充填になると考えられる。この配合のAP系を用いると、推進薬スラリーの粘度がもっとも低くなり、低バインダー量推進薬の直填製造を可能にする。
 - (4) VFAPの欠点は、燃焼速度の圧力指数を増加することにある。この問題はBEFPと組み合わせる用いることにより解決される。さらには、アルミニウム粉の添加によっても圧力指数は低下し、突

用上、全く問題ない値となる。

- (5) アルミニウム粉による燃焼速度の増加も可能である。平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ のUFAIの添加により、燃焼速度は50%以上増加する。
- (6) 液状フェロセン誘導体で、もっとも触媒効果の高かったBEFPと組み合わせることにより、バインダー量14%、アルミニウム量14%の高エネルギー推進薬において、燃焼圧力5 MPaで40mm/s以上の高燃焼速度が得られる。さらに、線径 $100\mu\text{m}$ の銀線を封入することにより、150mm/sの燃焼速度をもつ組成物が、直填製造方式で製造可能と

なった。

文 献

- 1) 福岡大蔵, 宮崎繁文, 岡本久夫, 火薬学会誌, 55, 10 (1994)
- 2) D. A. Flanigan and W. D. Stehens, AFRPL-TR-71-126 (1971)
- 3) D. A. Flanigan, W. D. Stehens and S. L. Vance, AFRPL-TR-73-67 (1973)
- 4) 萩原 豊, 工業火薬, 50, 431 (1989)
- 5) 福岡大蔵, 鈴木 茂, 城田賢正, 原田都弘, 清水治昭, 工業火薬, 41, 156 (1980)
- 6) 特-926993 (1976)
- 7) 市田正人, 久保田浪之助, 工業火薬, 41, 141 (1980)

High burning rate composite propellants composed of ferrocene derivative catalysts and VFAP (II)

by Daizo FUKUMA*, Shigefumi MIYAZAKI*, and Hisao OKAMOTO*

High burning rate and high energy HTPB composite propellant composed of HTPB, 2, 2 - bis(ethyl ferrocenyl)propane (BEFP), one of the liquid ferrocene derivative catalysts, very fine ammonium perchlorate (VFAP), ultra fine aluminum powder (UFAl) and silver wire was investigated.

As the 2nd report of this investigation, crystallographic and physico-chemical properties of VFAP were studied by means of X-ray diffraction and TG-DTA analysis. The VFAP was strongly affected by humidity but sharply accelerated the burning rate of the propellant. On the other hand, the defect of VFAP was the increase of pressure index of the propellant.

The burning rate was increased with combined effect of BEFP and VFAP up to 40mm/s at 5MPa and the pressure index was decreased to around 0.4.

An excellent high burning rate propellant was finally developed with combination of BEFP, VFAP, UFAl and silver wire and 150mm/s of burning rate was achieved.

(*Aerospace Division, Nissan Motor Co., LTD. 3-5-1, Momoi, Suginami, Tokyo 167, Japan)