

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 (I)

萩原 豊*, 市川敏夫*, 鈴木正大*, 甲賀 誠*

いろいろの用途のために多種多様の酸化鉄が製造されている。本実験においては、これらの酸化鉄を過塩素酸アンモニウム/末端水酸基ポリブタジエン系コンポジット推進薬の燃焼触媒として用い、これらの燃焼速度に対する増加効果を調べた。その結果、用いた酸化鉄によって、燃焼速度に対する増加効果が異なることがわかった。一方、これらの酸化鉄の平均粒径を走査型電子顕微鏡で測定したところ、燃焼速度に対する増加効果の大きい酸化鉄ほど小さい平均粒径を有していることがわかった。

1. はじめに

いろいろの用途のために多種多様の酸化鉄が製造されている。本実験においては、これらの酸化鉄を過塩素酸アンモニウム(以下 AP と略記)/末端水酸基ポリブタジエン(以下 HTPB と略記)系コンポジット推進薬の燃焼触媒として用い、これらの燃焼速度に対して増加効果を調べた。その結果、用いた酸化鉄によって燃焼速度に対して増加効果が異なることがわかった。一方、これらの酸化鉄の平均粒径を SEM(走査型電子顕微鏡)で測定したところ、燃焼速度に対して増加効果の大きい酸化鉄ほど小さい平均粒径を有していることがわかった。酸化鉄による燃焼速度に対して増加効果はその粒径のみで支配されるものではないが、酸化鉄の粒径は大きな因子の一つであると考えられた。以上の実験と結果について報告する。

2. 実験

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(三英製作所製)で粉砕されたものである。この粒度分布を Fig. 1-a に、形状を Fig. 1-b に示す。燃焼触媒として用いられた酸化鉄ならびに SEM 写真で求められたそれらの粒径を Table 1 に示す。なお、本実験において用いられた酸化鉄は Table 1 に示された記号によって表示される。本実験で用いられる推進薬の組成を Table 2 に示す。推進薬の基本組成は AP 80 wt%, HTPB 20 wt% である。硬化剤には isophorone diisocyanate を HTPB 100 に対して 8.0 部、燃焼触媒で

ある酸化鉄を AP 100 に対して 2.0 部、それぞれ外割で添加した。

2.2 燃焼速度の測定

試料推進薬は直径 $1.0 \times 50 \times 10^{-3} \text{ m}$ 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 8 MPa(絶対圧)までの範囲で測定された。なお、加圧には窒素ガスを用い、推進薬初期温度としては $15 \pm 1.5^\circ \text{C}$ でおこなわれた。測定法としてはストランドに線径 $0.25 \times 10^{-3} \text{ m}$ のヒューズを $25 \times 10^{-3} \text{ m}$ 間隔で入れ、この二本のヒューズの切断時の時間間隔をユニバーサルカウンタ(岩通 5C-7261)で測定する方法を用いた。なお、レストリクタとしてはセロテープを用いた¹⁾。

2.3 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

用いた装置は日本電子製 JSM-25S II である。観察は加速電圧範囲 2.5~12.5 kV でおこなわれた。なお、試料はサンヨー電子製 Quick Coater SC-701 型で金コーティングされた。

3. 実験結果と考察

3.1 各種酸化鉄の燃焼速度におよぼす効果

Table 1 に示した 7 種類の酸化鉄の燃焼触媒(以下同表の記号で表示する)として添加した推進薬の燃焼速度を、圧力範囲約 0.4~8 MPa において測定した。その結果を Fig. 2-a, b に示す。同図によれば、用いた酸化鉄によって燃焼速度に対する増加効果が異なることがわかった。Fig. 2 に基づき、燃焼圧力が 4.0 MPa における燃焼速度(r)と圧力指数(n)を求めた。その結果を Table 3 に示す。同表によれば、触媒無添加の場合は $r = 0.0056 \text{ m/s}$ であるが、A を添加した場合は $r = 0.0087 \text{ m/s}$ と約 1.6 倍増加し、D を添加した場合は $r = 0.0142 \text{ m/s}$ と約 2.5 倍増加した。一方、触媒無添加の場合は $n = 0.46$ であるのに対して、酸化鉄

平成 3 年 6 月 22 日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810

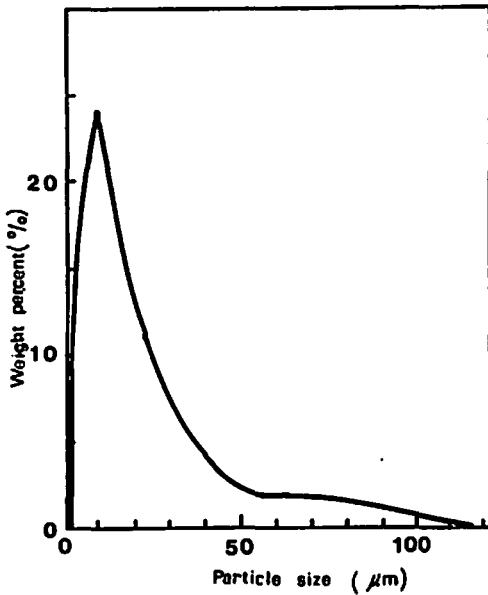


Fig. 1-a Particle size distribution.

を添加した場合は0.45~0.49である。本実験で使用した鉄化合物の添加は、 η に対してはほとんど影響を与えないと考えられる。

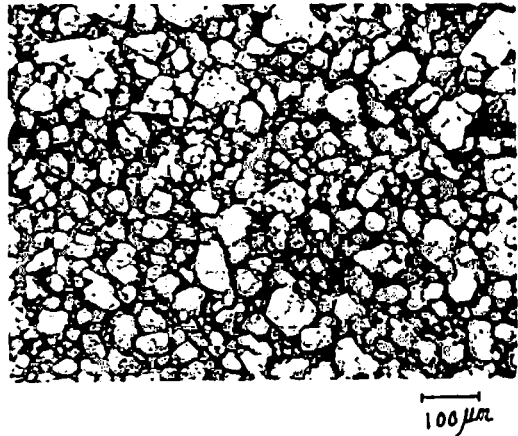


Fig. 1-b Scanning electron micrograph of AP particles.

Table 1 Iron oxides used in this work

Chemical formula	Manufacturer	Symbol used in this work	Particle diameter measured by SEM (μm)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Kanto kagaku	A	0.30
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Toda kogyo	C	0.20
Fe_3O_4	Toda kogyo	D	0.14
Fe_3O_4	Toda kogyo	E	0.16
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Toda kogyo	H	0.20
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Toda kogyo	I	0.26
Fe_3O_4	Toda kogyo	J	0.36

Table 2 Propellant composition (parts by weight)

Ingredients	Parts
HTPB*	20.00
AP**	80.00
Catalyst	1.60
IPDI***	1.60

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

**AP=Ammonium perchlorate (Kanto kagaku)

***IPDI=isophorone diisocyanate (VEBA-CHEMIE.AG)

一方、本実験で用いた鉄化合物をSEMで観察した。Fig. 3にその1例を示す。SEM写真に基づき、酸化鉄の平均粒径を求めた。これらの値をTable 1に併せ

示す。SEMで求めた粒径とFig. 2から求めた燃焼圧力4.0MPaにおける燃焼速度 (Table 2) の関係を試みにプロットすると、Fig. 4のようになった。同図によれば、酸化鉄の粒径が小さいものほど燃焼速度に対する増加効果が大きいことがわかる。酸化鉄による燃焼速度に対する増加効果はその粒径のみで支配されるものではないが、酸化鉄の粒径は大きな因子の一つであると考えられる。すなわち、Fig. 2で示された酸化鉄の燃焼速度に対する増加効果の相違は各酸化鉄の粒径の相違によるためと考えられる。浦田ら³⁾は、微粒体の酸化鉄 (Fe_2O_3) と酸化銅 (CuO) を触媒として用いて、APの熱分解をおこなった。その結果によれば、微粒体の触媒ほど触媒効果が大きいことがわかった。彼らは、その効果は触媒の微粒化によって、接触面積が増加するためであろうと推論している。本実験にお

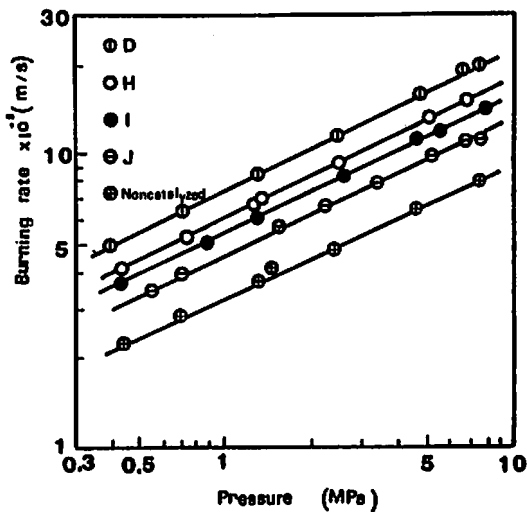


Fig. 2-a Effects of various iron oxides on burning rate.

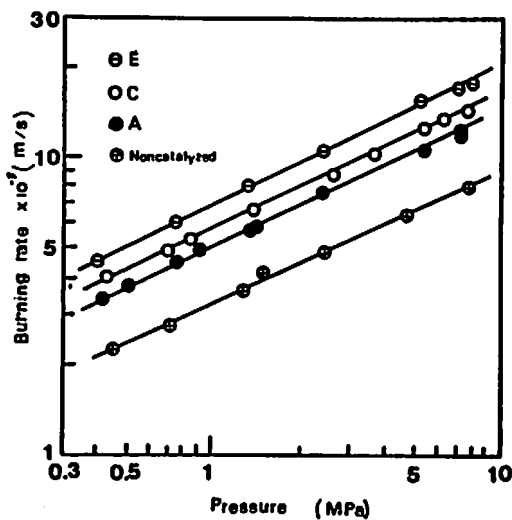


Fig. 2-b Effects of various iron oxides on burning rate.

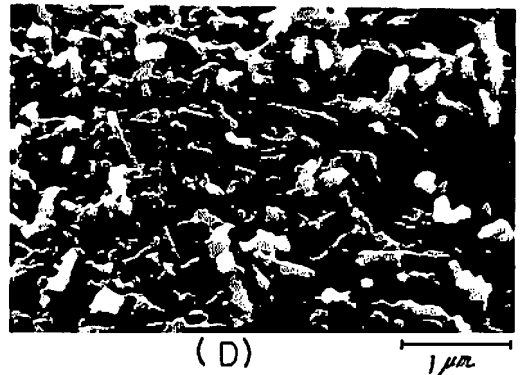
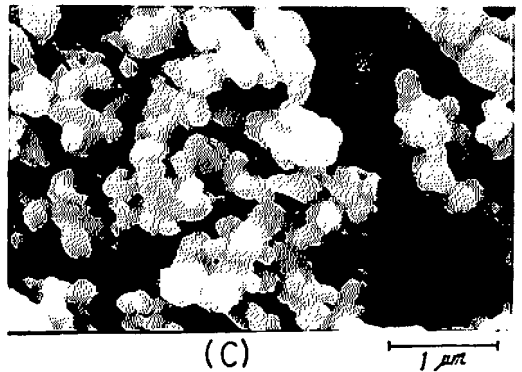
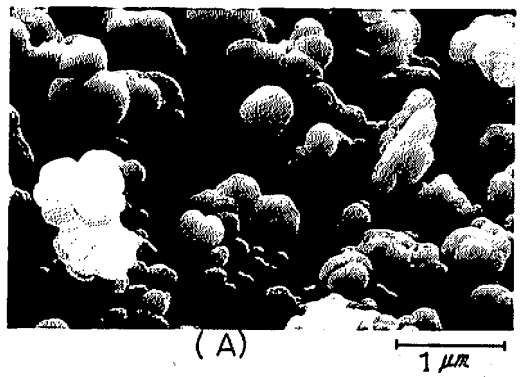


Fig. 3 Scanning electron micrographs of iron oxides.

Table 3 Burning rate at 4 MPa. and pressure exponent of each propellant

Symbol	Burning rate at 4 MPa (m/s) × 10 ⁻³	Pressure exponent (-)
A	8.7	0.45
C	10.1	0.47
D	14.0	0.48
E	13.0	0.49
H	10.2	0.49
I	9.2	0.45
J	7.8	0.45
Non-catalyzed	5.6	0.46

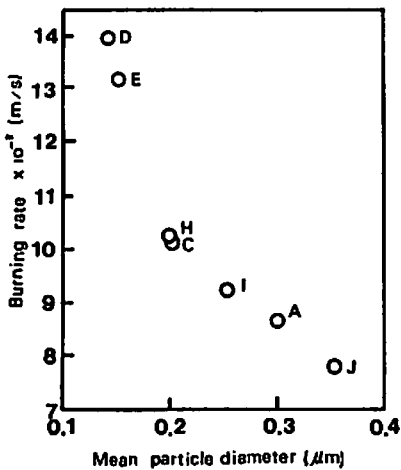


Fig. 4 Relation between mean particle diameter of iron oxides and burning rate at 4 MPa.

いても、平均粒径の小さい酸化鉄ほどその表面積は大きく、すなわち、接触面積は大きくなるので、その効果によって、平均粒径の小さい酸化鉄ほど燃焼速度に対する増加効果が大きくなったものと考えられる。

4. 結 論

いろいろの用途のために製造された酸化鉄を、AP/HTPB系コンボジット推進薬の燃焼触媒として用い、これらの燃焼速度に対する増加効果を調べた。その結果、用いた酸化鉄の平均粒径が小さいものほど、燃焼速度増加効果が大きいことがわかった。

謝辞 本実験のために各種の酸化鉄を提供頂いた戸田工業に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 伊東 威, 工業火薬協会誌, 21, 2(1960)
- 2) 三輪茂雄, "粉粒体工学", P47, 朝倉書房(1972)
- 3) 浦田常治, 森本国雄, 工業火薬協会誌, 30, 166, (1969)

Effects of Various Iron Oxides on Burning Rate of Ammonium Perchlorate/Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Composite Propellants

by Yutaka HAGIHARA*, Toshio ICHIKAWA*, Masao SUZUKI* and Makoto KOHGA*

Various iron oxides are manufactured for numerous uses. In this work, these iron oxides were used as burning catalyst for ammonium perchlorate (AP)/hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) composite propellant. Two percent by weight of each of these iron oxides was mixed with the AP powder.

Using the AP and HTPB in the ratio of 80 to 20 by weight the test propellants were formulated. The results are as follows: 1) Each iron oxide has different effect on burning rate. 2) Effect of iron oxide on burning rate increases with decrease of particle diameter of iron oxide. In other words, the smallest iron oxide has the greatest effect on increment of burning rate within iron oxides used in this work.

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