

AP/HTPB 系推進薬の燃焼速度に及ぼす各種水酸化第 2 鉄の効果

甲賀 誠*, 鈴木正大*, 萩原 豊*

前報¹⁾において、いろいろの用途のために製造された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推進薬の燃焼触媒として用いたところ、その平均粒径が小さいものほど、すなわち、比表面積が大き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った。本実験においては、水酸化第 2 鉄(FeOOH)を燃焼触媒として用いて、その燃焼速度に対する増加効果について調べた。なお、本実験において水酸化第 2 鉄を選んだのは、前報¹⁾において用いた酸化鉄よりも比表面積の大きいものが入手できたからである。その結果、水酸化第 2 鉄は、酸化鉄の場合と同様に、比表面積が大き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った。前報¹⁾において用いた酸化鉄の中で比表面積が最大であった $22.8(\text{m}^2/\text{g})$ のものと比較して、本実験で用いた比表面積が $87\sim 104(\text{m}^2/\text{g})$ と 4 倍以上も大きな水酸化第 2 鉄の方が燃焼速度に対する増加効果は大きかった。このことは、酸化鉄あるいは水酸化第 2 鉄を燃焼触媒として用いる場合、触媒効果は触媒の比表面積によって大きく支配されることを示す。一方、水酸化第 2 鉄の触媒としての働きは酸化第 2 鉄と同様に、固相での熱分解を促進するものと考えられた。

1. はじめに

前報¹⁾において、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)系推進薬の燃焼触媒として、いろいろの用途のために製造された酸化鉄を使用してそれらの効果を調べた。その結果、比表面積が大きい酸化鉄ほど、燃焼速度に対する増加効果が大きいことがわかった。燃焼速度に対する増加効果は、その比表面積だけで支配されるものではないが、比表面積は、大きな要因であると考えられる。本実験においては、水酸化第 2 鉄(FeOOH)を燃焼触媒として用いて、その燃焼速度に対する増加効果について調べた。なお、本実験において水酸化第 2 鉄を選んだのは、前報¹⁾において用いた酸化鉄よりも比表面積が大きいものが入手できたためである。一方、この水酸化第 2 鉄の触媒機構についても考察をおこなった。以上の実験と考察の結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

使用した AP は、試薬 1 級品(関東化学製)で、5 分

間振動ミル(三菱製作所製)で粉砕されたもので、前報¹⁾で使用したものと同一ロットのものである。その平均粒径は $32\mu\text{m}$ で、粒度分布及び形状は、前報¹⁾と同じである。本実験において燃焼触媒として用いられた水酸化第 2 鉄を Table 1 に示す。なお、用いられた水酸化第 2 鉄は同表に示された記号によって表示される。また、燃焼触媒の形状はすべて円柱状であり、その一例として触媒 C の SEM 写真を Fig. 1 に示す。水酸化第 2 鉄の比表面積は BET 吸着法によって測定された。なお、用いた装置は日機装社製ベータソープ自動表面積計 MODEL-4200 である。本実験で用いられた推進薬の組成を 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、燃焼触媒である水酸化第 2 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、 $\phi 10 \times 40\text{mm}$ の大きさに形成された。また、燃焼速度は、密閉型燃焼器を用いて、大気圧から 8.0 MPa(絶対圧)までの範囲で測定された。加圧には窒素ガスを用い、推進薬初期温度としては、 $15 \pm 1.5^\circ\text{C}$ で行われた。測定法としては、ストランドに線径約 0.25 mm のヒューズを約 25 mm 間隔に入れ、この 2 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 5 C-7261)で測定する方法を用いた。な

1992年 5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
FAX 0468-44-5901

Table 1 Iron hydroxides used in this work.

Catalyst	Symbol used in this work	Specific surface area (m ² /g)	Manufacturer
α -FeOOH	A	104.1	Sakai kagaku
α -FeOOH	B	87.0	Sakai kagaku
α -FeOOH	C	96.0	Sakai kagaku
α -FeOOH	D	43.2	Toda kougyou
α -FeOOH	E	34.6	Sakai kagaku
α -FeOOH	F	17.0	Kisida kagaku

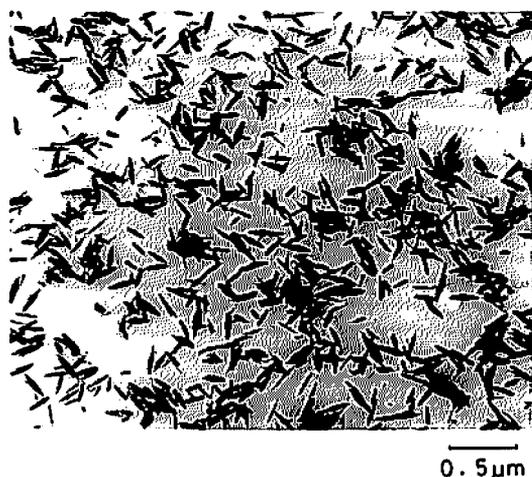


Fig. 1 Scanning electron micrograph of catalyst (C).

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=isophrone diisocyanate (VEBA-CHEMIE.AG)

お、レストリクターとしては、セロテープを用いた²⁾。

3. 実験結果及び考察

Table 1 に示した 6 種の水酸化第 2 鉄を燃焼触媒として添加した推進薬の燃焼速度を、圧力範囲約 0.4~8.0 MPa (絶対圧) の範囲において測定した。その結果を Fig. 2-a, b に示す。同図によれば、本実験において使用した水酸化第 2 鉄はすべて燃焼速度に対する増加効果があったが、その効果はそれぞれ異なること

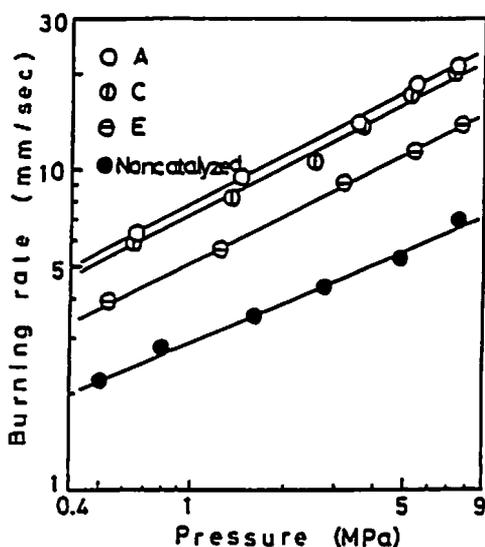


Fig. 2-a Effects of various iron hydroxides on burning rate.

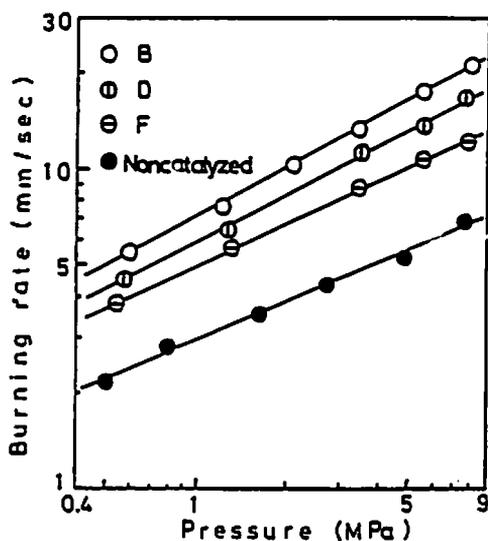


Fig. 2-b Effects of various iron hydroxides on burning rate.

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

Symbol	Burning rate at 4MPa (mm/s)	Pressure exponent (-)
A	16.0	0.54
B	15.8	0.54
C	15.5	0.54
D	12.1	0.52
E	11.0	0.52
F	9.7	0.48
Non-catalyzed	5.6	0.46

がわかった。Fig. 2に基づき、燃焼圧力が4.0MPa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、 $r=5.6\text{mm/s}$ であるが、A~Fを添加した場合は $r=9.7\sim 16.0\text{mm/s}$ と触媒無添加の燃焼速度と比較して約1.7~2.9倍燃焼速度が増加することがわかる。一方、圧力指数は、触媒無添加の場合 $n=0.46$ であるのに対して、水酸化第2鉄を添加した場合 $n=0.48\sim 0.54$ となり、本実験で使用した水酸化第2鉄の添加は、 n に対してはほとんど影響を与えないと考えられる。

次に、本実験で用いた水酸化第2鉄の比表面積を窒素吸着法(BET法)で測定した。それらの値をTable 1に併せ示す。Tables 1と3に基づき、水酸化第2鉄の比表面積とそれを燃焼触媒として添加した推進薬の4.0MPaにおける燃焼速度の関係を試みにプロットするとFig. 3のようになった。一方、前報¹⁾において報告した酸化鉄の比表面積をBET法によって求めた。前報¹⁾における燃焼速度に基づき、各酸化鉄の比表面積とそれらを燃焼触媒として添加した推進薬の4.0MPaにおける燃焼速度をTable 4に示す。同表に基づきそれらの関係をFig. 3に併せ示す。同図によれば、水酸化第2鉄あるいは酸化鉄を添加した推進薬の燃焼速度と比表面積の関係は、それぞれ一次の相関関係を示し、比表面積が大きいものほど燃焼速度に対す

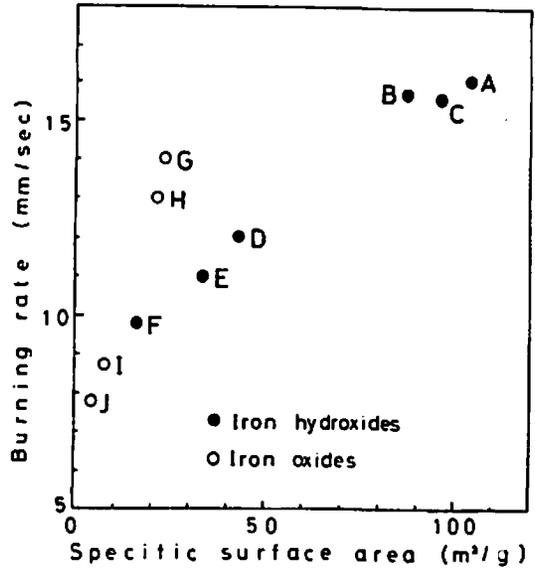


Fig. 3 Relation between specific surface area of catalyst and burning rate at 4MPa.

る増加効果が大いことがわかる。浦田ら³⁾は、微粒子の酸化第2鉄と酸化第2銅を触媒として、過塩素酸アンモニウムの熱分解をおこなった。その結果によれば、微粒子の触媒ほど触媒効果が大いことがわかった。彼らは、その結果は触媒の接触面積支配されるためと推測している。本実験の結果は、浦田らの推論を支持するものである。Fig. 3に示した触媒の比表面積とこれらの触媒を添加した推進薬の燃焼速度の関係において、酸化鉄における傾きは、水酸化第2鉄のそれよりもわずかに大きいことがわかる。このことは、ほぼ同じ比表面積のものを用いる場合、酸化鉄の燃焼速度に対する増加効果が水酸化第2鉄のそれよりもわずかに大きいことを示す。しかし、前報¹⁾ならびに本実験の範囲内(Fig.3に示される範囲)においては、比表面積が $22.8(\text{m}^2/\text{g})$ である酸化鉄(前報¹⁾で用いた酸化鉄の中で最大の比表面積を持つもの)と比較して比表面積が $87\sim 104(\text{m}^2/\text{g})$ と4倍以上も大きな水酸

Table 4 Burning rate 4MPa and specific surface area measured by BET method.

Catalyst	Symbol used in this work	Specific surface area (m^2/g)	Burning rate at 4MPa (mm/s)
Fe_3O_4	G	22.8	14.0
Fe_3O_4	H	20.4	13.0
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	I	6.9	8.7
Fe_3O_4	J	4.4	7.8

Table 5 Burning rate at 4MPa and calculated results of Q_s and ϕ_s^*

Symbol used in this work	Burning rate at 4MPa (mm/s)		Q_s	ϕ_s^*
	T_{O_1}	T_{O_2}		
A	16.0	22.5	4.84×10^5	3.90×10^7
Non-catalyzed	5.4	5.9	2.23×10^5	4.01×10^7

$T_{O_1} = 288 \pm 1.5 \text{ K}$

$T_{O_2} = 338 \pm 2 \text{ K}$

化第2鉄の方が燃焼速度に対する増加効果が大きいことがわかる。このことは、酸化鉄あるいは水酸化第2鉄を燃焼触媒として用いる場合、比表面積の大きい触媒を用いる方が、その効果が大きいことがわかる。なお、本実験において用いた水酸化第2鉄はFig. 1に示すように、表面はかなりなめらかで、海綿状や多孔質ではなかった。これらのことから、本実験においては、比表面積の値は平均粒径にほぼ比例するものと考えられる。Fig. 3の横軸の値である比表面積の値を平均粒径に置き換えてもほぼ同じ関係が得られるものと考えられる。しかし、用いた水酸化第2鉄の正確な形状係数が求められなかったので、本実験においては比表面積の値のみを用いて考察をおこなった。

次に、水酸化第2鉄の触媒作用機構について考察する。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⁴⁾。

$$\rho r (C(T_s - T_0) - Q_s) = \lambda_g \phi_s^* \quad (1)$$

ここで、 r は燃焼速度(m/s)、 ρ は推進薬密度(kg/m³)、 C は推進薬比熱(J/kg·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(J/kg)、 λ_g は気相の熱伝導率(J/m·s·K)、 ϕ_s^* は推進薬表面でのガス側の温度勾配(K/m)である。 ρ 、 C 、 λ_g は組成がほぼ同じであれば、初期温度に関係なくほぼ一定値を取ると考えられる⁵⁾。本実験においては、 $T_0 = 288 \pm 1.5 \text{ K}$ と $338 \pm 2 \text{ K}$ について、 $P = 4.0 \text{ MPa}$ 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(1)から Q_s と ϕ_s^* を算出した。なお、計算には $\rho = 1.60 \times 10^3 \text{ (kg/m}^3)$ 、 $C = 1.26 \times 10^3 \text{ (J/kg} \cdot \text{K)}$ 、 $\lambda_g = 8.37 \times 10^{-2} \text{ (J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K)}$ 、 $T_s = 800 \text{ K}$ の値を用いた。厳密に考えれば、燃焼圧力及び触媒の添加等で T_s はわずかに変化すると考えられる。本実験においては、水酸化第2鉄の触媒としての作用点を推定できればよいのであるから、すなわち、水酸化第2鉄の添加によって、 Q_s と ϕ_s^* の値がおおよそどのように変化するか知ればよいのである。本実験においては、 T_s を実測することなく、 $T_s = 800 \text{ K}$ を用いることとした。計算結果をTable 5に示す。同表によれば、触媒無添加の場合と比較して、水

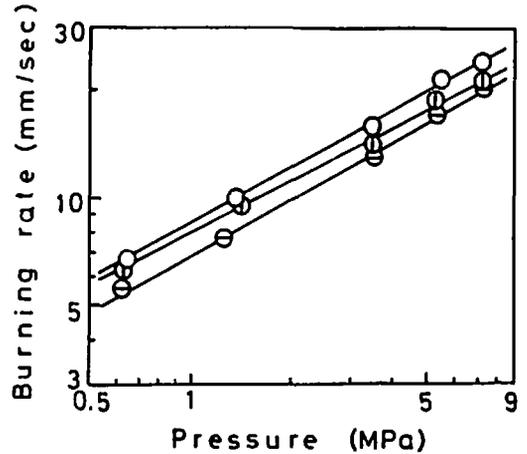


Fig. 4 Effect of catalyst on burning rate.

- : (AP80.0+HTPB20.0+ferrocene0.8+A0.8+IPDI1.6)
- ⊙ : (AP80.0+HTPB20.0+A1.6+IPDI1.6)
- ⊖ : (AP80.0+HTPB20.0+ferrocene1.6+IPDI1.6)

酸化第2鉄の添加によって Q_s の値が大きくなっていることがわかる。なお、 ϕ_s^* の値はほぼ同じ値であった。水酸化第2鉄は酸化鉄と同様に⁶⁾、固相における発熱量を増加させると考えられる。以上の推論が正しければ、固相で作用する水酸化第2鉄と気相で作用するとされているフェロセン⁵⁾から成る2成分系の触媒を用いた場合、それぞれの触媒は加成性を示すと考えられる。そこで水酸化第2鉄とフェロセンをAPに対してそれぞれ1 wt%ずつ加えた2成分系の触媒を添加した推進薬の燃焼速度を測定した。なお、比較のために水酸化第2鉄とフェロセンをAPに対してそれぞれ2 wt%加えた単一系触媒の場合についても燃焼速度を測定した。それらの結果をFig. 4に示す。同図によれば、水酸化第2鉄とフェロセンをAPに対してそれぞれ2 wt%添加した推進薬の r よりも、それぞれ1 wt%から成る2成分系の触媒を添加した推進薬の燃焼速度の方が大きいことがわかる。これは上述した推論を支持するものである。

4. 結論

水酸化第2鉄(FeOOH)をAP/HTPB系推進薬の燃焼触媒として用い、これらの燃焼速度の増加効果を調べた。その結果は次のように総括される。

- 1 水酸化第2鉄は酸化鉄と同様に、比表面積の大きい触媒ほど燃焼速度に対する増加効果が大きいことがわかった。
- 2 はほぼ同じ比表面積のものを用いる場合、水酸化第2鉄と比較して酸化鉄の方が燃焼速度に対する増加効果がわずかに大きかった。しかし、比表面積が $22.8(\text{m}^2/\text{g})$ である酸化鉄(前報¹⁾)で用いた酸化鉄の中で最大の比表面積を持つものと比較して、比表面積が $87\sim 104(\text{m}^2/\text{g})$ と4倍以上も大きな水酸化第2鉄の方が燃焼速度に対する増加効果が大きかった。
- 3 水酸化第2鉄は酸化鉄と同様に、推進薬の固相表

面における熱分解を促進することで燃焼速度を増加させたと考えられる。

謝 辞

本実験のために各種の水酸化第2鉄を提供して頂いた堺化学工業に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 萩原 豊, 市川敏夫, 鈴木正大, 甲賀 誠, 工業火薬, 52, 6(1991)
- 2) 伊東 威, 工業火薬, 21, 2(1960)
- 3) 浦田常治, 森本国雄, 工業火薬, 30, 116, (1969)
- 4) 桑原卓雄, 久保田浪之介, 工業火薬, 42, 334, (1981)
- 5) 桑原卓雄, 工業火薬, 47, 2(1986)
- 6) 萩原 豊, 伴木政士, 川村和郎, 伊東 威, 工業火薬, 49, 119(1988)

Effects of various iron hydroxides on burning rate of ammonium perchlorate/hydroxyl-terminated polybutadiene composite propellants

by Makoto KOHGA*, Masao SUZUKI*, Yutaka HAGIHARA*

In this work, some iron hydroxides were used as burning catalysts for ammonium perchlorate (AP)/hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) composite propellant. Two percent by weight of each of these iron hydroxide 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 hydroxide has different effect on burning rate. 2) Effect of iron hydroxide on burning rate increases with increase of specific surface area of iron hydroxide. In other words, the iron hydroxide which has the largest specific surface area shows the greatest effect on increment of burning rate within iron hydroxides used in this work.

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