

AP/HTPB系推進薬の燃焼速度におよぼす各種酸化鉄
の効果 (第2報)

— 粉 碎 の 効 果 —

萩原 豊*, 市川敏夫*, 鈴木正大*, 甲賀 誠*

前報¹⁾において、いろいろ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推進薬の燃焼触媒として用いたところ、平均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った。酸化鉄を粉碎して、その粒径を減少させれば、燃焼速度に対する増加効果を大きくすることが期待できる。そこで、本実験においては、ボールミルと爆轟処理による粉碎を行い、粉碎処理された酸化鉄の燃焼触媒の効果を調べた。その結果、粉碎処理によって、その粒径が小さくされた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。なお、ほぼ同じ粒径の酸化鉄を用いた場合、ボールミルによる粉碎と比較して、爆轟処理された酸化鉄の方が燃焼速度に対する増加効果は大きかった。

1. はじめに

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 (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用い、それらの燃焼速度に対する増加効果を調べた。その結果、平均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った。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、粒径が大きな因子の1つで、その影響が大きいことがわかった。以上の実験的経験から、酸化鉄の粒径を減少させれば、その燃焼速度に対する増加効果を大きくさせることが期待できる。そこで、酸化鉄の粒径を減少させる方法として、本実験においてはボールミルと爆轟処理による粉碎を行い、これらの方法によって粉碎された酸化鉄の燃焼速度に対する増加効果が未処理のそれと比較して、期待通り大きくなるのかを調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

用いたAPは前報¹⁾と同じで、試薬1級品 (関東化学製) のもので、5分間振動ミル (三英製作所製) で粉碎されたものである。(平均粒径 $\approx 32\mu\text{m}$)。本実験において燃焼触媒として用いた酸化鉄は試薬1級品 (関東化学製) の酸化第2鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) である。推進薬の基本組成はAP80wt%, HTPB20wt%である。硬

化剤にはisophorone diisocyanateをHTPB100に対し7.0部、燃焼触媒である酸化鉄をAP100に対して2.0部、それぞれ外割で添加した。

燃焼速度の測定、酸化鉄の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察と粉末X線回折の測定法は前報²⁾と同じである。

2.2 ボールミルによる粉碎

粉碎に用いたミルとボールの諸元を次に示す。

磁製ミル 内径180mm, 深さ200mm

磁性ボール (呼 称)	(直径mm)	(重量g)
L	28	32.5
M	18	10.5
S	13	3.0

粉碎操作開始時の操作条件は次のようである。

ミルの回転数	75r. p. m (臨界回転数の約75%)
ボール充填量	2015 g
酸化鉄充填量	650 g
合 水 率	30% (酸化鉄に対して)

ミル回転数についてはここでは多少の予備実験にもとづいて上記数値を定めた³⁾。なお、使用した各ボールの質量比はL:M:S=80:15:5であった。酸化鉄の充填量については文献⁴⁾に使用された充填率範囲から任意に選んだ。また粉碎試料の採集時期を粉碎時間500, 1500, 2000, 3500時間の各時刻とし、次のような試料採取法をとった。すなわち、ミルの蓋を開き、内部の付着粒子をすべてかきおとした後、無作意にミル内の十数ヶ所の部分から少量の試料を抽出し、全量

1992年2月28日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横浜賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

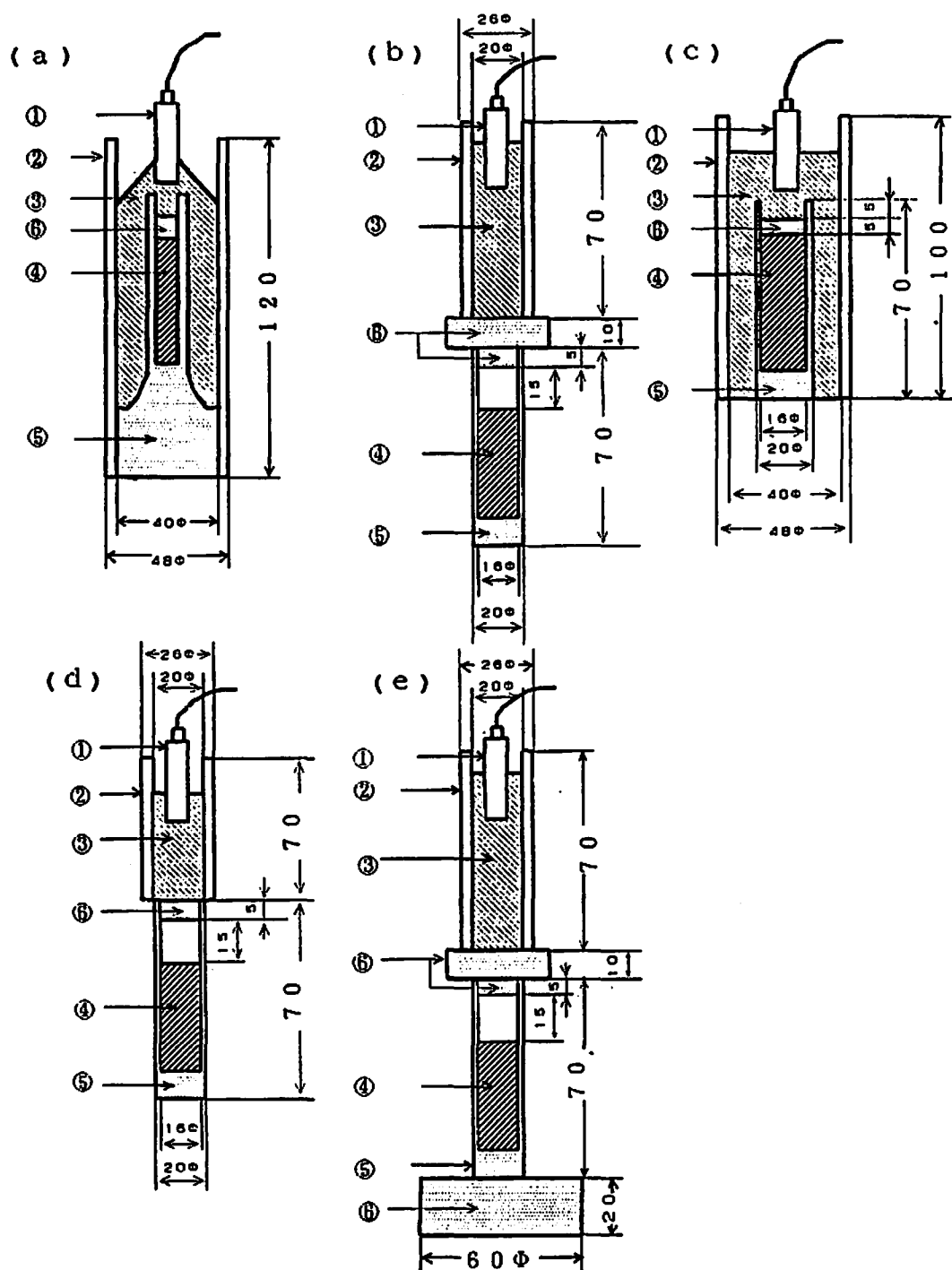


Fig. 1 Methods of explosive shock treatment. (unit: mm)

① : Detonator, ② : PCV Tube, ③ : Explosive, ④ : Iron Powder, ⑤ Sample Container, ⑥ Iron Plate

として約20 gを得る方法をとった。それぞれの試料の粒度分布はSEMで測定された。

2.3 爆轟処理

本実験における最適な爆轟処理を見出すための予備実験として、Fig. 1に示す (a) ~ (e) の処理方法が用いられた。爆薬にはテトリルを用い、起爆には

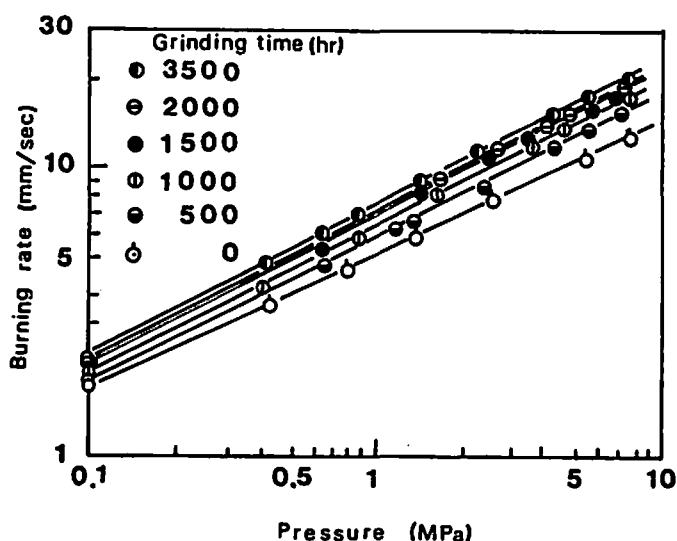


Fig. 2 Effect of iron oxide ground by ball mill on burning rate.

6号電気雷管が用いられた。(a)の処理方法は直径40mmの鉄製のトックリ型容器に酸化鉄を4g装入し、直径48mmの塩化ビニル（以下PVCと略記）管を用いて容器の周囲を80gのテトリルで囲んで、爆轟処理するものである。(b)の処理方法は、直径20mmの鉄棒に内径16mm、深さ40mmの穴をくり抜き、この穴に酸化鉄を10g装入し、厚さ15mmの蓋とさらに厚さ10mmの鉄板をかぶせ、その上にテトリル15gを装入した直径26mmのPVC管をおいて、爆轟処理するものである。(c)の処理方法は、(b)と同じ容器を用いて、直径48mmのPVC管を用いて容器の周囲をテトリル80gで囲んで、爆轟処理するものである。(d)の処理方法は(b)と同じであるが、(b)とは異なり鉄板をかぶせず、容器の上にテトリル15gを装入した直径26mmのPVC管をおいて、爆轟処理するものである。(e)の処理方法は(b)のそれと同じであるが、厚さ20mmの鉄板の上において、爆轟処理するものである。

3. 実験結果と考察

3.1 ボールミルによる粉碎の効果

酸化鉄をボールミルで粉碎した。粉碎は3500時間おこなわれたが、500、1000、1500と2000時間経過した時にポットの中の酸化鉄を全域から合計約20g採取した。これらの採取された酸化鉄ならびに3500時間粉碎された酸化鉄は室温で真空乾燥された。各時間粉碎された酸化鉄を添加して推進薬を作り、それらの燃焼速度を測定した。その結果をFig. 2に示す。同図によれば、長時間粉碎された酸化鉄を添加した推進薬ほど燃焼速度が大きいことがわかる。なお、圧力指数はわずかに大きくなった。

各時間ボールミルで粉碎された酸化鉄をSEMで観

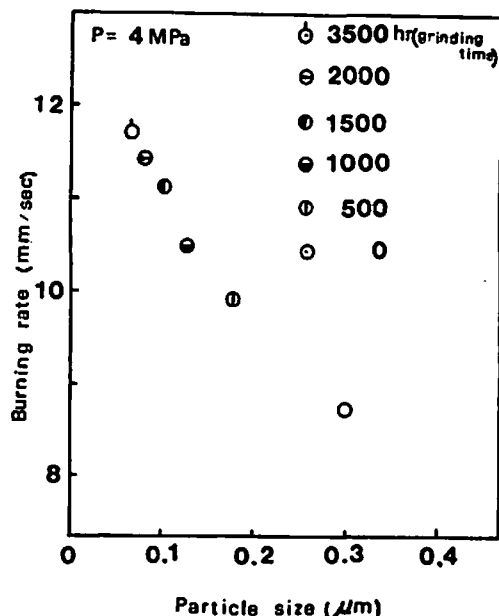


Fig. 3 Relation between burning rate and particle size of iron oxide ground by ball mill.

察し、それらの粒径を求めた。各時間粉碎された酸化鉄の粒径とFig. 2から求めた4.0Paにおける各推進薬の燃焼速度の関係を求めた。その結果をFig. 3に示す。同図から、平均粒径の小さい酸化鉄、すなわち、粉碎時間の長い酸化鉄を添加して作った推進薬ほど燃焼速度が大きいことがわかった。すなわち、ボールミルによる粉碎によって微粒化された酸化鉄は燃焼速度に対する増加効果が大きく、期待通りの結果が得られた。なお、粉碎によって、微粒化以外のメカノケミカルの影響を受けて、その効果によることも考えられる。粉

砕前後の酸化鉄の粉末X線回折をおこなったが、これらの回折パターンについて、ほとんど相違は認められなかった。このことから、本実験におけるボールミルによる粉碎では、粉碎によるメカノケミカル効果は小さいと判断される。すなわち、ボールミルによって粉碎された酸化鉄の燃焼速度の対する増加効果は主に微粒化によるものであると考えられる。

3.2 爆轟処理による粉碎の効果

最初に、爆轟処理の最適条件を見いだすための実験をおこなった。本実験においては、Fig. 1に示す(a)～(e)の処理方法が用いられた。いずれも爆薬にはテトリルを、起爆には6号電気雷管が用いられた。(a)と(c)の爆轟処理においては、衝撃が強すぎたために酸化鉄が溶融した後、固化してしまい、粉末状の酸化鉄としては取り出すことができなかった。すなわち、本実験の目的である微粒化とは逆の処理がおこなわれ

たことになる。(b)、(d)と(e)の処理の場合、目視によれば、処理の前後の酸化鉄の状態はほとんど変化は認められなかった。そこで、(b)(d)と(e)で処理された酸化鉄を触媒として添加した推進薬の燃焼速度を測定した。その結果、(b)と(e)で処理された酸化鉄を用いた場合は無処理のそれよりも燃焼速度が大きくなることが認められた。(e)で処理した酸化鉄の方が(b)のそれよりわずかに効果は大きかった。しかし、(d)で処理された酸化鉄には増加効果は認められなかった。

以上の結果、(a)～(e)の処理法中、最も効果が大きいのは(e)であった。そこで、(e)を基本として、Table 1に示すように爆薬の種類と量を変化させて爆轟処理をおこなった。これらの処理法で爆轟処理された酸化鉄を添加して推進薬を作り、それらの燃焼速度を測定した。その結果をFig. 4に示す。同図によれば、処理番号5の場合、爆轟処理による燃焼速度に対する増加効果は認められなかったが、他の爆轟処理はいずれも増加効果は認められた。爆轟処理による燃焼速度に対する増加効果の大きさは処理番号7>3>8>2>6>1>4>5の順であった。圧力指数は燃焼速度に対する増加効果の大きいものほど、やや大きくなっていることがわかる。爆轟処理された酸化鉄をSEMで観察し、それらの粒径を求めた。Fig. 4から求められた各推進薬の4.0MPaにおける燃焼速度と推進薬に添加された酸化鉄の粒径の関係を求めた。この結果をFig. 5に示す。同図によれば、爆轟処理によって酸化鉄の粒径が微細化されたものほど、燃焼速度に対する増加効果が大きくなることがわかる。なお、爆轟処理によって、酸化鉄が微粒化される以外にメカノケミカ

Table 1 Explosive shock treatment conditions.

Run No.	Explosive	Weight (g)
1	Tetryl	15
2	Tetryl	20
3	Tetryl	30
4	RDX	30
5	TNT	30
6	HMX	15
7	HMX	30
8	HMX	60

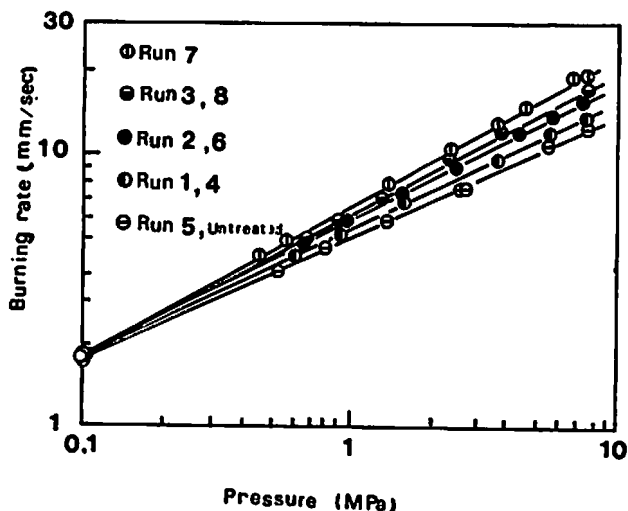


Fig. 4 Effect of iron oxide ground by explosive shock treatment on burning rate.

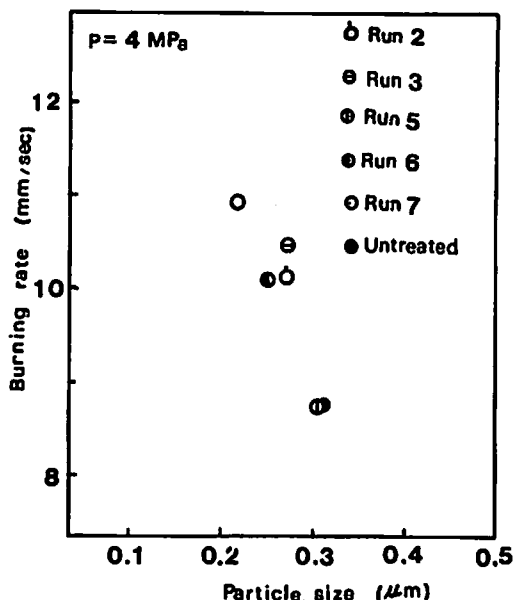


Fig. 5 Relation between burning rate and particle size of iron oxide ground by explosive shock treatment.

ルの影響を受け、その効果によることも考えられる。爆轟処理の前後の酸化鉄の粉末X線回折をおこなった。その結果、X線回折のパターンからでは、両者の相違を見いだすことはできず、X線回折ではメカノケミカルの効果を明かにすることができなかった。

3.3 ボールミルと爆轟処理による粉碎の比較

ボールミルで粉碎された酸化鉄を添加した推進薬の4.0MPaにおける燃焼速度とその酸化鉄の粒径の関係はFig. 3に、爆轟処理で粉碎した場合のそれはFig. 5に示されている。両図によれば、ボールミルあるいは爆轟によって粉碎された酸化鉄の粒径とそれらの燃焼速度に対する増加効果の関係はそれぞれについてよい1次の相関関係を示す。両図によれば、ボールミルによる粉碎の場合よりも、爆轟処理の場合の方が、酸化鉄の粒径の減少による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、ボールミルによる粉碎より爆轟処理の方がメカノケミカル効果をうけているためと考えられるのであるが、前述したように、本実験のX線回折では明かにすることができなかった。山田ら⁵⁾の金属粉末の爆轟圧搾の実験によれば、試料

が容器に充填されている場所で、爆轟処理の受ける影響はかなり異なり、特に、低部から上部よりわずかなにあるかなりの試料は爆轟処理によって生じる熱の影響を大きく受けると報告している。そのことは、本実験において、爆轟処理によって生じた歪の大部分が熱の影響によって取り除かれたと考えるべきであろう。本実験においては、爆轟処理された酸化鉄は容器から取り出して、均一に混合してから、用いられた。そのために、本実験においては、X線回折のパターンには変化が現れなかったと考えられる。

Figs. 3, 5に示されたように、ボールミルと比較して爆轟処理の方が、粒径と燃焼速度の関係の傾きを大きくしている。本実験においては、その原因を明らかにできなかったが、それを明らかにできれば、より効果の大きい触媒の調製が可能である。そのためには、爆轟処理を行う場合、試料の充填状態や充填されている位置による効果の相違、処理された試料の表面積の測定、表面の観察等を行う必要があり、急ぎ行いたいと考えている。

4. 結 言

本実験の目的は、粉碎によって微粒化された酸化鉄は推進薬の燃焼速度に対する増加効果が大きくなることを確かめることである。本実験においては、粉碎操作として、ボールミルと爆轟処理を用いた。実験の結果、粉碎処理によって、酸化鉄の粒径が小さくなるほど燃焼速度に対する増加効果は大きくなることがわかった。なお、ほぼ同じ粒子径の酸化鉄を用いる場合、ボールミルによる粉碎と比較して、爆轟処理された酸化鉄の方が燃焼速度に対する増加効果は大きかった。

本実験は火薬工業技術奨励会の援助によりおこなわれた。同会に対し深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 萩原 豊, 市川敏夫, 鈴木正大, 甲賀 誠, 工業火薬, 52, 396 (1991)
- 2) 萩原 豊, 工業火薬, 50, 431 (1989)
- 3) 萩原 豊, 伊東 威, 工業火薬, 28, 330 (1967)
- 4) 森 芳郎, 神保元二, 化学工学, 23, 138 (1959)
- 5) 山田健次郎, 学位論文, (東京工業大学), (1989)

Effects of various iron oxides on burning rate of ammonium perchlorate /hydroxyl-terminated polybutadiene composite propellants (II)

Effect of grinding

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

Iron oxides were ground by ball mill and explosive shock treatments. These ground 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 ground 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 tailored. The results are as follows : (1) In case of grinding by ball mill, effect of iron oxides on burning rate increase with decrease of particle diameter of iron oxide by grinding. (2) In case of grinding by explosive shock treatment, ground iron oxide have more effect on burning rate than that of raw iron oxide. (3) Iron oxides ground by two grinding methods (ball mill and explosive shock treatment) have each relationship between particle diameter of iron oxide and effect on burning rate, and each relationship was approximately represented by a curve on section paper. (4) When iron oxide of same particle diameter was used as catalyst, iron oxide ground by explosive shock have more effect on burning rate than that of iron oxide ground by ball mill.

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