

金属/テフロン(TF)パイロラントの燃焼及び感度特性

(Mg/Ti/Zr/TFパイロラント)

桑原卓雄*, 瀧塚道則**

Mg, Ti, Zrを金属として用いたTFとのパイロラントの燃焼速度及び感度特性を求めた。パイロラントの燃焼速度は単位体積あたり含有する金属の表面積が増加するにつれて増加し, MgとZrに比較してTi/TFパイロラントの燃焼速度の方が大きかった。燃焼速度は金属が過剰の状態では安定に燃焼し, 金属の表面近傍部のみが反応していることが得られた。燃焼表面の近傍の輝炎は, 燃焼速度の小さい(Mg; 50%)ほうが大きく現れていた。感度に関してはTi, Zr/TFパイロラントともに5~8級とMg/TFパイロラントの2~3級に比較して鈍感であった。発火エネルギーはパイロラントの燃焼速度が大きくなるほど小さくなり, 燃焼速度に大きく影響を受けることが得られた。

1. 概 要

金属/TFパイロラントは発熱量が大きいこと及び成形しやすいことよりロケットモータの点火薬の主剤として注目されてきている。金属としては主にマグネシウム(Mg)が使われてきており, Mg/TFパイロラントの研究が行われてきている¹⁻⁴⁾。Mgが用いられてきたのはTFと反応しやすく, 発熱量が大きく, 取り扱いが比較的容易でかつ感度も低いことによる。Mg/TFパイロラントの感度と燃焼速度の関連については研究が行われてきたが⁵⁾, Mg以外の金属を用いたパイロラントの研究は行われていない。TFと反応したときに発熱量の大きなものとしては, Al, B, Ti, Zrが考えられる。この中でもMgにとって変わる金属としてAlが有望であることから, Al/TFパイロラントを試作し, 燃焼実験を実施したところ, パイロラントに着火しないか着火しても安定燃焼に移行しなかった。そこで本研究においては, Mgの他に入手しやすいTi, Zrを用いて燃焼速度特性及び感度特性を取得した。Bは比較的高価であることから, 今回の試験では採用しな

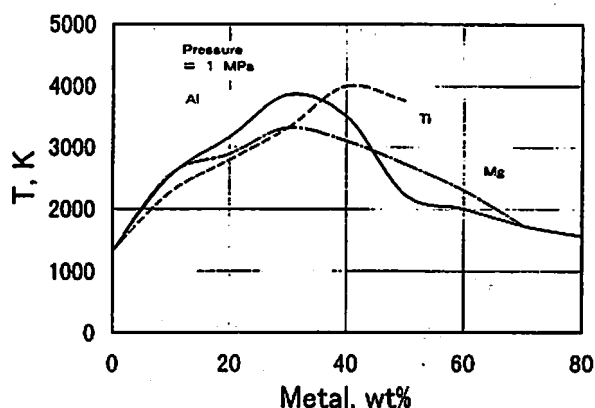


Fig. 1 Adiabatic flame temperature as a function of the concentration of metals

かった。

2. 理論燃焼特性

金属とテフロンとを混合したときの断熱火炎温度をFig. 1に示す。パイロラントの組成はバイトンが12%で残りの88%が金属とテフロンである。金属とTFのみではペレットを成形できずバイトンを混合した。Zr/TFパイロラントは理論燃焼計算ができず, Ti, Mg, Alを用いたときの断熱火炎温度を示した。燃焼圧力は1 MPaでTiを混合したときには約50%, Mgを混合したときには70%まで計算ができた。金属の混合量が多くなると生成される固体成分が多くなり計算ができないものと考えられる。Mg/TFパイロラントにおいてはMgを30%混合したときに極大値をとり3316Kに達している。Alを混合したときも同様に混合量が30%

1997年10月7日受理

*日産自動車(株) 宇宙航空事業部 基盤技術部
〒167-0034 東京都杉並区桃井3-5-1
TEL 03-3301-6621
FAX 03-3301-6718

**細谷火工(株)技術開発センター
〒197-0801 東京都あきる野市菅生1847
TEL 0425-59-2578
FAX 0425-59-2413

のときに極大値をとり3856Kに達している。金属とTFとの反応生成物はMgが2価、Alが3価、Ti、Zrは4価の弗化物をつくるが、生成物としてはこれ以外の種々のものを生成することから原子量と量論比の関係は明確ではないが、原子量の小さいもののほど量論比(断熱火炎温度の極大値)は小さくなる傾向にある。Ti/TFパイロラントの断熱火炎温度が極大値をとるTiの混合量は40%になり、このときの温度は3997Kに達している。Zrの原子量は91.22と大きいことから、断熱火炎温度の極大値は40%以上に存在するものと思われる。

3. 実験装置

パイロラントの熱分解特性はDTA/TG(示差熱分析計)/(熱天秤)を用いて測定した。Heガス雰囲気下、昇温速度0.17K/s、圧力0.1MPaの条件で実施した。熱分解特性は金属の粉とTFを混合して測定した。パイロラントの燃焼速度と燃焼界面の観察にはチムニータイプのストランドバーナを用い窒素雰囲気でおこなった。1500kgの力でパイロラントをプレスし10mm×10mmのペレット状に成形したものをを用いた。燃焼速度の測定は燃焼状況をビデオカメラで撮影して求めた。燃焼表面近傍の火炎の観察はチムニータイプのストランドバーナ内でペレットが燃焼している状況を、望遠レンズを用いて拡大撮影して行った。落槌感度はJIS K4810の規格に従い、5kgの重りを用いた。同じ高さで6回重りを落下して、50%発火する高さhを求めて次の式より発火エネルギーを算出した。

$$E = 5 \times hg$$

ここでE(J)は発火エネルギー、h(m)は高さ、g(m/s²)は重力加速度である。

4. 実験結果および考察

4.1 熱分解特性

金属とTFの混合量は断熱火炎温度の極大値に近い40/60%と一定にした。TF単体で分解特性をとると619Kに吸熱ピークが現れるがTGの結果では重量が変化していないことから、TFは分解ではなく融解していることが得られた。さらに昇温していくと861Kに吸熱ピークが現れTFは100%分解した。

Tiを用いたときには618KのTFの融解点の吸熱ピークが現れており、さらに昇温していくと854Kに発熱ピークが現れTiは融解したTFのなかで反応していることがわかる。Tiを用いたときの発熱量は112.3kJ/kgとTFとの反応性の高いことが得られた。一方、Al、Mgを用いたときにはTFの融解する温度は615~617Kの間に観察されTFが融解したのち金属と反応し一部はTiと同様にTFの液相にて反応が始まっている。Mg/TF

パイロラントの発熱ピークは862Kに現れ発熱量は43.9kJ/kgであった。さらに昇温していくとMgの融点に相当する919Kに吸熱ピークが現れ、未反応のMgが確認できた。Mgの混合量が30%のところで断熱火炎温度は極大値をとることから、Mgが余分に存在することになる。金属にAlを用いたときには823、852Kに発熱ピークが現れこのときの発熱量は21.9kJ/kgとMg/TFパイロラントの値の半分以下であった。さらに昇温すると929Kに吸熱ピークが現れAlの未反応部の存在が確認された。Zr/TFパイロラントの断熱火炎温度が計算できないことから、Zr/TFパイロラントを除いたときの断熱火炎温度は、Ti>Al>Mg/TFパイロラントの順であるが、発熱量はTi>Mg>Al/TFパイロラントの順となり、AlはTFと反応しにくいことが得られた。実際、Al/TFパイロラントのペレットを試作して燃焼実験を雰囲気圧力1~数MPaの範囲で実施したところ、Alの混合量が50~70%の領域で着火しないか、燃焼を持続できないことが得られた。このこととDTA/TGの結果よりAlはTFと反応し発熱するが、燃焼を持続するに足る熱量を発生できないことが得られた。

4.2 燃焼速度特性

Mg、Ti、Zr/TFパイロラントの燃焼速度特性を次に示す。

(1) Mg/TFパイロラントの燃焼速度特性

Mgの粒径を3種類変えて燃焼速度を求めた。Mgの混合量は70%と一定にしてMgの平均粒径を15、49、79μmとかえた結果をFig. 2に示す。Mgの混合量を70

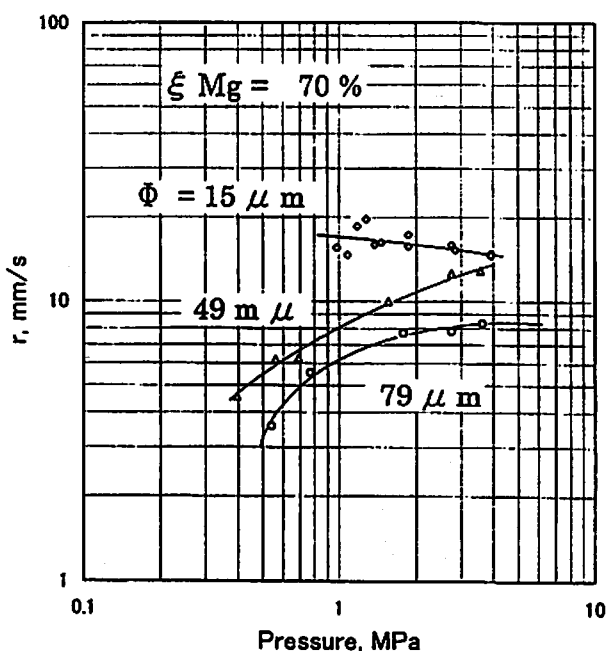


Fig. 2 Burning rate characteristics of Mg/TF pyrolants

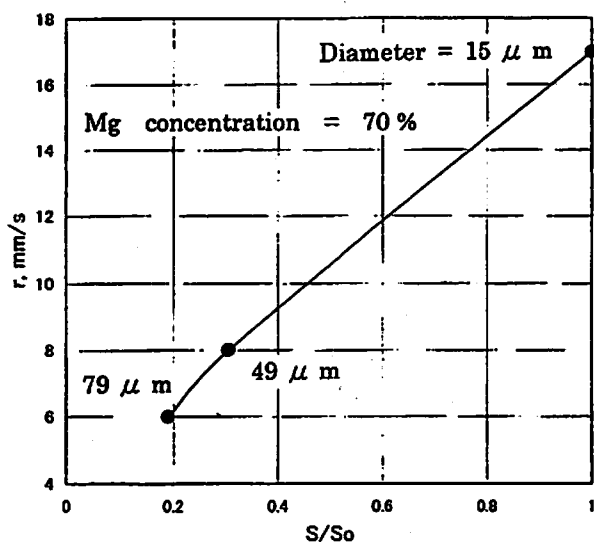


Fig. 3 Relationship between S/S_o and burning rate

%と多くしたのはMgの混合量が50%未満では安定に燃焼しないこと、また、Mgの粒径が大きい場合でも安定燃焼を維持しうるからである。燃焼速度はMgの粒径が49, 79 μm のときには圧力の増加とともに燃焼速度は増加する傾向にある。一方、Mgの粒径が15 μm のときには燃焼速度は圧力によらずほぼ一定の値をとった。燃焼圧力1 MPaにおける燃焼速度は粒径の増加とともに減少して17 (15 μm), 8 (49 μm), 6 (79 μm) mm/sであった。このようにMgの粒径が小さいときにはパイロラントの燃焼速度は比較的大きいことが得られた。また、Mg/TFパイロラントの燃焼速度は粒径が大きくなると圧力の影響を強く受けることが得られた。

燃焼速度と単位体積あたりの金属の表面積の関係をFig. 3に示す。燃焼圧力は1 MPaを選んだ。Mgの粒径が15 μm のときの単位体積当たりの全表面積を S_o として、その他の粒径のときの表面積を S と定義した。この S と S_o との比を横軸に取り縦軸には燃焼速度をとった。 S/S_o と燃焼速度とは直線関係にあり、Mg/TFパイロラントの燃焼速度は金属の表面積に比例していることが得られた。また燃焼後の残さを分析したところMgの融点919Kに吸熱ピークが現れており、未反応のMgの存在が確認できた。Mgが粒子の内部まで十分に反応することはなく表面近傍部のみが反応しているものと考えられる。

(2) Ti, Zr/TFパイロラントの燃焼速度特性

Tiを用いたときの燃焼速度と圧力の関係をFig. 4に示す。理論計算でTiを40%混合したときに断熱火炎温度は極大値をとることから、Tiの混合量を40, 60, 80%と変化させ、Tiの粒径は22.06 μm のものを用いた。Tiの混合量が40%のとき圧力が2 MPa以上で、定常燃

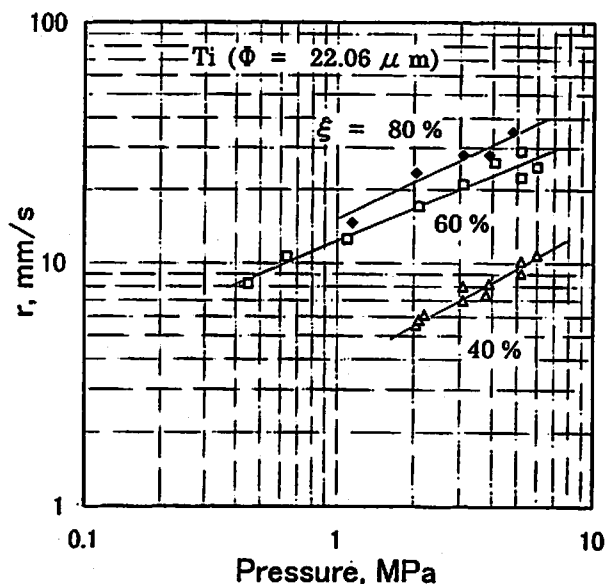


Fig. 4 Burning rate characteristics of Ti/TF pyrolants

焼を維持することが得られた。Mgを40%混合したときには定常燃焼を維持していないが、Ti/TFパイロラントはより混合量の少ない領域においても燃焼することが得られた。Tiの混合量を40から80%に増加すると燃焼速度は増加し、断熱火炎温度が極大のところ燃焼速度は極大値をとらず、Tiが過剰のところ存在する。TiはTFが融解している状態から反応を開始するが、Mg/TFパイロラントと同様にTFとTiは十分に反応せず表面近傍部のみで進行していることが考えられる。燃焼速度と圧力の関係は対数表示において直線関係にあり、Tiの混合量によらず圧力指数は0.5~0.6の範囲にあった。

Zrを用いた時の燃焼速度と圧力の関係をFig. 5に示

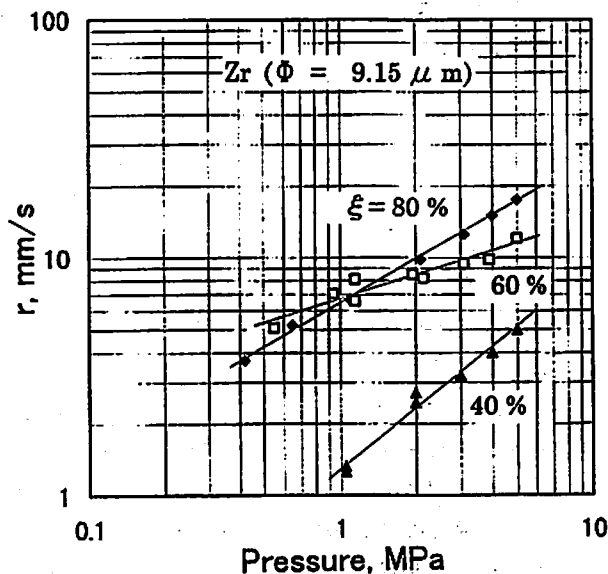


Fig. 5 Burning rate characteristics (Zr; 9.15 μm)

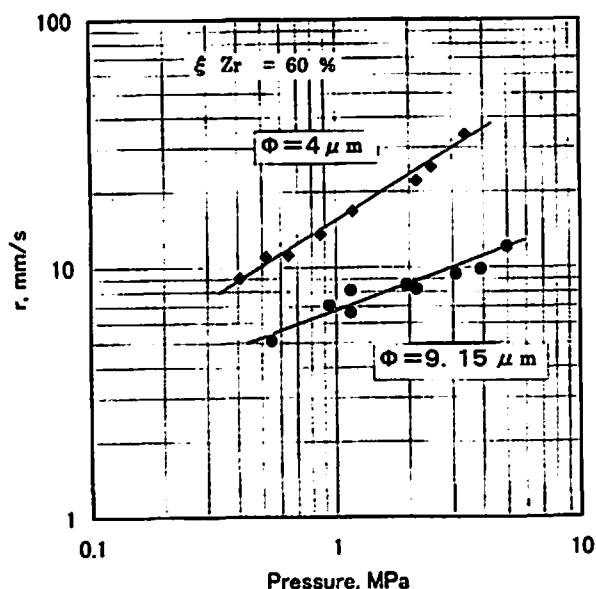


Fig. 6 Burning rate characteristics (Zr; 60%)

す。Zrの平均粒径は $9.15\mu\text{m}$ で、混合量 ξ は40, 60, 80%とした。Tiの時と同様に金属の含有量が40%において定常燃焼を維持し、圧力が1 MPaにおいても安定に燃焼することが得られた。Zrの混合量を40%から80%に増加すると燃焼速度は増加する傾向にある。Zrを用いたときの燃焼速度はTiを用いたときに比較して小さく、金属の混合量が60%のとき圧力1 MPaでTi/TFパイロラントの燃焼速度は 11.6mm/s 、Zr/TFパイロラントの値は 6.4mm/s と約1/2であった。燃焼速度の圧力指数はTiを用いたときに比較してばらついており、 $\xi=40\%$ のとき0.8で $\xi=60\%$ で0.3であった。Ti, ZrともにMg/TFパイロラントのときと異なり一様に燃焼速度は増加することが得られた。

Zrの粒径の効果を求めるため、Zrの混合量を60%と一定にして、Zrの粒径を $\phi=4\mu\text{m}$, $9.15\mu\text{m}$ と変化したときの燃焼速度と圧力の関係をFig. 6に示す。Zrの粒径を小さくするとMg/TFパイロラントと同様に燃焼速度は増加することが得られた。燃焼速度は圧力の増加とともに一様に増加し、1 MPa以下の低圧力においても安定に燃焼することが得られた。圧力1 MPaにおいてZrの粒径が小さいときの燃焼速度は 17mm/s と大粒のときに比較して2倍以上に達している。このように金属粒子の粒径によって燃焼速度は容易にコントロールできることが得られた。

(3) 燃焼速度と金属粒子の表面積の関係

燃焼速度と単位体積あたりの金属の表面積の関係を求めてFig. 7に示す。燃焼圧2 MPaの値を用いた。金属の種類によって燃焼速度の表面積への依存性は異なるが、表面積の増加によって燃焼速度は増加する傾向にある。Tiを用いたパイロラントの燃焼速度はMg,

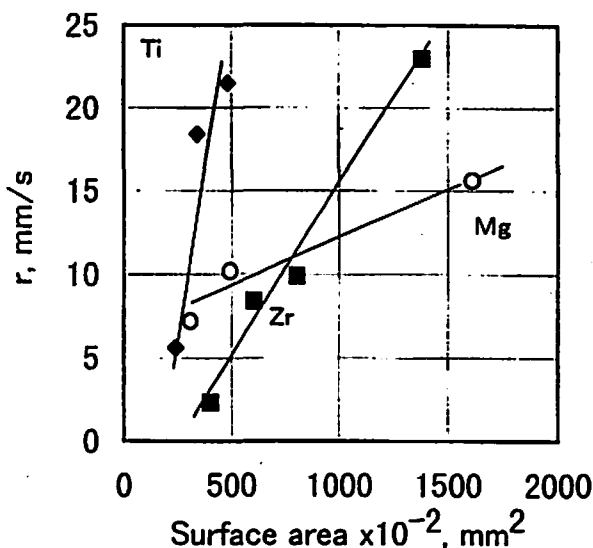


Fig. 7 Relationship between surface area and burning rate

Zrのときと比較して大きくTiとの反応性の高いことが得られた。燃焼表面積 S と燃焼速度 r の関係はTiを用いたパイロラントで

$$r = 0.083S - 5.2,$$

Zrを用いたとき

$$r = 0.0208S - 14.9,$$

Mgを用いたとき

$$r = 0.0056S + 6.58,$$

と r , S は直線関係にあった。この様に、パイロラントの燃焼速度は含有する金属の表面積により容易にコントロールできることが得られた。

4.3 パイロラントの燃焼表面の観察

試料はMg/TFのみを用い、安定燃焼をする3 MPaで実験を行った。パイロラントの燃焼表面の観察を行った。ペレットをストランドバーナ内にセットして燃焼状況を35mmカメラで撮影して観察した。Mgの混合量が50, 80%のパイロラントに関して行った。撮影条件はMgの混合量が50%で絞り11, シャッタースピード1/1000sでMgの混合量が80%のときには絞り5.6, シャッタースピード1/1000sで行った。Mgの混合量が50%のときにはFig. 8 (a)に示すように輝炎が燃焼表面近傍に発生して、粒子の飛び出しが観察された。輝炎はおもにMgとTFとの反応によるものと考えられる。Mgの混合量を80%に増加すると燃焼表面における明るさは減少して(Fig. 8 (b)), 非常に大きな渦状の流れが表面近傍に発生していることが得られた。パイロラントを N_2 雰囲気中で燃焼していることから雰囲気との反応により輝炎が発生しているとは考えられな

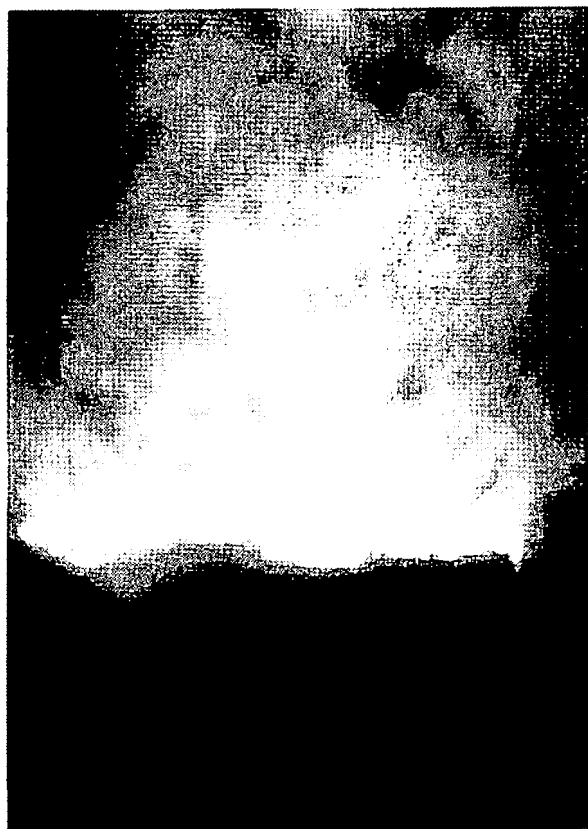


Fig. 8(a) Luminous flame(Mg; 50%)

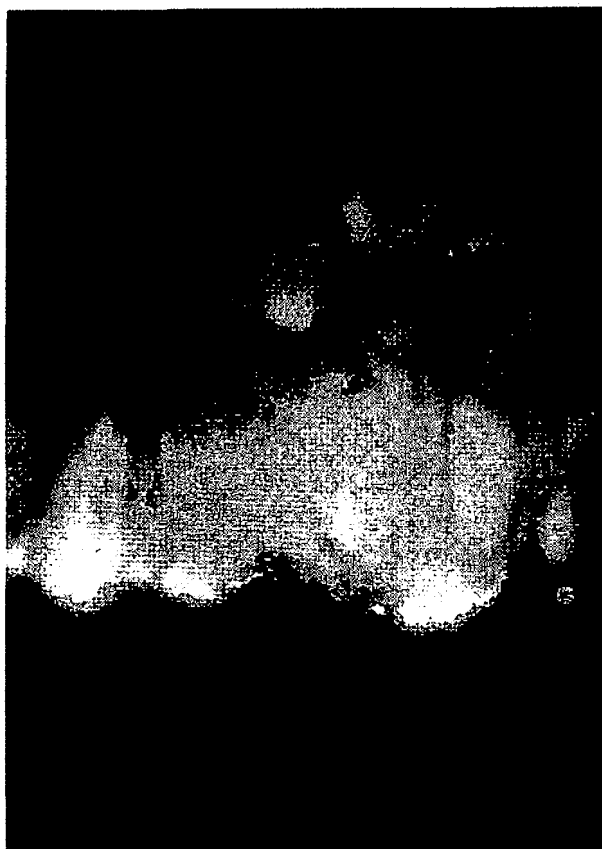


Fig. 8(b) Luminous flame(Mg; 80%)

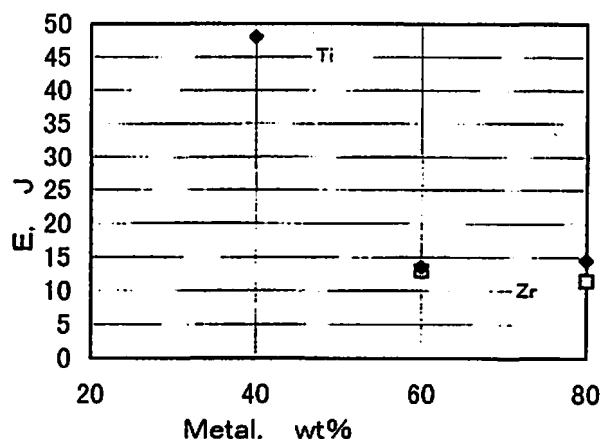


Fig. 9 Relationship between the concentration of metals and the explosive energy E

い。燃焼速度は金属の表面積に依存しているが、燃焼表面近傍における明るさは、MgとTFとの反応量に基づき、Mgの混合量の多いときほど反応量即ち、発熱量も少ないものと考えられる。

4.4 パイロラントの感度特性

Ti, Zrを用いたパイロラントの燃焼速度はMgを用いた場合と同様に比較的大きな値をとり、燃焼速度特性も金属粒子の表面積に比例することが得られた。Mgと同様これらの金属をパイロラントとして用いるためには、感度特性を明確にする必要がある。Mg/TFパイロラントの落槌感度は2～3級でありMgの混合量および粒径によって変化する。一方、Ti, Zrを用いたときには金属の混合量の多い60～80%のとき5級であり、金属の含有量の少ない40%のとき8級と比較的鈍感でありMg/TFパイロラントに比較して安全であることが得られた。ただしZrの細粒を用いたときの落槌感度特性は求めている。落槌感度より発火エネルギーを求めて各パラメータをもとに評価した。

(1) 発火エネルギーと金属の混合量との関係

金属の混合量と発火エネルギーEの関係をFig. 9に示す。Zrを40%混合したときには1000mmの高さより重りを落下させても、発火せず発火エネルギーは得られなかった。TiまたはZrの混合量を増加すると発火エネルギーEは急激に低下してより発火しやすい。Ti, Zrの混合量を60%以上にすると、発火エネルギーEは15J以下となり、60%～80%でほぼ一定の値をとることが得られた。Tiの混合量を40%以上に増加すると断熱火炎温度が低下し即ち、パイロラントのエネルギーが低下する。このエネルギーの低下とともに発火しやすくなることは一般的に矛盾しており、発火エネルギーと混合量との関係は物理的な意味がないものと考えられる。

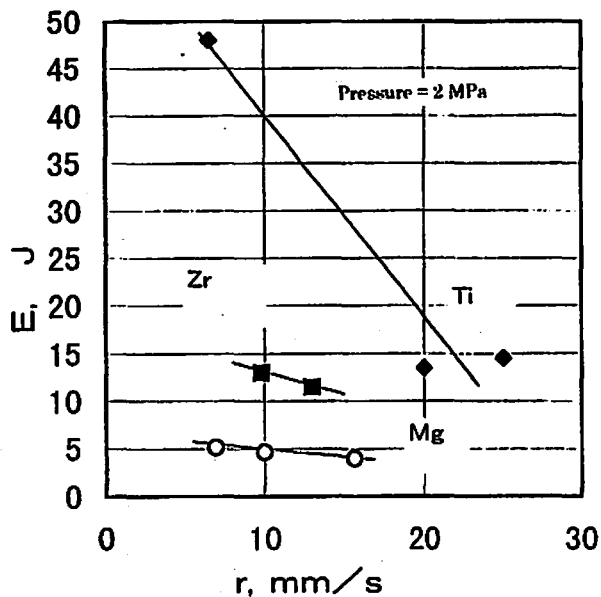


Fig. 10 Relationship between the burning rate and the explosive energy E

(2) 発火エネルギーと燃焼速度の関係

金属/TFパイロラントの燃焼速度 r と発火エネルギー E との関係をFig.10に示す。燃焼速度はTiを40%混合したとき安定に燃焼する圧力2MPaの値を用いた。燃焼速度を一定にしたとき、例えば燃焼速度が10mm/sのとき、Mg/TFパイロラントの発火エネルギー E は4.9J、Zrは13J、Tiは40JとTi/TFパイロラントの E はMg/TFパイロラントの E に比較して8倍以上大きくなっている。Tiを用いたパイロラントの感度は3種の金属中で最も低く安全であることが得られた。燃焼速度 r の増加とともに発火エネルギー E は低下し、Ti/TFパイロラントの E は急激に低下している。一方、Mg、Zr/TFパイロラントの場合には燃焼速度が7～16mm/sの範囲において、燃焼速度の増加に対して E の低下は緩やかである。パイロラントの発火エネルギーは金属の種類によって異なるが燃焼速度即ち、含有する金属の表面積によって大きく影響を受けることが得

られた。

6. 結 論

- (1) 金属/TFパイロラントの理論燃焼性能ではMg、Al、Tiの含有量が30～40%において断熱火炎温度は極大値をとり、Tiの場合、3997Kに達した。
- (2) 熱分析の結果TFが始めに融解してそのあとに金属と反応することが得られた。
- (3) Mg、Ti、Zrを混合したパイロラントの燃焼速度は、単位体積あたりの金属の表面積の増加とともに増加することが得られた。
- (4) Mg/TFパイロラントは燃焼表面近傍に輝炎が発生し金属の混合量が少ないほど輝炎は大きくなっていった。
- (5) Mg/TFパイロラントの落槌感度は2～3級であったが、Ti、Zrの場合5～8級と感度は鈍感であった。
- (6) Mg、Ti、Zr/TFパイロラントともに発火エネルギーは、燃焼速度の増加とともに減少しMg、Zr、Tiの順に鋭感であった。

文 献

- 1) N. Kubota and C. Serizawa, Combustion of Magnesium/Polytetrafluoroethylene, J. Propulsion and Power 3 (4), 1987, PP. 303-307.
- 2) A. Peretz, Investigation of Pyrotechnic MTV Composition for Rocket Motor Igniters, AIAA Paper 82-1189, 1982.
- 3) N. Kubota and C. Serizawa, Combustion Process of Mg/TF Pyrotechnics, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 12, 1987, PP. 145-148.
- 4) T. Kuwahara and T. Ochiai, Burning Rate of Mg/TF Pyrolants, Eighteenth International Pyrotechnics Seminar, 1992, PP. 539-549.
- 5) T. Kuwahara, S. Matsuo, and N. Shinozaki, Combustion and Sensitivity Characteristics of Mg/TF Pyrolants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22, 1997, PP.1-5.

Combustion and sensitivity characteristics of metal/TF pyrolants (Mg/Ti/Zr/TF pyrolants)

by Takuo KUWAHARA* and Michinori TAKIZUKA**

Burning rate characteristics and sensitivity characteristics of energetic mixtures composed of metal particles (Mg, Ti, Zr) and oxidizers, the so called pyrolants, were studied experimentally. The burning rate increases with increasing the surface area of metal particles and the burning rate of Ti/TF pyrolant is the highest in the three kinds of pyrolants. Metals contacting with TF were oxidized and the surface layer of each metal particle reacted effectively. The luminous flame appeared near the burning surface of pyrolants (Mg concentration 50%) and it was larger than that of Mg 80% contained pyrolants. The sensitivity of Ti and Zr contained samples were class 5~8 and Mg contained sample was class 2~3. The sensitivity energy E decreased with increasing the burning rate, so it was found the function of the burning rate.

(* Aerospace Division, Nissan Motor Co., Ltd., 5-1 Momoi, 3-chome, Suginami-ku,
Tokyo 167-0034, Japan.

** Research & Development Center Hosoya Kakou Co., Ltd., 1847 Sugao, Akiruno,
Tokyo 197-0801, Japan)