

混合系推進薬の燃焼に関する研究

V. 圧力並びに初温を変化した場合の燃速に対する粒径の影響

伊 東 威*

1. 結 言

均一粒径分布の過安を用いた推進薬の燃速と平均粒径との関係を求めた第IV報¹⁾の結果は、常温の推進薬を常圧の下で燃焼させた実験結果に基くものである。常圧以外の種々の圧力下で推進薬を燃焼させる時、その燃焼の状態も、また粒子の粒径によって異なることが期待される。このことは Summerfield 等²⁾、あるいは Adams 等³⁾の過安混合系推進薬の実験において既に観測された。然しながら、筆者は第IV報において、燃速に及ぼす粒子の粒径効果を定めるためには、粒径分布曲線の算術四分偏差が大きく、Kramerの均一率⁴⁾が出来るだけ等しいような粒子試料について実験を行なうべきことを述べたが、この点に上記諸氏は考慮を払っていない。

本実験においては、第IV報の実験に使用した均一粒径分布試料の中から数種を選び、0.2kg/cm²から10kg/cm²の圧力下の燃速、並びに薬の初温を常温から約240°Cまで変えた場合の燃速に対する粒径の影響を測定した。なお、これらの実験は粒径と同時に組成比を変化した場合についても行なわれた。本報告は以上の実験と結果とについて述べる。

2. 圧力と燃速の関係

2.1 推進薬試料の作製

過安粒子試料としては第IV報 Fig.1 のB、D及びEを選んだ。これら試料の粒子の均一性については既に同報に述べたが、平均体面積径(Dvs)を示すと、それらはB=120μ、D=75.0μ及びE=40.6μであつて、この順に粗粒→細粒の概念に従う。過安/ポリエステル樹脂の組成比は推進薬の固化状況並びに樹脂浸出の点から、Bについては70/30、D及びEについては70/30及び75/25とした。燃速測定法及び圧力ポンプは夫々第II報¹⁾及び第III報²⁾に既述したものと全く同じである。

2.2 燃焼時の状況

0.2kg/cm²以下の圧力下では推進薬は着火をしても燃焼を継続しない。このような試料をポンプから取り

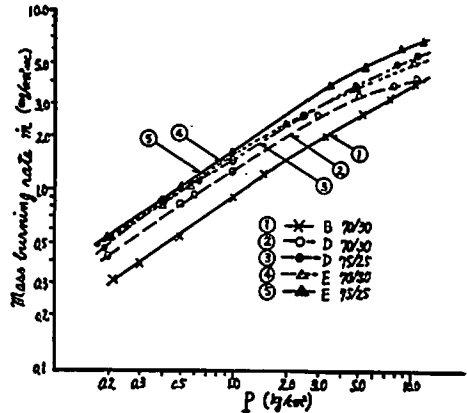


Fig. 1 Relation between pressure (P) and mass burning rate (rh)

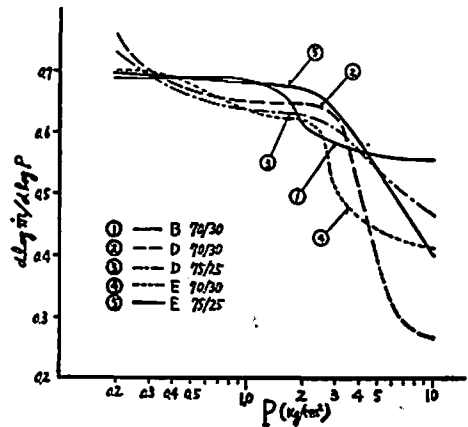


Fig. 2 Relation between pressure (P) and pressure exponent ($d \log rh / d \log P$)

出して、顕微鏡で燃焼面を観察すると、クール状の黒色物質で覆はれた状況が見られる。0.2~0.3kg/cm²の圧力下の燃焼焰は弱い淡紫色の光りを帯び、その光りは燃焼面から若干距たつた点に生ずる。圧力が上るとつれて焰は明るさをまして白色を帯び、その明るい光りは燃焼面に接して生ずる。一方、点火用のニクロム線は燃焼中、燃焼焰に曝されるが、70/30の組成比の場合には全回とも溶融せず、75/24の場合には溶融するものと、しないものがあつた。このことから70/30の燃

昭和36年10月6日受理

* 防衛大学校化学教室 須賀賀市小原台

焼結の温度は75/25のそれよりも低いと推定される。

2.3 圧力下の燃速測定結果

圧力 (P) 0.2~10kg/cm² の範囲における推進薬の質量燃速 (\dot{m}) の測定結果を、両対数軸上にとると Fig.1 のように示される。同図によれば、いずれの試料も圧力増加と共に燃速を増大し、 $\log P \sim \log \dot{m}$ の関係は緩い曲線状である。又これらの曲線には多少彎曲の程度の差はあるが、同一組成比の場合、上記圧力範囲の如何なる圧力下においても、粒径が小さい程燃速が大きいたことが認められる。

燃速に及ぼす圧力の影響を調べるために、 $\log P$ と圧力指数 ($d \log \dot{m} / d \log P$) の関係を求めると、Fig. 2 が得られる。同図によれば、いずれの試料についても2乃至3kg/cm² の圧力付近で、圧力指数が急激に変化することがわかる。その模様は二つの圧力範囲に分けて観察される。0.2~2kg/cm² では B 70/30(①) 及び E 75/25(⑤)の圧力指数は約0.7の一定値を示し、又 D 70/30 (②) D 75/25 (③) 及び E 70/30(④)のそれは極めて徐々に0.75 から0.65 に減少する。一方、2~10kg/cm² では、約3kg/cm² の附近から D 70/30 (②) 及び E 75/25 (⑤) の圧力指数は急激に減少しはじめ、その後10kg/cm² まで直線的に減少

するが、B 70/30 (①) D 75/25 (③) 及び E 70/30 (④) のそれは2乃至4kg/cm² で急激な減少をした後、再び10kg/cm² までの間に緩い減少の曲線に復する。以上の観察結果を括弧すれば、圧力指数に対する粒径並びに組成比の影響は約3kg/cm² を境として分れ、それより低圧の範囲では、これらの影響が殆ど無いこと、一方それより高圧範囲(10kg/cm² まで)では、これらの影響があることが認められる。

2.4 Summerfield 式の適用

実験結果に対して、Summerfield 式²⁾($1/r = a/p + b/p^{1/2}$ 但し r は線燃速) の適用を試みる。 $p/r \sim P^{1/2}$ の関係を Fig.3 に示す。同図によれば各点は略直線上に並び、同式の適用が認められた。したがって、夫々の直線に基く a 及び b の値は Table 1 のように算出された。同表によれば、同一組成比の場合は b 粒径によつて変動し、粒径が大きい程 b が大きいことが認められる。b の値と粒径とのこのような定性的な関係は Summerfield の結果と一致する。然し b の実測値と Dvs の値との間に定量的な関係は見出されなかつた。又 a の値は組成比によつて変動すると云はれるが、Table 1' の結果では一定した a の動きは認められない。

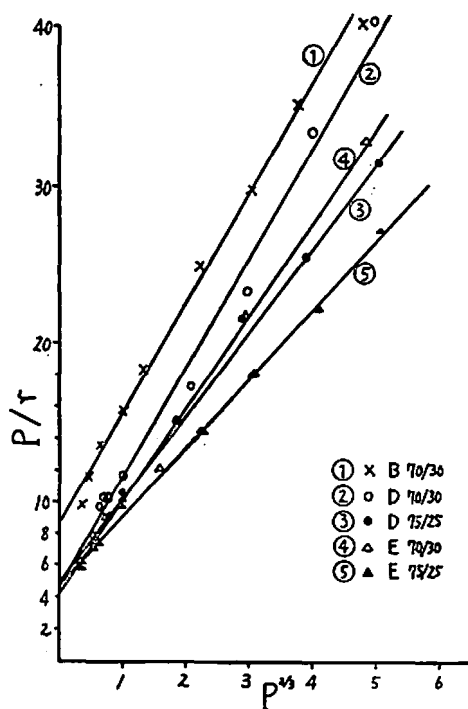


Fig.3 Comparison of the burning rate data with Summerfield theory (Theoretical equation appears as straight line on this type of plot)

Table 1 Values of parameter a and b (Pressure: Kg/cm², burning rate: cm/sec)

Sample (Dvs)	Ratis	a	b
B (120)	70/30	8.9	6.88
D (75.0)	70/30	4.9	6.78
D (75.0)	75/25	5.0	5.24
E (40.6)	70/30	4.2	5.82
E (40.6)	75/25	4.7	4.34

2.5 実験及び結果に対する論議

上述の実験はすべて、空気を用いて圧力を変化させたものであるが、試料Eについて同じ実験を、窒素を用いて圧力を変化させて行なつた。その結果、空気を用いた場合と全く同一の結果が得られた。このことから、空気中の酸素が、本実験の圧力範囲内では燃速に影響しないと認められる。

0.2~2kg/cm² 範囲における燃速の圧力指数は、粒径及び組成比にかかわらず、約0.7であることを知つたが、この値は高圧下の文献値よりかなり高いものである。圧力指数が高いことは、わずかの圧力変動に対して燃速の変化が大きいたことを意味する故、上記圧力下の燃速は、圧力によつて影響され易い燃焼過程に基くものと推定される。このような過程は気相内における物理化学的過程を重視すべきことを示唆する。

3. 初温と燃速の関係

3.1 実験装置及び方法

実験装置は Fig.4 に示されるように、鉄板で作られた箱(④)の側面及び上面にアスベスト(⑤)の二重張りをし、下部に 1KW の電熱器(⑥)を置き、内部の中央に試料(①)を吊したものである。又観測窓(③)を通して熱電対(⑨)を薬表面に接触させ、これによつて加温された試料の均一温度が測定される。薬表面の温度と中心部温度との間には次の関係がある。

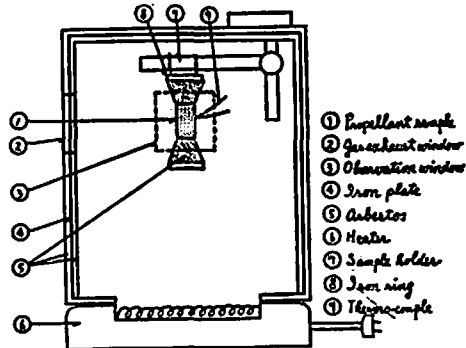


Fig. 4 A sectional sketch through the center of combustion vessel

試験に用いる推進薬と全く同じの推進薬の中心部に、一本の A. C. 熱電対を埋込み、他の一本を薬表面に接触させ、加温と放冷の交互の温度操作を加えて上記 2 個所の温度を測定すると、Fig.5 に示される温度曲線が得られた。同図によれば、放冷時、表面温度の冷却速度は大きい、中心部温度のそれは小さく、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 内に数分間維持されることがわかる。又表面温度と中心部温度の夫々の冷却曲線は、必ずある時期に交

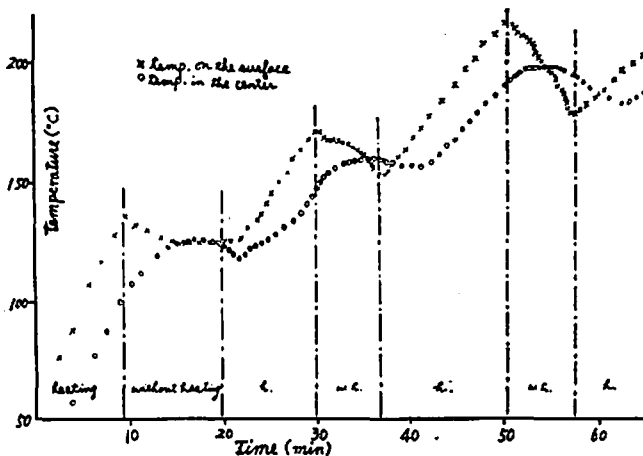


Fig. 5 Variation of temperature of the propellant with time of intermittent heating

わることがわかる。Fig.5 にはこのような交点が 3 個ある故、これらに基き、放冷時間と温度の両軸上に表面と中心部とで同じ温度が $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で保たれる時間範囲を求めると、Fig.6 が得られる。同図にて A 範囲は中心部で、B 範囲は表面で温度が一定に保たれる時間を各温度に対して示す。したがつて試料の均一温度の測定は、放冷後 B 範囲の時間内に、薬表面に接した熱電対の読みをとることである。この温度測定方法では、B 範囲の時間内に熱電対をよむことが大切であり、その時刻がこの範囲外に出る程、温度誤差を生じ易い。又高温の場合程、温度を読む時間範囲が狭くなるから測定時刻がより重要となる。Fig.6 は、加温と放冷とを繰返して試料を均一温度にしつつ、温度を次第に上げた Fig.5 の場合に基いて描かれたものである。したがつて Fig.6 によつて試料温度を測定する条件

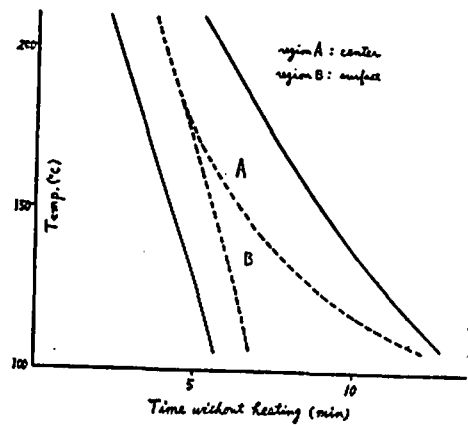


Fig. 6 Duration of uniform temperature for the center and the surface of propellant (Note: These curves were obtained from the data shown in Fig.5)

としては、加温方法はすべて Fig.5 ような加温と放冷を繰返して与える方法にしたがうべきである。

以上のように温度が測定されたならば、直ちに観測窓(③)とガス噴出窓(②)を開き、同時に箱内の温度を下げぬ為に加温電流を入れる。次いで点火用の赤熱ニクロム線を噴出窓から入れて薬表面に点火し、燃速を測定する。

3.2 初温を変化した推進薬の燃速測定結果

過安試料としては平均粒径の小さい試料、即ち D 及び E 試料を用い、又組成を 80/20 より 5% づつ変化し、65/35

までとした。これらの試料では、以上の組成比による密度の変動が小さいことを既に第IV報に示した。初温 (T_0) と燃速 (r) の測定結果は Fig.7 のように示される。同図によれば、いづれの推進薬も初温の上昇と共に燃速は増加する。その増加曲線については、D 及び E の 65/35 組成比のものが他の組成比のものと異なる。即ち、65/35 の場合、燃速は常温から約 50°C まで緩やかな曲線状に増加するが、他の組成比の場合はいづれも、常温から約 150°C まで殆んど直線的に増加する。又すべての組成比について 180°C 乃至 200°C の温度で、燃速は急激に増加する傾向に転じた。

3.3 Geckler 式の適用及び温度係数

均質系推進薬の初温と燃速の関係式として Geckler の式⁹⁾ ($r=r_0 \cdot \exp\{s(T_0-T_0')\}$)、但し r_0' は基準温度 T_0' の時の燃速、 s は温度係数がある。本混合系の実験結果に対し当式の適合性を吟味するために、初温 (T_0) と $\log r$ の関係を求めると Fig.8 のように示される。同図によれば、高温部の彎曲が Fig.7 の

それよりも幾らか直線的に補正されていることが認められる。同図から、65/35 の組成比のものは 50°C 以上でないとは適合性は悪いこと、又以上の組成比以外のものは、常温から精々 160°C 乃至 170°C の範囲に於て適合性を示すことがわかる。

推進薬の燃速に対する温度効果は一般に温度係数によつて表わされるから、Fig.8 の各直線部分の温度範囲についてこの値を求めると、Table 2 のように示される。

3.4 実験及び結果に対する論議

本実験においては、220°C 乃至 240°C 附近の加温

Table 2 Temperature coefficient determined from the straight lines of Fig.8

Sample	Ratio	Temp. range (°K)	Temp. coef (°K ⁻¹)
D	65/35	350~460	0.0027
	70/30	310~480	0.0020
	75/25	310~440	0.0017
	80/20	300~450	0.0017
E	65/35	370~440	0.0023
	70/30	300~440	0.0015
	75/25	300~430	0.0018
	80/20	300~420	0.0012

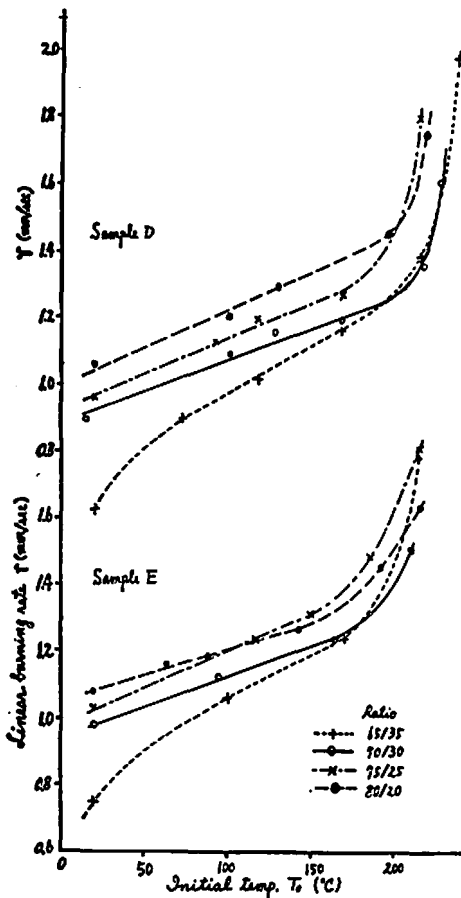


Fig.7 Effect of initial temperature of the propellant on burning rate

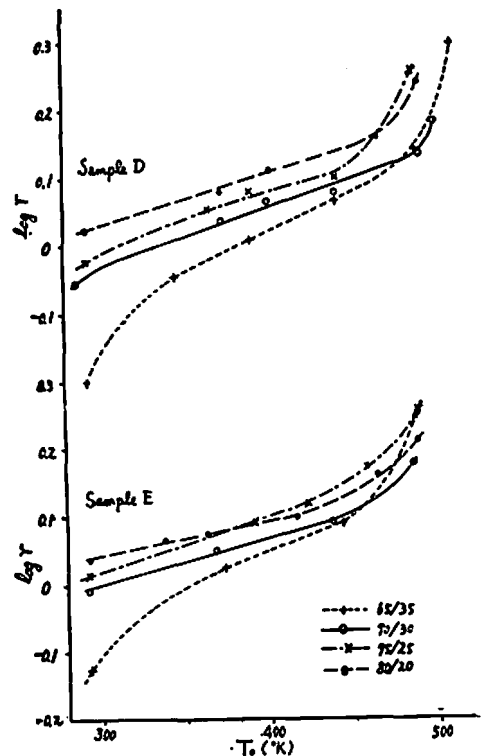


Fig.8 $\log r$ versus T_0

中にしばしば自然発火による燃焼が生じた。そのため 220°C 以上の測定は常に可能ではなかつたが、237°C で測定し得た例もある。測定中の自然発火は突発的であつた。正田教授⁷⁾は過安ポリエステル混合物の示差熱分析の実験において、過安単体では 240°C で吸熱が起り、暫時後発熱反応が続くことを示し、又過安とポリエステルを最量比混合物では、過安単体の分解開始温度と同温度で発火することを示した。又 Galway 等⁸⁾は過安の分解の際、少量の炭素が存在すると、240°C 前後で全く異なる様相を示し、240°C 以上では誘導期間が減少して発火することを述べた。本実験における自然発火温度は上記報告等の温度に該当する。したがつて本混合系推進薬についても、過安の分解開始温度が自然発火の限界温度であるとみることが出来る。

本実験において、240°C 以下の温度においてもしばしば発火を経験したことについては、加温温度にかなり部分的偏差があることと、前述のように高温程、試料温度の測定誤差が著しいことの二点が原因として考えられる。これらについては更に厳密な実験の余地がある。

Geckler の式は均質系について -40°C から 60°C の温度範囲について成立することが実証されている⁹⁾。一方、本混合系については前述のような温度範囲で適合することが認められた。この適合温度範囲とその間の温度係数の値とは推進薬の性能に対して大切な要素である。Table 2 によれば、温度範囲は常温から最高で 200°C に及ぶものもあるが、平均して

170°C までを適合範囲と見做すことが出来る。この範囲の最高温度は Geckler が均質系について実験した範囲のそれよりはるかに高いものである。又温度係数の値は均質系に比べ混合系は小さいと云はれるが、本実験の結果もこれを支持した。更に本実験の結果では過安の組成率が増す程、温度係数が小さくなる傾向が認められ、この傾向は粒径に関係しないように思われた。

終りに、本実験について種々御指導を賜つた東京大学正田教授、並びに本校野村教授に対し厚く感謝する。

文 献

- 1) 伊東：工火誌，22，132，1961.
- 2) M. Summerfield et al. : "Burning mechanism of Ammonium Perchlorate Propellants" Sec. B in "Solid Propellant Rocket Research" (M. Summerfield) Acad. Press 1960.
- 3) G. K. Adams et al. : Abstract Paper of 8th Symposium of Comb 114, 1960.
- 4) 伊東：工火誌，21，346，1960.
- 5) 伊東：工化誌，63，1894，1960.
- 6) R. D. Geckler and D. F. Sprenger : Jet Prop. 24, 22, 1954.
- 7) T. Hikita et al. : Proceedings of the 1st Symposium on Rockets and Astronautics 18 1959.
- 8) A. K. Galway and P. W. M. Jacobs : Trans. Fara. Soc. 56, 581, 1960.

Studies on Combustion of Composite Propellants (V)

The Effect of Particle-diameter on Burning Rate at Various Pressures and Initial Temperatures

Takeshi Ito

The effect of particle-diameter on the burning rate of composite propellant was investigated under the pressure range of 0.2~1.0 kg/cm². The experiment was conducted by using three particle samples, B, D and E (The values of the mean volume-surface diameter, D_{vs} , of each sample are shown in Table 1). The perchlorate-binder ratios were 75/25 (D and E) and 70/30 (B, D and E) by weight.

The following results were obtained :

(1) The burning rate increased with an increase of the pressure (Fig. 1).

(2) In the region of 0.2~2 kg/cm², the values of pressure exponent were relatively independent of the particle-diameter and the perchlorate binder ratio. In the region of 2~10 kg/cm², no regular relationship was observed between change of the exponent and the change of the particle-diameter or of the ratio (Fig. 2).

(3) The Summerfield's equation was

applied for the burning rate under reduced or low pressure (Fig. 3). The parameter b in this equation decreased with a decrease of the particle-diameter (Table 1).

The effect of the initial temperature on the burning rate was also investigated. The following results were obtained :

(1) The burning rate increased with an increase of the initial temperature,

and the rate accelerated rapidly above 200°C of the initial temperature (Fig. 7). Spontaneous ignitions seemed to occur at a temperature (ca. 240°C) at which the decomposition of ammonium perchlorate begins.

(2) The temperature coefficient seemed to depend on the ratio rather than on the particle-diameter (Table. 2)

(Defence Academy)

軽装填時における薬包の爆轟性

渡 辺 定 五 ・ 村 田 旺 仁*

発破に際して不発残留薬の発生は災害予防の上からみて重要な問題である。

ボアホールに装填された爆薬薬包の爆轟状態については Shepherd & Grimshaw 等による密閉器内の衝撃波と爆速の関係を写真測定により研究したもの。Johansson 等による 薬径—ボアホール径と爆轟伝爆性の関係を求めた研究等がある。

鉄管内に装填した爆薬包の爆速を回転写真によつて測定する事は測定精度に問題があるので、本研究ではシンクロスコープを用いて旧砲内爆薬の爆轟速度を測定して爆轟波に先行する衝撃波の影響について研究した。

1. 実験法

1.1 測定法

制限された場所、限られた小薬径での爆速、衝撃波速度の多点間測定を実施する関係でドートリッシュ法は勿論、CR 法（爆薬中に挿着したイオン探針を爆轟に伴うイオン化によつて CR 充電回路の C を放電せしめその出力パルスを直接シンクロスコープ螢光面の掃引線上に印加して爆速を求める法）もそのまま利用出来ないで、サイラトロン法を用いたが特に誘導によるサイラトロンの誤作動を防止する意味において図 1 に示すような回路を採用した。

Fig. 1 の回路では、サイラトロン ZD 21 のグリッド回路にコンデンサー C_2 がコンデンサー C_1 を介し

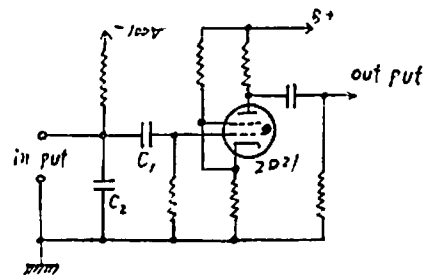


Fig. 1

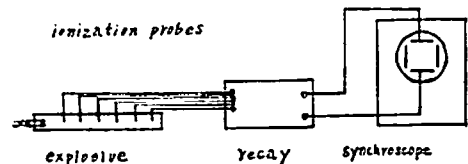


Fig. 2

て並列に配線されているので入力インピーダンスを極めて低く出来るので、旧砲内等制限された場所での爆速測定またはサイラトロン継電器と被測定試料との距離を大にしても、ほとんど誘導によるサイラトロンの誤作動を生じない。

本実験では、供試爆薬中の10カ所の測定点を択んだので Fig. 2 中の継電器に Fig. 1 のサイラトロンパルス発生回路を10回路設置したものを用いた。爆速測定用イオン探針は 0.45mm エナメル（又はビニール）被覆銅線を2本振り合せ先端をペンチ等で切断し、供試爆薬に適当に挿入して、その他端を Fig. 1 の入力

昭和36年9月9日受理

*日本油株式会社 武豊工場 愛知県武豊町