

Fig. 1 Effect of HMX concentration on burning rate at $T_0 = 70^\circ\text{C}$

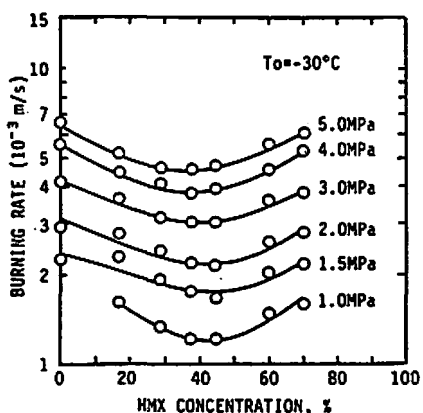


Fig. 2 Effect of HMX concentration on burning rate at $T_0 = -30^\circ\text{C}$

供試推進薬は $7 \times 7 \times 70 \text{ mm}$ のストランド形状に加工した後、線径 0.25 mm のヒューズ線を 20 mm 間隔に3点埋め込み、さらに一次的な燃焼状況を確保するために、側面に燃焼抑制材を塗布した。供試体は測定温度に調温した恒温槽中において約20分間程度保温し十分な温度の均一化を行なった後、すみやかに燃焼器中にセットした。燃焼速度の測定は、推進薬中に埋め込んだ鉛線の溶断を電氣的に検出し、その時間間隔を測定することにより求めた。

2.3 温度分布測定

燃焼表面近傍の温度分布測定には、線径 $2.5 \mu\text{m}$ の Pt-Pt-Rh 10% 微細熱電対を使用した。 $7 \times 7 \times 35 \text{ mm}$ のストランド形状に加工した推進薬試料をさらに縦方向に2分割し、熱電対測定部が分割面のほぼ中央に位置するように熱電対を固定した後、微量のアセトンにより分割面を溶解・再接着し室温で約10日間放置乾燥させた。

供試体は燃焼速度測定と同様にストランド燃焼器中において一次的に燃焼させ、微細熱電対出力より燃焼表面近傍の温度分布を求めた。

3. 実験結果

3.1 燃焼速度と温度感度

推進薬初期温度 $T_0 = 343 \text{ K}$ および $T_0 = 243 \text{ K}$ において測定した HMX—CMDB 推進薬の燃焼速度 r と HMX 重量含有率 ξ (以下、HMX 含有率 ξ と略記) の関係を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 3 には化学平衡計算により求めた断熱火炎温度と HMX 含有率の関係を示す。

推進薬初期温度にかかわらず、燃焼速度と HMX 含有率の関係は同様の傾向を示しており、HMX 含有率約50%付近で燃焼速度は極小値を示す。Fig. 3 に示す結果より、HMX 含有率の増加につれて推進薬の含有エネルギー量は増大する。従って HMX 含有率50%以下の範囲では、HMX 含有率の増大に伴ない含有エネルギー量が増加するにもかかわらず燃焼速度が低下する HMX—CMDB 推進薬に特徴的な傾向が明らかであるといえる。HMX 含有率50%以上の領域では、傾向は反転し HMX 含有率の増大に伴ない燃焼速度は上昇するが、この高 HMX 含有率における燃焼速度の上昇は初期温度 $T_0 = 243 \text{ K}$ における場合の方がより顕著であり、このため $T_0 = 343 \text{ K}$ における場合よりも低い HMX 含有率において、燃焼速度は極少値を示すものと考えられる。HMX 含有率と燃焼速度変化については、室温における Yano と Kubota¹⁾ の研究結果と一致した傾向を示している。

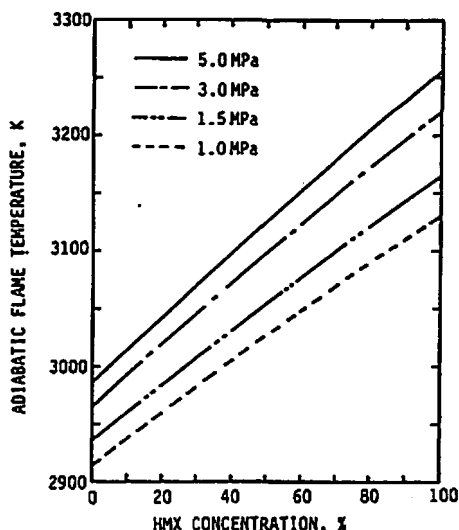


Fig. 3 Flame temperature of HMX—CMDB propellants.

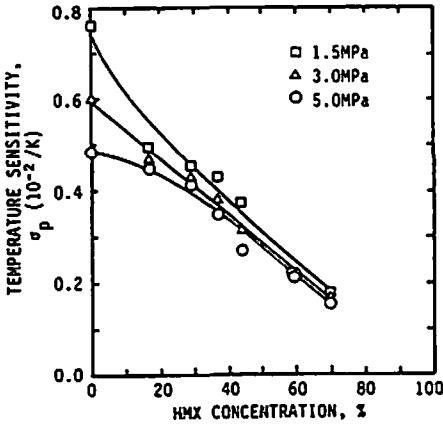


Fig. 4 Effect of HMX concentration on the temperature sensitivity of burning rate.

燃焼圧力と燃焼速度は、初期温度あるいは HMX 含有率によらず両対数グラフ上で良好な直線性を示す。初期温度 343K における圧力指数は、基本組成のダブルベース推進薬で約 0.68, HMX 含有率70%の HMX-CMDB 推進薬で約 0.81 であり, HMX 含有率の増加とともに圧力指数は増加する傾向にある。

推進薬の燃焼速度の温度感度 σ_p は、初期温度 T_0 の変化に対する燃焼速度 r の変化割合の比で定義され (I) 式により表わされる。

$$\sigma_p = \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{dT_0} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right)_p \quad (I)$$

Fig. 1, Fig. 2 に示す燃焼速度の測定結果より, (I) 式に基づいて求めた HMX-CMDB 推進薬の温度感度 σ_p と HMX 含有率の関係を Fig. 4 に示す。温度感度 σ_p は、基本組成の推進薬の約 0.6%/K (at 3.0 MPa) より HMX 含有率の増加に伴ない直線的に減少し, HMX 含有率 70%の HMX-CMDB 推進薬において約 0.16%/K となる。従って, 低燃焼速度推進薬は大きな温度感度を持つという一般的傾向²⁾とは逆の関係を示している。しかも, 燃焼速度と HMX 含有率の関係が反転し, 燃焼速度が上昇する約50%以上の HMX 含有率の領域においても, 温度感度は一様な低下を続けるため, HMX-CMDB 推進薬では燃焼速度と温度感度は相異なる機構により決定されていると考えられ, HMX-CMDB 推進薬が極めて特異な燃焼機構を持つことが示唆されている。HMX 含有率最大70%までの HMX-CMDB 推進薬の測定により得られた温度感度と HMX 含有率の関係を外そうして HMX 100% における温度感度 σ_{HMX} を求めると $\sigma_{HMX} \approx 0$ となり, HMX 単体の温度感度を求めた Boggs⁷⁾ と Parr⁸⁾ の実験値と一致する。

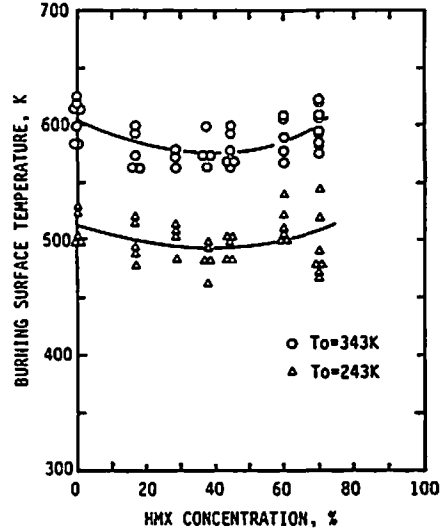


Fig. 5 Effect of HMX concentration on the burning surface temperature.

3.2 燃焼表面近傍の温度分布

圧力 1.5 MPa の燃焼試験における熱電対出力より Sabadel の方法³⁾により求めた燃焼表面温度 T_s を Fig. 5 に示す。燃焼表面温度は HMX 含有率50%程度で, わずかに極少値を持つような変化を示すが, 燃焼表面温度の変動幅は推進薬初期温度によらず, ほぼ同一である。したがって, 燃焼表面温度は推進薬初期温度の差 100K にほぼ等しい差を生じている。

熱電対出力と燃焼表面温度および圧力 1.5 MPa における燃焼速度とから求めた, 燃焼表面気相における温度傾斜 $(dT/dx)_s^+$ と推進薬の HMX 含有率 ξ の関係を Fig. 6 に示す。初期温度 $T_0 = 343K$ および $T_0 =$

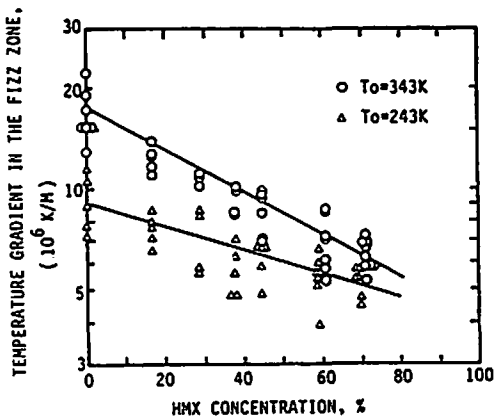


Fig. 6 Effect of HMX concentration on the temperature gradient in the fizz zone.

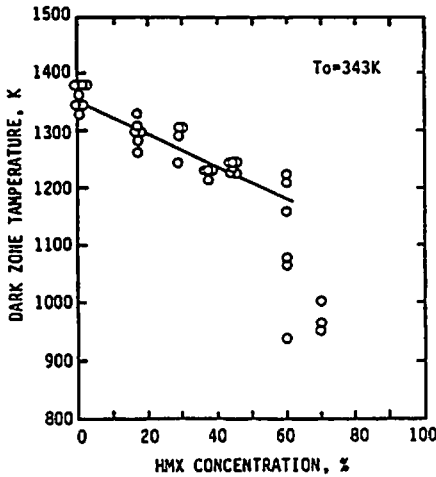


Fig. 7 Effect of HMX concentration on the dark zone temperature at $T_0=343\text{K}$.

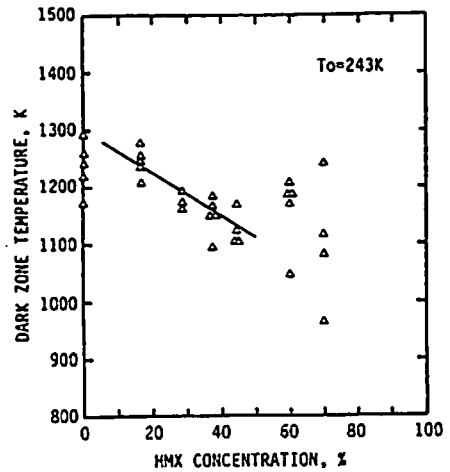


Fig. 8 Effect of HMX concentration on the dark zone temperature at $T_0=243\text{K}$.

243Kのいずれの場合も、HMX含有率の増加に伴ない温度傾斜 $(dT/dx)s^+$ はほぼ直線的に低下しているが、その低下の割合は $T_0=343\text{K}$ における方が $T_0=243\text{K}$ におけるより大きい。その結果、基本組成の推進薬では初期温度 $T_0=243\text{K}$ の温度傾斜 $(dT/dx)s^+$ に比べ $T_0=343\text{K}$ では約2倍の $(dT/dx)s^+$ の値を示したのに対し、HMX含有率70%のCMDB推進薬では1.2~1.3倍程度の値となり、HMX含有率の増加に伴ない初期温度差による $(dT/dx)s^+$ の差が著しく縮小している。

フィズゾーンを形成する温度の急激な立上りの延長線と、ダークゾーンを示す温度の平坦部分の延長線の交点により示される温度を、ダークゾーン温度 T_d として定義した。Fig. 7, Fig. 8に熱電対による測定結果より求めたダークゾーン温度 T_d を示す。初期温度 T_0 にかかわらず、HMX含有率の増大に伴ない T_d はほぼ直線的に低下しており、 $T_0=343\text{K}$ の場合と $T_0=243\text{K}$ の場合とでHMX含有率の増加に伴ない T_d の低下割合はほぼ等しい。初期温度 $T_0=343\text{K}$ の場合の T_d と $T_0=243\text{K}$ の場合の T_d の差は約100Kで、ダークゾーン温度 T_d も推進薬初期温度 T_0 の差にほぼ等しい差を生じているといえる。しかしながら、HMX含有率が60%および70%におよぶHMX-CMDB推進薬では、ダークゾーン反応帯を示すと考えられる温度の平坦部が、測定結果上に明確にあらわれない場合がほとんどであった。Fig. 7および8にHMX含有率60%および70%における T_d として図示したものは、測定結果にみられたわずかな段付きに対し、前述の定義に基づいて、その温度を求めたものであるが、図に示すようにHMX含有率60%以上では T_d の測定

値に著しい分散が生じている。多量のHMX粒子を含有する推進薬スラリーは著しく粘度が高いため、粒子の均一な分散が困難である。従ってHMX含有率の高いCMDB推進薬は、局所的なHMX含有率のばらつきが大きくなると予想される。このため温度分布測定結果上のわずかな段付きは、HMX粒子の粗な部分の影響があらわれたものと考えられる。以上の理由から、60%以上のHMXを含むCMDB推進薬では、事実上ダークゾーン反応帯は消滅し、一段反動的な発熱状況にあると考えられる。

4. 考察

4.1 熱平衡と燃焼速度との関係

定常燃焼時における、推進薬燃焼表面の熱平衡を考慮する。燃焼表面に対する熱流入のうち、耐火層からの放射による熱伝導は一般に無視し得るため、熱平衡より求めた推進薬の燃焼速度 r は(2)式により表わされる¹⁾。

$$r = \frac{\lambda_g \phi}{\rho_p \cdot C_p (T_s - T_0 - Q_s / C_p)} \quad (2)$$

ここで r = 燃焼速度、 λ_g = 気相の熱伝導率、 $\phi = (dT/dx)s^+$ 燃焼表面上気相の温度傾斜、 ρ_p = 推進薬密度、 C_p = 推進薬比熱、 T_s = 推進薬燃焼表面温度、 T_0 = 推進薬初期温度、 Q_s = 固相反応層における推進薬単位質量当り発熱量である。Fig. 6に示す結果より、基本組成の推進薬からHMX含有率70%までの範囲において、 ϕ は r の増加に伴ない一様に低下する。HMXの添加に伴ない ρ_p 、 C_p 、 λ_g の変化は少いと考えられる。従って、HMX含有率50%以下の領域における燃焼速度低下は、HMX含有率の増加に伴ない、 ϕ に示される気相よりの熱流入量が減少するためである

と考えられる。HMX含有率50%以上の領域では、HMX含有率の増加に伴ない、 ϕ は減少しつつけるにもかかわらず燃焼速度は増加する。Fig. 5に示すように、HMX含有率にかかわらず $T_s - T_0 \approx \text{const.}$ となるため、燃焼速度の増加は Q_0 の増加に依存しているものと推定することができる。これは Yano and Kubota の解析結果とも一致する。

4.2 燃焼速度と気相反応との関係

気相より燃焼表面への熱流入量を決定する燃焼表面気相の温度傾斜 ϕ は、燃焼表面上気相中の反応速度と

$$\lambda_g \phi = \frac{\lambda_g}{\rho_p \cdot r \cdot C_g} \bar{\omega}_g \cdot Q_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\rho_p \cdot r \cdot C_g}{\lambda_g} x_i\right) - \exp\left(-\frac{\rho_p \cdot r \cdot C_g}{\lambda_g} x_f\right) \right\} \quad (3)$$

ただし、 $\bar{\omega}_g$ = 気相の平均反応速度、 Q_0 = 気相の発熱量、 C_g = 気相の比熱である。化学反応帯が推進薬燃焼表面より開始しているとする $x_i = 0$ さらに、一般の推進薬の燃焼では

$$\rho_p \cdot r \cdot C_g \cdot x_f / \lambda_g \gg 1 \quad (4)$$

となる⁴⁾。従って、(4)式は(6)式により近似される。

$$\lambda_g \phi \approx \frac{\lambda_g}{\rho_p \cdot r \cdot C_g} \bar{\omega}_g \cdot Q_0 \quad (5)$$

(5)式と(2)式より、燃焼速度 r は(6)式により表わされる。

$$r^2 = \frac{\lambda_g \cdot \omega}{\rho_p^2 \cdot C_p \cdot C_g (T_s - T_0 - Q_s / C_p)} \quad (6)$$

但し、 ω は気相中の発熱速度を示し

$$\omega = \bar{\omega}_g \cdot Q_0 \quad (7)$$

である。(6)式に基づき、燃焼速度 r に変化を生じる要因とその原因について検討を行う。

Fig. 9 に HMX 含有率の増加に伴ない気相発熱速度の比 $\omega_{CMDB} / \omega_{DB}$ (但し、添字 DB はダブルベース推進薬を、添字 CMDB は HMX-CMDB 推進薬を示す。) の変化を示す。初期温度のいかににかかわらず、 ξ の増加に伴ない $\omega_{CMDB} / \omega_{DB}$ は直線的に低下している。すなわち、(6)式より ξ の増加に伴ない燃焼速度低下は、気相発熱速度の低下に起因すると考えられる。4.1 項の考察から、 ξ の増加に伴ない燃焼速度増加は、 Q_0 の増加にその原因を求めることができる。

$$\sigma_p = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right)_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T_0} \right)_p - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln (T_s - T_0 - Q_s / C_p)}{\partial T_0} \right)_p \quad (8)$$

燃焼速度の温度感度の定義に従うと(8)式右辺第1項は気相反応速度の温度感度の1/2に相当する値となり、第2項は燃焼表面反応に関する温度感度の-1/2となる。右辺第1項を $Q/2$ 、第2項を $\Psi/2$ とをき熱電対の測定結果より求めた Q および Ψ と σ_p とから(8)式により求めた Ψ と σ_p の比較を Fig. 10 に示す。Fig. 10 より HMX-CMDB 推進薬の温度感度は、気

相流速により決定される。気相中のガス流速は推進薬の燃焼により生ずる為、 ϕ は燃焼速度の関数となる。従って、燃焼速度変化をより詳細に検討するには、燃焼速度 r を気相の反応速度により表わすことが必要となる。気相における化学反応が燃焼表面より距離 x_i の位置から開始し、距離 x_f において終了するモデルを考える。 x_i から x_f までの化学反応帯中で一様な反応速度 $\bar{\omega}_g$ で反応が生じている場合を想定し、気相中の熱平衡式を積分すると燃焼表面への気相よりの熱流入量 $\lambda_g \phi$ について(3)式を得る⁴⁾。

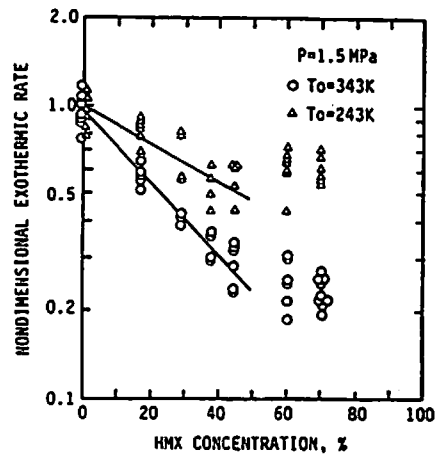


Fig. 9 Effect of HMX concentration on the non-dimensional exothermic rate in the fizz zone.

4.3 温度感度変化と HMX 含有率

燃焼速度に温度感度を生ずる要因について検討を行うために(6)式を初期温度 T_0 により微分する。(6)式のうち λ_g 、 ρ_p 、 C_p 、 C_g の初期温度 T_0 の変化にともなう変化は少いと考えられるので、これらを T_0 の変化に関して定数とみなすと(8)式を得る。

相の発熱速度の温度感度に強く依存していることがわかり、HMX含有率の増加にともない、気相の発熱速度の温度感度が大きく低下するために、燃焼速度の温度感度も、HMX含有率の増加にともない低下すると考えられる。

Fig. 9 に示すように、HMX含有率の増加にともない、気相の発熱速度の対数 $\ln \omega$ は、ほぼ直線的に低下

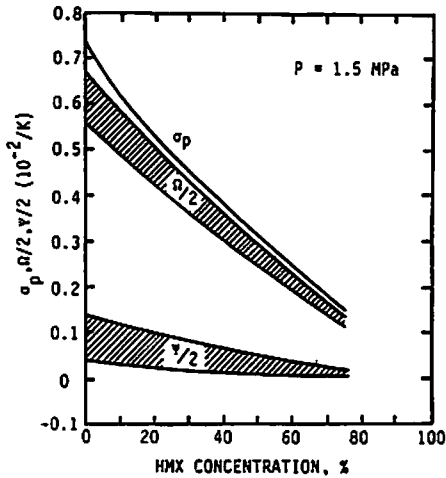


Fig. 10 Temperature sensitivity as a function of HMX concentration.

している。フィズゾーンの最終温度である T_d も、Fig. 7, 8, に示すように HMX 含有率の上昇にともない、直線的に低下しているため、発熱速度 ω の低下は反応を律する温度が低下したためであると考えられる。HMX—CMDDB 推進薬では、HMX よりの燃焼生成ガスとダブルベース推進薬よりの燃焼生成ガスが気相中で拡散混合し発熱反応を生じている。フィズゾーンは、 NO_2 とアルデヒドの急速な発熱反応により形成される。ダブルベースの燃焼生成ガス中に含まれる NO_2 の量に比較して、HMX の燃焼生成ガスに含まれる NO_2 量が少いことから⁹⁾ フィズゾーンにおける発熱量は、HMX 含有率増加につれて直線的に低下する。したがってフィズゾーンの反応速度が指数関数的に低下し、発熱速度 ω も同様に指数関数的に低下することになる。これらの考察した結果は、Fig. 7, 8, 9 に示す結果からも明らかである。

5. 結論

HMX を添加したダブルベース推進薬の、燃焼速度および燃焼速度の温度感度と HMX 含有率の関係を測定し、微細熱電対によって得た燃焼表面における熱収支により検討を加えた結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 推進薬初期温度にかかわらず、1.0MPa~5.0MPa までの圧力範囲において HMX ダブルベース推進薬の燃焼速度は HMX 含有率約50%付近で極小値を示し、50%以下の HMX 含有率では HMX 含有率の上昇とともに燃焼速度は低下し、50%以上では上昇す

る。

- (2) 燃焼速度の温度感度は、燃焼速度自身の変化と異なり HMX 含有率の増加に伴ない様に低下する。
- (3) HMX 含有率の増加に伴ない燃焼速度低下は、フィズゾーン発熱速度の低下に原因し、また HMX 含有率の高い領域における燃焼速度の上昇は、固相分解に伴ない発熱量の増大に起因する。
- (4) 燃焼速度の温度感度は、フィズゾーン発熱速度の温度感度に依存し、HMX 含有率の増加によりフィズゾーン発熱速度の温度感度が低下するため、燃焼速度の温度感度も低下する。
- (5) HMX ダブルベース推進薬のフィズゾーン発熱反応は、HMX よりの燃焼生成ガスとダブルベースよりの燃焼生成ガスの混合により形成されると考えた燃焼モデルは、実験結果をよく説明し、またこの燃焼モデルに基づき実験結果を外そうした結果、HMX 単体の燃焼速度の温度感度は極めて小さいと予想され実験結果^{7) 8)} とよく一致する。

文 献

- 1) Yano, Y. and Kubota, N. : Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 10, No. 6, 1985, pp. 192—196.
- 2) Kubota, N. and Ishihara, A. : Twentieth Symposium (International) on Combustion, 1984, pp. 2035—2041.
- 3) Sabadell A. J., Wenograd J., and Summerfield M. : AIAA J., Vol. 3, No. 9, 1965, pp. 1580—1584.
- 4) Kubota, N. et al : AMS Report 1087, Princeton Univ. 1973.
- 5) Yano, Y. and Kubota, N. : Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 11, No. 1, 1986, pp. 1—7.
- 6) Kimura, J. and Kubota, N. : Propellants and Explosives, Vol. 5, Feb., 1980, pp. 1—8.
- 7) Boggs, T. L., Price, C. F., Zurn, D. E., Derr, R. L., and Dibble, E. J. : 13th JANNAF Combustion Meeting, CPIA Pub. 281, Dec. 1976, pp. 45—56.
- 8) Parr, T. P., Boggs, T. L., Price C. F., and Hanson-Parr, D. V. : 19th JANNAF Combustion Meeting, CPIA Pub. 366, Vol. I. Oct. 1982, pp. 281—288.

Burning Rate Characteristics of HMX-CMDB Propellants

by Hajime OKUHARA*, and Naminosuke KUBOTA**

Burning rate characteristics of double-base propellants mixed with HMX (cyclotetramethylene tetranitramine) were determined as functions of the initial propellant temperature T_0 and the concentration of HMX ξ . This type of propellant is the so called "HMX based composite modified double-base (HMX-CMDB) propellants". It has been found that the burning rate decreases with increasing ξ at low concentration region ($\xi < \sim 50\%$) and increases with increasing ξ at high concentration region ($\xi > \sim 50\%$). However, the temperature sensitivity of burning rate decreases monotonously with increasing ξ . Microthermocouple measurements revealed that the decreasing temperature sensitivity with increasing ξ is caused by the decreased exothermic reaction rate in the fizz zone with increasing ξ . The burning rate model proposed in this study deduces the effects of the initial propellant temperature and the concentration of HMX.

(*Aeronautical and Space Division, Nissan Motor Co., Ltd., Momoi, Suginami-ku, Tokyo 167, Japan.

**Third Research Center, Technical Research and Development Institute, Japan Defense Agency, 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.)