

高エネルギーCMDB推進薬の燃焼速度特性(II)

— HMX添加の効果 —

青木 一郎*

ダブルベース推進薬に高エネルギー物質のHMXを添加したHMX-CMDB推進薬の単位重量当たりに含まれるエネルギー含有量の燃焼速度に影響を与える物理特性量を明確にするため、燃焼波構造をチムニー型ストランドバーナーを使用して調査した。ダブルベース推進薬にHMXを添加してエネルギー含有量を増すと物理特性量としての最終火炎温度は増加するが燃焼速度は遅くなる。このことから最終火炎温度は燃焼速度に直接的には影響を与えていないことがわかった。ダブルベース推進薬にHMXを添加してエネルギー含有量を増すと物理特性量としてのダークゾーン温度が低下する。これはHMXの重量分率を増すと、燃焼表面における反応熱が減少し、さらに、フィズゾーン内の反応が遅くなるからである。ダークゾーン温度が高いほど燃焼速度は速くなる。これはフィズゾーン内の反応が加速されていることを示し、推進薬燃焼表面への温度勾配、すなわち、熱流束が増すことによって燃焼速度が増加することを示している。

1. 緒言

固体推進薬の燃焼速度は比推力とともに固体ロケットモータの設計上、きわめて重要なパラメータであり、推進薬の燃焼速度領域が拡大できれば、固体ロケットモータの設計において、融通性が増すことになる。本研究はこの燃焼速度領域を拡大することをねらいとして行った。固体推進薬のうちでコンポジット推進薬の燃焼速度は酸化剤であるAP (Ammonium Perchlorate) すなわち、過塩素酸アンモニウムの粒子の大きさを変えれば簡単に変化させることができる。さらなる燃焼速度領域の拡大も比較的簡単で、燃焼触媒の添加によって行われている。他方、ダブルベース推進薬の燃焼速度は推進薬のエネルギー含有量を変化させること^(1,2) や燃焼触媒の鉛塩を添加することによって変化させることができるが、ダブルベース推進薬はきわめて制限された燃焼速度領域を持っている。特に鉛塩のような燃焼触媒は燃焼速度をある圧力範囲において増加させることができるのみで、燃焼速度を低下させるような燃焼触媒は無いのが現状である。したがって、少しでもダブルベース推進薬の燃焼速度の低燃焼速度領域を

拡大するため、また、固体ロケットモータの設計上、もう一つの重要なパラメータである比推力を増加させるため、ダブルベース推進薬に高エネルギー物質であるHMX (High Melting Point Explosive) を添加し、推進薬のエネルギー含有量を増加したHMX-CMDB (Composite Modified Double-Base: コンポジット化ダブルベース) 推進薬が考えられた。今まで、HMX-CMDB推進薬やHMX等のニトラミンを含有した推進薬についての多くの理論的及び実験的研究がなされている⁽³⁻¹⁰⁾。しかし、推進薬のエネルギー含有量を変えると、物理特性量として何が変化し、そしてその物理特性量がどのように燃焼速度に影響を与えるかを明確に調査検討した報告はきわめて少ないのが現状である。そこで、本研究においては、これらのエネルギー含有量を変化させた試料について、火炎構造の検討を行い、HMX-CMDB推進薬のエネルギー含有量の燃焼速度に与える物理特性量を明確にすることを試みた。

2. 供試推進薬と物理特性量

供試した基準のダブルベース推進薬を含むHMX-CMDB推進薬の組成をTable 1に示す。基準の推進薬ECH-1に平均粒径約20 μ mのHMXを外割の重量割合で20、40、80%添加したものを、すなわち、内割りでは16.7、28.6、44.4%がそれぞれECH-2、ECH-3、ECH-4となっている。HMXの添加量

1997年5月16日受理

*日産自動車株式会社 宇宙航空事業部 研究開発センター

〒350-11 埼玉県川越市市場新町21-1

TEL 0492-31-1111

FAX 0492-31-1116

Table 1 Specification of HMX-CMDB propellants and heat of explosion

Propellant	NC	NG	DEP	HMX	Hexp
ECH-1	25.0	65.0	10.0	0.0	4763×10^3
ECH-2	20.8	54.2	8.3	16.7	5007×10^3
ECH-3	17.9	46.4	7.1	28.6	5178×10^3
ECH-4	13.9	36.1	5.6	44.4	5394×10^3

NC=nitrocellulose (12.2N%), NG=nitroglycerine
 DEP=diethylphthalate
 HMX=cyclotetramethylene tetranitramine
 (mean particle diameter : $20\mu\text{m}$)
 Hexp=heat of explosion, J/kg

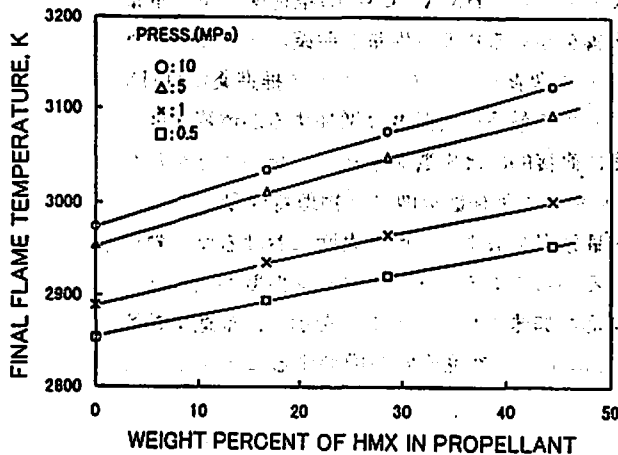


Fig. 1 Final flame temperature vs. weight percent of HMX as a parameter of pressure

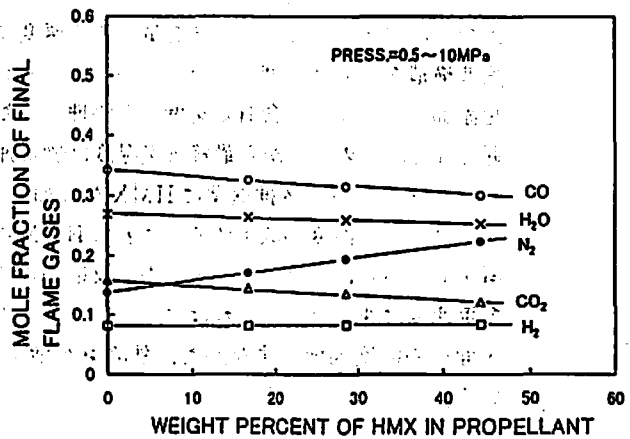


Fig. 2 Mole fraction of final flame gases vs. weight percent of HMX in propellant

を増すと、推進薬のエネルギー含有量すなわち、爆発熱量 H_{exp} は増加する。このHMXを添加することによって燃焼速度特性に影響を与えられ物理特性量として燃焼温度を考え、Gordon等¹⁹⁾による理論燃焼計算プログラムを使用して燃焼温度すなわち最終火炎温度、主要燃焼生成ガスのモル分率をもとめた。圧力をパラメータとしてHMXの重量分率と最終火炎温度の関係をFig. 1に示す。HMXの重量分率を増すことによってエネルギー含有量を増加させると最終火炎温度は増加する。基準のダブルベース推進薬ECH-1そのもののエネルギー含有量が多いので、燃焼圧力が10 MPaと0.5 MPaの場合で121 Kの差がある。HMXを44.4%まで添加し、エネルギー含有量を増したECH-4では、その差は170 Kとなり、ECH-1より約50 K増加する。HMXが100%の場合、10 MPaで3300 K、0.5 MPaで3069 Kであるから、その差は213 Kまで増加する。エネルギー含有量を表すHMXの重量分率と最終火炎の主要燃焼生成ガスのモル分率の関係をFig. 2に示す。HMXの重量分率を増すことによってエネルギー含有量が増加するとCO、H₂O、及びCO₂ガスは減少する傾向にある。H₂ガスはHMXの重量分率が

増すことによってほとんど一定である。しかし、N₂ガスはエネルギー含有量が増すと増加する。このN₂ガスはダブルベース推進薬を構成する硝酸エステル、硝酸セルロース及びニトログリセリンの分子中に酸化剤成分としてのO-NO₂のNとして、また、HMXの分子中にN-NO₂のNとして存在し、そこから発生する。HMX-CMDB推進薬の燃焼火炎の観察により、HMXが添加されてもダークゾーンが存在することが知られているので、このN₂ガスは、HMX-CMDB推進薬中ではO-NO₂及びN-NO₂の形で存在し、燃焼火炎のフリーズゾーンではNO₂ガスからNOガスへ変化し、ダークゾーンではNOガスとして存在し、最終火炎すなわち、輝炎のゾーンでは、N₂ガスとなる。その状況を温度分布、すなわち、推進薬初期温度T₀、推進薬表面温度T_s、ダークゾーン温度T_d、最終火炎温度T_fとともにFig. 3に示す。HMX-CMDB推進薬の組成によって異なるが、低圧においては、NOガスはN₂ガスに変化せず、火炎温度もダークゾーン温度のT_dのままとなる。最終火炎温度に至るまでに酸化剤成分はNO₂からNO、N₂に変化するため、HMXの重量分率と推進薬中のNO₂、NO、N₂の重

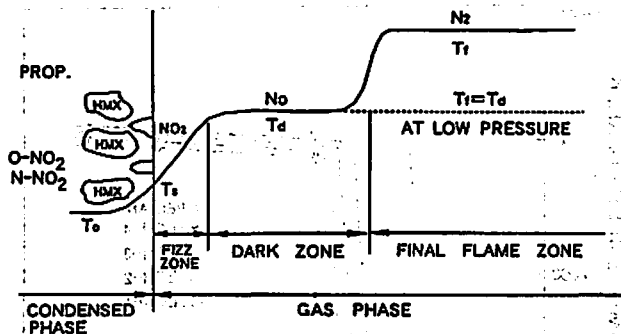


Fig. 3 Successive reaction zone of a typical HMX-composite double-base propellant

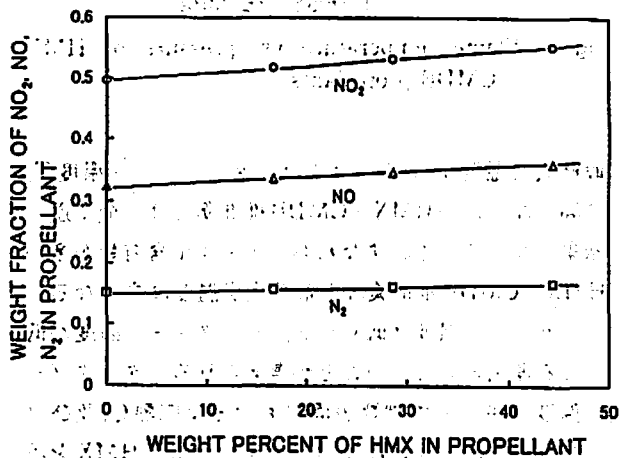


Fig. 4 Weight fraction of NO_2 , NO , and N_2 in propellant vs. weight percent of HMX

量分率の関係をもとめ、Fig. 4に示す。HMXの重量分率を増すことによってエネルギー含有量を増加すると NO_2 、 NO 、 N_2 の重量分率も増加する。

3. 実験

燃焼速度特性はチムニー型ストランドバーナーの中で7mm×7mmの断面を持ち、長さ約70mmのストランド試験片を窒素ガスの加圧下で燃焼させることによって測定された。燃焼状況は観測窓付ストランドバーナーを用い、窒素ガスの加圧下で燃焼中の写真撮影により、またダークゾーン温度の測定には推進薬の中に埋め込んだ線径50 μm のPt-PtRh 13%熱電対が使用され、フィズゾーン内温度の測定にも同じように、推進薬の中に埋め込んだ線径2.5 μm のPt-PtRh 10%の微細熱電対が使用された²⁰⁾。

4. 実験結果と考察

4.1 最終火炎温度と燃焼速度

供試したHMX-CMDB推進薬の燃焼速度特性を両対数表示でFig. 5に示す¹⁷⁾。圧力の増加とともに燃焼速度は直線的に増加する。また、HMXの重量分率が増すとともに、すなわち、エネルギー含有量が増すとともに燃焼速度は減少することがわかる。このデータを

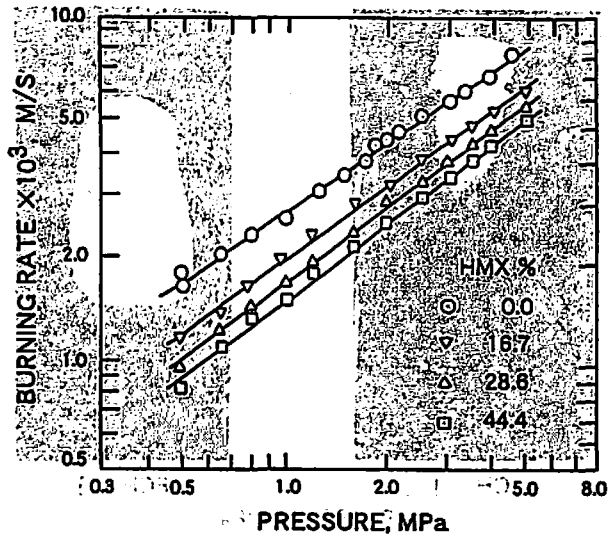


Fig. 5 Burning rate vs. pressure of HMX-CMDB propellant

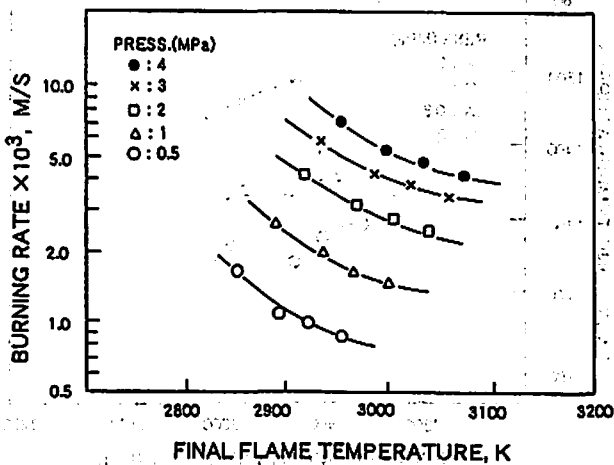


Fig. 6 Burning rate vs. final flame temperature

もとに、エネルギー含有量を表す物理特性量として、最終火炎温度を考え、各推進薬の最終火炎温度と燃焼速度の関係を片対数表示でFig. 6に示す。各圧力において最終火炎温度が増すと燃焼速度は減少する。これはエネルギー含有量を増すと燃焼速度が増加するダブルベース推進薬の場合と異なる結果となっている。エネルギー含有量を表す最終火炎温度と燃焼速度の関係が得られたので、火炎の写真撮影により、最終火炎すなわち、輝炎が発生しているかどうかを観察した。一例をFig. 7に示す。推進薬表面から輝炎すなわち最終火炎の発生する距離をダークゾーン長さとする、圧力の増加とともに長くなる。各推進薬について輝炎の発生しなくなる圧力を求めてみると、エネルギー含有量の少ないECH-1からエネルギー含有量の多いECH-4へ順に、それぞれ約0.8、0.7、0.6、0.3 MPaである。各推進薬ともこれらの圧力以下では最終的な火炎温度はダークゾーン温度 T_d のままであり、輝炎の発生す

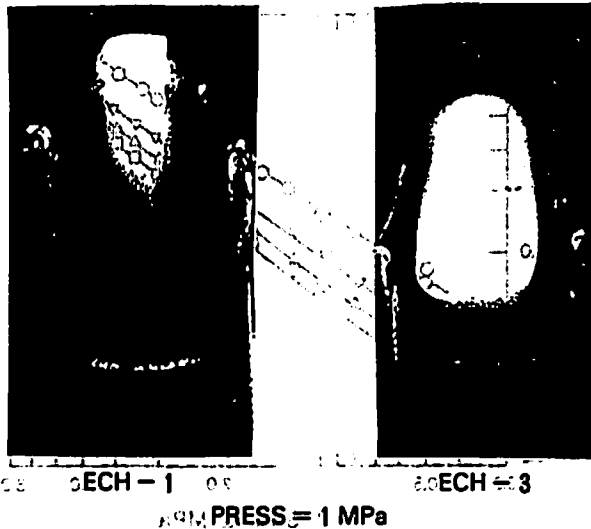


Fig. 7 Flame structures of ECH-1 and ECH-3 propellants at 1 MPa

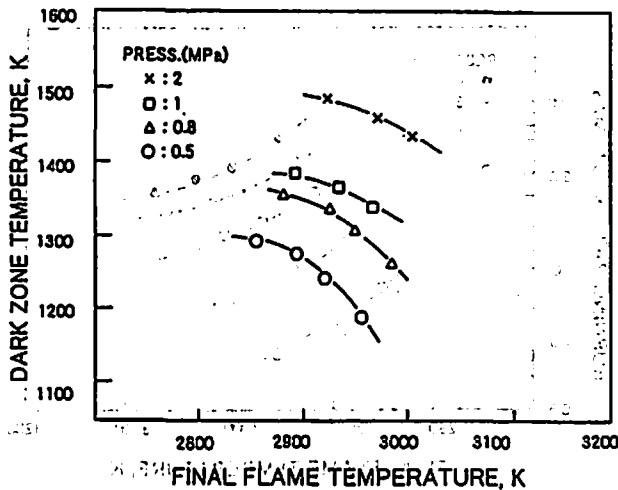


Fig. 8 Dark zone temperature vs. final flame temperature

る最終火炎温度 T_f まで到達していない。Pt-PtRh 13%熱電対により、ダークゾーン温度を計測し、各推進薬の最終火炎温度との関係をFig.8に示した。輝炎の発生する最終火炎温度が増すにしたがい、また、圧力が減るにしたがい、計測されたダークゾーン温度は低下する。輝炎の発生する最終火炎温度については理論計算により求めた、ダークゾーン温度については実測値を用い、各推進薬について、圧力と火炎温度の関係をFig.9に示す。前にも述べたように、各推進薬の輝炎の発生しなくなる圧力は、エネルギー含有量の少ないECH-1からエネルギー含有量の多いECH-4へ順に、それぞれ約0.8, 0.7, 0.6, 0.3 MPaである。各推進薬ともこれらの圧力以下では最終的な火炎温度はダークゾーン温度 T_d のみであり、輝炎の発生する最終火炎温度 T_f まで到達していない。ダブルベース推進薬の場合、エネルギー含有量が多いほど、すなわち

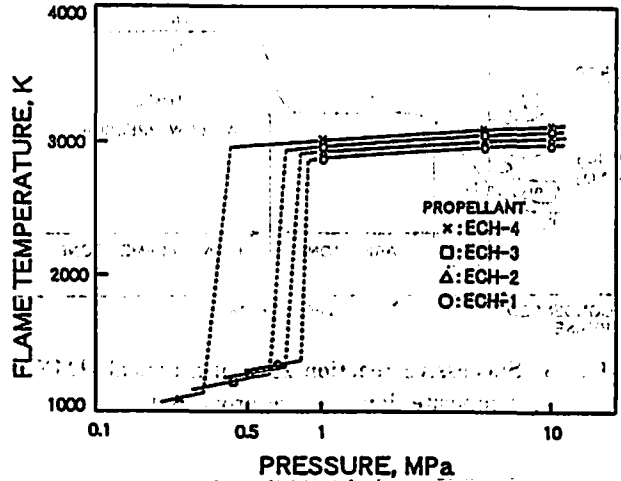


Fig. 9 Flame temperature vs. pressure of HMX-CMDB propellants

最終火炎温度 T_f が高くなるほどダークゾーン温度 T_d は高くなったがHMX-CMDB推進薬では、全く逆の結果となっている。すなわち、エネルギー含有量が多いHMX-CMDB推進薬ほど最終火炎温度は高くなるが、ダークゾーン温度は低くなる。ダークゾーン温度が低くなる理由として次のことが考えられる。ダークゾーン温度は主として燃焼表面における反応熱 Q_s 及びフィズゾーン内の反応によって決定される。HMXを添加したHMX-CMDB推進薬の場合、燃焼表面における反応熱 $Q_{s,H}$ は次式³⁾で表すことができる。

$$Q_{s,H} = \phi_{HMX} Q_{s,HMX} + (1 - \phi_{HMX}) Q_{s,DB}$$

ここで、 ϕ_{HMX} はHMXの重量分率、 $Q_{s,HMX}$ は燃焼表面におけるHMXの反応熱、 $Q_{s,DB}$ は燃焼表面におけるダブルベース推進薬の反応熱である。HMX-CMDB推進薬の場合、燃焼速度特性にフィットさせるためには、 $Q_{s,HMX} = 209 \text{ J/g}$ 、 $Q_{s,DB} = 418 \text{ J/g}$ となる³⁾。すなわち、HMXの燃焼表面における反応熱はダブルベース推進薬の1/2となる。したがって、HMXが増すにつれて、燃焼表面における反応熱は減少する。HMXが増加すると、燃焼表面における反応熱 $Q_{s,H}$ が減少し、推進薬中の NO_2 の重量分率が増しても、フィズゾーン内の反応が遅くなり、最終的に、ダークゾーン温度も低下するものと考えられる。また、輝炎の発生の有無によって、1600 K以上の温度変化が低圧の場合発生するが、それらの圧力において、各推進薬とも燃焼速度はFig.5に示すように不連続には変化していない。このことは最終火炎温度と燃焼速度には直接的には因果関係のないことがわかる。

4.2 ダークゾーン温度と燃焼速度の関係

上述のように、最終火炎温度と燃焼速度には、直接的には因果関係のないことがわかった。Fig.8に示し

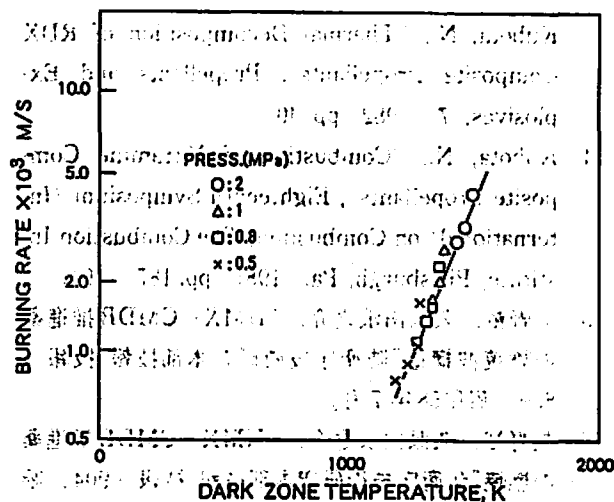


Fig. 10 Burning rate vs. dark zone temperature

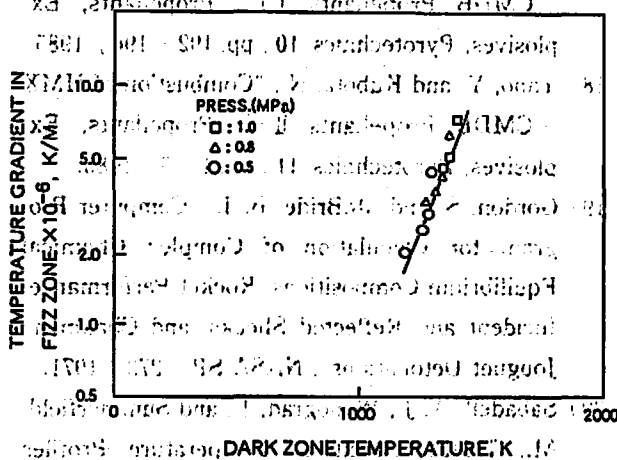


Fig. 11 Temperature gradient in fizz zone vs. dark zone temperature

たように、エネルギー含有量を示す最終火炎温度が増すと、ダークゾーン温度が減少することがわかっている。各推進薬について測定されたダークゾーン温度と燃焼速度の関係をFig. 10に示す。ダークゾーン温度が増すと燃焼速度は増加し、直接的に因果関係のあることが予測される。

4.3 ダークゾーン温度と推進薬表面への熱流束

そこで、ダークゾーン温度と推進薬表面の気相フィズゾーンの温度上昇率 dT/dt (t : 時間) を微細な熱電対により計測した。フィズゾーンの温度勾配は $dT/dx = (1/r_b) dT/dt$ で表すことができる。気相フィズゾーンから推進薬燃焼表面への熱流束は dt/dx に比例するので、ダークゾーン温度とフィズゾーンの温度勾配の関係をFig. 11に示す。ダークゾーン温度が増すとフィズゾーンの温度勾配が増加することがわかる。この温度勾配の増加、すなわち、熱流束の増加により、燃焼速度が増加することになる。

5. 結論

HMXを添加することによってエネルギー含有量を変化させたHMX-CMDB推進薬のエネルギー含有量と燃焼速度の関係について研究を行った結果、研究の範囲以内で以下のことがわかった。

- (1) ダブルベース推進薬にHMXを添加してエネルギー含有量を増すと物理特性量としての最終火炎温度は増加する。
- (2) 最終火炎温度が高いほど燃焼速度は遅くなる。このことから最終火炎温度は燃焼速度に直接的には影響を与えていないことがわかった。
- (3) ダブルベース推進薬にHMXを添加してエネルギー含有量を増すと物理特性量としてのダークゾーン温度が低下する。これはHMXの重量分率を増すと燃焼表面における反応熱が減少しさらにフィズゾーン内の反応が遅くなるからである。
- (4) ダークゾーン温度が高いほど燃焼速度も速くなる。これはフィズゾーン内の反応が加速されていることを示し、推進薬燃焼表面への温度勾配、すなわち熱流束が増すとによって燃焼速度が増加することを示している。

謝辞
本研究を行うにあたり、適切など指導をいただいた防衛庁技術研究本部第3研究所、久保田浪之介所長にお礼を申し上げます。

参考文献

- (1) Aoki, J. and Kubota, N., "Combustion Wave Structure of High- and Low-Energy Double-Base Propellants", AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, Jan. 1982, pp. 100-105.
- (2) 青木一郎; 高エネルギーCMDB推進薬の燃焼速度特性(I) - 基本推進薬の燃焼特性 -, 火薬学会誌, Vol. 58, No. 4, 1997.
- (3) Kubota, N. and Masamoto, T., "Flame Structures and Burning Rate Characteristics of CMDB Propellants", Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1977, p. 1201.
- (4) Sumi, K. and Kubota, N., Andoh, E., and Shiromoto, K., "Gas Phase Details of HMX Based CMDB Propellants", Proceedings of the Eleventh International Symposium on Space Technology and Science, AGNE Publishing, Inc., 1975, p. 159.
- (5) Cohen-Nir, E., "Combustion Characteristics of Advanced Nitramine-Based Propellants", Eighteenth Symposium (International) on Combustion

- tion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1981, pp. 195 - 206.
- 6) Kubota, N., "Role of Additives in Combustion Wave and Effects on Stable Combustion Limit of Double-Base Propellants", *Propellants and Explosives*, 3, 1978, pp. 163 - 168.
 - 7) Taylor, J. W., "A Melting Stage in the Burning of Solid Secondary Explosives", *Combustion and Flame*, Vol. 6, No. 2, Jun. 1962, pp. 93 - 102.
 - 8) Boggs, T. L., Price, C. F., Zurn, D. E., Derr, R. L., and Dibble, E. J., "The Self-Deflagration of Cyclotetramethylenetetramine (HMX)", *AIAA Paper 77 - 859*, 1977.
 - 9) BenReuven, M., Caveny, L. H., Vichnevetsky, R. J., and Summerfield, M., "Flame Zone and Sub-Surface Reaction Model for Deflagrating RDX", *Sixteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1975, pp. 1223 - 1233.
 - 10) Glassman, I., "Combustion", Academic Press.
 - 11) Kimura, J. and Kubota, N., "Thermal Decomposition Process of HMX", *Propellants and Explosives*, 5, 1980, pp. 1 - 8.
 - 12) Kubota, N., Masamoto, T., and Hazama, M., "Combustion of HMX Composite Propellant", *Proceedings of the Twelfth International Symposium on Space Technology and Science*, Tokyo, Japan, 1977, pp. 507 - 512.
 - 13) Maruizumi, H., Fukuma, D., Shiota, K., and Kubota, N., "Thermal Decomposition of HMX Composite Propellant", *Propellants and Explosives*, 6, 1981, pp. 1 - 8.
 - 14) Kubota, N., "Combustion of Nitramine Composite Propellants", *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1981, pp. 187 - 194.
 - 15) 矢野裕, 久保田浪之介, "HMX-CMDB推進薬の燃焼波構造"防衛庁技術研究本部技報 技報-859, 昭和58年7月。
 - 16) 矢野裕, 久保田浪之介, "HMX-CMDB推進薬の燃焼"防衛庁技術研究本部技報 技報-904, 昭和60年2月。
 - 17) Yano, Y. and Kubota, N., "Combustion of HMX-CMDB Propellants (I)", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 10, pp. 192 - 196, 1985.
 - 18) Yano, Y. and Kubota, N., "Combustion of HMX-CMDB Propellants (II)", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 11, pp. 1 - 5, 1986.
 - 19) Gordon, S. and McBride, B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", *NASA SP-273*, 1971.
 - 20) Sabadell, A. J., Wenograd, J., and Summerfield, M., "Measurement of Temperature Profiles through Solid Propellant Flames using Fine Thermocouples", *AIAA Journal*, Vol. 3, Sept. 1965, pp. 1580 - 1584.

Burning rate characteristics of energetic CMDB propellants (II)

— Effect of HMX addition —

by Ichiro AOKI*

The combustion wave structure of HMX-CMDB propellants which added high energy material HMX to double-base propellants was studied in order to elucidate physical properties that had an effect of the energy of unit mass contained in propellant on burning rate by using a chimney-type strand burner. The final flame temperature of a physical property increases when the energy contained in propellants increases due to adding HMX. However, the burning rate decreases with increasing the energy contained in propellants. This fact indicates that the final flame temperature does not play an significant role in burning rate of HMX-CMDB propellants. Dark zone temperature of a physical property decreases when the energy contained in propellants increases due to adding HMX. This fact indicates that, when weight fraction of HMX in CMDB propellant increases, heat release at burning surface decreases, and furthermore, reaction in the fizz zone becomes slower. The burning rate increases with increasing the dark zone temperature by the accelerating of fizz zone reaction. The burning rate of propellants increases with increasing the temperature gradient, namely, the heat flux from gas phase of fizz zone to burning surface of the propellants.

(*Research and Development Center, Aerospace Division, Nissan Motor Co., Ltd., 21-1, Matobashinmachi, Kawagoe City, Saitama, 350-11 Japan)
