

HMX系CMDB推進薬の圧力指数

角 穆*・久保田 浪之介*

高比推力で、かつ排気ガスが無煙であるロケット推進薬を得るため、ダブルベース推進薬にHMXを添加したCMDB推進薬の燃焼速度特性について研究した。ベース推進薬が非プラトー型の場合には、燃焼速度はHMXの添加量に応じて減少するが、圧力指数の変化はなかった。プラトー型の場合には燃焼速度は前者と同様に減少するが、圧力指数は広い圧力範囲にわたって低い値を保つことが解った。微細熱電対および高速度カメラによる燃焼構造の研究から、HMXは燃焼速度を律する燃焼面近傍ではほとんど作用していないことが解った。

1. 緒言

固体推進薬は一般にダブルベース系とコンポジット系に大別されるが、近年キャスト方式によるダブルベース推進薬の製造法が開発され実用化されるに至り、この製造法を利用しダブルベース推進薬とコンポジット推進薬の特長を生かした「コンポジット化ダブルベース(Composite Modified Double Base 以下CMDBと表わす)推進薬」が登場してきた¹⁾⁴⁾。

通常の固体推進薬はダブルベース系、コンポジット系を問わず、酸化成分を最適所要量含有させることは製造上、安全上あるいは物性上困難があるので、酸化剤不足の状態が多い。この酸化力の不足は燃焼効率を下げ、燃焼ガスの温度を下げることも平均分子量を上げているから、ロケット推進薬の最も重要な性能である比推力に直接影響を与える。このため固形酸化剤を多量包含しうる新種のバインダーの探索、バインダー中に酸化成分を含む、たとえばニトロバインダーの研究、あるいは過塩素酸ニトロニウムのような更に強力な酸化剤の実用研究等がなされている。

CMDB推進薬は前述のニトロバインダーを利用する考え方に基づいている。キャスト方式のダブルベースの製造法を利用し、ニトロセルロースおよびニトログリセリンを主成分とするダブルベース組成を、コンポジット推進薬におけるバインダーとして取扱い、不足の酸化剤や、その他の必要な添加剤を加え高性能化を図った推進薬である。従ってダブルベースとコンポジットのそれぞれの特長を有し、欠点を補うことのできる自由度の多い推進薬と言えよう。

酸化力を強化するための添加酸化剤は過塩素酸アンモン(AP)であることが多いが、目的に応じ適当な酸化剤種を選定すればよく、一方マトリックスのダブルベースも種々の特性を有するものを選ぶことにより、コンポジット推進薬単独では不可能と思われる燃焼特性を実現することもできる。

固体推進薬の実用上極めて重要な性能に、比推力のほか、燃焼速度の圧力感度および温度感度の低下、ならびにロケットの噴出ガスの無煙化がある。燃焼速度の圧力感度すなわち圧力指数の低下は、特別の用途を除いて⁵⁾、一般にロケットの燃焼安定性に密接な関係があり⁶⁾、低圧力指数の推進薬例えばプラトー特性を示す推進薬は、環境条件が変わっても燃焼速度の変動がないから、ロケットの実用分野においては何らの温度調節、射角調整あるいは推力制御をせずとも所定の飛しょう弾道を確保できるので、重要な課題となっている。

コンポジット推進薬には現在のところプラトー特性を有するものはないが、ダブルベース推進薬の場合は鉛化合物等の添加により、プラトー特性から負の圧力指数すなわちメサの特性を有する推進薬が実用化されている⁷⁾⁸⁾。この種のダブルベース推進薬をCMDB推進薬のマトリックス組成に選ぶことにより、高比推力でかつ圧力指数の低い推進薬を得ることができる。

もうひとつの問題点のロケット噴出ガスの無煙化であるが、黒色煙は推進薬組成のうち酸化剤成分の不足による煤等の未反応生成物に起因し、白色煙は成分中のハロゲン物質に起因する。黒色煙はCMDB化を採用し酸化力を増すことにより解決が可能であり、白色煙は含ハロゲン物質を使用しないことにより可能であ

昭和51年2月4日 受理

*防衛庁技術研究本部第3研究所, 〒190 東京都立川市栄町1-2-10

る。AP のようにハロゲン元素を含む推進薬は、高湿度下あるいは低湿度下において極めて濃厚な白煙を出す。これはハロゲン類が噴出後ハロゲン化水素となり、周囲の水と結合して生ずるものである。従って無煙の推進薬のためには、酸化剤として非ハロゲン系物質を使い、CMDB 推進薬のように充分の酸化剤を入れられる推進薬組成を考えねばならない。

本研究では酸化剤として非ハロゲン系でニトラミンのひとつである HMX (シクロテトラメチレン・テトラニトラミン) を使った CMDB 推進薬についての燃焼特性を調べた。マトリックスとしては通常非プラト型ダブルベースと、燃焼触媒を入れたプラト型ダブルベース推進薬を選んだ。

ダブルベース推進薬及びコンポジット推進薬の燃焼機構の研究は、多くの燃焼モデルが提出され、数多くのデータが積み上げられている。しかしこの2つを組合せた CMDB 推進薬の発表は極めて少なく、なかでもニトラミンを使用した CMDB は更に少ない。HMX 単独の燃焼についても未だ研究が行なわれておらず、Taylor¹⁰⁾ の圧填試料による燃焼速度測定結果が唯一のデータである。ニトラミンをコンポジット推進薬の酸化剤として使用した研究は Beckstead 等¹¹⁾、Zimmer-Galler¹²⁾、Cohen 等¹³⁾ および Kumar 等¹⁴⁾ により報告されている。

滝塚等⁹⁾ は RDX を使った CMDB 推進薬による高圧力指数推進薬の研究を行ない、RDX 量の増加に伴ない圧力指数は高まるが燃焼速度に影響しないことを報告している。Musso 等¹⁵⁾ は HMX 系 CMDB において HMX とダブルベースは相互作用がないこと

を、熱分析と写真観測の結果より述べている。

この報告では HMX を用いた CMDB 推進薬の燃焼速度および圧力指数について述べ、燃焼面近傍の温度分布測定および光学的観察より、燃焼反応領域における HMX の挙動について推定する。

2. 推進薬

本研究に使用した推進薬の名称および組成を Table 1 に示す。NP 系は通常非プラト型のダブルベース推進薬をベースマトリックスとしたもので、薬種 NP-A はマトリックスそのもので、これに HMX を添加したものが NP-B、-C および -D である。PM 系は燃焼触媒を加え、プラトおよびメサ特性を有するダブルベース組成をマトリックスに使用したものである。なお薬種 PM-R はマトリックスのプラト型推進薬から燃焼触媒を取除いた組成の推進薬である。

3. HMX 系 CMDB 推進薬の燃焼速度

3.1 燃焼速度測定法

燃焼速度は推進薬ストランドをチムニー型ストランド燃焼器を用いて測定した。推進薬ストランドは Table 1 の各薬種の推進薬ブロックより、7mm 角で長さ約 70 mm のものを切り出して使用した。側面レストリクターはメラミン系耐熱塗料のアセトン溶液にストランドを約 1 秒間浸漬した後自然乾燥して、極めて薄い膜により形成した。ストランドに 0.3 mm の孔 4 個をあげ、上端の 1 個は点火用に、他の 3 個は燃焼速度測定に用いた。点火は銅線の通電加熱により行った。燃焼速度は 20 mm 間隔に設けた 3 個の孔に 0.5 アンペア用のヒューズ線 (直径 0.25mm) を通し、燃焼による溶断時間より求めた。

Table 1 Specifications of HMX-CMDB propellant formulations used for this study.

PROP.	NC	NG	DEP	2NDA	EC	C	PbSa	PbEH	HMX
NP-A	44.00	43.00	11.00	1.00	1.00				-
NP-B	40.00	39.09	10.00	0.91	0.91				9.09
NP-C	36.67	35.83	9.17	0.83	0.83				16.67
NP-D	33.84	33.08	8.46	0.77	0.77				23.08
PM-R	51.12	36.96	9.81	2.08		0.03	-	-	-
PM-A	49.13	35.53	9.43	2.00		0.03	1.94	1.94	-
PM-B	43.00	35.00	9.63	2.00		0.03	1.92	1.92	6.50
PM-C	38.52	32.92	9.31	2.00		0.03	1.96	1.96	13.30
PM-D	33.25	31.48	9.20	2.00		0.03	1.97	1.97	20.10
PM-E	27.68	30.35	9.20	2.00		0.03	1.97	1.97	26.80

NC - Nitrocellulose
 NG - Nitroglycerine
 DEP - Diethylphthalate
 2NDA - 2-nitrodiphenylamine
 EC - Ethylcentralite
 C - Carbon Black
 PbSa - Lead salicylate
 PbEH - Lead 2-ethylhexoate
 HMX - Cyclo-tetramethylene tetranitramine

ここで用いたチムニー型ストランド燃焼器は、精度よく調圧された加圧ガスを常時ストランドに沿って上方に流し、上端部のオリフィスより逃気させる方式をとっている。本方式では燃焼に伴なう圧力上昇を吸収するための大容量の蓄圧器を必要とせず、調圧とオリフィスの関係により圧力の安定が優れ、また燃焼生成物中の固形分の浮遊・付着が少ないので、電気計測系の短絡および光学観測系の汚染や観測妨害等がない。唯一の欠点は密閉型の燃焼器より窒素等の加圧ガスを多く消費することである。この方式による燃焼速度の再現性に対する誤差は2.5%以内である。

3.2 燃焼速度特性

燃焼触媒のない通常非プラトー型ダブルベース推進薬をマトリックスとし、これにHMXを添加した場合の燃焼速度をFig. 1に示す。HMX含有量の増加とともに燃焼速度はほぼ直線的に下がっている。しかしながら圧力指数はダブルベース本来の値0.7を保っている。このためHMXはダブルベース推進薬の燃焼速度の抑制剤として働いていることがわかる。

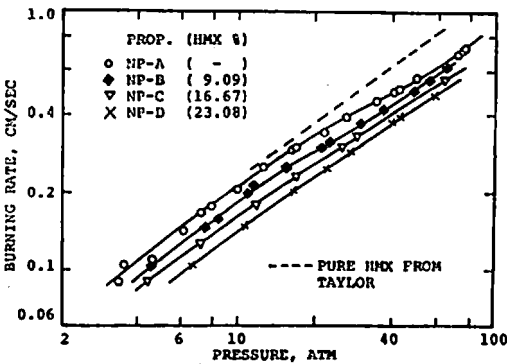


Fig. 1 Effect of HMX addition to nonplateau double-base matrix on burning rate.

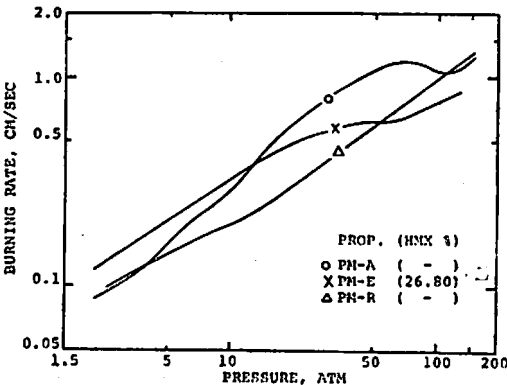


Fig. 2 Effect of HMX addition to plateau double-base matrix on burning rate.

Taylor¹⁰⁾の実験から推定したHMX単独の燃焼速度が、Fig. 1に点線で示したように無添加のダブルベース推進薬の燃焼速度より高いことを考慮すると、HMXの添加によりダブルベース推進薬の燃焼速度が低下することを理解するのは困難である。TaylorはHMXの微粒子を圧填してストランドを作り燃焼速度を測定しているので、HMX単体の真の燃焼速度とは考えられない。

プラトー型ダブルベースにHMXを添加した場合の燃焼速度を広い圧力範囲にわたって示したものがFig. 2である。なお、プラトー触媒の効果を示すため、マトリックスのダブルベース(薬種PM-A)よりプラトー触媒を取除いた推進薬(薬種PM-R)の燃焼速度もFig. 2に示す。

鉛塩等のプラトー触媒の添加により、中圧領域の燃焼速度は約2倍まで加速されるが、高圧部では効果が少ないのでプラトーあるいはメサの特性を持つてく

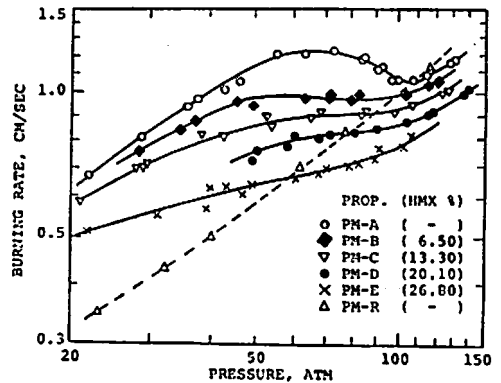


Fig. 3 Effect of HMX addition to plateau double-base matrix showing that the low pressure-exponent domain is extended to lower pressure zone.

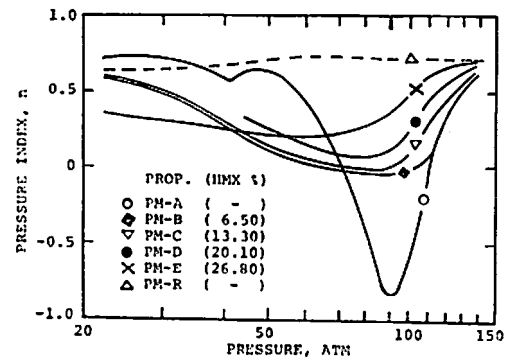


Fig. 4 Effect of HMX addition to plateau double-base matrix on pressure exponent.

る。この推進薬に約27%のHMXを添加すると、中圧から高圧領域の燃焼速度が最高50%程度まで抑制されてくる。これらの状況をさらに詳細に示したものがFig. 3である。高圧のプラトー触媒の効かない領域での燃焼速度の減少は、Fig. 1に示す非プラトー型のマトリックスを用いた場合に似ている。プラトーおよびメサ領域での燃焼速度の減少は他の領域よりも著しいが、低圧での抑制効果は小さい。

Fig. 3の燃焼速度のデータを圧力指数により整理したのがFig. 4である。高圧のプラトー触媒の効かない領域での圧力指数は、いずれもダブルベース推進薬本来の値0.7に収れんしている。中圧領域でHMX約13%の推進薬PM-Cはメサ特性を消失するが、プラトーの圧力領域はHMXの添加量の増加とともに拡大し、低圧の領域まで延びている。すなわち、HMXの添加によって負の圧力指数領域は消失するが、低圧力指数(<0.3)の圧力範囲は低圧側に大きく拡大されている。例えば、HMX 27%の推進薬は圧力20気圧においても圧力指数0.3を維持している。

4. HMX系CMDB推進薬の火炎構造

ベースマトリックスのプラトー特性の有無にかかわらず、ダブルベース推進薬へのHMXの添加は燃焼速度の抑制に極めて効果があり、特にマトリックスがプラトー型の場合には低圧力指数領域を大きく拡大することがわかった。このことからCMDB推進薬におけるHMXの挙動について考察してみる。

ダブルベース推進薬の燃焼機構の研究はRice & Ginell⁽⁶⁾、Parr & Crawford⁽⁷⁾をはじめ多くの研究者によって行われ、Fig. 5に示すようなダブルベース推進薬の燃焼モデルが提唱されている⁽⁸⁾。最近では圧力指数の低いプラトー型ダブルベース推進薬の燃焼機

構を燃焼面近傍の詳細な測定に基いて研究したものにKubota等⁽¹⁰⁾の報告があるが、この種の推進薬にHMXを添加した場合の研究はほとんど行なわれていない。

ダブルベース推進薬の燃焼は2段階反応を行ない、燃焼表面直上の発熱反応層(fizz reaction zone)、未輝炎層(dark zone)を通り、最終反応生成物を作る輝炎層(flame reaction zone)で終了する。燃焼表面近傍の発熱反応層の温度勾配は極めて高く、燃焼速度を決定するのに重要な役割を果たしており、また、輝炎層の温度はロケットの比推力を決定する。HMXの添加によりFig. 5に示した燃焼構造がどのように影響されるかについて、微細熱電対による温度分布測定と光学的方法による火炎観測を行った。

4.1 燃焼面近傍の温度測定および光学観測

推進薬ストランド(7×7×50 mm)を長手方向に二分割し、 P_1-P_2/Rh の熱電対を嵌み込み、アセトンで接着後45℃で10日間恒温槽内で圧着しながら熱処理して試料とした。熱電対は5μおよび100μの2種で、顕微鏡下でマイクローチにより溶接し、接合部の径は線径の約2倍になるようにした。なお、接着したことによる燃焼構造への影響、熱電対の燃焼反応への触媒効果あるいは熱電対の存在による保炎効果等は、光学観測および燃焼速度より全くないことを確認した。熱電対の触媒効果はヘキサメチレン・ジシロキサンによる被覆の有無により試験した。

光学観測は窓付のチムニー型燃焼器により行った。光学系として使用したものは、35ミリロングレコーディングカメラ(4駒/秒)、16ミリボレックスカメラ(50駒/秒)および16ミリハイカムカメラ(2,000駒/秒)を使用した。燃焼表面の観測は照明を用いたが、火炎の観測は無照明である。

4.2 火炎構造

燃焼速度は燃焼表面における熱収支の結果現われる固相-液相-気相、または、固相-気相の状態変化であるから、燃焼表面における温度勾配と、表面での発熱量に大きく依存する。すなわち、燃焼表面での熱バランスは、固相内で化学反応がないものとする、次の式で示すことができる。

$$\rho_p c_p r (T_s - T_0) = \lambda_g \left(\frac{dT}{dx} \right)_{0,0} + \rho_p r Q_s \quad (1)$$

ここで T_s は燃焼表面温度、 T_0 は推進薬の初温度、 c_p は比熱、 x は距離、 r は燃焼速度、 ρ_p は推進薬の密度、 Q_s は表面発熱量、 λ_g は熱伝導率、添字 g は気相、 0 は燃焼表面を示す。実験で得られたHMX添加による燃焼速度の低下は、式(1)をもとにして熱電対による温度測定と、火炎構造の観測結果から定性的に検

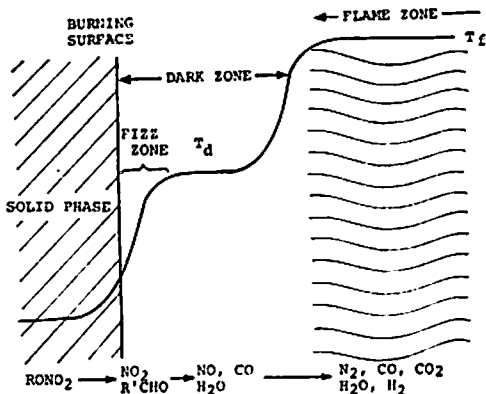


Fig. 5 Schematic representation of combustion zone for a double-base propellant (from Ref. 18).

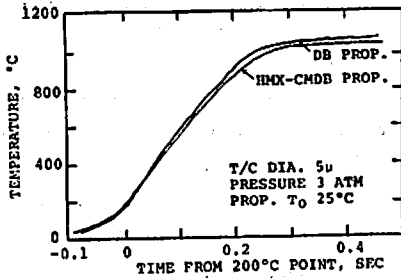
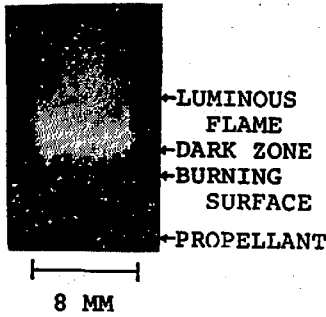


Fig. 6 Temperature profiles near the burning surface of double-base propellant and HMX based CMDB propellant.



$p = 33 \text{ ATM}$

Fig. 7 Flame structure of HMX based CMDB propellant (HMX 23%) showing that the dark zone of the base matrix is not modified by the addition of HMX.

討することができる。

先に述べた方法により燃焼面近傍の温度分布を測定した結果の一例を Fig. 6 に示す。HMX を添加した推進薬の温度分布は、無添加推進薬の温度分布とほぼ同一であり、この測定結果から HMX による特別な熱的挙動を認めることはできなかった。すなわち、燃焼表面上の気相の温度勾配は HMX の添加により影響されておらず、また未輝炎層の温度も無添加推進薬の値と大差なかった。

高速度カメラによる燃焼火炎の観測結果によると、未輝炎層および輝炎層の構造は HMX の添加によっても影響されず、AP を添加した CMDB 推進薬の場合に未輝炎が消失し、拡散炎を形成して気相の温度を急激に増大するのは大きく異なる²⁰⁾。Fig. 7 は HMX を 23% 添加した推進薬 (NP-D) の圧力 33 気圧における燃焼状況を示したものである。

実験において、式(1)の右辺第 1 項の温度勾配に基づく気相より燃焼表面への伝熱量は、HMX の添加によ

り変化しないことが明らかなので、燃焼速度を低下する要因としては第 2 項の表面発熱量の低下が考えられる。事実 Musso & Grigor¹⁵⁾ による火炎観測において、HMX はベースマトリックスと独立に燃焼して、粒子のまま気相へ放出されていると報告しているので、燃焼速度の低下は HMX 粒子が表面近傍でほとんど燃焼反応に関与せず、むしろ不活性充填剤 (Inert filler) として働き、HMX の含有量に相当する分だけ表面発熱量を低下するものと思われる。

HMX はモノプロベラントとして燃焼反応を行ない、その火炎温度は Beckstead¹¹⁾ によれば $3,275^\circ\text{K}$ である。ダブルベース推進薬の未輝炎層の平均温度は、圧力 20~40 気圧において $1,400\sim 1,600^\circ\text{K}$ 程度であることを考慮すると、HMX の燃焼反応が未輝炎層内で起こっているとは思われぬ。すなわち HMX は未輝炎層の下流の輝炎層内で燃焼反応を起こし、輝炎層の温度を高めていると考えられる。熱電対による輝炎層の温度測定は熱電対の焼損のため測ることができなかった。

5. 結果および考察

CMDB 推進薬の成分として HMX を用いた推進薬の燃焼速度特性について研究を行った。HMX は高エネルギーで、かつ非ハロゲン系酸化剤であるので、無煙性で高比推力の推進薬を得るために有望な添加剤である。

HMX をダブルベースに添加した場合の燃焼速度は、添加量を増すにつれて減少するが、圧力指数はほぼ一定であり HMX の添加の影響を受けない。しかしながらダブルベースがプラトー化されている場合には、HMX の添加につれて燃焼速度は低下するが、低圧力指数の圧力領域が拡大され、たとえば、20 気圧であっても圧力指数 0.3 を得ることができる。このような圧力指数の特性により、従来ダブルベース推進薬では燃焼が困難な低圧領域においてもロケットを安定に作動させ得ることが期待できる。

微細熱電対による温度分布測定および火炎構造の観察により、HMX は燃焼面近傍で特異な作用は見られず、むしろ燃焼速度に対しては不活性添加剤として見做すことができる。

プラトー推進薬に対する HMX 添加の物理化学的な挙動を理解するためには、さらに系統的な実験が必要である。

文 献

- 1) Sumi, K. and Kubota, N. ; Proceedings of the 11th International Symposium on Space Technology and Science (ISTS), July 1975, Tokyo, Japan.

- 2) Steinberger, R. ; Proceedings of the 7th ISTS, May 1967, Tokyo, Japan.
- 3) NASA ; Solid propellant Selection and Characterization, NASA Space Vehicle Design Criteria Monographs, NASA SP-8064, June 1971.
- 4) 滝塚道則, 清水靖夫, 鬼頭和敏, 篠原昌史 ; 工業火薬協会誌 32, 234 (1971).
- 5) 五代富文 ; 日本航空宇宙学会誌, 18, 297(1970)
- 6) Kubota, N., Kimura, J., Masamoto, T. and Andoh, E. ; Proceedings of the 11th ISTS, July 1975, Tokyo, Japan.
- 7) Camp, A. T. ; US Patent 3,088,858, May 1963.
- 8) Preckel, R. F. ; American Rocket Society Journal, 31, 1286 (1961).
- 9) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H. and Summerfield, M. ; Proceedings of the 10th ISTS, 135, Sep. 1973, Tokyo, Japan.
- 10) Taylor, J. W. ; Combustion and Flame, 6, 103 (1962).
- 11) Beckstead, N. W., Derr, R. N. and Price, C. F. ; 13th International Combustion Symposium, 1047 (1971).
- 12) Zimmer-Galler, R. ; AIAA Journal, 6, 2107 (1968).
- 13) Cohen, N. S. and Price, C. F. ; AIAA Paper 75-238, AIAA 13th Aerospace Science Meeting, Jan. 1975.
- 14) Kumar, R. N. and Strand, L. D. ; AIAA Paper 75-239, AIAA 13th Aerospace Science Meeting, Jan. 1975.
- 15) Musso, R. C. and Grigor, A. F. ; AIAA Paper 68-495, ICRPG/AIAA 3rd Solid Propulsion Conference, Jan. 1968.
- 16) Rice, O.K. and Ginell, R. ; J. Physical and Colloid Chemistry, 54, 885 (1950).
- 17) Parr, R.G. and Crawford, B.L. ; J. Physical and Colloid Chemistry, 54, 929 (1950).
- 18) Huggett, C., Bartley, C. E. and Mills, M. M. "Solid Propellant Rockets", Princeton University Press, (1960) p.21.
- 19) Kubota, N. ; Rept. 1087, Aerospace and Mechanical Sciences Dept., Princeton University, or AD-763 786 (1973).
- 20) 久保田浪之介, 正本武人 ; 第13回燃焼シンポジウム, 73 (1975).

Pressure exponents of HMX based CMDB propellants

K. Sumi and N. Kubota

A new type of CMDB propellant with HMX has a great capabilities of high specific impulse and smokeless exhaust gas. This paper presents the experimental results of the effects of HMX addition in double-base matrices on burning rate and pressure exponent. By the addition of HMX in a nonplateau double-base matrix, the burning rate was decreased with increasing the concentration of HMX. However, the pressure exponent of the burning rate was not altered by the HMX. On the other hand, by the addition of HMX in a plateau double-base matrix, the low pressure-exponent domain was extended widely to lower pressure zone, and the burning rates were decreased. The temperature measurements by micro-thermocouples showed that the temperature profiles of HMX based CMDB propellants were about the same as those of the base matrix. By the photographic observation of the flame structure, it was found that the dark zone of the base matrix was not modified by

the addition of HMX, Thus, it is concluded that HMX in CMDDB propellants acts as an inert filler near the burning surface, however, it acts as a high energy additive in the flame reaction zone.

(Third Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.)

ニュース

私達は葬式には行かない

火薬メーカーにはダイナマイトは死んだと言っているものがある。私達はそうは考えていない。また、多くの火薬ユーザも私達に同意されると思う。

私達は貴方の仕事の要望を知っているし、使用されている火薬の種類を書きとめている。

貴方の仕事の要望が何にであろうとも、要するに、それはダイナマイト、スラリー、ANFO、電気雷管または、混合爆薬で、Atlas社は貴方が選択できるようにしていることを思い出して下さい。

Atlas社は貴方の発破孔はどうあろうとダイナマイトを葬むるのにはまだ長い時間がかかる。

E/MJ-January 1976 岩武

貴方は適正な火薬を使っていますか

一方考えて見て下さい。貴方は適正な火薬を使っていますか。大分、貴方の今の仕事にかかっていることでしょうか。貴方の希望されている石炭の大きさが出っていますか、あらい大きさの石炭がほしいのに粉々の石炭が出ているのではないのでしょうか。

もし、後の質問に対し、イエスであれば、貴方は余計な発破をしているのです。これは火薬を必要以上に使っていることを意味します。希望の大きさの石炭がとれず、装填作業の能率を悪くしています。

Austin Powder社は、あらゆる要求に適合したものを用意しており、広範囲の威力、密度、爆速、寸度のものが得られる。

Mining Congress Journal Dec.-1975 岩武