

ニッケルを添加したダブルベース推進薬の燃焼

久保田 浪之介*, 狭 間 明 三**

ダブルベース推進薬は20気圧以下の低圧力では安定燃焼が困難で、かつ燃焼性能も著しく低下する。本研究ではこのようなダブルベース推進薬にニッケル金属粉末(平均粒径 5μ)を添加することにより低圧力での燃焼安定化を試みた。ニッケル粉末は低圧における高温反応を加速して輝炎が生成する圧力範囲を拡大し、10気圧以下の低圧のもとでも安定な火炎を形成するが、推進薬の燃焼速度には影響を与えない。すなわち、ニッケルの添加により低圧下における燃焼反応の完結度が高まり、その結果、最高火炎温度が上昇する。また輝炎が燃焼表面の極く近くまで接近する。このため最高火炎温度の圧力依存性が小さくなり、低圧力において見られたチャフイングなどの異常燃焼が安定燃焼に移行し、燃焼性能が向上する。

鉛化合物の添加によってプラトー燃焼化されたダブルベース推進薬にニッケルを添加した場合でも、その未輝炎層(ダークゾーン)反応は加速されるが、推進薬の燃焼速度は変化せずプラトー燃焼の特性は保存される。

1. 緒言

ダブルベース推進薬は鉛化合物等の微量な添加物によりその燃焼特性が大きく変化する^{1)~4)}。すなわち、約50気圧以下の燃焼圧力領域では燃焼速度が著しく増加し、圧力指数($n = \partial \ln r / \partial \ln p$)_{T₀}、ここで r は燃焼速度、 p は圧力、 T_0 は推進薬の初期温度)も増大する。50気圧から120気圧の間では燃焼速度が圧力によってほとんど変化しないプラトー燃焼と呼ばれる特性が見られるようになり、圧力指数も極めて小さな値になる。しかしこれ以上の高圧力になると鉛化合物添加の効果は見られなくなる。また、プラトー化した推進薬の初期温度の変化による燃焼速度の変化の割合、すなわち温度感度($\sigma_p = \partial \ln r / \partial T_0$)_pが極めて小さくなり、温度不感の特性も示す⁵⁾。このような触媒を添加したダブルベース推進薬はロケットエンジン設計上、重要な役割を果たしており、一般に用いられている過塩素酸アンモニウム系のコンポジット推進薬では得られない特性である。

このように優れた燃焼特性を有するダブルベース推進薬は、現在その発展型として過塩素酸アンモニウムやHMXなどの酸化剤が添加され高エネルギー化されたCMDB(Composite Modified Double-Base)

推進薬として開発されている^{6)~9)}。しかしながら、ダブルベース推進薬には次のような欠点が未解決のまま残されている。すなわち、ダブルベース推進薬は古くから無煙火薬とも呼ばれているようにロケットノズルより噴出されるガスが無煙であるが、このような無煙の状態は燃焼圧力が約40気圧以上の高圧力の場合であり、この圧力以下になると不完全燃焼のために多量の黒煙を発生して性能が急激に低下する。さらに低圧の約20気圧以下になると安定な燃焼が困難になり、チャフイング(chuffing)やフィッツ・バーニング(fizz burning)と呼ばれる異常燃焼に移行する。これらの燃焼現象については数多くの実験的研究¹⁰⁾や理論的研究^{11)~13)}が行われてきたが、ダブルベース推進薬の燃焼機構の観点より検討された例はほとんどない。

Kubota等はこれらの異常燃焼がダブルベース推進薬の火炎特性によるものとして解析を行い、 $m+n < 1$ で示される安定燃焼の領域の特性を見出した¹⁴⁾。ここで m は $T_f = bp^{2m}$ で示される燃焼温度特性式の圧力指数であり、 n は $r = ap^n$ で示されるVieilleの速度式の圧力指数である。また T_f は最終火炎温度、 a は推進薬による定数、 b は燃焼圧力の領域によって決定される定数である。すなわち、 m あるいは n の小さい領域が安定燃焼領域となる。ダブルベース推進薬は低圧力になると m が急激に増大するために、またプラトー化された推進薬では低圧力領域で n が増大す

昭和52年8月22日受理

*防衛庁技術研究本部 第3研究所 宇190 東京都立川市栄町1-2-10

**旭化成工業株式会社 大分工場 〒870-03大分県大分市大字Ⅲ2620

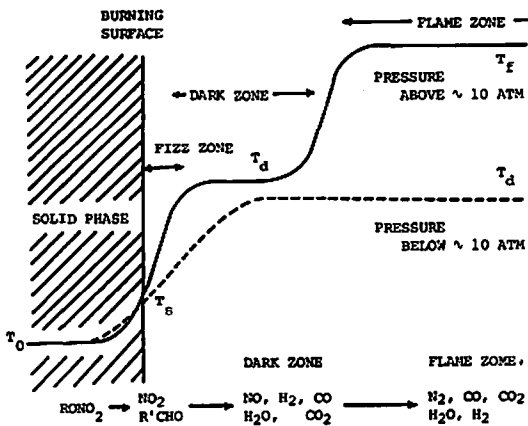


Fig. 1 Successive reaction zones of a typical double-base propellant.

るために異常燃焼になるものと考えられている¹³⁾。

本研究においては上記のような低圧力領域におけるダブルベース推進薬の異常燃焼を安定燃焼に移行させるべく、ニッケル粉末をダブルベース推進薬に添加して燃焼火炎特性の改良を目的とした実験的研究を行った。

2. ダブルベース推進薬の火炎特性

一般にダブルベース推進薬の火炎特性は Fig. 1 に示すように気相が二段階の反応構造をしている¹⁴⁾。燃焼表面上の発熱反応層 (fizz reaction zone) においてはダブルベース推進薬を形成するニトログリセリンやニトロセルロースの硝酸エステルより生じた NO_2 が他の生成物であるアルデヒドなどの燃料成分と反応して発熱し、気相温度が急激に上昇する。また、これに続く未輝炎層 (dark zone) 内では発熱反応層内の反応によって生じた NO と燃料成分である CO などがゆるやかな反応をして温度もゆるやかに上昇する。さらに下流の輝炎層 (flame zone) においてふたたび急激な反応が起り、温度が急上昇する。この輝炎層でそれぞれの推進薬に固有な N_2 , CO , H_2O 等の最終燃焼生成物を生成し、最高火炎温度に達する。これらの気相反応過程は燃焼圧力によって大きく影響され、輝炎層の位置は圧力が低下するにつれて推進薬の燃焼表面より遠ざかり、約10気圧以下になると輝炎層が形成されなくなり、輝炎 (luminous flame) のない状態で燃焼する。このため最高火炎温度も低下し、不完全燃焼となって多量の黒煙を発生することになる。

このようにダブルベース推進薬の燃焼火炎は燃焼圧力によって大きく影響され、したがって、ロケットエンジンに使用された場合にもその性能が圧力によって大きく支配されることになる。本研究では圧力依存の

Table 1 Specifications of the propellant formulations used for this study

| PROP. | NC | NG | DEP | 2NDPA | Ni | PbSa | PbEH |
|-------|------|------|-----|-------|-----|------|------|
| N-S | 51.8 | 36.5 | 9.7 | 2.0 | | | |
| N-Ni | 50.7 | 35.8 | 9.5 | 2.0 | 2.0 | | |
| P-S | 49.8 | 35.1 | 9.3 | 2.0 | | 1.9 | 1.9 |
| P-Ni | 48.7 | 34.4 | 9.1 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 1.9 |

NC : Nitrocellulose
 NG : Nitroglycerine
 DEP : Diethylphthalate
 2NDPA : 2-nitrodiphenylamine
 Ni : Nickel (diam, $\approx 5\mu$)
 PbSa : Lead Salicylate
 PbEH : Lead 2-Ethylhexoate

強い二段目の気相反応、すなわち、未輝炎層より輝炎層に到る反応過程を加速する目的でダブルベース推進薬にニッケル金属粉末を添加してその特性を求める実験を行った。

3. ニッケル添加による燃焼火炎への影響

本研究に使用した推進薬は基本ダブルベース推進薬 (N-S)、気相反応触媒としてニッケル金属粉末 (Ni, 平均粒径 5μ) を 2.0% 添加した推進薬 (N-Ni)、また燃焼速度触媒として 3.8% の鉛化合物 (PbSa 1.9%, PbEH 1.9%) を添加してプラトー化した推進薬 (P-S)、さらに鉛化合物とニッケルとの相互作用を検討する目的で鉛化合物 3.8% とニッケル 2.0% を添加した推進薬 (P-Ni) の計 4 種である。それぞれの推進薬組成を Table 1 に示す。

推進薬の燃焼状態を観察するのにチムニー型透明燃焼器を用いて写真撮影により行った⁹⁾。写真撮影は拡大筒を取り付けた35ミリカメラと16ミリボレックス撮影機 (50コマ/秒) により行った。推進薬は $7 \times 7 \times 50$ mm のストランドで、点火は電気的に加熱した細線により行った。

輝炎層の生成する位置と圧力との関係を Fig. 2 に示す。触媒の添加していない基本推進薬 (N-S) では一般のダブルベース推進薬のように、未輝炎層の厚さ L_d (推進薬の燃焼面より輝炎層までの距離) は圧力が低下するにつれて増加し、約7気圧以下において輝炎は消滅する。この傾向は鉛化合物を添加した推進薬 (P-S) においても同様であり、鉛化合物の添加によって未輝炎層及び輝炎層での反応がほとんど影響されていないことを示す。これに対してニッケルを添加した推進薬 (N-Ni) では輝炎層が燃焼表面に近づいて L_d vs p の関係で大きな変化を示し、添加物の効

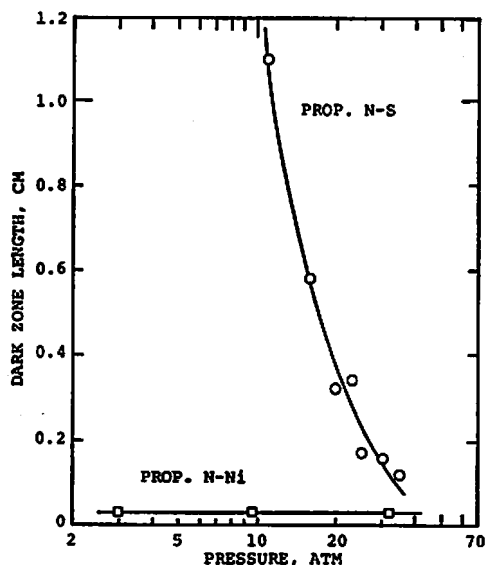


Fig. 2 Dark zone length vs pressure showing that the dark zone length of a reference double-base propellant is shortened significantly by the addition of nickel powder.

果が顕著に見られる。すなわち、 L_d が全圧力領域 (1~100気圧) において減少し、また輝炎の発生限界も1気圧以下にまで拡張されている。

このようなニッケルの触媒効果が鉛化合物の存在下においても同様の効果を示すかどうかを調べるために鉛化合物とニッケル粉末とを含有した推進薬 (P-Ni) の燃焼火炎を観察した。鉛化合物だけの添加では輝炎層の位置は大きく影響されなかったが、ニッケルを添加すると輝炎層が燃焼表面に近づいてほとんど付着するようになる。すなわち、Fig. 2に示すように L_d が著しく短くなる。このような現象はニッケルだけを添加した推進薬の場合と同様であり、それ故に鉛化合物とニッケルとの間で気相反応において相互作用はないものと考えられる。

火炎構造を理解するために行った写真観察は定性的なので熱電対により燃焼波の温度分布測定を行った。測定は線径 12.5 μ と 50 μ の Pt-PtRh 10% の熱電対を推進薬ストランド内部に装着する方法で行った。測定方法については参考文献15に詳細に記述されている。

温度分布の測定結果の一例を Fig. 3に示す (熱電対の放射熱についての補正は行っていない)。触媒無添加の推進薬 (N-S) では燃焼圧力3.5気圧において火炎温度が 950 $^{\circ}$ C までしか達していないが、鉛化合物を添加した推進薬 (P-S) では 1,100 $^{\circ}$ C まで上昇し

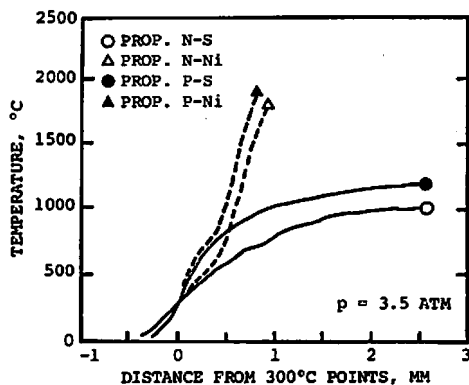


Fig. 3 Effect of additives on the temperature profiles of combustion waves.

ている。これに対してニッケルを添加した推進薬では 1,700 $^{\circ}$ C 以上にまで上昇して、測定中に高温のため熱電対が破損してしまう。Fig. 3に示されている高温の領域は火炎の写真観察で見られた輝炎の領域と一致しており、輝炎の発生により燃焼温度が著しく増加することを示している。圧力が15気圧以上になると基本推進薬 (N-S) でも最高火炎温度が熱電対の測定限界である 1,700 $^{\circ}$ C を越えており、触媒添加の効果は熱電対による測定結果からは明白にはできない。

燃焼表面上の発熱反応層はその厚さが 50~200 μ であることより、その内部の温度分布を詳細に測定することは困難であるが¹⁶⁾、ニッケル添加によって輝炎層が発熱反応層に近づいていても発熱反応層の温度分布は影響されていないことが分る。すなわち、気相より燃焼表面への熱移動量、 $\lambda_g(dT/dx)_{sg}$ はニッケルの添加により影響されないことを示している。ここで λ は熱伝導率、 T は温度、 x は距離、添字 g は気相、 s は燃焼表面を示す。それ故に推進薬の燃焼速度が輝炎の生成にかかわらず変化しないものと考えられる。

4. ニッケル添加による燃焼速度への影響

推進薬の燃焼速度は気相より燃焼表面に伝えられる熱量によって決定されるので、ニッケル添加による燃焼速度への影響について検討してみる。すなわち、前項で示したようにニッケルはダブルベース推進薬の気相反応過程を大きく加速させているので燃焼速度に影響を与えるものと思われる。燃焼速度は窒素ガス加圧によるチムニー型燃焼器を用い、フューズ切断方式によって測定した⁵⁾。また推進薬の点火は電気的に加熱した細線により行った。

基本推進薬 (N-S) の燃焼速度は Fig. 4に示すように $\ln p$ vs $\ln r$ の関係ではほぼ直線となり、圧力指数は0.7である。ニッケルを添加した推進薬 (N-

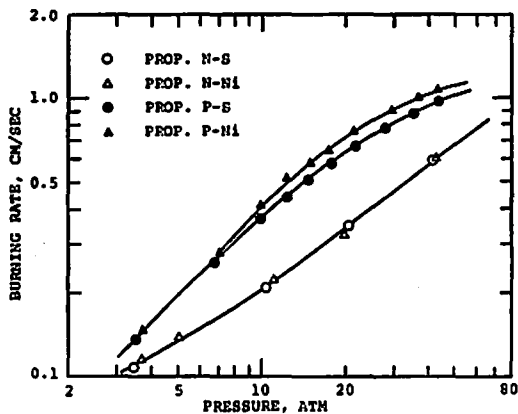


Fig. 4 Burning rate characteristics of nickel added double-base propellants showing that the burning rates are less pronounced by the addition of nickel powder.

Ni)でも燃焼速度特性はほとんど変化せず、圧力指数も一定値を示している。すなわち、ニッケルは気相反応の触媒効果はあっても燃焼速度には何等影響を与えない添加物であることが分る。鉛化合物だけを添加した推進薬(P-S)は低圧力領域(1~50気圧)において燃焼速度が著しく増加し、圧力指数も0.70から0.95に増加している。このような特性は鉛化合物に特有なものであるが、つぎにこの推進薬にニッケル粉末を添加した場合の燃焼速度への影響を求めた。Fig.4に示すように推進薬(P-Ni)の燃焼速度はわずかに上昇しているが、圧力指数はほとんど変化なく、プラトー特性は保存されている。もなわち、ニッケル粉末は鉛化合物と相互作用することなく、鉛化合物によって生じたプラトー燃焼現象はニッケル添加により破壊されないと結論することができる。

Kubota等によれば¹⁷⁾、鉛化合物の添加によって燃焼速度が増加するのは、ダブルベース推進薬の燃焼表面での固相分解反応過程が鉛化合物の添加により変化し、その結果、燃焼表面上の発熱反応層でのNO₂がNOとなる反応速度を速めて気相より固相への熱移動量を増加させているためであるとしている。また、鉛化合物によっては発熱反応層より下流の未輝炎層や輝炎層の反応がほとんど影響されないことを見出している(Fig.1参照)。本研究で用いたニッケルは未輝炎層や輝炎層の反応機構、すなわちNOがN₂となる反応を含む過程には大きく影響するが、燃焼速度は変化させていない。この結果より、ニッケルは燃焼速度を律している発熱反応層では触媒作用をしないと

結論することができる。

5. ニッケル添加による燃焼安定性への効果

ニッケルの添加によりダブルベース推進薬の輝炎生成過程の反応が加速され、低圧力においても輝炎を発生するが、燃焼速度が変化しないことよりロケットエンジンの低圧力での燃焼が安定化されるものと思われる。すなわち、チャフイングやフィッツアーニングなどの異常燃焼の防止が可能になるものと思われる。

推進薬の燃焼状態を判断する一つのパラメータとして爆発熱量(Heat of Explosion)がある。触媒添加の効果を検討するために一般に用いられている爆発熱量測定装置により基本推進薬(N-S)と推進薬(N-Ni)の爆発熱量を測定した。

Fig.5に示すように、触媒無添加の推進薬(N-S)の場合には爆発熱量 Q_{ex} は40気圧以下では圧力を低下するにつれて急激に低下する¹⁸⁾。高圧力領域では化学平衡を仮定した理論計算値と測定値とがほぼ良く一致しているが、40気圧以下の低圧力領域では圧力を低下するにつれて理論値と測定値との差が大きくなっていく。この原因としては、火災観測で見たように低圧力において推進薬は不完全燃焼となり、火災温度が低下することによるものと考えられる。これに対して、ニッケルを添加した推進薬(N-Ni)では低圧力になっても Q_{ex} の低下が小さく、理論値に近い値を示している。すなわち、ニッケル添加により推進薬は燃焼効率を増大し、低圧力においてもFig.3に示されるような高温火災を生成することになる。

爆発熱量と最高火災温度は比較的良好な近似で比例す

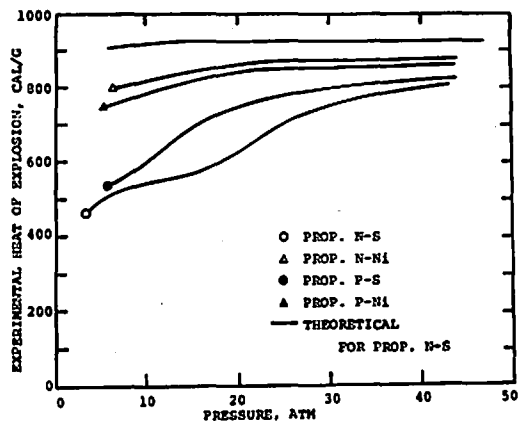


Fig. 5 Experimental heats of explosion of reference and nickel added propellants showing that the heat of explosion is increased significantly by the addition of nickel powder at low pressures.

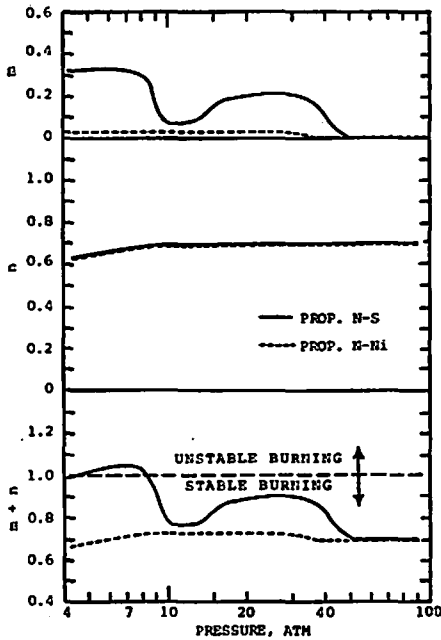


Fig. 6 Stable burning limit evaluated by the experimental results of pressure index of flame temperature and pressure index of burning rate.

るものと仮定できるので、Fig. 5に示す Q_{ez} の測定結果をもとにして $T_f = bp^m$ の関係式より p vs m の関係を求めると Fig. 6 のようになる。推進薬 (N-S) では40気圧以下になると m が増加し、 $m \approx 0.23$ となる。ニッケルを添加した場合には10気圧以下の低圧力においても $m \approx 0.07$ であり、ニッケルの添加により火炎温度の圧力指数の増加が抑制されていることが分る。Fig. 6に $m+n$ vs p の関係を示すが、ここで $m+n < 1$ の領域では燃焼が安定で、 $m+n > 1$ の領域では不安定となる。推進薬 (N-S) では約8気圧が安定限界であるが、推進薬 (P-S) では n が大きいため35気圧以上でないとい安定燃焼が困難である。推進薬 (N-Ni) では m が小さいために3気圧以下の低圧力領域でも安定となることが分る。

上記のような方法で求められた安定燃焼領域を実用型ロケットエンジンで確認するために、直径 114mm で長さ 50mm の推進薬グレインを用いて端面燃焼方式により燃焼試験を行った。燃焼圧力はストレインゲージ型の圧力ピックアップにより測定し、ビジュウダに記録した。燃焼安定限界を求めるために端面の燃焼表面積が燃焼につれてゆるやかに減少するような推進薬形状となし、これにより燃焼圧力がゆるやかに低下するようにして燃焼の中断する最低の圧力を求めた。

また、 L^* 不安定燃焼 (L^* instability) を防ぐために L^* は 4m 以上の条件で実験を行った¹⁰⁾。

実験結果によれば、推進薬 (N-S) は約11気圧において燃焼が中断し、これ以下の圧力では燃焼が困難でチャフingやフィツパーニングに移行してしまう。このため推進薬グレインは大気圧力で燃焼し、長時間にわたり黒煙をノズルより噴出して消滅してしまう。推進薬 (P-S) では最低燃焼圧力が高くなり、限界圧力が約30気圧であることを確認した。推進薬にニッケルが添加された場合には3気圧の燃焼圧力においても安定に燃焼してチャフingやフィツパーニングは起らない。またニッケルによって低圧での比推力が増加していることも確認した。

このような実用型ロケットエンジンで求められた燃焼限界は火炎構造の観察と燃焼速度特性をもとにして求められた燃焼安定限界とほぼ良く一致しており、ニッケルがダブルベース推進薬の未卸炎層内の気相反応を加速することにより低圧力での燃焼を安定化させていることが分った。

6. 結論

ニッケルを添加したダブルベース推進薬の火炎構造と燃焼速度特性を求め、それらの特性を低圧力下での推進薬燃焼安定化のために応用して次のような成果を得た。

1. 一般に用いられているダブルベース推進薬にニッケル触媒を添加すると10気圧以下の低圧力においても卸炎が発生し、火炎温度も著しく上昇する。すなわち、燃焼火炎の特性が圧力にほとんど影響されることなく低圧力においても断熱火炎温度に近い温度に達する。
2. ニッケル触媒の添加により燃焼火炎の反応速度は増加するが、推進薬の燃焼速度は変化しない。さらに、鉛化合物の添加によってプラトー化したダブルベース推進薬にニッケル触媒を添加した場合でも火炎の反応速度は増加するが、燃焼速度は影響されずプラトー燃焼の特性は保存される。
3. ニッケル触媒の添加により低圧力で燃焼温度が上昇し、火炎温度の圧力依存性が小さくなる。この結果、低圧力において見られるチャフingやフィツパーニングなどの異常燃焼が安定燃焼に移行し、燃焼性能が向上する。

文 献

- 1) Preckel, R. F., AIAA J., Vol. 3, No.2. (1965)
- 2) Camp, A. T. and Haussmann, H. K., U.S. Naval Ordnance Test Station NAVORD Report 5870 (1950)
- 3) Hewkin, D. J., Hicks, J. A., Powling, J. and

- Watts, H., *Combustion Science and Technology*, Vol.2 (1971)
- 4) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., *Proceedings of the Tenth International Symposium on Space Technology and Science*, Tokyo, Japan (1973)
 - 5) Kubota, N., Caveny, L. H., and Summerfield M., *Proceeding of Eighth JANNAF Combustion Meeting*, pp.387-401 (1971)
 - 6) Kubota, N. and Masamoto, T., *Sixteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute (1976)
 - 7) Sumi, K. and Kubota, N., *Proceedings of the Eleventh International Symposium on Space Technology and Science*, Tokyo, Japan (1975)
 - 8) 角穆, 久保田浪之介; *工業火薬協会誌*, 37, 91 (1976)
 - 9) Huffington, J. D., *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 50, 942 (1954)
 - 10) Yount, R. A., *AIAA J.* Vol. 2, 1307 (1964)
 - 11) Akiba, R. and Tanno, M., *Proceedings of the First Symposium (International) on Rockets and Astronautics*, Japan (1959)
 - 12) Sehgal, R. and Strand, L., *AIAA J.* Vol. 2, 696 (1964)
 - 13) Kubota, N., Kimura, J., Masamoto, T., and Andoh, E., *Proceedings of the Eleventh International Symposium on Space Technology and Science*, Tokyo, Japan (1975)
 - 14) Huggett, C., *Solid Propellant Rocket*, Princeton University Press (1960)
 - 15) Sabadel, A. J., Wenograd, J., and Summerfield, M., *Princeton University AMS Report No.664* (1963)
 - 16) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., *AIAA J.* Vol. 12, 1709 (1974)
 - 17) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute (1974), pp.529-537
 - 18) 木村潤一, 久保田浪之介; *工業火薬協会誌*, 37, 22 (1976)

Combustion of nickel added double-base propellants

N. Kubota* and M. Hazama**

This paper describes the effect of nickel powder ($\sim 5\mu$ diam.) addition in a conventional double-base propellant on the flame structure and the burning rate. Photographic observation shows that the luminous flame above the burning surface approaches the burning surface and the dark zone becomes remarkably thin when the propellant is mixed with the nickel catalyst. By the addition of the catalyst the flame temperature is increased significantly at low pressure domain, however, the burning rate of the propellant is not affected. It has been found that the location of the action of the catalyst is in the dark zone, and is not in the fizz zone where is an important zone for the burning rate. The increased flame temperature at low pressures stabilizes the combustion of a rocket motor and increases the combustion efficiency. In addition, the nickel catalyst acts independently from the lead catalysts which are known as plateau burning-rate catalysts, and preserves the plateau characteristics when the nickel catalyst is added in platonized propellants.

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

**Visiting Technical Specialist from Ohita Branch, Asahi Chemical Industry Ltd. Co.)