

ニトラミン系発射薬の着火と燃焼の観察

萩原 豊*, 若松義文*, 伊東 威*

ニトラミン系発射薬の着火と燃焼の現象を高速度カメラ(1000コマ/秒)で観察した。観察の結果、次の結論をえた。1) 伝火時間と燃焼時間の比は1/50~1/20であり、非常に小さい。加えて、この比が圧力の増加によって急激に減少することから、密閉ボンブあるいは火砲薬室内の発射薬は斉一に着火しているとみなされる。2) 試料は初表面に対して、平行層状に燃焼する。

1. 緒言

従来の硝酸エステル系発射薬と比較して、高火薬力で低燃焼温度であるニトラミン系、すなわち HMX を主剤とする発射薬が注目され、各国でその実用化の研究がおこなわれている。しかしながら、HMX は高圧下で異常に高い圧力指数を示すために、その実用化を困難にしている¹⁾。本研究室でも、各種のバインダーや添加物を使って、HMX を主剤とする成型発射薬を試作し、高圧下での圧力指数を低下させる試みを重ねてきた。このためには、高圧下における正確な圧力と燃速の関係を知らなければならない。本研究室では密閉ボンブで測定した圧力と時間の関係から、米国陸軍弾道研究所の方法(BRL法)²⁾によって圧力と燃速の関係を算出している。すなわち、火砲薬室内にある発射薬はすべて瞬間的に全面着火し、直ちに薬表面から垂直に内部に向かって燃焼するという斉一着火と層状燃焼の仮定にもとづき、圧力と燃速の関係を算出する。現用無煙火薬に対しては、BRL法の適用が可能であることはすでに報告している³⁾。しかし、HMX系発射薬に対してはBRL法の適用の妥当性、すなわち、上述の仮定を証明しうるデータは全くない。さらに、本研究室でおこなったニトラミン系発射薬の感度についての実験結果⁴⁾によれば、常圧下では無煙火薬より着火性が劣り、加えて、バインダーにパラフィンを用いた試料について、放射加熱装置で、放射熱束3.6cal/(cm²·sec)の負荷を3~5加えておこなった着火実験では成型試料が溶解し、変形することが認められた。多量の熱束を長時間照射した場合ではあるが、このような試料の変形や着火性の悪さから、斉一着火と層状燃焼の仮

定の妥当性に疑問がもたれた。そこで、本研究室においては、この仮定の妥当性を次の二つの方法で調べることにした。一つは実際の火砲薬室に近い環境下において、着火と燃焼の状況を直接、観察することである。もう一つは高圧ストランドバーナ法によるHMX系発射薬の公表データとBRL法による本測定データとを比べることである。後者についてはすでに別に報告している⁵⁾。本実験は前の方法、すなわち着火と燃焼の状況を高速度カメラで詳細に観察することによって、ニトラミン系試作発射薬の斉一着火と層状燃焼の仮定の妥当性について検討したものである。

2. 試料

実験に使用したHMXは中国化薬株式会社の製造品のクラスA(粒度180~55 μ)である、なおHMXは約40°C、1mmHg以下で約50時間乾燥されたものである。バインダー等を変えて、以下に述べる4種類(Table 1)の発射薬を試作した。なお、発射薬の試料はステンレス製錠剤成型器(外型30mm、内径6mm、高さ18mm)を用いて、手動で約50kgfの荷重を加えて、直径6mm、長さ9~11mm、重さ約0.45gの円柱状薬粒に成型した。

Table 1 Nitramine propellant formulations used in this experiment. (parts by weight)

Propellant type	HMX	Carbon black	Binder
Paraffin	90	—	10
HTPB	90	—	10
HTPB	88	2	10
Polyester	90	—	10

昭和58年9月20日受理

*防衛大学校 化学教室
〒230 横須賀市走水 1-10-20
TEL 0468-41-3810 (内線 2421)

i) HMX単体の試料

HMXをそのまま成型器に入れて、圧搾成型した。

ii) パラフィンをバインダーとする試料

用いたパラフィンの分子量は333.4 (g/mole)、融点は50~55°C、比重は0.9 (g/cm³)である。計量されたパラフィンをプラスチックビーカーに取り、水浴で加熱、溶解させる。溶解しているパラフィンに、計量されたHMXを少量ずつ加え、均一になるまで混合する。均一になったと思われるとき、水浴よりビーカーを出し、冷却する。冷却しているあいだも混合を続け、粉末状態とする。粉末状態の試料を約25°C、1mmHg以下で、約15時間乾燥した後、成型器に入れて、圧搾成型する。

iii) HTPBをバインダーとする試料

用いたHTPB (Hydroxyl-terminated polybutadiene)はARCO社のR-45Mで、架橋剤にはTDI-100 (和光純薬工業製、試料1級)を使用した。計量されたHTPB、HMXとTDI-100 (HTPBに対して9wt%)をプラスチックビーカーに入れて、均一になるまで混合する。なお、カーボンブラック (粒75μ以下)を添加する場合はHMX等と同時に混入し、混合する。これら未硬化の硬物を成型器に入れて、圧搾成型する。成型された試料は真空乾燥器に入れ、はじめ約500mmHg、50°Cで約24時間、その後1mmHg、50°Cで約72時間静置し、硬化させる。

iv) ポリエステル樹脂をバインダーとする試料

用いたポリエステル樹脂は昭和高分子製のリゴラック158BQ (T)で、重合開始剤には過酸化ベンゾイルを用いた。計量されたポリエステル樹脂、HMXと過酸化ベンゾイル (ポリエステル樹脂に対して1.0wt%)をプラスチックビーカーに入れ、均一な粉末状になるまで、混合する。この粉末を成型器に入れ、圧搾成型する。成型された試料は真空乾燥器に入れて、500mmHg、50°Cで約48時間静置し、硬化させる。

成型された試料の比重はいずれの試料についても約1.73 (g/cm³)であった。なお、本実験においては、着火および燃焼性の基準として次のような現用発射薬を選んだ。すなわち、7孔円柱状、平均薬長19.4mm、平均薬径7.8mm、薬厚1.4mmのシングルベース発射薬 [綿薬100% (N量12.6%)、ジフェニルアミン0.53% (外割)、硫酸カリ3.04% (外割)]である。

3. 実験装置と方法

3.1 着火性について

Crawford Bomb (内容量約6.2 l)内にFig. 1に示すような点火装置と供試試料1個をセットする。Bomb内の圧力を窒素ガスで任意に設定した後、点火薬を発火させて、供試試料への着火の有無をBombの窓から目視で観察した。一つの試料について、同一

圧力下で10回測定された。本実験の点火装置は次のように作られた。脚線付点火玉 (旭化成製)に軟質ビニール管 (内径6mm、長さ15mm)をボンドで接着する。このビニール管内に、黒色火薬 (硝石70wt%、硫黄15wt%、木炭粉15wt%、粒径はいずれも180~220μ)0.20gを装填し、紙でふたをする。作製した点火装置を約30°C、1mmHgで約15時間乾燥させた後、デシケーター中で保管する。この点火薬の燃焼状態を調べるために、火炎の形状、拡がり、放射速度および温度分布について測定した。その結果、火炎は約60度の角度を持ち、ほぼ円錐状に拡がり、放射速度は点火装置の前方25mmの位置で約7.7mm/sec、170mmで約6.4mm/secであった。アルメル・クロメル熱電対 (50φμ)を用いて、点火装置の前方50mm、75mmと100mmの位置における温度と時間の関係を求めた。この結果をFig. 2に示す。一方、試料の発火点 (クルップ法)試験結果によれば、4秒発火点で300°Cを超えるものはなかった。Fig. 2と発火点試験の結果にもとづけば、この点火装置はそれの前方100mm以内では、試料発火に十分な熱量を保有しているとみることができる。以上のことから、本実験では点火装置と供試試料間の距離を30mmとして、着火の実験をおこなった。

3.2 燃焼状態の観察

パイレックスガラス管 (内径30mm長さ80mm)内に、Fig. 3に示すように、試料4個を点火装置から30mm前方に設置する。なお、試料が点火薬の発火時の燃焼ガスあるいは試料自身の燃焼ガスの推力によって、カメラの視野から消失するのを防ぐために、上下の試料は木綿糸 (直径約0.1mm)で2~3回巻き、ガラスと接する底部の試料は微量のボンドでガラス管に固定した。ガラス管内に試料をセットしたのは、実際の火砲薬室に近い状況、すなわち、点火薬の火炎がほ

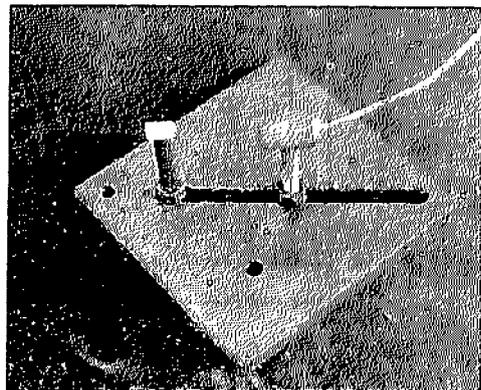


Fig. 1 Setup for ignition test

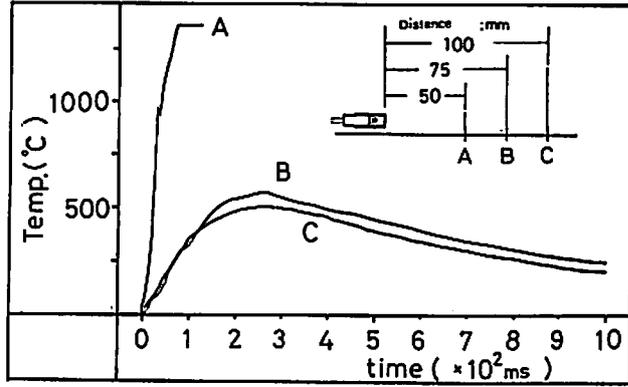


Fig. 2 Temperature profile of igniter flame.

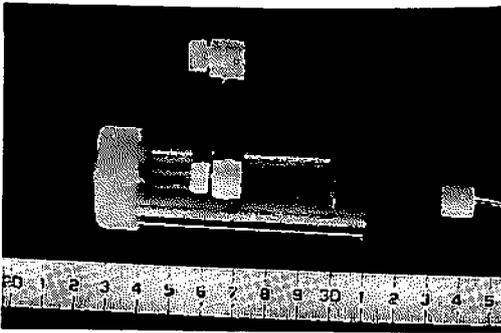


Fig. 3 Setup for observation of ignition and combustion of propellant grain.

ほ同時にはほぼ同じ熱量をすべての試料にあてるためである。試料と点火装置をセットしたガラス管を Bomb 内に固定し、Bomb 内の圧力（ゲージ圧表示）を空素で 15kg/cm^2 あるいは 50kg/cm^2 に設定し、燃焼実験をおこなう。試料の着火および燃焼移行の状況を高速カメラ（HYCAM type K2001）によって撮影（1000frames/sec）し、観察した。

4. 実験結果および考察

4.1 着火におよぼす圧力の影響

ここで、着火数と着火率を次のように定義する。

着火数が 1 : 試料に着火し、燃焼する場合

着火数が 0.5 : 試料に着火した形跡は確認できる

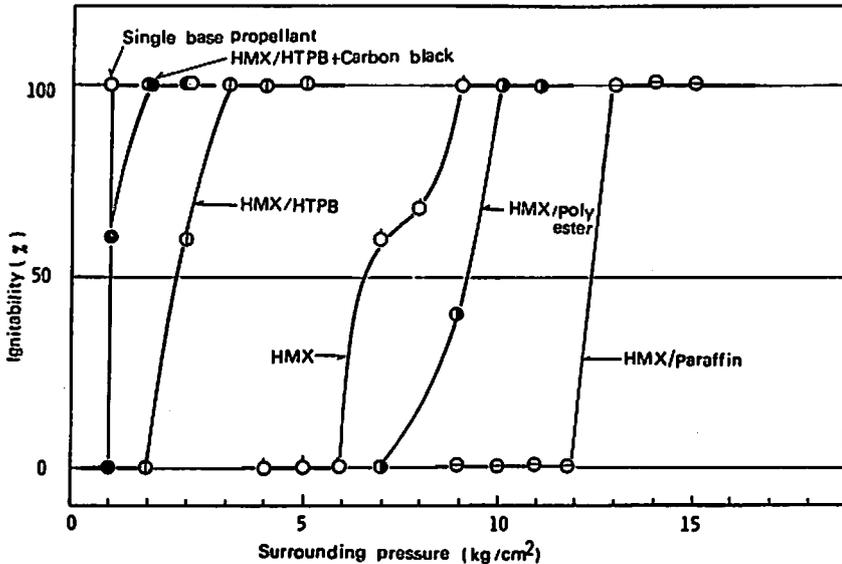


Fig. 4 Relation between ignitability and surrounding pressure

が、燃焼しなかった場合
 着火数が 0 : 全く着火しない場合

$$\text{着火率} = \frac{(\text{着火数の和})}{(\text{着火実験回数})} \times 100$$

3.1 項で述べた方法で、着火の実験をおこなった。観察の結果をもとに、上述の定義に従い着火率を算出し、Bomb 内の設定圧力と着火率の関係を求めた。この結果を Fig. 4 に示す。同図によれば、バインダーの種類および Bomb 内の設定圧力によって着火率に差異があるが、いずれの試料についても、圧力が高くなると着火率は大きくなり、ある圧力以上では 100% となることわかる。バインダーに HTPB を用い、カーボンブラックを添加した試料では $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、HTPB の試料では $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、HMX 単体の試料では $9\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、ポリエステル樹脂の試料では $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、パラフィンの試料では $13\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、それぞれ着火率は 100% となった。なお、現用の発射薬は常圧で着火率は 100% である。低圧側で着火率の高い試料ほど着火性がよいとすれば、バインダーに HTPB を用い、カーボンブラックを添加した試料が最も着火性がよく、現用薬のそれとほぼ同じであることがわかった。

4.2 着火と燃焼状態の観察

3.2 項で述べた方法で、着火および燃焼の様子を高速カメラで撮影した。写真の解析をもとに、着火の斉一性および層状燃焼性について以下検討をおこなう。

i) 着火の観察と斉一着火の検討

点火薬が発火してから、試料の一端に着火するまでの時間を着火時間、着火してから全表面を火炎が覆うまでの時間を伝火時間、着火してから燃焼が終了するまでの時間を燃焼終了時間とそれぞれ呼ぶこととする。各試料について、5 回実験をおこない、各試料の平均

の着火時間、伝火時間および燃焼終了時間を求めた。これらの時間を求めるため、着火と燃焼の状況を観察したが、それによれば、ガラス管内にセットした 4 個の試料はほぼ同時に着火するが、それぞれの試料の着火する位置は特定できず、伝火の方向も規則性を見出すことはできなかった。しかし、5 回おこなった実験で、各時間の値はそれぞれほぼ等しく、再現性は良好であった。本項の実験では、点火薬による試料への不着火は 1 回もおこらず、また、いずれの試料についても燃焼終了まで試料の変形は認められなかった。前述したように、バインダーの種類によって着火性が異なり、加えて、試料の変形の危惧があったが、本項の実験においては、用いた試料の着火性も試料変形もまったく考慮する必要がないことがわかった。各時間の測定結果を Fig. 5 に示す。同図によれば、各時間はバインダーによって差異のあることがわかる。すなわち、現用発射薬では、点火薬が発火し、その火炎が放射中に、試料への着火と伝火が観察された。パラフィンをを用いた試料では点火薬が燃焼を終了したのちに着火し、伝火には現用薬の数倍の時間を要した。しかし、HTPB あるいは HTPB にカーボンブラックを添加した試料では点火薬が燃焼終了直後に着火し、パラフィンの試料よりも伝火時間は短いことがわかった。一方、Bomb 内の設定圧力を $15\text{kg}/\text{cm}^2$ から $50\text{kg}/\text{cm}^2$ に上昇させた場合、HTPB の試料については点火から火炎が全表面を覆うまでの時間（着火時間+点火時間）が約 120ms から約 40ms となり、1/3 に短縮された。また、パラフィンの試料については約 390ms から約 60ms となり、1/6 に短縮された。このように着火時間と伝火時間は圧力の上昇によって、急激に減少することがわかった。

Fig. 5 に基づき、各試料の伝火時間と燃焼終了時間の比を求めた。この結果を Table 2 に示す。同表に

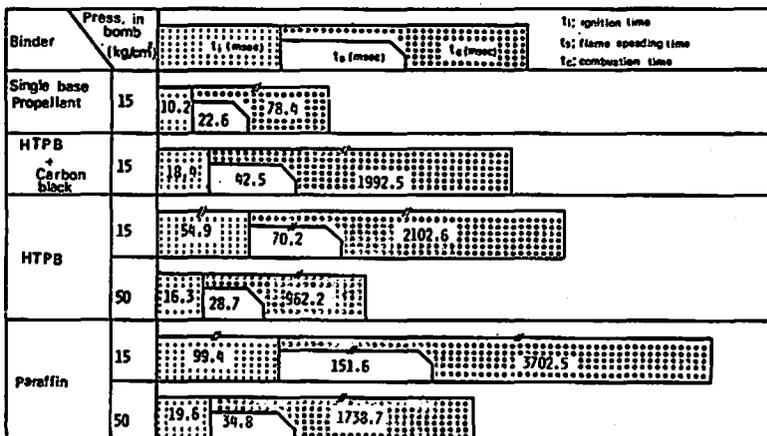


Fig. 5 Relation of ignition, flame spreading and combustion time of the propellants.

Table 2 The ratio of t_s to t_c

t_s : Inflammation time, which is ignition and flame-spreading sequence.

t_c : Combustion time, which is ignition and burn-out sequence of a propellant grain.

Propellant	Pressure (kg/cm ²)	t_s/t_c
Conventional singl-base propellant	15	0.029
HMX/HTPB+Carbon black	15	0.021
HMX/HTPB	15	0.033
	50	0.030
HMX/Paraffin	15	0.041
	50	0.020

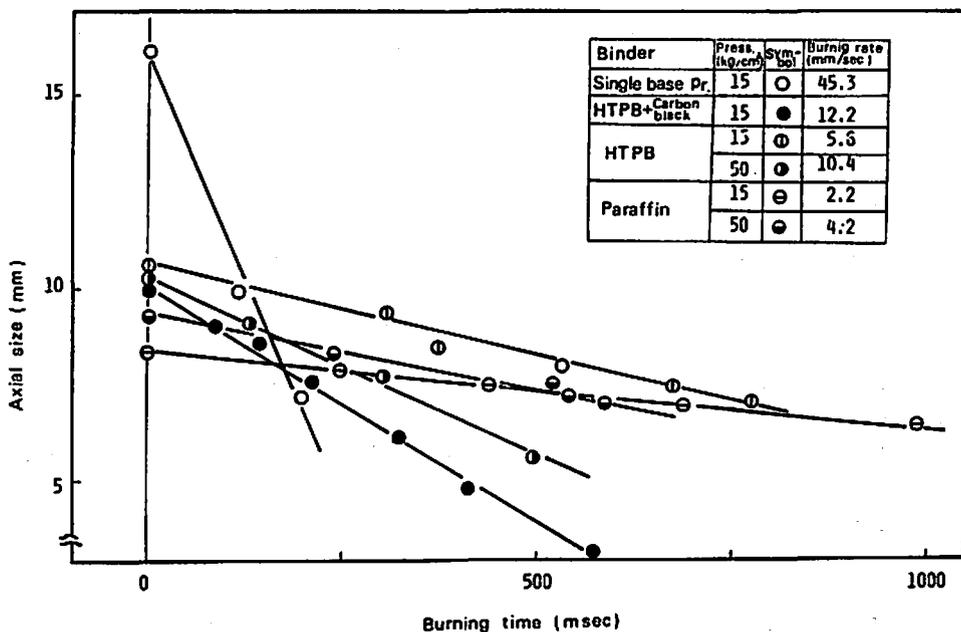


Fig. 6 Variations in axial size of a cylindrical propellant grain with burning time.

よれば、この比の値は0.02~0.04の範囲にあり、いずれの試料についても、燃焼時間に比較して、伝火時間が非常に小さいことがわかる。また、Bomb内の設定圧力が15kg/cm²から50kg/cm²に上昇させると、この比はさらに小さくなった。これは圧力上昇による燃焼終了時間の減少よりも伝火時間の減少が大きいことを示している。

以上述べたように、試料によって伝火時間はかなり異なるが、しかし、いずれの試料についても、燃焼終了時間と比較すれば、伝火時間は非常に短い。このこ

とは、本項の実験においては、試料に着火した後、ただちに点火して、火炎が全表面を覆った後に、全表面からほぼ同時に燃焼していると考えられる。一方、火砲薬室や密閉ポンプのように圧力が急激に上昇する環境のもとでは、燃焼終了時間に対して伝火時間が非常に短くなると考えられるために、燃焼終了時間に対して伝火時間は無視でき、燃焼は着火と同時に伝火して、全表面からおこる、すなわち、斉一着火と見なせる状況にあるということができる。

ii) 層状燃焼の検討

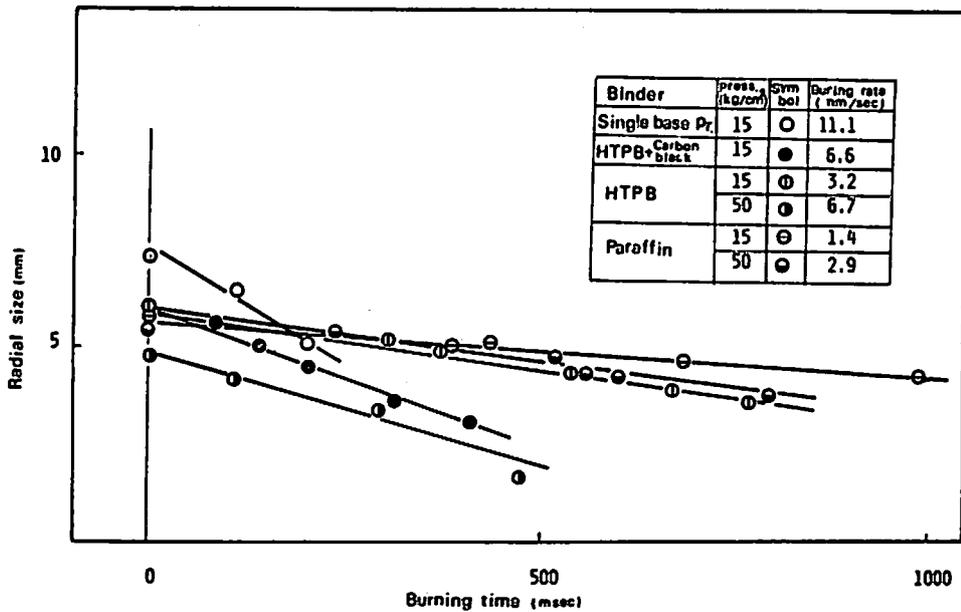


Fig. 7 Variations in radial size of a cylindrical propellant grain with burning time.

3.2項で述べたように、ガラス管内に4個の試料をセットし、着火、燃焼させる。ここでは、カメラに対して、横方向になっている円柱状の試料1個に注目し、観察をおこなった。観察によれば、燃焼中の試料の形はほぼ相似を保っていることがわかった。そこで、任意の時間を基点として、試料の半径方向の長さ（Y辺長と呼ぶ）と軸方向の長さ（X辺長）の時間による変化を求めた。その結果をFig.6とFig.7に示す。なお、同一の試料について、実験は5回おこなったが、いずれも、再現性の良好な結果を得た。図の複雑化をさけるために、Fig.6とFig.7は1回の実験結果のみを示している。Fig.6とFig.7によれば、同一試料について、X辺長あるいはY辺長は時間に対してほぼ一次の関係で表わされることがわかる。このことは、X方向とY方向への燃速はそれぞれほぼ一定であることを示す。この場合、X方向とY方向の燃速に差異が認められ、X方向の燃速がY方向より大きいことがわかる。これは、薬粒の下端がガラス管に接するため熱の逸散によって、X方向に比較して、Y方向の燃速が小さくなるためと考えられる。しかし、実際には装薬は火砲薬室に固定されたものではなく、自由に運動できるので、薬粒のX、Y方向の燃速は、ほぼ同じ値を示すものと考えられる。

Fig.6とFig.7に示したように、X、Y方向の燃速がほぼ一定であることと、観察によって燃焼中の試料の形がほぼ相似に変化していることから、試料は着火から、全表面に火炎が覆うまでの時間が短く、ほぼ同

時に全表面から燃焼がおこり、燃焼は層状に進行していると判断される。これは、斉一着火をうらづけるもので、前項で述べた考察の結果を支持するものである。

5. 結論

ニトラミン系発射薬の着火から燃焼への移行の状況を詳細に観察した結果、次の結論を得た。

1) 着火して全表面を火炎が覆うまでの時間は着火から燃焼終了までの時間の1/25~1/50であって、極めて短い。また、圧力が上昇すると、この時間は一層短くなる。このことから、急激な圧力上昇を伴う火砲薬室内や密閉ポンプ内におけるニトラミン系発射薬の着火もまた砲内弾道学的には斉一着火と見なしうることを知った。

2) 燃焼中の試料はほぼ相似形を保ち、層状燃焼する。パラフィンバインダーとした試料についても、着火性が劣り、かつ、熱的粘結力が弱く溶融した状態で燃焼することが危惧されたが、燃焼中の試料の変形は認められず、層状燃焼を確認した。

以上のことから、燃速の算出に用いたBRL法において、試料は斉一着火し、層状燃焼をすと仮定しているが、ニトラミン系発射薬に対しても、この仮定が妥当であり、同法の適用が可能であることがわかった。

本実験は火薬工業技術奨励会の援助によりおこなわれた。同会に対して深く感謝の意を表わす。

文 献

- 1) O. K. Heiney : National Defense, 58, 152 (1973)
- 2) A. A. Juhasz & C. F. Price : The Closed bomb

technique for burning rate measurement at high pressure, *Progress in Astronautics & Aeronautics*, Vol. 63, AIAA, New York (1978), 129

3) 柏木, 伊東: 工火誌, 42, 384 (1981)

4) 伊東, 藤橋, 山本: 防大理工学研究報告, 19, 261 (1981)

5) 伊東, 若松: 防大理工学研究報告 (印刷中)

Observations of Ignition and Combustion of Nitramine Propellants

by Yutaka HAGIHARA*, Yoshifumi WAKAMATU* and Takeshi ITO*

The phenomena of ignition and combustion of nitramine propellants were observed by high speed photography (1000 frames/sec). On the basis of these findings, the following facts are suggested. 1) The time ratio of inflammation to combustion was from 1/50 to 1/25. Since the ratio is rapidly decreased with an increase in pressure, we may assume that all propellant grains in a closed bomb or a reaction chamber of gun are ignited simultaneously and uniformly. 2) The burning of the propellant takes place by parallel layer, therefore we may conveniently describe the grain burning as a three-dimensional process taking place along the initial grain forms.

(*Department of Chemistry, The National Defense Academy, Hashirimizu, Yokosuka, 239, JAPAN)
