

EDNA 推進薬の燃焼について

川崎勝樹*, 藤沢俊彦**

代表的な鎖状ニトラミンであるEDNA(エチレンジニトラミン)の推進薬あるいは発射薬への応用を期待して、その熱分解特性及び燃焼速度について検討した。EDNAは、その他の高エネルギー物質であるNQやHMXとの中間的な燃焼温度及び燃焼ガス分子量を有している。そのため、EDNAは燃焼温度を低下させると同時に、高性能化が可能な推進薬あるいは発射薬への添加物となり得る。ダブルベース(DB)推進薬に10%、40%及び100%の混合比でEDNAを添加した推進薬の熱分解はEDNA及びDB推進薬で独立に反応する。また、EDNA13%添加のDB推進薬の燃焼速度及び圧力指数は、基本組成のDB推進薬に比較して低下しており、気相における反応速度の低下が予想された。

1. 緒言

ニトラミン系ダブルベース推進薬は、高性能かつ無煙性推進薬として有望な特性を有している。

しかしながら、これらに添加されるニトラミンの研究としては、RDX(シクロトリメチレントリニトラミン)、HMX(シクロテトラメチレントetraニトラミン)等の環状ニトラミンが主であり鎖状ニトラミンに関する研究は少ない。代表的な鎖状ニトラミンとしては、EDNA(エチレンジニトラミン)がある。その構造からも明らかなように、EDNAは2個の活性水素基を有するので有効な熱力学的特性が期待される¹⁾。Table 1にEDNA及び比較のためにNQ(ニトログアニジン)及びHMXの物理・化学的特徴を示す。Table 2にこれらの反応生成物質、燃焼温度、分子量及び比推力 I_{sp} を示す。更にFig. 1にはニトロセルロース51.8%、ニトログリセリン36.4%、ジエチルフタレート9.7%及び安定剤2.1%の基本組成ダブルベース推進薬(以下DBと略)に、各種のニトラミンを10%から40%まで添加した時の熱化学平衡計算結果を示す。以上のことから、理論上DB/EDNA推進薬はHMX及びNQ含有のDBに比較して燃焼温度が低下すると同時に、燃焼ガスの分子量も低下し、更に比推力を増加させることがわかった。

本報告においては、このEDNAに注目し、その燃焼について検討した。

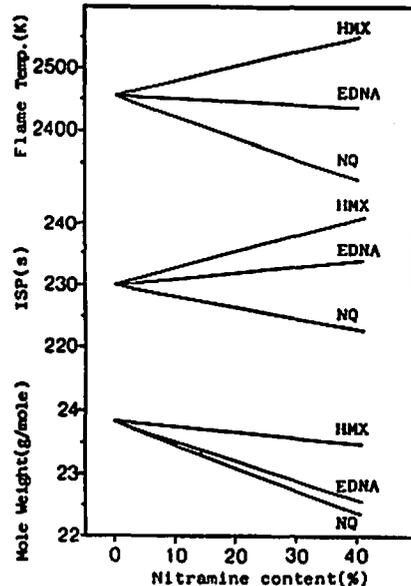


Fig. 1 Theoretical rocket performance assuming equilibrium composition during expansion vs nitramine content (at 100atm)

2. 試料及び実験

実験に使用したEDNAは、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のものを用いた。EDNA及びDB/EDNA推進薬の固相分解特性は理学電機株式会社差走査熱量計(以下DSCと略)及び熱重量分析装置(以下TGAと略)を用い、試料約4mg、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、大気圧下で測定した。

燃焼速度の測定及び燃焼状況の観察は、窒素ガスで加圧したチムニー型燃焼器で燃焼させ、石英製の観察窓より燃焼表面の後退速度をビデオカメラ及び35mmカメラで観察した。

昭和63年2月3日受理

*旭化成工業株式会社大分研究室

**旭化成工業株式会社大分工場

〒870-03 大分県大分市大字里2620番地

TEL 0975-92-2111

Table 1 Physical and Chemical characteristics of ENDA, NQ and HMX

	ENDA	NQ	HMX
Gross Formula	$C_2H_6N_4O_4$	$CH_4N_4O_2$	$C_4H_8N_8O_8$
Structure Formula	$\begin{array}{c} H_2H \\ \\ C-N-NO_2 \\ \\ C-N-NO_2 \\ \\ H_2H \end{array}$	$\begin{array}{c} NH \cdot NO_2 \\ \\ HN=C \\ \\ NH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} NO_2 \\ \\ H_2C-N-CH_2 \\ \quad \\ O_2N-N \quad N-NO_2 \\ \quad \\ H_2C-N-CH_2 \\ \\ NO_2 \end{array}$
Molecular Weight (g)	150.1	104.1	296.2
Enthalpy of Formation (cal/g)	-164.6	-213.3	+60.4
Condition	White Crystal	Needle Crystal	Colorless Crystal
Melting point (°C)	176	232	275
Density (g/cm ³)	1.71	1.71	1.78
Heat of Explosion (cal/g)	1276	889	1480
Oxygen Balance (%)	-32.0	-30.7	-21.6
Nitrogen Content (%)	37.33	53.83	37.83
Detonation Velocity m/s (Density g/cm ³)	7570 (Density 1.65)	7650 (Density 1.55)	9100 (Density 1.90)

Table 2 Thermochemical properties of EDNA, NQ and HMX

	ENDA	NQ	HMX
Flame Temp. (K)	2628	1840	3300
Molecular Weight of Gases (g/mol)	21.4	20.8	24.3
Mole Fraction :			
CO	0.238	0.169	0.246
CO ₂	0.047	0.031	0.083
H	0.002	0	0.011
H ₂	0.189	0.231	0.088
H ₂ O	0.238	0.169	0.229
NO	0	0	0
N ₂	0.285	0.400	0.327
OH	0	0	0.012
Specific Impulse S	253	214	273

(1) Calculated results is at 100atm

(2) Specific Impulse is assumed equilibrium flow with optimum expansion from 100atm to 1 atm

3. 実験結果

3.1 EDNA 及び EDNA 系推進薬の熱分解

DSC 及び TGA を用いて求めた EDNA 単体の熱分解状況を Fig. 2 に示す。

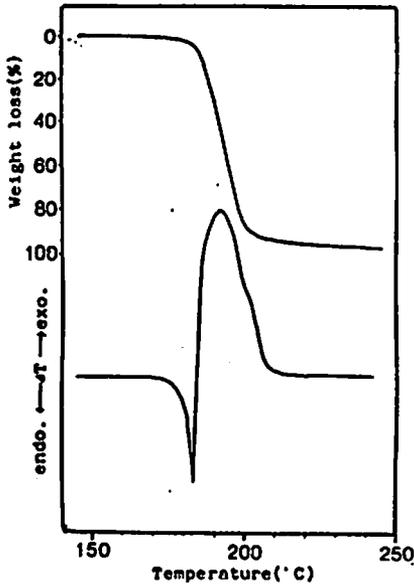


Fig. 2 DSC and TGA results of EDNA (dT/dt=10°C/min.)

173℃付近から吸熱が始まり183℃で吸熱ピークを示す。これは文献値²⁾にもあるようにEDNAの融解に基づく吸熱ピークである。

吸熱の後、発熱を示し約190℃で発熱ピークに達する。TGAは吸熱が開始される約170℃付近から徐々に重量減少を示している。このことは、EDNAが融解と同時に分解していることを示す。

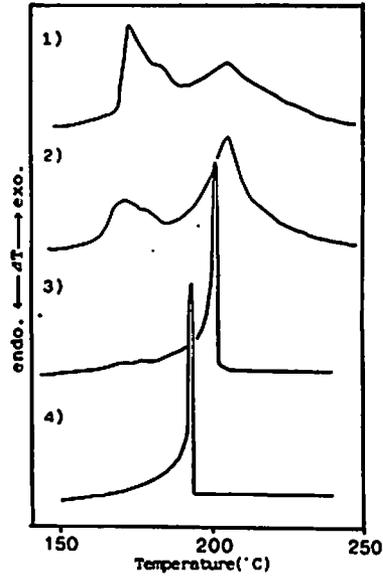
重量減少は一段で終了している。

Fig. 3に基本組成のDBと、これに重量比で10%、40%及び100%のEDNAを混合した試料のDSC、Fig. 4にTGAを示す。

基本組成のDB推進薬のDSC曲線では、150℃から、ゆるやかな発熱を示しており、これにTGAも対応して減少し始めている。その後、急激な発熱を生じ、ピーク温度193℃に達し発熱分解が終了している。

これに対し、EDNAを添加したDB/EDNA推進薬は、その添加量が増加するにつれて発熱ピークが高温側にシフトし、混合比が40%以上になると205℃付近でシフトは終了かつピーク高さは徐々に低くなっている。さらに173℃付近のEDNAの融解による吸熱ピークは消失し、逆に発熱ピークが発生しピーク高さも顕著になっている。

TGAの重量減少も、DSCの発熱ピークが低温側、高温側に分かれるにつれて、2段分解となってきた。これらのことより、EDNAの吸熱のピークは、DB推進薬のTGAにおいて、分解が150℃付近より開始していることから、この発熱ピークに含まれてしま



1) DB/EDNA=100/100 2)100/40
3)100/10 4)100/0

Fig. 3 DSC results of DB/EDNA (dT/dt=10°C/min.)

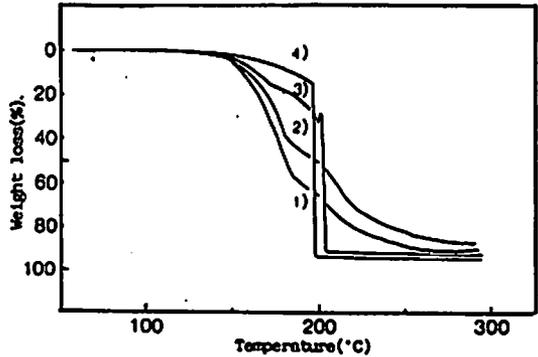


Fig. 4 TGA results of DB/EDNA ratio
1) DB/EDNA=100/100 2) 100/40 3) 100/10
4) 100/0

っているものと思われる。175℃付近の発熱ピークはEDNAの分解による発熱ピークである。この反応により生成した分解ガスにより、DB推進薬の分解が高温側へずれたものと考えられる。

即ち、一段目でEDNAが、二段目でDB推進薬の分解が独立して行なわれているものと考えられるが、2つの発熱ピークの中間の分解生成物の分析等により更に詳細に検討する必要がある。

Fig. 5にEDNAのKissingerプロットを示す。このカーブの傾きから得られた活性化エネルギーは、 $E=31.3\text{kcal/mole}$ の値を示した。

これは、RDX、HMX等の活性化エネルギー³⁾⁴⁾に対

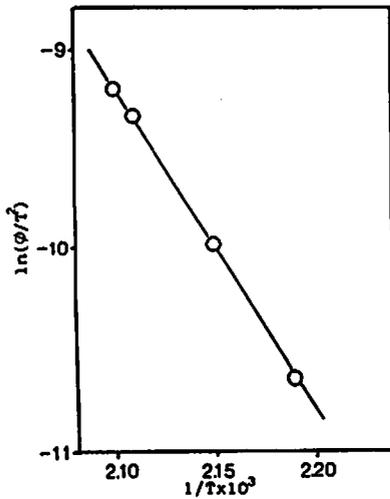


Fig. 5 Kissinger plot of EDNA

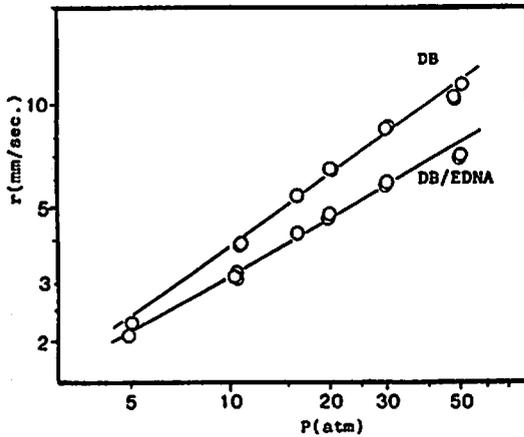


Fig. 6 Burning rate of DB and DB/EDNA propellant

し、かなり低い値であり、EDNA中の活性水素による高い酸性度の影響と考えられる。

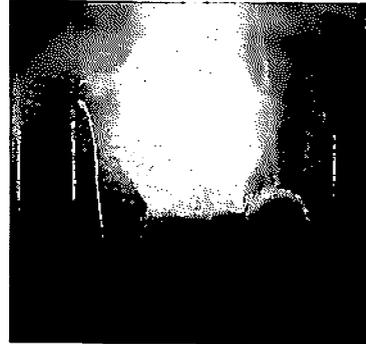
3.2 EDNA系ダブルベース推進薬の燃焼速度及び燃焼状況

EDNA系ダブルベース推進薬の燃速データの結果をFig. 6に示す。この時のEDNAは重量比で13%含有されている。この結果から、DB及びDB/EDNA推進薬の燃焼速度 r は圧力 P を増加するにつれて増大し、 $\log P$ と $\log r$ についてのプロットでは、ほぼ直線的関係を示す。DB/EDNA推進薬は、基本組成のDB推進薬に比較して燃焼速度及び圧力指数が共に低下している。

一般のニトラミン(HMX, RDX)を加えたダブルベース系推進薬は、同様に燃焼速度は下がるものの圧力指数はDB推進薬とほとんど変化しないといわれている⁵⁾が、この点DB/EDNA推進薬は圧力指数も小さ



(a) P=10atm



(b) P=30atm

Fig. 7 Aspects of the combustion zone(DB)

くなっており、気相反応速度が低いことが予想される。しかし、当社で試作したEDNA系発射薬の密閉ポンプ試験の結果において、発射薬の圧力領域では通常用いられるトリプルベース系発射薬M30の約2倍の燃速を示した。これは、低圧域と高圧域での燃焼機構が異なるためと考えられる。

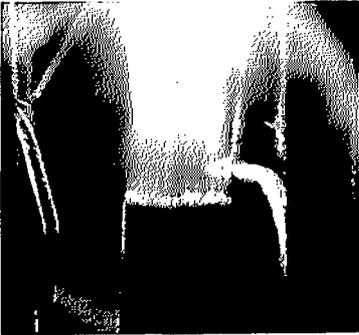
次に、燃焼状況を観察した結果をFig. 7及びFig. 8に示す。Fig. 7, 8からわかるように燃焼表面と輝炎(Flame Zone)の間には、末輝炎層(Dark Zone)が存在している。Fig. 7, 8の(a)(b)を比較すると、圧力が増加すると末輝炎層の厚さ(L_d)は減少することがわかる。Fig. 9に圧力と厚さ(L_d)との関係を示す。 $\log P$ と $\log L_d$ についてのプロットは、ほぼ直線関係を示す。すなわち

$$L_d \sim P^d$$

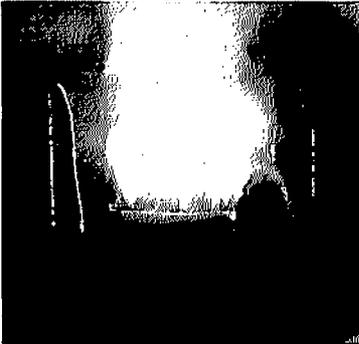
とくと、DB/EDNA推進薬について $d \approx 1.77$ が求まる。 d は末輝炎層の圧力指数であり、燃焼速度の圧力指数、 $m = d \log r / d \log P$ 、それに末輝炎層の反応次数 n との間に

$$d = n - m$$

の関係がある⁵⁾。Fig. 4からDB/EDNA推進薬について、 $m = 0.56$ であり、従ってDB/EDNA推進薬の反



(a) P=10atm



(b) P=30atm

Fig. 8 Aspects of combustion zone (DB/EDNA)

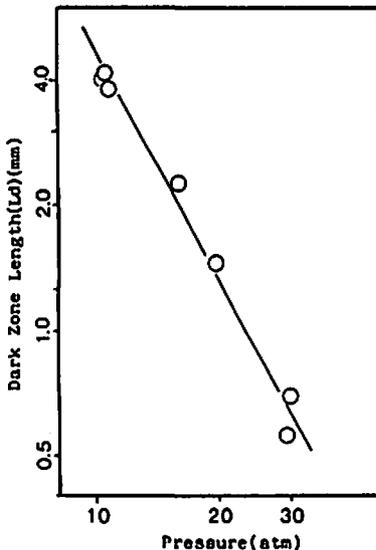


Fig. 9 Plot of $\log P$ vs $\log L_d$ of DB/EDNA

応次数は $n=2.33$ と求まる。一般に2次反応として観測される気相燃焼反応に対しDB/EDNA推進薬の燃焼反応は、DB推進薬の影響を受け反応次数が大きくなっているものと考えられる。

即ち、DB推進薬の末脚炎層の反応が3次反応の特性を持つNOが酸化剤として作用するため、その反応次数は $n \approx 2.3 \sim 2.8$ と観察されており、したがってDB/EDNA推進薬も2次以上になっていると考えられる。

4. 結論及び考察

鎖状ニトラミンの代表としてのEDNA及びDB/EDNA推進薬の、理論計算及びその燃焼を検討した結果、以下が考察された。

- (1) EDNAは、その低温燃焼特性及び生成ガス分子量が小さいことから、推進薬及び発射薬に添加した際、燃焼温度を低下させると同時に、高性能化が期待される。
- (2) EDNAをDBに添加した場合の熱分解はTGAの結果より、EDNAとDBとの分解は独立して行われていることが推定された。
- (3) DB/EDNA推進薬はHMX等の他のニトラミン系CMDB(コンボジットモディファイドダブルベース)と同様に、添加することにより、燃焼速度が低下する。但し、DB/EDNA推進薬の場合は同時に圧力指数も低下していることから、気相での反応速度が低下しているものと考えられた。
- (4) 今後、EDNAの混合割合及び粒径による燃焼性能への影響を把握し、詳細な燃焼機構を解明する予定である。

謝 辞

本報告に当り、御指導・御助言を賜った防衛庁技術研究本部第3研究所の久保田浪之介研究室長並びに宮田室員に対し、厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Otto K. Heiney, National Defence, 739
- 2) Rudolf Meyer, "Explosives" P129 (1981)
- 3) 木村潤一, 久保田浪之介, 技術研究本部技報, 745(1979)
- 4) K. K. Kuo, M. Summerfield, "Fundamentals of Solid-Propellant Combustion" vol. 90, P121 (1984)
- 5) 久保田浪之介, 技術研究本部技報, 949(1986)

Combustion of EDNA Propellants

by Katsuki KAWASAKI*, Toshihiko FUJISAWA**

Theoretical and experimental studies on the thermal decomposition and burning rate characteristics of EDNA (ethylene dinitramine) propellant have been conducted. EDNA is a linear nitramine which produces intermediate properties of the flame temperature and molecular weight of the combustion products when compared with other nitramines such as NQ (nitroguanidine) and HMX (cyclotetramethylene tetranitramine). Thus, it is demonstrated that EDNA can be used as additives of the propellants for rockets and guns. The EDNA propellant, tested in this study, consisted of fine crystallized EDNA particles and NC (nitrocellulose)/NG (nitroglycerine) base matrix. The test results revealed that the burning rate and pressure exponent of the NC/NG base matrix were influenced by the addition of EDNA particles. The luminous flame produced above the burning surface decreased with increasing pressure. The reaction rate in the gases was decreased by the addition of EDNA particles.

Thermochemical test results indicated that the EDNA particles mixed with the NC/NG base matrix decompose independently from the base matrix.

(*Oita Labo. Explosives Laboratory, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

**Oita plant, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 2620 Oaza-sato, Oita, 870-03, Japan)