

火薬類の分解・発火転移に関する研究 (第2報)

熱重量分析によるダブルベース系無煙火薬の分解・発火

木村潤一*, 清水俊彦*

最近発射薬や爆弾の火災や衝撃に対する安全性 (LOVA:Low Vulnerability) が重要視されており, 簡易で正確な安全評価法の確立が望まれている。本報告は, ダブルベース系無煙火薬の発火機構を, 主に熱分析法の一つである熱重量分析 (TG/DTG) を用いて研究した結果を述べるものである。熱分析装置内での熱発火を支配する最も重要な因子は, 加熱速度と試料重量である。ダブルベース系無煙火薬は, 加熱速度と試料重量の差異により, 主成分のニトログリセリン (NG) とニトロセルロース (NC) の各々の熱分解に基づく二種類の発火を起すことを見出した。試料重量を一定として加熱速度を上げた場合は, NCの熱分解に基づく高温側の発火から低温側のNGの熱分解に基づく発火へ連続的に遷移した。このような特異な発火現象は, 試料が二段階で発熱し, 低温側の発熱ピークが高温側の発熱ピークより小さな場合に起こる現象であり, 熱発火理論に基づきモデル化した。本実験条件下で, ダブルベース系無煙火薬の発火の開始は, 気相での可能性が理論的にないことと, 雰囲気圧力に依存しない実験事実から凝縮相で起こると結論した。熱分析法は, データ取得と解析並びに分解と発火の識別も容易であることから, 火薬類の発火特性と発火機構の解明に非常に有効であることを確認した。

1. 緒 論

火器・弾薬及び誘導武器の分野における共通の課題として, 発射薬や爆薬の熱や衝撃に対する低感度化が重視されてきている。ニトログリセリン (NG) とニトロセルロース (NC) は長きにわたり, 無煙火薬の主成分として発射薬やロケット推進薬として使用されてきた。今後も無煙火薬は, 無煙性の特徴を活かし, 性能向上や安全性の向上が図られていくものと思われる。したがって, 無煙火薬の熱分解特性と発火特性の正確で定量的データの取得と, 両特性の理論的な解釈は重要である。

本研究の目的は, 一定加熱速度で試料を昇温して変化を測定する動的熱分析法を発火特性の研究に応用することである。熱分析を危険物の安全性の評価に適用する研究については多くの報告があり, 総説¹⁾に紹介されている。しかしながら, 発火性の評価や発火機構の解明に応用した例は少ない^{2,3)}。熱分析装置は試

料室の雰囲気ガスや圧力など発火に影響を及ぼす因子を容易に変えられることから, 発火機構の解明に有用であると思われる。

前報では, 主に単体 (NCと難燃化NC) を用いて, DSCによる発火特性の評価法について報告した。本報告では, NGとNCの二成分混合物である無煙火薬の発火特性について述べる。無煙火薬の発火には, NGの発熱分解により起こる場合と, NCの分解から起こる場合があることを見出した。また, 試料重量を一定として加熱速度を増大すると, 高温側のNC発火から低温側のNG発火へ連続的に遷移する特異な発火特性が認められた。この特異な発火特性を, 熱発火理論に基づきモデル化することを試みた。

ダブルベース系無煙火薬の発火の開始は, 一般には気相反応によると考えられている。しかしながら, 熱分析条件下では理論的に気相発火の可能性は低く, 実験により試料の発火特性が圧力や雰囲気酸素分圧に依存しないことが確かめられたことから, 発火の開始は凝縮相内で起こることが確認された。これまで, 凝縮相内で硝酸エステルが発熱するメカニズムについては不明であったが, 当研究室では硝酸エステルが過酸化物を反応中間体とする微弱な発光を伴う強い発熱反

1995年12月8日受理

*防衛庁技術研究本部第1研究所第1部弾薬第4研究室
〒153 目黒区中目黒2-2-1
TEL 03-5721-7005 (Ext. 6419)
FAX 03-3713-6077

Table 1 Composition of Double Base Propellants

Material, wt%	PROP. 1	PROP. 2	PROP. 3
Nitrocellulose (NC)	51.8	71.2	79.2
Nitroglycerine (NG)	36.5	24.1	16.0
Diethylphthalate (DEP)	9.6	2.6	2.6
2-NDPA*	2.1	2.1	2.1
NC/NG	1.4	3.0	5.0

2-NDPA*:2-Nitro diphenyl amine

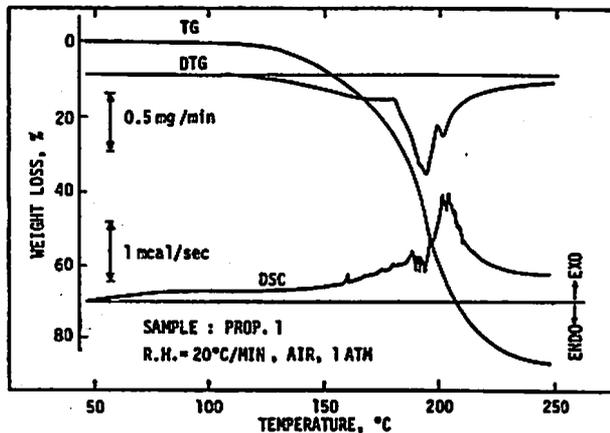


Fig. 1 TG/DTG and DSC curves for a double base propellant with a NC/NG=1.4

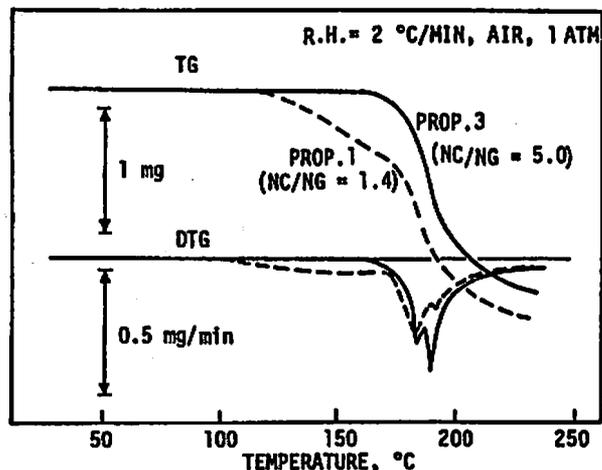


Fig. 2 TG/DTG curves for double base with different NC/NG ratios

応を見出し、研究を進めているところである。

2. 実験

2.1 試料

実験に使用したダブルベース系無煙火薬は、NCとNGの比 (NC/NG) が約1から5の範囲で大きく異なる三種類であり、Table 1に組成とNC/NG比を示す。試料の寸法は、すべて直径1mm、高さ1mmで、形状は中実の円柱である。

2.2 装置

使用した熱分析装置は、アナログ微分装置付き熱天秤 (TGA-20B)⁴⁾ と示差走査熱量計 (DSC-20B) であり、両機種とも島津製作所(株)である。試料は直径5.8mm、高さ1.8mmのアルミ製の試料皿に解放状態に入れ、約0.2mgから10mgの範囲で重量を変えて影響を調べた。熱天秤は白金吊り下げ型の天秤であり、最新のTG-50型と基本的構造は同じである。温度校正はニッケルの磁気転移点 (353°C) 測定により行った。予備試験で発火に及ばず酸素分圧の影響を調べた結果、試料の発火が酸素の影響を受けないことから、測定はすべて静止空気中で行った。

3. 結果と考察

3.1 熱分解特性と熱発火性の関連

これまで、ダブルベース系無煙火薬の示差熱分析 (DTA) や示差走査熱量計 (DSC) による熱的測定からはダブルベースの主成分であるNGとNCによる分解ピークは分離されていない⁵⁻⁸⁾。この原因については、第一に両者の熱分解温度が接近していること、第二に熱分解速度特性が類似していること、第三には熱分析装置の応答性が不足していることが考えられる。本研究では、NCとNGの比がほぼ1に近い標準的な組成の他に、この比が3と5の試料を用いて、特にアナログ微分器による重量減少速度 (DTG) 曲線からNCとNGの分解ピークの分離を試みた。その結果、Fig.1の測定例に示されるように、DTG曲線からは二つのピークが明確に分離できた。再現性には劣るが、DSC曲線にも低温側に発熱のショルダーが認められることがあり、Fig.1に測定例を示した。

異なるNC/NG比の試料に対しては、Fig.2にみられるようにDTG曲線の第一ピークと第二ピークの比がNC/NG比に反比例することから、第一ピークはNGの分解に、第二ピークはNCの分解によることが

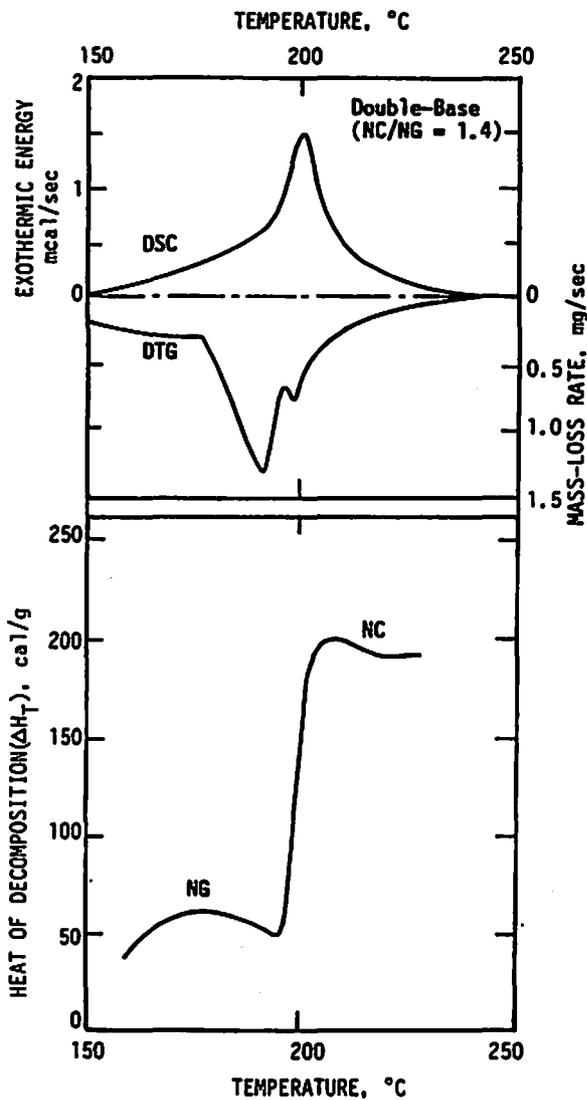


Fig. 3 Determination of heat of NG and NC from the composition of DTG and DSC curves of a double base propellant

明らかになった。

DTG曲線とDSC曲線の比較から、発熱量が熱発生速度と重量減少速度の比例定数であると仮定してNGとNCの発熱量を求めることができる。すなわち、任意の温度における発熱量 (ΔH_T : cal/g) は、式(1)に示すようにDSC曲線の高さ(Exothermic Energy)とDTG曲線の高さ(Mass-Loss Rate)の比例定数であると仮定した。

$$\Delta H_T = \frac{(\partial q / \partial t)_T}{(\partial W / \partial t)_T} = \frac{\text{DSCカーブの高さ (mcal/sec)}}{\text{DTGカーブの高さ (mg/sec)}} \quad (1)$$

Fig. 3に標準的なダブルベース系無煙火薬(試料1)のDTGとDSCカーブ及び計算結果の例を示す。計算の結果、NGの発熱量は約50~60 cal/g、NCの発熱量は約200 cal/gと求められた。NCの凝縮相内発熱量は約200 cal/gという値が報告されており⁹⁾、本研究で得られたNCの測定値はこの報告値に一致している。

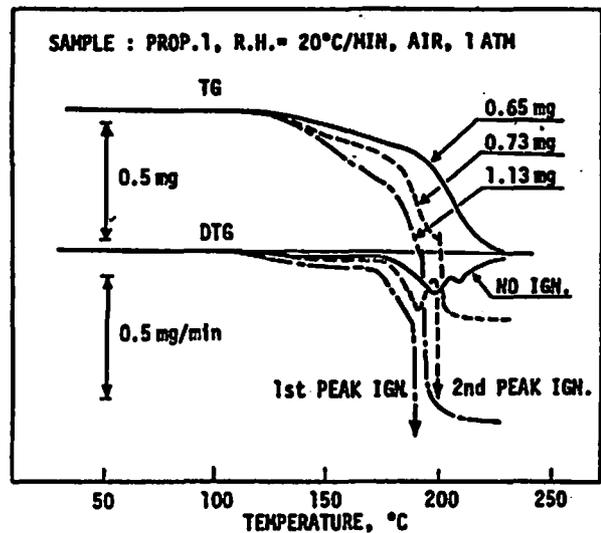


Fig. 4 TG/DTG curves of a double base propellant with different sample weight; ignition occurred as the sample weight increased

NGの分解発熱量の測定値は、蒸発による吸熱が発熱的分解と同時に起こるため、見かけ上低い値になっていると考えられる。蒸発を伴う発熱分解の場合は、両者を分離して各々の熱量を求めることは困難である。密封セルを用いて蒸発を抑制しても、気相発熱分解の影響が入るために凝縮相の発熱量を直接求めることはできない。このような難しさのためか、NGの凝縮相における分解熱量に関する報告は見あたらない。ちなみに、我々はTGを用いた動力学的な手法により、NGの蒸発の活性化エネルギーを23 kcal/mol、蒸発熱を約105 cal/gと求め報告している¹⁰⁾。

これまでシングルピークとして報告されてきたダブルベース系無煙火薬のDTAやDSCの発熱ピークを、本研究ではDTG(微分熱重量分析)により初めて明瞭な2つのピークに分離することができた。DSC測定で見掛け上シングルピークと観測された原因は、NCの大きな発熱ピークが隣接している小さなNGのピークを隠すためである。

熱分解特性と熱発火性の関連を、試料重量と加熱速度を変えることにより明らかにした。発火の生起は、発火時に一瞬みかけ上の重量増加が現れ(DTG曲線では上向き小さなスパイク)、続いて急激な重量減少がみられることから明瞭に識別可能である。定性的には、Fig. 4に示すように発火は熱分解の2つのピークに近い温度付近で起こり、加熱速度が一定の場合には重量を増加すると、高温側の第二ピーク発火(NC発火)から低温側の第一ピーク発火(NG発火)へ遷移することを見出した。

3種類の試料の発火時の重量減少率と発火温度の関

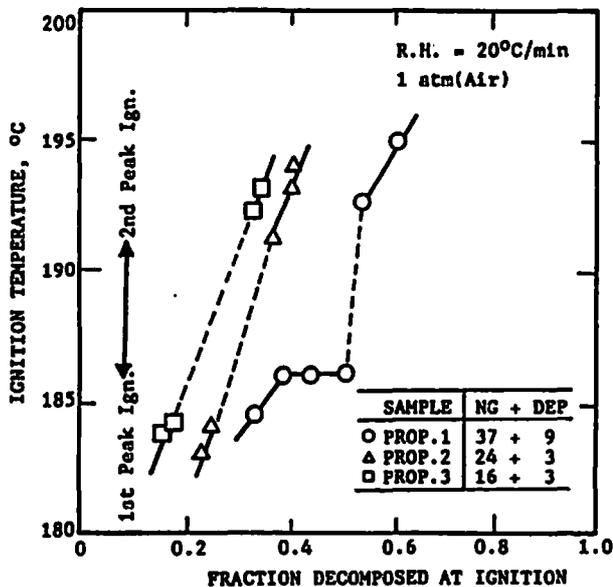


Fig. 5 Fractional weight-loss at the double peak ignition of three double base propellants containing different amount of NG and plasticizer (DEP)

係を Fig. 5 に示す。発火時の重量減少率が NC/NG 比に大きく依存していることが分かる。第二ピーク発火から第一ピーク発火への遷移は、液体成分である NG と可塑剤 (DEP) の総和にはほぼ等しい重量減少率で起きている。

NC/NG 混合物が試料量によって、2 段階の発火が起こることを見出したが、この現象を熱発火理論に基づくモデルにより説明する。熱発火理論では、発火は熱発生速度が熱損失速度を上回った場合に起こると考える。いま、縦軸に温度差、横軸に温度をとると、熱損失速度は Fig. 6 のように原点を通る直線で表される。この直線の傾きは熱分析装置に固有であり、取得の方法については前報で述べている。一方、熱発生速度は、NC と NG の 2 つのピークを有する曲線で表される。ここでは Fig. 1 の DSC 曲線のように、低温側の発熱ピーク (第 1 ピーク) の高さが高温側の発熱ピーク (第 2 ピーク) の高さより低い場合の発熱曲線を示す。したがって、加熱速度を一定として試料重量を変えると、熱損失直線と熱発生曲線の相対位置は、Fig. 6 に示すように 3 ケースが考えられる。

第 1 のケースでは試料量が W_1 で少なく、熱発生曲線が熱損失直線より下側にある場合で発火は起こらない。第 2 のケースは試料量が W_2 と増大し、熱損失直線が熱発生曲線の第 2 ピークと交差しこの付近で発火が起こる場合である。第 3 のケースは試料量が W_3 とさらに増大し、熱損失直線が第 1 ピークと交差しこの付近で発火が起こる場合である。

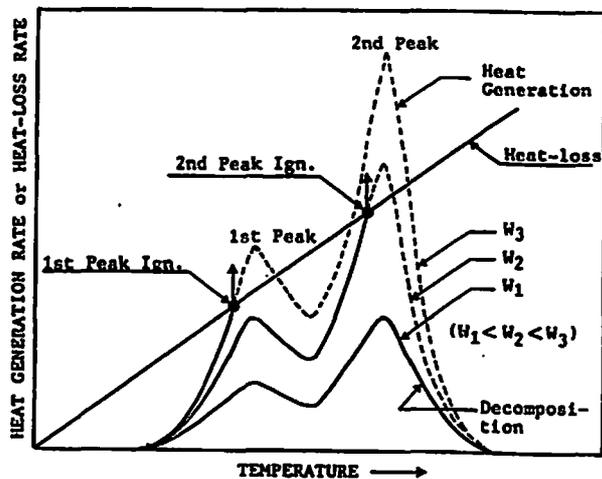


Fig. 6 A model for interpretation of double ignition of double base (NC/NG) propellants based on thermal ignition theory

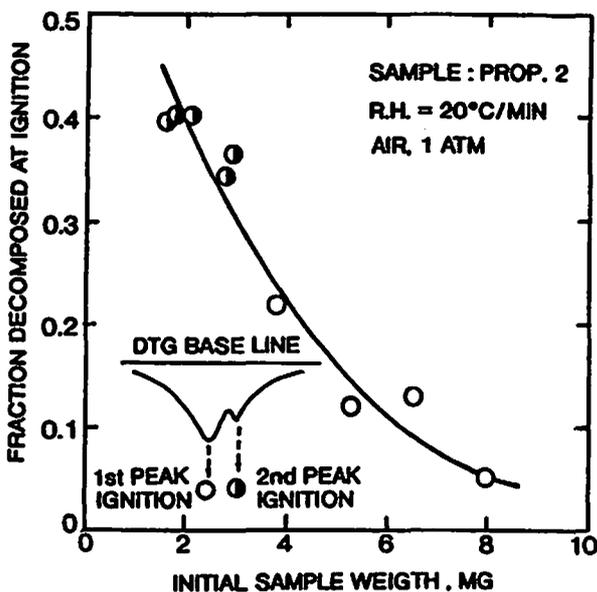


Fig. 7 Effect of sample weight on the double ignition of a double base propellant

このモデルから、低温側の第 1 ピークが第 2 ピークより大きい場合には、第 1 ピーク付近でのみ発火が起こることは容易に推測できる。また、多成分系の発熱物質についても DSC 曲線を求めると、多点発火の可能性を推測することが可能である。

3.2 試料重量と加熱速度の影響

試料重量がダブルベース系無煙火薬の発火特性に及ぼす影響について、前項ではモデル化して述べたが、次に実験結果について述べる。試料 2 (NG:24.1%; DEP:2.4%) を用いて加熱速度を一定 (20°C/min) とし、試料重量を約 2 mg から 8 mg まで変えて発火時の重量減少率を調べた結果を Fig. 7 に示す。試料重量が約 4 mg までは第 2 ピーク発火であり、それ以上の重量

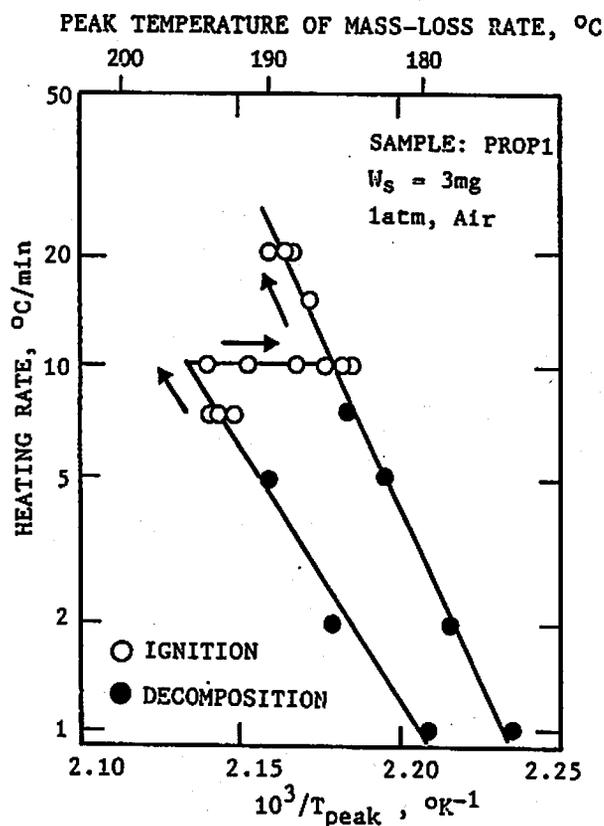


Fig. 8 Ignition transition from NC to NG as heating rate increased

では第1ピーク発火へ遷移した。第2ピーク発火から第1ピーク発火への遷移が起こる重量損失は約30%であり、この値はNGとDEPの含有量の総量(26.5%)にはほぼ一致し、Fig.5に示した結果と同様である。

次に試料量を3mgと一定にして、加熱速度を1°C/minから20°C/minの範囲で増大すると、Fig.8に示すように、発火はNCの分解ピーク直線上で加熱速度が7.5°C/min以上の場合に起こり、10°C/minで連続的にNGの分解ピーク線に移行した。なお、ダブルベース系無煙火薬中のNCとNGの熱分解特性に関しては、既報¹¹⁾を参照されたい。

二点発火に及ぼす試料重量と加熱速度の影響の大きさを明らかにするために、試料重量と加熱速度の両対数をとってプロットした結果をFig.9に示す。この結果から、発火が起こるクライテリアはほぼ直線であり、傾きは約-1である。この結果は、試料重量と加熱速度は発火に対してはほぼ同等の影響を及ぼし、反比例の関係にあることを示唆する。したがって、発火をさけて火薬類の熱分解特性を求めるには、加熱速度を下げるか試料量を減少させればよいことが分かる。

3.3 圧力及び酸素の影響

本項では、発火が凝縮相内で起こることを確認するために行った圧力の影響に関する理論的検討と実験結

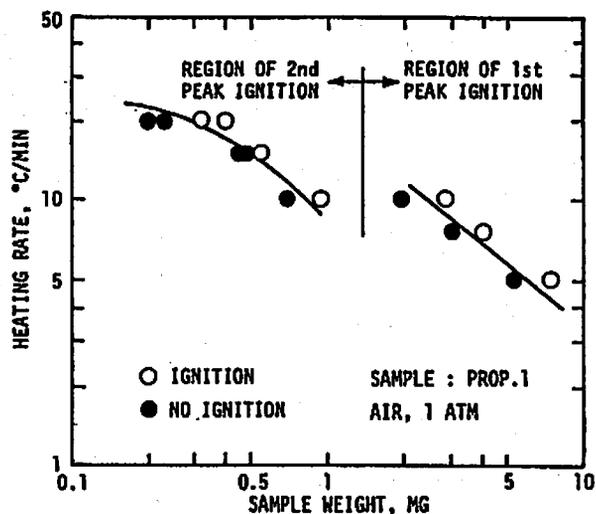
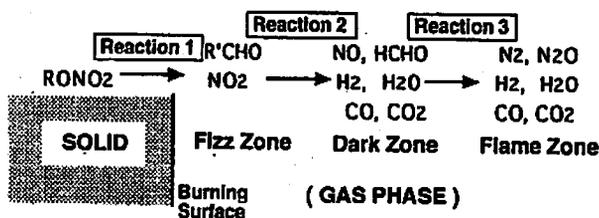


Fig. 9 Effects of both heating rate and sample weight on the decomposition and ignition by TG/DTG



Scheme 1 Schematic of combustion model and reactions

果について述べる。ダブルベース系無煙火薬の燃焼についてはこれまで多くの研究がなされ、燃焼波の構造と主要な反応は一般的に、以下のScheme 1に示されるものであることが明らかにされている¹²⁾。

ここで、反応1は硝酸エステル(RONO₂)の酸素-窒素結合の均等解裂であり、凝縮相内で起こる。反応2は生成した二酸化窒素(NO₂)とアルデヒド類(RCHO)との発熱反応であり、凝縮相に極めて近い気相で起こる。反応3は生成した酸化窒素(NO)と燃料成分の輝炎を発生する燃焼反応であり、大気圧では起らない。従って、熱分析を用いた大気圧下での発火に関する実験では、反応2のみを考慮すればよいと考えられる。簡単化のため、NGの1モルから3モルの二酸化窒素(NO₂)と同量のホルムアルデヒド(HCHO)が生成し、等モルの反応と仮定する。ホルムアルデヒドと二酸化窒素の気相反応は古くから研究されており、2次反応で反応速度パラメータ(活性化エネルギーと前指数因子)は160°C前後で変わることが知られている¹³⁾。

本実験条件における反応の速度と雰囲気ガスの拡散速度の比較を、特性時間を用いて考察する¹⁴⁾。反応の

特性時間 (τ_{ch}) を半減期 ($\tau_{1/2}$) とし、円盤状試料の中心まで雰囲気ガス (本実験では空気) が拡散する時間を拡散の特性時間 (τ_D) とする。 τ_{ch} は反応定数を k ($\text{l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$)、初濃度を a (mol l^{-1}) として次のように求められる。

$$\tau_{ch} \equiv \tau_{1/2} = 1/k \cdot a \quad (2)$$

ここで、 $k = 10^{10} e^{-19,000/RT}$ ($\text{l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$) ($T > 160^\circ\text{C}$) であるから、発火点 (約 200°C) における k の値は約 17 ($\text{l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$) と求められる。生成ガスの大気圧下で 200°C におけるモル濃度は $a = 2.5 \times 10^{-2}$ (mol l^{-1}) であるから、 τ_{ch} の値は約 2 sec となる。一方、拡散の特性時間 (τ_D) は試料の幅を d (cm)、拡散定数を D ($\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$) とし、分子拡散の場合は次式で表される¹⁵⁾。

$$\tau_D = d^2 / 8D \quad (3)$$

圧力が低下すると (2) 式の a は小さくなり τ_{ch} は大きくなる。一方、(3) 式の D の値は大きくなり、 τ_D の値は小さくなる。従って、 τ_{ch}/τ_D の値は圧力の低下に伴い圧力の 2 乗に比例してさらに増大し、大気圧以下の気相発火の可能性は一層減少する。ここで、本実験で用いた試料の直径 ($d = 0.2$ cm) と拡散定数 ($D = 0.5$ $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$) を代入すると、 $\tau_D = 10^{-2}$ sec と求められる。大気圧での気相反応の特性時間は拡散の特性時間より約 200 倍も長いことが分った。すなわち、 NO_2 によるホルムアルデヒドの気相における発熱的酸化反応 (Scheme 1 の反応 2) が起こる前に空気が速やかに拡散して反応を抑制し、気相発火が起こらなくなるものと考えられる。

これを証明するため、試料重量の異なる試料を用いて二点発火の特性に対する圧力の影響を減圧下で求めた。実験結果を Fig. 10 に示すが、発火特性は圧力に依存せず、発火が気相ではなく凝縮相で起こるとする以上の理論的考察の結果を支持するものであった。

4. 結論

熱分析装置を、火薬類の発火機構の解明に用いる可能性を研究し、熱分析装置が火薬類の熱分解特性と発火特性を定量的に関連づける上で極めて有効であることを確認した。また、本研究では NC/NG 比の異なる無煙火薬を用いて、以下の新たな事実を見出した。

(1) 熱重量分析 (TG/DTG) により、ニトログリセリン (NG) とニトロセルロース (NC) の熱分解ピークを初めて明確に分離した。DSC で分離できない原因は、高温側の NC の大きな発熱ピークが、低温側に隣接する NG の発熱ピークを隠すためである。

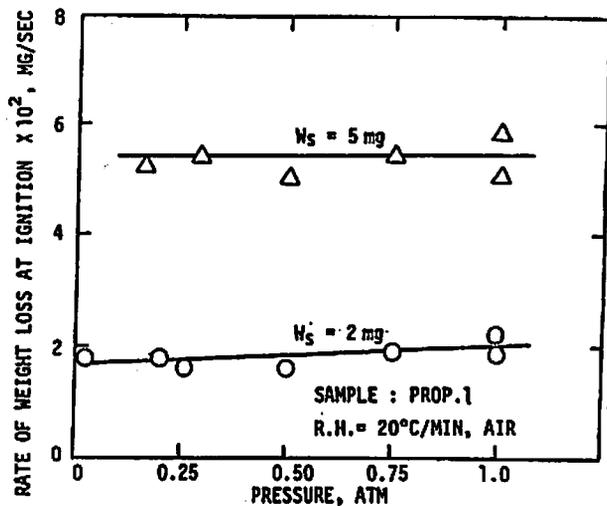


Fig. 10 Pressure effect on the ignition of a double base propellant

- (2) 低速加熱時 ($1^\circ\text{C}/\text{min} \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$) のダブルベース推進薬の発火は凝縮相内で起こる。発火は加熱速度と試料重量に依存し、特異な 2 点発火を呈する。
- (3) 試料重量一定の条件で加熱速度を上昇させると、発火は NC の分解ピーク温度付近で起こり、連続的に約 10°C 低い NG の分解ピーク付近の発火へと遷移する。

文献

- 1) 竹山象三, 吉田忠雄, 工業火薬, 36, 238-249 (1975)
- 2) J. N. Maycock, V. R. Pai Verneker and L. L. Rouch, Jr., "Thermal Analysis", Vol. 1, pp. 243-254, (1969), Academic Press.
- 3) J. Harris, Thermochem. Acta, 14, 183 (1976)
- 4) M. Maruta and K. Yamada, Thermochem. Acta, 14, 245 (1976)
- 5) C. E. Kirby and N. P. Suh, AIAA J., 9, 317 (1971)
- 6) S. I. Morrow, "Analytical Chemistry", Vol. 3, (1974), Prentice Hall.
- 7) V. R. Pai Verneker and K. Kishore, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 8, 77 (1983)
- 8) R. C. Musso and A. F. Grigor, AIAA Paper, 68 (1968)
- 9) G. K. Adams, "Mechanism and Chemistry of Solid Propellants", Edt. A. C. Eringen et. al., (1967) Pergamon Press.
- 10) 木村潤一, 清水俊彦, 小浦常生, 防衛技術, 12, 42 (1992)
- 11) J. Kimura, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 8 (1988)

- 12) R. A. Fifer, "Fundamentals of Solid Propellant Combustion", Edt. by K. K. Kuo and M. Summerfield, (1984), p. 179, AIAA.
- 13) H. Pollard and R. M. H. Wyatt, Trans. Faraday Soc., 760 (1949)
- 14) 木村潤一, 久保田浪之介, 工業火薬, 37, 22 (1976)
- 15) 疋田 強, 秋田一雄, 「燃焼概論」 p. 83, コロナ社 (1971)

Decomposition to ignition transition (DIT) of energetic material (Part 2)

DIT of double base propellants with thermogravimetry

by Jun-ichi KIMURA* and Toshihiko SHIMIZU*

The aim of this study is to examine the applicability of thermal analysis to characterize decomposition to ignition transition (DIT) of double base (NG/NC) propellants. Predominant factors on decomposition to ignition transition (DIT) with thermal analyzer have been confirmed to be heating rate and sample weight. We found that double base propellants exhibit two different types of ignition originated from the exothermic decomposition of nitrocellulose (NC) and nitroglycerine (NG). Under a condition of constant sample weight, NC-initiated ignition shifted to NG-initiated ignition as heating rate was increased. This unique ignition transition can be seen only in the case where the peak height of the first exotherm is lower than that of the second exotherm. We have also confirmed that the ignition of the double base propellants originates from the condensed phase but not from the gas phase under the experimental condition examined. Thermogravimetric technique has been proved to be a promising diagnostic method to characterize ignition of propellants by virtue of the simplicity of data acquisition and data analysis.

(*Propellants and Explosives Laboratory, 1st Division, 1st Research Center, Research and Development Institute, Japan Defense Agency, 2-2-1, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153, Japan)