

混合系推進薬の常圧下の燃速におよぼす過安粒子の効果

伊東 威* 萩原 豊* 新倉 修*

常圧下で燃焼する過安/CTPB 混合系推進薬の、燃焼面上における過安粒子の挙動を観察するために、高速度顕微鏡写真法による実験が行なわれた。本研究の方法では、撮影速度 500 コマ/秒、フィルム面倍率 7.25 および解像力 20 ミクロンの精度で燃焼面を撮ることができる。本実験から次の結果がえられた。

- 1) 微視的にみて、推進薬が燃焼する場合、二段の経路をとる。すなわち、粒子とバインダーの境界をすすむ第一段の速い燃焼と、それにつづく粒子本体の遅い燃焼の二段階である。このため、粒子の見掛上の消失速度は初めの境界面積に依存する。
- 2) 推進薬の燃速は、薬中にある過安粒子の見掛上の消失速度にほぼ匹敵する。
- 3) Shannon の燃焼機構を普遍化した式、 $1/r = kd^n + k_1$ は本推進薬の燃速によく適合する。同式のべき数 n の数値は、境界面の反応性に関係する。

以上によれば、燃速におよぼす過安粒子の効果は、境界面に係る反応面積と反応性との複合効果であるとみられる。

1. 結 言

推進薬の燃焼面は固気転換の場であり、また、エネルギー授受の場でもある。従って、そこにおける諸物質の挙動には、燃焼学的に興味ある情報が潜在すると予測される。特に混合系推進薬においては、燃焼面上の酸化剤粒子の挙動と燃焼との間に何らかの因果関係の存在が期待される。このような期待は、観念的には種々の粒子模型を母胎とする燃焼機構に発展しているが¹⁾、実際には、粒子の燃焼中の様相はほとんど明らかにされていない。もちろん、それには実験を阻む種々の困難があった。たとえば、粒子の形状を論じうる拡大率と分解能の下で、しかも動的な変化状態を高速度で撮影することは容易なことではない。まして加圧器内でこれを実行することは、ほとんど不可能に近い。しかしながら、燃焼面を注視する試みは Selzer 以来、多くの研究者のユニークな実験によって継続されている²⁾。

本実験は、粒子の燃焼挙動を観察しようとする拡大率と分解能の下で、ミリ秒オーダーの形状変化を捉えた試みである。ただし、常圧下の観察に限られたことは、燃速研究の本来の目標から、やや外れることになるかも知れない。しかし特筆すべきことは、本装

置の性能によって、たとえ常圧下の現象にせよ、粒子形状の変化が解析されたとのことである。本報告では、この解析結果を示す。

2. 実験試料、装置および方法

実験には過安/CTPB の 75/25 組成薬を選び、その中の過安粒子には平均粒径 274μ 、 163μ および 115μ という比較的粒径の揃った粒子グループを、別々に使って粒径の変化を与えた。また CTPB には日本合成ゴム製の分子量 3000 のものを用い、MAPO で硬化させた。上記の各粒子グループよりより成る推進薬を、それぞれ A、B および C 薬と名づける。なお、平均粒径 49μ の粒子についても実験したが、分解能（後述）からみて、測定値の信頼度は低いと判断されるのでとりあげない。

本実験では、燃焼進行方向に対し垂直方向から観察するため、試料は端面燃焼することが望ましい。しかし照明光量の点から、試料はなるべく薄く、しかもレストリクター無塗布が望ましい。このような試料では当然、側面伝火による燃焼面の曲率化と、それにとともなる燃速の増加が起こる。この状況は粒度と試料厚によって異なり、Fig. 1 のような結果を示す。同図によれば薬厚が約 700μ 以上では、燃速はほぼ一定に落着くことがわかる。従って、ここでは撮影上の必要条件をみたすことを重視し、伝火現象の生起を黙認し、

昭和50年10月3日受理

*防衛大学校化学教室 横須賀市堤水 1-10-20

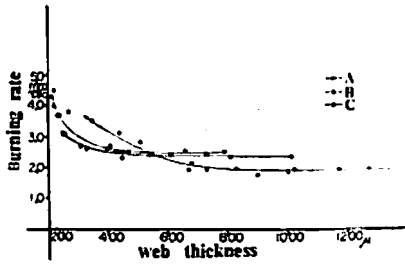


Fig. 1 Relation of apparent burning rate to thickness of propellant web.

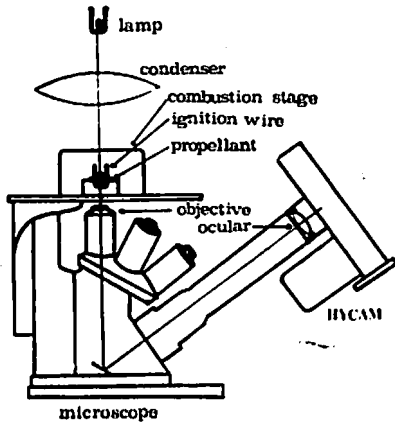


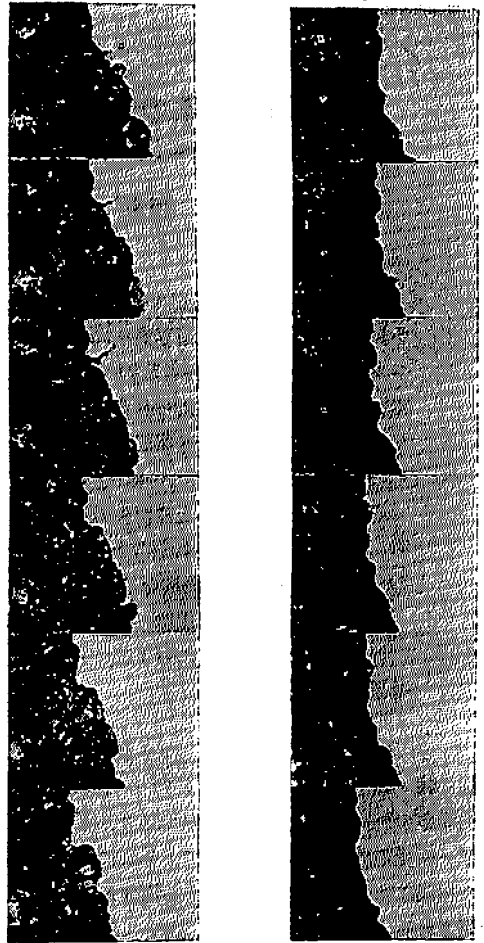
Fig. 2 Diagram of experimental apparatus

700 μ の薬厚を選んだ。すなわち、マイクロームを用いて上記厚みに薬を削り、縦横 10 mm の方形試料を作成した。

実験装置の主要部はユニオン万能顕微鏡 NUM 型ハイカム高速カメラ K2001 型、および照明装置である。その模式図を Fig. 2 に示す。同図のように、顕微鏡の載物ステージ上に燃焼器をおく。試料は器内の中央空間に挿どめされ、ニクロム線で点火される。また器内へは一方から空気を流し、燃焼煙を強制的に排除する。試料には熱電対を接し、照明光の集中による温度上昇を監視する。また傾斜鏡によって上部の窓から内部の燃焼状況を観察し、併せてカメラの駆動と停止を行なう。

光路系には対物レンズ (M5X) および接眼レンズ (WF10X) と、従来よりも長い 150 mm の鏡筒を用い、カメラの撮影レンズを用いない。ピントはカメラのファインダーからあわせることができる。この方法による撮影倍率はフィルム面倍率が 7.25 倍となる。

照明には写真用タングステンランプ (1kW) の光をコンデンサーで集束して用いるが、準備操作中は弱



Propellant A

Propellant B

Fig. 3 Photographs of propellant-burning arranged at intervals of 8 msec

照明としてできるだけ試料の温度上昇を抑えた。また実験温度を一定にするために、既述のように熱電対で監視し、試料温度が 50℃ に達した時、強照明に切り換え、57℃ の時、点火を行なった。撮影に用いたフィルムはイーストマン 4X ネガ 7224 (ASA 人工光 400) で、撮影速度は 500コマ/秒、フィルムには 1/100 秒のタイムマークを入れた。

このレンズ系の分解能は実体に対し 2.8 μ 、従ってフィルム面上の像に対し 20.3 μ となる。一方、ハイカムカメラ自体の解像力はフィルム面上で 58~68本/mm を公示する。すなわち、平均で分解能は約 16 μ となる。レンズ系のそれを凌ぐ。従って本装置の分解能は、ズレで制限され、ほぼ 20 μ とみておく。また現象の移動長は msec あたり約 30 μ であるから、500

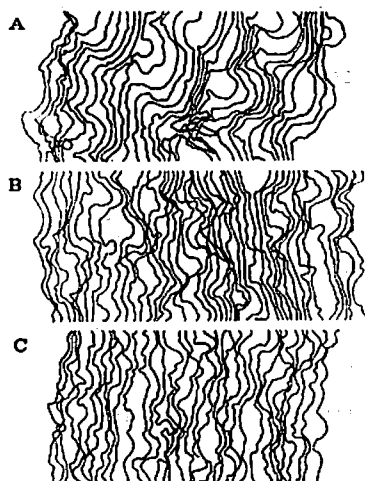


Fig. 4 Burning surface contours analysed at intervals of 8 msec. The burning proceeds in the direction from right to left.

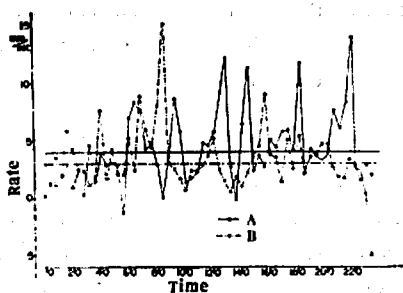


Fig. 5 Fluctuations of the moving rate of contour measured at intervals of 4 msec.

コマ/秒の撮影フィルムについて、測定コマ間隔に対する分解能/移動長比を見積ると次のようになる。この比をおよその誤差の目安とすれば、少なくとも2コマ間隔(4 msec)以上の変化に対応する長さを測定することが望ましい。

コマ間隔, 時間(msec), 移動長(μ), 分解能/移動長

1	2	60	1/3
2	4	120	1/6
3	6	180	1/9
4	8	240	1/12

3. 実験装置と考察

以上の装置を用いて、各試料の燃焼中の挙動を詳細に撮影した。その一例を Fig. 3 に示す。同写真は、粒径変化の明瞭なA薬およびB薬について、その状況

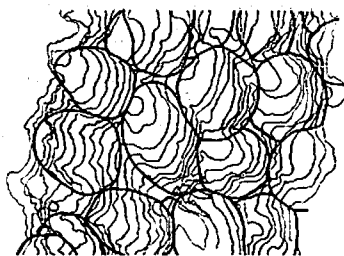


Fig. 6 Circles showing a place of AP particle which existed in propellant A of Fig. 4

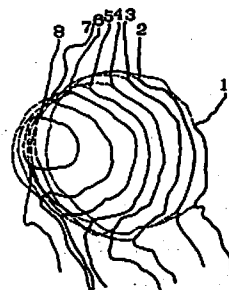


Fig. 7 Isochronal lines in the regression of an AP particle

を8 msecの間隔に相集したものである。また、写真では後方からの照明光が強いため、火炎は全くみられない。これらの中の幾つかの現象に注目して、その速度解析を試みた。次項にそれらの結果を示す。

1) 推進薬燃焼の微視的観察

試料の燃焼面の形状は、既述のように凸状の曲率面となるが、この曲面はフィルム面に平行に移動する。従ってその映像輪郭の燃焼方向への移動速度は、線燃焼速度(燃速)とみられ、また輪郭の変化は粒子とバインダーの燃焼過程を示すとみられる。

各試料について3 msec毎の上記輪郭線を同一図上に重ねると、それぞれ Fig. 4 のような網模様がえられる。これらの図形を比べると、A薬のように大粒から成る薬ほど模様の凹凸変化が大きい。いま、燃焼進行方向に平行な任意の直線にもとづいて、最少時間(4 msec)毎の燃速を連続して測定する。その結果をA薬およびB薬について Fig. 5 に示す。同図によれば、微視的にみた燃速はいずれの試料についても上下に変動しており、A薬の変動量はB薬よりも大きい。因みにA, B, C各薬の標準偏差はそれぞれ3.3, 2.4, 2.3であって、ほぼ粒径の増加に従って増加する。また、横軸に平行な直線は、上記の全測定長と時間から算出された通常の巨視的燃速値のレベルを示す。すな

Table 1 Regressive rate at the interface of AP particle and binder

Propellant	Number of tests	Regressive rate (mm/sec)		
		Max.	Min.	Average
A	30	9.5	4.2	5.0
B	39	9.1	3.8	5.1
C	44	8.6	3.8	4.9

わち、巨視燃速は無数の変動微視燃速の集積であり、また、その変動量が粒径に依存することなどがわかる。これらの事実は、粒子とそれを囲むバインダーの燃焼挙動が、推進薬の燃速に対し重要な役割りを演ずることを示唆する。なお Fig. 4 および 5 において微視燃速が負となる場合がある。これは、粒子が消失寸前に揺動するためであり、動画の観察もこれを支持する。しかし、その原因については粒子近傍の状態変化が判別できないので、何ともいえない。

2) 推進薬中における過安粒子の燃焼と燃速

Fig. 4 の A 薬について、燃焼前に存在する過安粒子の位置を書き込むと、Fig. 6 のようになる。この粒子位置を示す円形は、実際にはフィルム上ではっきりとしたものではなく、およそその位置を示すにすぎない。しかし、ごく大雑把に、右に凸で線間隔の広い部分がほぼ粒子の存在位置にあたり、逆に凹で線間隔の狭い部分がバインダーとの接触境界部にあたるといえるであろう。その場合、粒子自体と、粒子/バインダー境界部とでは、それぞれ異なる燃速をもち、それら相互間に介在する関係が次に問題となる。

これらの速度関係をしらべるために、1 個の粒子に注目し、粒子ならびにその近傍が燃焼する瞬間の輪郭と、その時刻に薬中に残存する粒子形状とを、微少時間毎に追跡した。その作図の 1 例を Fig. 7 に示す。同図では、薬中にある未燃の粒子形状を点線で、また 8 msec 毎の経過時刻を 1, 2, 3, ... で示す。同図によれば、粒子/バインダー境界部は極めて速く燃焼し、粒子自体はかなりゆっくりと燃焼する。試みに境界部の速度を、同図の線の凹みから凹みへの直線距離から測定すると、Table 1 のように、極端にばらつくものもあるが、平均的には粒径と無関係に、約 5.0 mm/sec という高い一定値がえられた。この高燃速が周囲から、粒子自身の燃焼消失に影響をおよぼすようである。その状況を次に明らかにするために、まず「粒子燃速」を定義しておく。すなわち、本体推進薬の燃焼方向と平行な粒子直径の位置を基準とし、その長さの減少から算出される粒子の消失速度を、粒子燃速と名

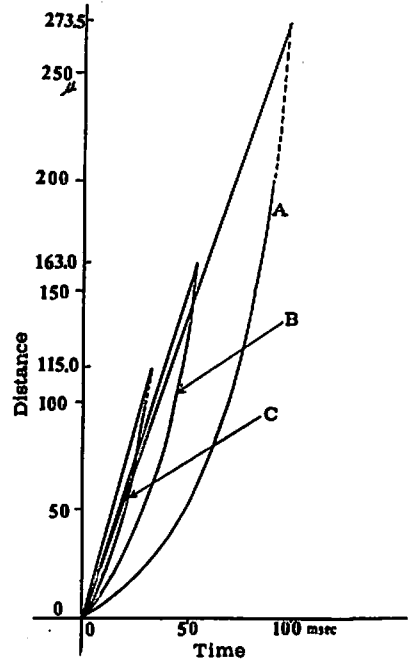


Fig. 8 Relation between time and regressive distance along the particle-diameter

づける。これを A, B および C 薬それぞれに含まれる多数の粒子について、微少時間と距離に分割して細かく測定した。それらの関係を Fig. 8 の諸曲線に示す。同図では、曲線の傾斜が速度を表わす故、いずれの試料についても粒子の燃速は、はじめおそく、次第に増加し、終には境界部の速度 (図中の左側直線はその平均速度 5.0 mm/sec に相当)、またはそれ以上になること、また、その状況は粒径によって異なり、大粒ほどゆっくりと速度を増加すること、などがわかる。

以上の結果を總括すれば、粒子の燃焼はバインダー境界部の先行燃焼によって誘起されること、また、そのために、粒子/バインダー境界の初期接触面積が粒子燃速に影響をおよぼすということである。

3) 粒子燃速と推進薬の燃速との関係

前述のように、Fig. 8 は粒子燃焼の進展状況を示すが、試みに、各推進薬に使用した粒子グループの平均粒径に相当する距離を、同図の縦軸にとり、推進薬中の平均粒径粒子の粒子燃速 (平均値) を算出する。この処理法を Fig. 9 に示す。すなわち、同図の直線と曲線との交点が平均粒径の位置を示し、直線の傾斜がその速度の平均値をあらわす。この計算値を、先に実測した各推進薬の燃速値と比較すると、Table 2 のように、両者はほぼ一致する。すなわち、推進薬の燃速

Table 2 Overall regressive rate for a particle and burning rate for propellant

Propellant	Overall regressive rate for a particle calculated from Fig. 9(mm/sec)	Burning rate for propellant measured by strand method (mm/sec)
A	2.9	2.81
B	3.1	3.15
B	3.5	3.77

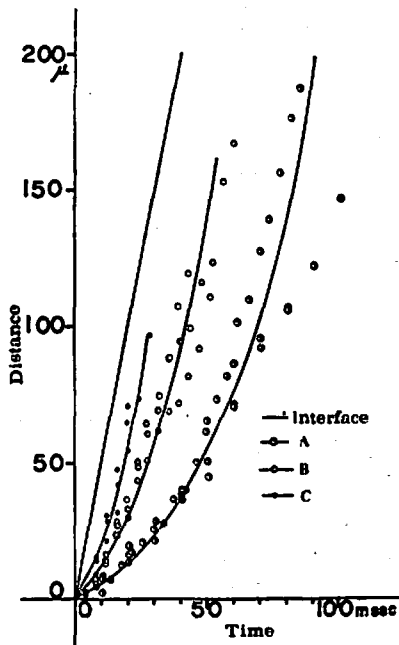


Fig. 9 Diagram showing the measurement of overall regressive rate for a particle

が薬中の平均粒径粒子の粒子燃速に等しいことを示した。従って前項でえた粒子燃速の結果を、そのまま推進薬の燃速に適用することができる。

4) Two-step series mechanism の適用と考察

Table 2 の数値の一致は予想外の事柄であったが、このような仮定は、かつて Shannon と Petersen らによって過安圧抑体の燃焼機構 (Two-step series mechanism) の中で、設定されていた⁹⁾。すなわち、彼らは r を燃速、 d を粒径、 τ を 1 個の粒子の燃焼消失時間とし、次式の成立を前提においた。

$$r = d/\tau \quad (1)$$

τ は着火誘導時間と粒子燃焼時間の和として、解析的

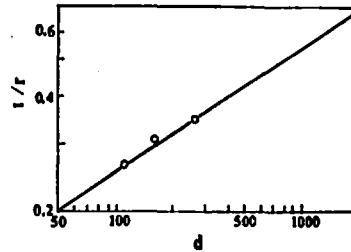


Fig. 10 Plots of $\log d$ against $\log 1/r$ for the propellant A, B and C. Here d is an average particle-diameter by micron and r is a burning rate of propellant by mm/sec

に次の(2)式のように定められ、さらに(3)式が誘導された。

$$r = kd^{1.8} + k_1d \quad (2)$$

$$1/r = kd^{0.5} + k_1 \quad (3)$$

ただし、 k および k_1 は比例定数である。彼らは(3)式の適合性を広範囲の圧力下において実証した。

本実験のような推進薬の場合には、彼らの扱ったような純過安粒子ではなく、うすくバインダーを塗膜した粒子¹⁰⁾といえるが、その場合にも、上述のように(1)式の仮定が実証された。従って、この機構を本実験結果に適用することが許される。ただ、彼らが解析した燃焼過程のモデルと、本実験において観察した粒子燃焼状況とはやや異なる。主なる相違点としては、本実験における粒子/バインダー境界部の燃焼期が、彼らのモデルにおける着火誘導期に相当し、前者では着火時間が極めて短く、粒子周囲が粒子内部に先行して燃焼する、一方、後者では着火時間が長く、粒子周囲よりもむしろ、周上の一点から内部に向う燃焼が先行することである。この現象の相異は、Barrère らの過安球の燃料流中における燃焼実験からも支持される。従って、過安単体粒子のモデルを、推進薬中のバインダー付着粒子モデルにまで拡張する場合には、着火に依存する(3)式第 1 項に、変化を示しうような措置をとればよいであろう。試みに、次式のように表現してみた。

* 過安 75 wt% と CTPB 25 wt% を容量比に換算すると、それぞれ 58 vol% と 42 vol% となる。一方、本実験の粒径範囲の粒子ではタッピング充填の空隙率は 0.45 である (本誌 28 巻 394 頁 42)。したがって使用したバインダーは、ようやく粒子空隙をみたす量であり、恐らく粒子はバインダー塗膜程度のもので考えられる。

$$1/r = kd^n + k_1 \quad (4)$$

若し k_1 が kd^n に比べ極めて小さい場合には、 $\log r \sim \log d$ 関係のプロットは直線を示し、それにもとづいて n の近似値が求められる。この結果は Fig. 10 のごとく三つの異なる粒径に対し、ほぼ直線性を示した。すなわち本粒径範囲で(4)式が成立し、 $n=0.35$ がえられた。

(4)式の左辺は燃速の逆数であるから、速度に対する粒子の抵抗性が d^n で表わされる、と解釈することができる。つまり、 n はその場合の粒径効果に強弱を添えるものである。Shannon らによれば、バインダーを付着しない粒子の場合には $n=0.8$ である。また本実験のように、CTPB 25% 付着粒子の場合には 0.35 である。すなわちバインダーを付着しない粒子では、燃速に抵抗する粒径効果が強く働き、バインダーを付着することによって、その効果が弱まることを表わし、強弱とは、バインダーと粒子との接触部の反応性の難易に相当することがわかる。

以上の考察の結果、過安圧俵体に対し提案された、Shannon らの燃焼モデルは(4)式のごとく変形して、推進薬燃焼のモデルにまで普遍化しうることを、また、それにもとづけば、燃速におよぼす粒径効果は粒径 (d) と粒子/バインダー接触面の反応性 (n) との関数 (d^n) として、具体的に考察されうることを知った。

4. 結論

過安/CTPB (75/25) 推進薬の常圧下における燃焼を、粒子形状を判別しうる程度の高倍率と、高速度の写真撮影によって解析した。その結果、推進薬の燃速におよぼす粒子の効果は、次のように把握された。

推進薬中における過安粒子の燃焼は次の過程をとる。すなわち、粒子/バインダー境界部の燃焼が先行し、本体粒子の燃焼はこれに誘起されて後続する。仮りに粒子燃速という定義量を与えるならば、その量は

初期の粒子/バインダー接触面積に著しい依存度をもつ。

推進薬の燃速は、その薬中に含まれる過安の、平均粒径粒子の粒子燃速に等しい。従って、推進薬の燃速におよぼす粒子の効果は、上述の粒子/バインダー接触面積という物理的因子にもとづくものといえる。

一方、過安圧俵体に関する Two-step series mechanism を推進薬にも適用することができたが、それによれば、粒子の効果は実験式(4)の d^n 項で表現され、 n は粒子/バインダー接触面の反応性に依存する量であることが認められた。このことから、粒子効果には粒子とバインダー間の化学反応因子も関与するということができ、結局、粒子効果は上述の二因子の複合効果と解釈された。

本実験は火薬工業技術奨励会の援助により行われた。同会に対し深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. E. Hermance, AIAAJ, 4, 1629 (1966)
M. W. Beckstead, R. L. Derr & C. F. Price, AIAAJ, 8, 2200 (1970)
- 2) H. Selzer, 11th Symp. Comp., 439 (1963)
J. D. Hightower & E. W. Price, 11th Symp. Comp., 463 (1967)
T. L. Boggs, E. W. Price & D. E. Zurn, 13th Symp. Comb., 995 (1971)
T. L. Boggs, K. J. Kraeutle & D. E. Zurn, AIAAJ, 10, 15 (1972)
N. S. Cohen, R. W. Fleming & R. L. Derr, AIAAJ, 12, 212 (1974)
- 3) L. J. Shannon & E. E. Petersen, AIAAJ, 2, 169 (1964)
- 4) M. Barrere & L. Nadaud, 10th Symp. Comp., 1381 (1965)

Effect of ammonium perchlorate particle on the burning rate of composite propellant under an atmospheric pressure

by T. Ito, Y. Hagihara, and O. Niikura

An experimental investigation using the method of high-speed microscopic photography was conducted to observe the behaviors of ammonium perchlorate (AP) on the burning surface of AP-CTPB composite propellant at an atmospheric pressure.

The method designed in our laboratory is capable of yielding a sequence of the burning at 500 frames per second with a magnification of 7.25 and a resolving power of 20 micron on negative film.

The following results were obtained from this investigation.

- 1) On a microscopic basis, burning of propellant proceeds by a two-step behavior, the first step being fast burning at the interface of particle and binder, that is then followed by slow step of actual particle-burning. An overall regressive rate for particle is therefore dependent on the initial interface area.
- 2) The burning rate for propellant is nearly equivalent to the overall regressive rate for AP particle of which the propellant is composed.
- 3) An expression generalized after Shannon's Two-step series mechanism, $1/r=kd^n+k_1$, is fit for the burning rate of composite propellant. An evaluation of the power n pertains to a reactivity in the interface.

According to the above, the effect of AP particle on the burning rate seems to be a duplicate effect of the reactive area and the reactivity relevant to the interface.

(Department of Chemistry, National Defense Academy, Yokosuka)

ニュース

新しい発破用電線のキット

2種類の新しい発破用電線のキットが発破作業用として Seminole Products 社から発売されている。

キット“A”は14番銅2心線、250フィート発破母線。キット“B”は14番銅単心線、250フィート2巻の発破母線で、それぞれのキットには20番銅線の接続電線も入っている。

E/MJ September 1975

(岩武)

南アフリカのダイナマイト工場爆発

読売新聞 10-15

13日ヨハネスブルグ近郊のモデルフォンティンダイナマイト工場で爆発事故が起これ、建物2棟が崩

壊。5人が死亡28人が負傷した。爆発と同時にほこりと有毒ガスがきのごまのように巻上った。同工場は世界最大のダイナマイト工場といわれている。事故の原因はまだわかっていないが、爆発主任調査官事務所が現在調査中である。南アフリカ警察は工場に通ずるすべての通路を閉鎖した。

住友商事ヨハネスブルグよりのテレックスによれば、この工場は壁の周りを Sand pile で囲まれた小さい建物に分離されている。各工室は互いにある距離はなれている。この内で一つの工室が崩壊しただけである。

(木村 真)