

BAMO / HMX 推進薬の火炎構造

窪 塚 聡

無煙性、低公害性推進薬であるニトラミン系コンポジット推進薬のバインダーに、高エネルギーバインダーとして知られるアジ化ポリマーの使用が考えられた。本研究ではアジ化ポリマー/ニトラミン推進薬としてBAMO/HMX推進薬を試作し、燃焼特性を調べるため、火炎構造の観察、燃焼速度測定、温度分布測定を行った。その結果、火炎構造は次の4つの反応層から構成されていることが分かった。つまり、HMXとバインダーが燃焼表面近傍で融解し、熱分解を行う凝縮層（反応層Ⅰ）、次に、これら分解ガスの内、主に NO_2 と CH_2O の急速な反応が行われる反応層Ⅱ、これに続く NO と N_2O を含んだ緩やかな酸化反応が行われる反応層Ⅲ、最終段階で輝炎を形成する反応層Ⅳである。

このうち、燃焼速度の圧力依存性には、燃焼表面近傍の気相反応が律速であり、燃焼速度の絶対的な値には燃焼表面の凝縮層での分解反応が律速となっていることが分かった。

Table 1 Chemical compositions of BAMO/HMX propellant tested in this study

Composition	wt%	
BAMO/THF [50/50]	23.22	BAMO/THF [50/50]: 50/50 mole% BAMO/THF copolymer
IPDI	2.09	IPDI: Isophorone diisocyanate
TMP	0.04	TMP: Trimethylolpropane
DBTDL	< 0.001	DBTDL: Dibutyltindilaurate
BDNPA/F	4.65	BDNPA/F: Bis-2,2-dinitropropyl acetal/formal
HMX (class A)	70.00	HMX: Cyclotetramethylene tetranitramine

1. まえがき

近年、ロケットには高性能化だけでなく、安全性の確保、発煙の低減、補給性、確実性、信頼性をも同時に要求されるようになってきた¹⁾。これらは不感化(IM: Insensitive Munition)として、各国で研究開発が進められているが、さらには環境に対する影響までも言及されるようになってきた²⁾。

ニトラミン系コンポジット推進薬は、燃焼ガスにHClを含まないため無煙 (Minimum Smoke)であり、環境への影響も少ない。そのため種々の研究も行われ

ているが^{3) - 7)}、燃焼速度が遅い、感度が高くなるという問題があるためロケットへの適用は限定される。これらの問題点を解決、そして更なる高エネルギー化の目的で、バインダーを既存の高分子樹脂に代えて、高エネルギーバインダーとして、近年、特に注目を浴びているアジ化ポリマーの使用が考えられた^{8) - 11)}。このアジ化ポリマーは機械的衝撃に対する感度が低く、熱的にも安定であることが知られており¹²⁾、ロケットの不感化の観点からも有用である。

本研究では、主に、従来のニトラミン系コンポジット推進薬との比較からアジ化ポリマー/ニトラミン推進薬の燃焼機構を検討した。

2. 実験

2.1 推進薬

本研究で使用した推進薬の組成をTable 1に示す。

1992年8月25日受理

*ダイセル化学工業㈱播磨工場

〒671-16 兵庫県揖保郡揖保川町馬場805

TEL 0791-72-5408

FAX 0791-72-5450

Table 2 Physicochemical properties of BAMO polymer and BAMO/THF copolymer

	BAMO polymer	BAMO/THF copolymer
Molecular formula:	HO- (C ₅ H ₈ N ₂ O) n-H	HO- (C ₅ H ₈ N ₂ O) n- (C ₄ H ₆ O) n-H
Molecular weight [kg/mol]:	2.78 (n=16.4)	2.30 (n=9.5)
Density [kg/m ³]:	1.3 x 10 ³	1.18 x 10 ³
Melting point [K]:	334	<273
Glass transition temp. [k]:	234	210
Heat of formation [kJ/kg]:	2460	989

Table 3 Physicochemical properties of HMX

Formula:	
$ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \qquad \text{N}-\text{NO}_2 \\ \qquad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} $	
Molecular weight: [kg/kmol]:	296.2
Density [kg/m ³]:	1.96 x 10 ³
Melting point [k]:	555
Heat of formation [kJ/kg]:	253
Heat of explosion [kJ/kg]:	6013
Adiabatic flame temp. [K]:	3300

アジ化ポリマーとしてはBAMO/THFを、ニトラミンとしてはHMXを使用している。BAMO(3, 3-bis(azidomethyl)oxetane)ポリマーは常温でワックス状の固体であるため、THF(tetrahydrofuran)とモル比5/5に共重合することで液状化した。BAMOポリマーおよびBAMO/THFコポリマーの化学的特性をTable 2に示す。BAMO/THFコポリマーのウレタン化は、BAMO/THFコポリマー分子末端のOH基をIPDI(Isophorone diisocyanate)の有するNCO基によって、架橋、硬化し、さらにTMP(Trimethylolpropane)によって分子構造を3次元化することで行った。また、この時の硬化触媒としてDBTDL(Dibutyltindilaurate)を使用した。この他に可塑剤としてニトロ基を有するBDNPA/F(Bis-2, 2-dinitropropylacetal/formal)を添加した。HMX(Cyclotetramethylene tetranitramine)の混合比は70 wt%とし、製造性の観点からclass A(粒径200 μ m)を選択した。HMXの化学的特性をTable 3に示す。本

報告では、以後、BAMO/THFとHMXのコンポジット推進薬をBAMO/HMX推進薬と呼ぶこととする。

従来のニトラミン系コンポジット推進薬としては、その実験結果が文献(5)に詳しいHTPE/HMX推進薬(混合比20/80)を考える。ここで用いられたHMXの粒径は220 μ mと20 μ mであり、70/30の割合で混合されている。ここでHTPEは末端水素基ポリエーテル(Hydroxy terminated polyether)である。BAMO/THFおよびHTPEのバインダーとしての化学的特性をTable 4に示す。BAMOポリマーは側鎖に有するアジド基の結合エネルギーにより、正の生成熱を持つ。これをバインダーとして使用するには、THFと共重合し、さらにウレタン化するため、アジド基の密度が低下し、生成熱も小さくなるが、依然として正の値である。このように、BAMO/THFバインダーの分解過程には発熱反応が含まれている。一方、HTPEの生成熱は負であり、不活性な物質であることが分かる。

Table 4 Chemical properties of BAMO/THF binder and HTPE binder

BAMO/THF binder	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}_3 \\ \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{N}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{N}_3 \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">$n=9.5$</p>	
Chemical formula:	$\text{C}_{5.90}\text{H}_{7.00}\text{O}_{1.00}\text{N}_{2.90}$
Heat of formation:	75.3 kJ/kg
HTPE/HMX	
$\begin{array}{c} \text{H}-(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_n-\text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">$n=17$</p>	
Chemical formula:	$\text{C}_{5.10}\text{H}_{8.84}\text{O}_{1.00}\text{N}_{0.10}$
Heat of formation:	-3014 kJ/kg

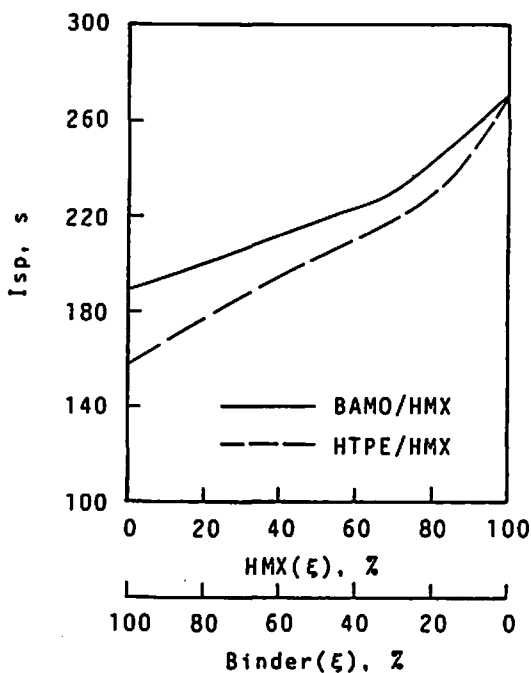


Fig. 1 Theoretical specific impulse of BAMO/HMX and HTPE/HMX propellants as a function of HMX concentration

2.2 実験方法

実験には、窒素ガスで加圧可能なチムニー型ストラ
ンド燃焼器を使用し、試料形状は7×7×30mmとした。

火炎観察および燃焼速度測定は耐熱ガラス製の観察窓
を通したビデオ撮影により行った。また、温度測定は、
試料の中央に埋め込んだ線径25μmのPt-Pt13%Rh熱
電対または線径5μmのPt-Pt10%Rh熱電対により行
った。

3. 理論燃焼性能

BAMO/HMX推進薬および比較のための
HTPE/HMX推進薬の理論燃焼性能をNASA SP-
273により求めた¹³⁾。Fig. 1にHMXの混合比と比推力
の関係を示す。どちらの推進薬ともHMXの割合を増
やすに従い、比推力も増加の傾向を示した。しかしな
がら、BAMO/HMX推進薬の方が高い比推力を示し
ている。つまり、HTPEをBAMO/THFに代えること
で高比推力化が可能ながことが分かった。言い替えれば、
BAMO/THFを使用することで性能を維持したまま
HMXの混合比を低下させることが可能であると言え
る。Table 5は実際に作成した推進薬に対する計算結
果である。BAMO/HMX推進薬は混合比が30/70、
HTPE/HMX推進薬は混合比が20/80であるにもか
かわらず、両推進薬の比推力、断熱火炎温度ともほぼ同
じ値であった。

4. 実験結果および考察

4.1 燃焼速度

Fig. 2にBAMO/HMX推進薬の燃焼速度を示す。
また比較のためHTPE/HMX推進薬⁵⁾、BAMO/THF
パインダー¹⁴⁾、HMXペレット¹⁵⁾の燃焼速度も示す。
ただし、HMXペレットのデータは文献(15)のデー

Table 5 Theoretical combustion properties of the propellants tested in this study

Propellant	BAMO/HMX	HTPE/HMX	
Mixture ratio:	30/70	20/80	
Equivalence ratio:	2.82	2.54	
Adiabatic flame temp. [K] *:	1888	1929	
Specific impulse Isp [s] *:	229.6	229.7	
Combustion products (mole fraction) *:			
	CH ₄	1.37	1.58
	CO	23.61	24.62
	CO ₂	6.61	8.76
	H ₂	30.03	30.79
	H ₂ O	5.14	6.39
	N ₂	24.65	21.41
	C (s)	8.59	6.45

* at 10 MPa

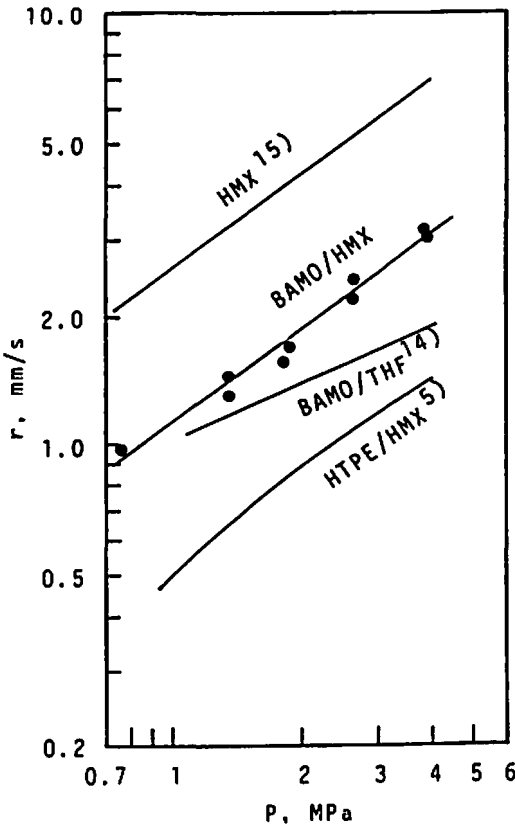


Fig. 2 Burning rate characteristics of BAMO/HMX and HTPE/HMX propellants, HMX pellet, and BAMO/THF binder

タの外挿である。BAMO/HMX推進薬の燃焼速度は、 $r \sim P^{0.73}$ の関係で表すことができる。ここで、 r は燃焼

速度、 P は圧力を示す。また、図よりBAMO/HMX推進薬の燃焼速度は、HMXペレットの約40%、HTPE/HMX推進薬の約2倍であり、低圧領域ではBAMO/THFバインダーの値に近いことが分かる。燃焼速度の圧力感度として $r \sim P^n$ で表される n 指数はHMXペレットおよびHTPE/HMX推進薬とはほぼ同じである。HMX系コンポジット推進薬の燃焼速度を律しているのは、燃焼表面近傍の気相でのNO₂とCH₂Oの反応であると考えられているが⁵⁾、BAMO/HMX推進薬も同様の圧力依存性を有していることから、この反応が律速過程となっていると思われる。

4.2 火炎構造

燃焼圧力が0.76MPaの低圧力下では燃焼残渣がストランド状に残ったが、圧力を増加するとともに、生成した残渣はすぐに飛ばされるようになり、さらに圧力を増加すると、ビデオによる観察では燃焼残渣の生成が確認できなくなる。燃焼残渣がそのまま残る低圧領域を除き、BAMO/HMX推進薬の火炎構造は、ダブルベース推進薬や従来のHMX系推進薬と同様、燃焼表面と輝炎との間にダークゾーンを形成する。ただし、大粒のHMXを使用しているため、全体的に不均質な燃焼であり、部分的に燃焼表面と輝炎が密着する所もみられた。また、この傾向は高圧領域で特に顕著であった。ダークゾーンの距離 L_d は圧力の増加とともに小さくなり、 $L_d \sim P^{-2.65}$ の関係が得られた。形成されたダークゾーン距離の測定結果をFig. 3に示す。BAMO/HMX推進薬のダークゾーン距離はHTPE/HMX推進薬より低圧側で約25%、高圧側で約40%減少した。ここで輝炎を形成する気相の反応速度 ω_g がダークゾーン内で一定と仮定すると

$$\omega_g = \rho_p r / L_d \sim P^{n-d} \sim P^k \quad (1)$$

ρ_p : 推進薬密度 r : 燃焼速度
 n : 燃焼速度の圧力指数

d : ダークゾーン距離の圧力指数

k : 気相の反応次数

と表せる³⁾。実験結果より算出した ω_g もFig. 3に示す。気相の反応速度はBAMO/HMX推進薬が

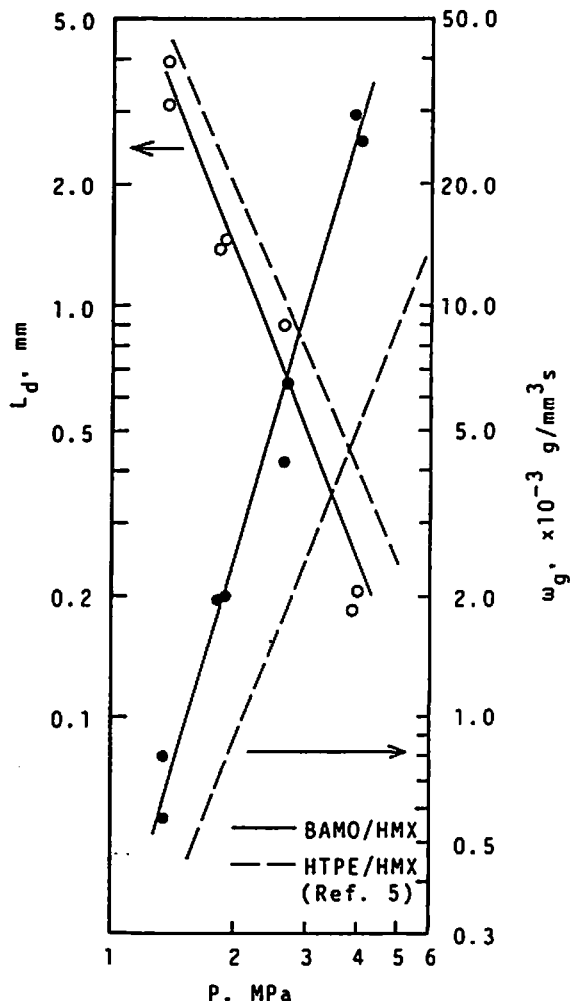


Fig. 3 Dark zone length and reaction rate of BAMO/HMX and HTPE/HMX propellants as a function of pressure

HTPE/HMX推進薬に比較すると、低圧側から高圧側にかけて2～5倍程度高い。両推進薬の当量比を考えると、HTPE/HMXが2.54、BAMO/HMXが2.82であり、大きな違いはない。すなわち、気相での反応速度を律速している反応過程が両推進薬について同種なものであることが予測できる。

火炎の観察結果および温度分布の測定結果より、BAMO/HMX推進薬の火炎構造は、Fig. 4に示すとおりHTPE/HMX推進薬と同様な連続した4つの反

応層からなると言うことが分った。まずHMXとバインダーが燃焼表面近傍で融解し、熱分解により N_2 、 N 、 NO_2 、 N_2O 、 CH_2O 等を発生する凝縮層(反応層I)が形成され、次に、これら分解ガスの内、主に NO_2 と CH_2O の急速な反応が行われる反応層IIが形成される。これに続き、反応層Iで生成あるいは反応層IIで NO_2 が還元されて生成した NO と N_2O を含む酸化反応が行われ(反応層III)、最終段階で輝炎を形成する反応層IVが形成される。

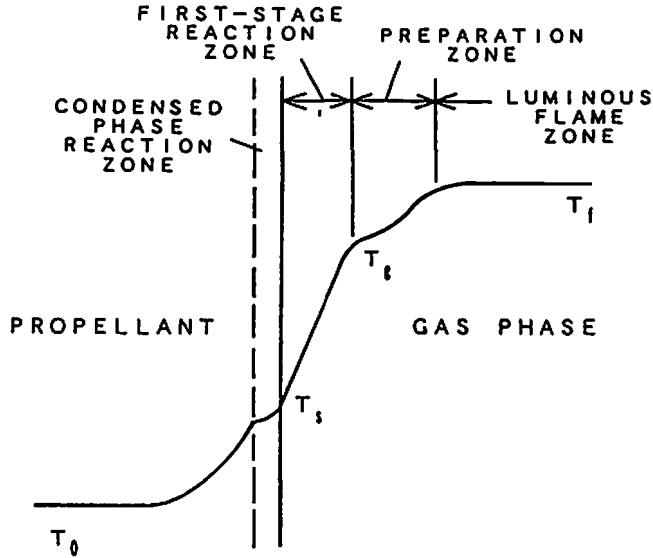


Fig. 4 Flame structure of BAMO/HMX propellant

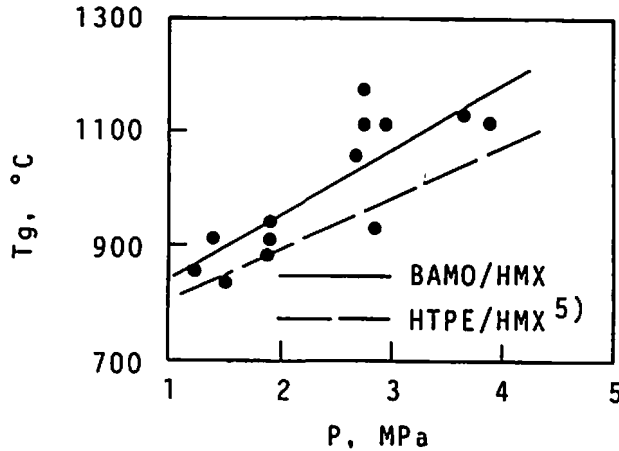


Fig. 5 Dark zone temperatures of BAMO/HMX and HTPE/HMX propellants showing that both temperatures increase with increasing pressure

ダークゾーン温度として反応層Ⅲの開始温度 (T_g) をFig. 5 に示す。BAMO/HMX推進薬の方がやや高い値であった。このために、Fig. 3 に示したように、BAMO/HMX推進薬の方が、ダークゾーンでの反応速度が速くなり、ダークゾーン距離が短くなったと考えられる。しかしながら、燃焼表面気相側、つまり反応層Ⅱでの温度勾配は、Fig. 6 に示すように、HTPE/HMX推進薬に比較し小さな値である。特に2～3 MPaの範囲では約1/2であった。燃焼速度が約2倍になっていることを考えれば、この部分の反応速度は両推進薬で大きな違いは無いと言える。

一般に、推進薬の燃焼速度は、燃焼表面でのエネルギーバランスの関係より次式で表せる³⁾。

$$r = \frac{\lambda_g \left(\frac{dT}{dx} \right)_{s^*}}{\rho_p C_p (T_s - T_o - Q_i / C_p)} \quad (2)$$

- λ_g : 気相の熱伝導率
- $(dT/dx)_{s^*}$: 燃焼表面気相側の温度勾配
- C_p : 推進薬の比熱
- T_s : 燃焼表面温度
- T_o : 推進薬初期温度
- Q_i : 燃焼表面での発熱量

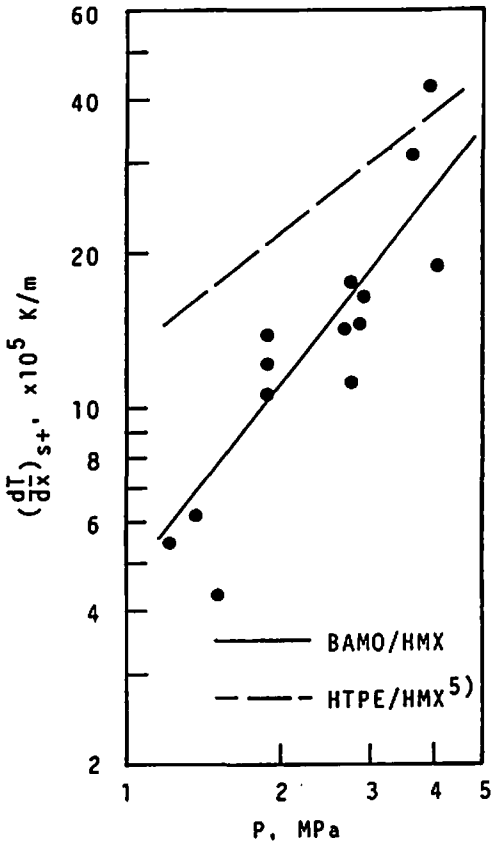


Fig. 6 Temperature gradient of the first-stage reaction zone

ここで、 ρ_p , C_p , λ_g を一定と仮定すれば、燃焼速度は、燃焼表面での分解反応に関する T_s , Q_d と燃焼表面気相側の反応に関する $(dT/dx)_{s+}$ のみに依存する

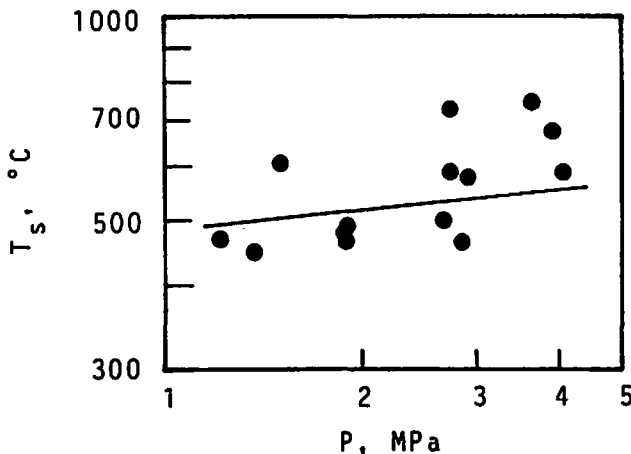


Fig. 7 Burning surface temperature as a function of pressure

ことが分かる。

BAMO/HMX推進薬の $(dT/dx)_{s+}$ はHTPE/HMX推進薬の1/2程度であるので、燃焼速度へは燃焼表面での分解反応が大きい影響していると考えられる。燃焼表面温度はFig. 7に示すとおりバラツキが大きく、不均質な燃焼の影響を受けてしまっていると考えられる。式(2)によって算出した表面での発熱量は、Fig. 8に示すとおり、HMXペレットの $Q_d=300\text{kJ/kg}$ に比較しても2倍近い値であり、明かに、BAMO/THFバインダーの分解反応がBAMO/HMX推進薬の燃焼速度に大きく影響していると考えられる。以上のように燃焼速度の圧力依存性には燃焼表面近傍の気相反応が律速となっているが、絶対的な値には燃焼表面での分解反応が大きく影響していることが分かる。特に、HTPEが吸熱分解であるのに対して、BAMO/THFの分解は発熱反応であるので、高燃速化が実現されたものと考えられる。

5. 結論

BAMO/HMX推進薬の火炎構造の観察、燃焼速度測定、温度測定を行い、主にHTPE/HMX推進薬との比較からBAMO/HMX推進薬の燃焼機構を求めた。これらの結果を以下に要約する。

- (1) BAMO/HMX推進薬の圧力依存性は、燃焼表面近傍(反応層II)の反応速度によって律速される。
- (2) BAMO/HMX推進薬の燃焼速度は、燃焼表面(反応層I)での発熱反応によって律速される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご指導、御助言を頂いた防衛庁第3研究所の久保田部長に厚く御礼申

上げます。

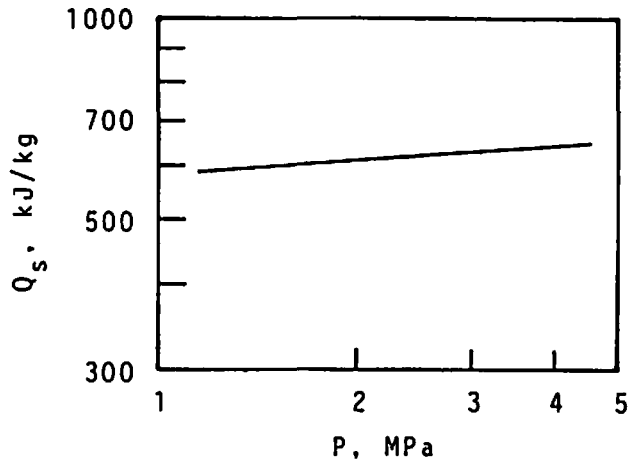


Fig. 8 Heat of reaction at the burning surface as a function of pressure

文 献

- 1) “クリティカル・テクノロジー・プラン (第3回), 付録B17高エネルギー密度物質”, 防衛技術, 12, 62 (1992).
- 2) 岩間彬, 工業火薬, 51, 195 (1990).
- 3) N. KUBOTA, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p. 187 (1981), The Combustion Institute.
- 4) N. KUBOTA, Nineteenth Symposium (International) on Combustion, p. 777 (1982), The Combustion Institute.
- 5) N. KUBOTA and N. HIRATA, Twenty-First Symposium (International) on Combustion, p. 1943 (1986). The Combustion Institute.
- 6) M. W. BECKSTEAD, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p. 175 (1981) The Combustion Institute.
- 7) M. W. BECKSTEAD and K. P. McCARTY, AIAA Journal, 20, 106 (1982).
- 8) M. FABER et al., Combustion and Flame, 55, 203 (1984).
- 9) Y. OYUMI and T. B. BRILL, Combustion and Flame, 65, 127 (1986).
- 10) N. KUBOTA and T. SONOBE, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 172 (1988).
- 11) N. KUBOTA et al., Journal of Propulsion and Power, 6, 686 (1990).
- 12) 板東和仁・他5名, 工業火薬, 51, 228 (1990).
- 13) S. GORDON and B. J. McBRIDE, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations,” NASA SP-273, (1971).
- 14) T. MIYAZAKI and N. KUBOTA, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 17, 5 (1992).
- 15) N. KUBOTA and S. SAKAMOTO, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 14, 6 (1989).

Flame structure of BAMO/HMX propellants

by Satoshi Kubozuka*

Nitramine based composite propellants have been tested and evaluated in order to obtain smokless and low hazardous propellants. In this study, azide polymer/nitramine propellants composed of BAMO/HMX mixtures were studied. Measurements of flame structure, burning rate, and temperature in the combustion wave or the propellant samples were conducted. The results indicate that the consists of four reaction zones: Zone I is the burning surface reaction layer where BAMO and HMX melt and decompose to produce reactive gaseous species, and a rapid exothermic reaction accompanied with NO_2 and CH_2O acting as oxidizers occurs in Zone II. A slow gas phase reaction occurs in Zone III where NO and N_2O act as oxidizers, and Zone IV is the final-stage reaction zone where a luminous flame is formed. The pressure sensitivity of burning rate is found to be dependent on the reaction in Zone II, the burning rate being dependent on the heat released by the reaction in Zone I.

(*Technical Research and Development Center, Harima Plant, Daicel Chemical Industries, Ltd., 805 Umaba, Ibogawacho, Ibogun, Hyogo 671-16, Japan)
