

ファースト・クックオフ試験における発火機構

木村栄秀*, 長山清和*, 大弓義夫*

FCO試験環境下で、モータケース、断熱材及び推進薬の反応機構を調査し、グレイン形状や各種材質が発火機構に及ぼす影響について研究した。疑似推進薬内部の温度勾配に対するロケットモータ材質や耐熱フィルムの影響は小さい。燃焼速度が速く、着火しやすい推進薬は、FCO試験下で比較的激しい反応を示す傾向にある。特に、AP推進薬で認められるように、生成ガスの二次反応が発火機構に重要な役割を担っている。点火器内の着火薬の自然発火を想定しない場合、発火は断熱材と推進薬の界面が開始点であり、モータケースを複合材化し、生成ガスを逃がす方策は非常に有効であった。

1. はじめに

火災等の予期せぬ状況においても爆轟等の衝撃的な挙動をしない、不感特性 (Insensitive Munitions Characteristics) を有するロケットモータの研究が進められている^{1)~3)}。米国等で使用されている基準⁴⁾は、誘導弾の安全性を判定するものであり、推進薬の選定に加えて断熱材の施行方法、モータケースの材質及び構造等がその判定結果に対して大きな要因を占めている。研究段階では、基準⁴⁾に定められている試験項目の中でも、ファースト・クックオフ試験 (Fast Cook-off Test, 以後FCO試験と略記)、銃撃感度試験 (Bullet Impact Test)、殉爆試験 (Sympathetic Detonation Test)、破片衝突試験 (Fragment Impact Test) が評価基準として重要とされており^{2), 5), 6)}、中でもFCO試験が推奨されている⁵⁾。

FCO試験は、航空機に搭載された誘導弾が燃料火災に遭遇したり、ロケットモータ等の高温の排出ガスを浴びるなどの急激な温度環境の変化を想定したものである。従って、内部に大きな温度勾配を生じ、発火点は主に外壁に近い場所と予想されているが、発火が推進薬内部で起こっているのか、断熱材やモータケースとの界面で起こっているのかの特定は困難であった⁷⁾。

ここでは、FCO試験環境下で、モータケース、断熱材及び推進薬の分解特性及び分解生成物を検討し、

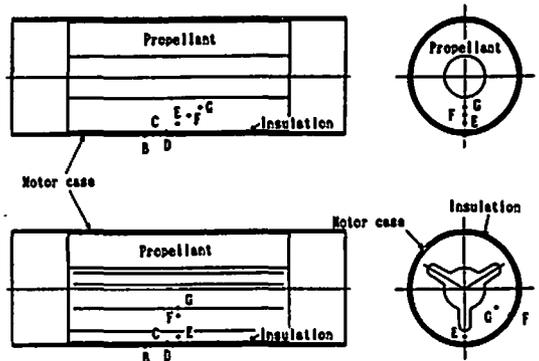


Fig. 1 Sample configurations and locations of thermocouples

グレイン形状や各種材質が発火機構に及ぼす影響について報告する。

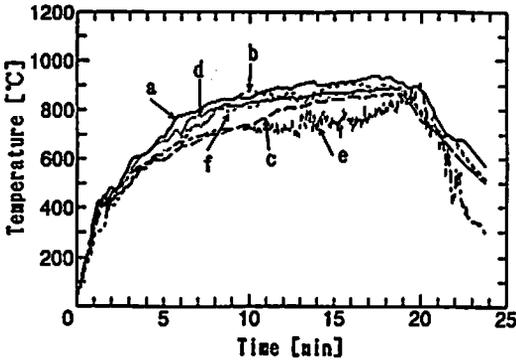
2. 温度勾配

FCO試験条件下のロケットモータ表面及び推進薬内部の温度勾配を計測するため、実推進薬と熱伝導度を同じに設定した疑似推進薬 (末端水酸基ポリブタジエン 28.1%, 塩化カリウム 71.9%) を使用し、Fig. 1に示すように、供試体表面 (B)、モータケースと断熱材の間 (C)、断熱材と疑似推進薬の間 (D) 及び疑似推進薬内の3点 (E, F, G) に熱電対を設置した。それぞれの位置は、疑似推進薬末端から B: 70mm, C: 80mm, D: 90mm, E: 100mm, F: 110mm, G: 120mm であり、Dからモータの中心軸を含むGは、同一平面内にありそれぞれ7mm間隔とした。一方、三光芒では、EとDは5mm間隔とし、FとGは、DやEと60度ずれた平面とし14mm離している。使用した熱電対は、火

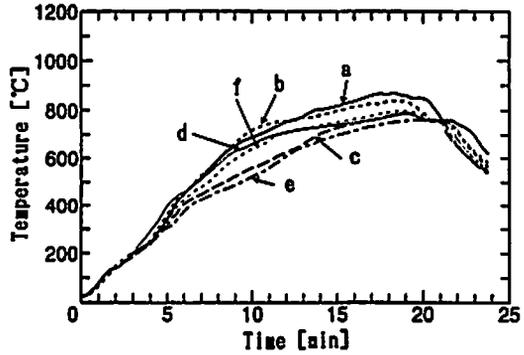
1995年7月13日受理
*防衛庁技本第3研究所
〒190 立川市栄町1-2-10
TEL 0425-24-2411 (内230)
FAX 0425-24-2432

Table 1 Sample compositions

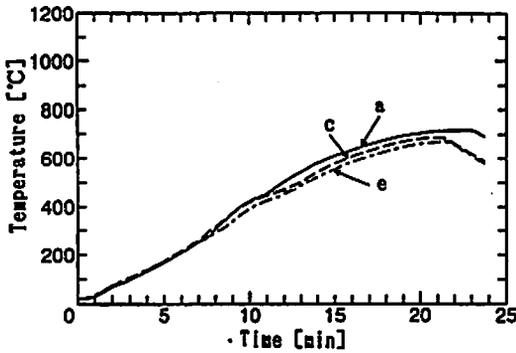
Sample	Grain Type	Case Material
a	Center perforated	Steel (S45C)
b	Three slot	Steel (S45C)
c	Center perforated	Carbon/epoxy
d	Three slot	Carbon/epoxy
e	Center perforated	Carbon/epoxy/film
f	Three slot	Carbon/epoxy/film



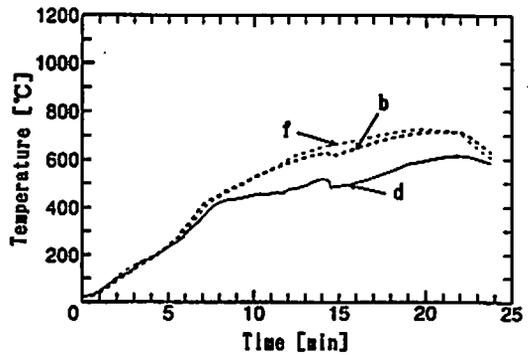
Case/Insulation (C)



Insulation/Propellant (D)



Center perforated (E)



Three slot (E)

Fig. 2 Time-temperature histories

災温度用及びBで線径0.5mmのType B (Pt-Rh 6% / Pt-Rh 30%), その他は線径0.5mmのType K (クロメル/アルメル)である。熱電対からの信号を約20分間記録した。温度管理は、MIL-STD-1648A⁸⁾に従い、点火後30秒以内に約540℃ (1000°F)に達し、その後、15分経過するまで平均温度は約870℃ (1600°F)以上であった。

モータケースとして、金属 (S45C, 肉厚2.14mm), 複合材 (カーボン・エポキシ樹脂, 肉厚2.15mm) 及び複合材に空力加熱対策として期待される耐熱フィルム

を外壁に巻いたものの3種類を使用した。また、グレイン形状として、丸孔と三光芒を使用した。供試体記号とこれらの組み合わせをTable 1に示す。

代表的な測定結果として、Fig. 2に、モータケース/断熱材境界温度 (C), 断熱材/疑似推進薬境界温度 (D), 疑似推進薬温度 (丸孔) 内部温度 (E), 疑似推進薬温度 (三光芒) 内部温度 (E)を示す。約300℃までは、いずれの計測点でも直線的に温度上昇しており、これらの温度上昇率をTable 2に整理した。

Cでは、400℃付近に温度上昇率の不連続点が存在

Table 2 Temperature rise rate [°C/s]

Sample	B	C	D	E	F	G
a	—	6	1	0.60	0.40	0.33
b	10	4	1	0.77	0.66	0.43
c	10	5	1	0.60	0.40	0.33
d	10	5	1	0.77	0.93	0.43
e	50	5	1	0.60	0.40	0.33
f	15	5	1	0.77	0.93	0.43

し、これは断熱材として使用したEPDMゴムの分解温度と一致しており、分解の際に吸熱するため、温度上昇率が低下したものと考えられる。

Table 2で、aのBはデータ欠損であり、Bにおけるeは、最初の15秒の温度上昇が火災の影響を受け急激であったため大きく計測されており、Bにおけるfは、耐熱フィルムが燃焼時に局部的に高温を発生するため比較的大きな値を示している。

温度勾配に対して、モータケース材質の影響は比較的小さく、グレイン形状の影響は大きい。疑似推進薬も断熱材として作用するため、内部に行くにつれて、温度上昇率は低下している。三光芒のEの温度上昇率は、丸孔の7mmと比べ2mm外側にあること及びウェブが薄いため熱容量が小さいことにより丸孔のそれと比べ大きくなっている。三光芒のFはDと位相が60度異なるだけであり、モータケース周辺温度が完全には均一でないことを示している。丸孔のFと三光芒のGも同様の関係にあるが、後者が若干高めになっている。

丸孔のようにウェブが厚いと温度上昇は低めとなるが、推進薬分解時に発生すると予想される分解ガス及び熱の逃げ場がないため、推進薬内部で発火に至った場合、反応は激しいと考えられる。

ここで得られた温度分布を使って、ロケットモータ構成材のFCO試験時における特性を調べた。

3. 熱分解

3.1 複合材

セイコー電子(株)製TG/DTA220を使用し、昇温速度3°C/sで設定温度まで加熱し、重量減少が終了するまで等温分解させた複合材試料のヘリウム雰囲気、昇温速度0.33°C/sでの測定結果をFig. 3に示す。左から順に、熱処理前、250°C、340°C、400°C、455°Cで処理したものである。等温分解では、250°C処理：3%、340°C処理：10%、400°C処理：13%、455°C処理：30%の重量減少が観察されている。熱処理前の試料から分かるように、エポキシ樹脂は260°Cから550°Cにかけて二段反応で分解している。250°C処理試料では

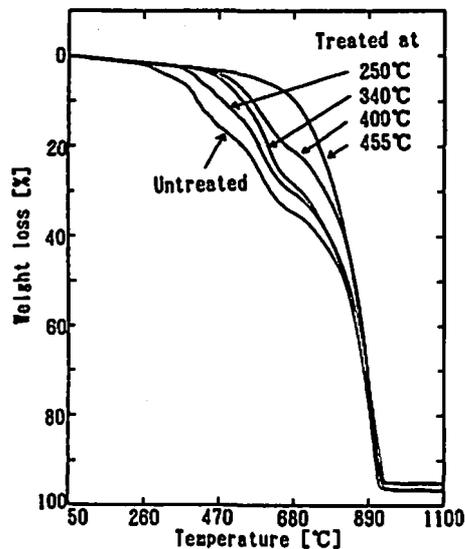


Fig. 3 TG of composite case

重量減少3%であるが、結合の弱い部分を取り除かれたため、重量減少開始温度は100°C程度高くなっている。340°C処理ではほぼ一段目の重量減少反応が消滅し、400°C処理で二段目の反応は半減し、455°C処理でエポキシ樹脂分解による重量減少は完全に消えている。等温での熱処理時間は1時間から2時間半であったが、FCO試験では、900°C以上に加熱されるため反応は短時間に起こり、エポキシ樹脂複合材のせん断強度は180°Cで約10%にまで激減する⁹⁾ことを考慮すると、強度はほとんどないと考えられる。

温度勾配測定試験後の複合材ロケットモータケース及び熱処理前試料の熱重量測定結果をFig. 4に示す。モータケースは、9層で構成され、内側から第1層、第2層の順とした。これから分かるように、約20分間火災に曝されることでいずれの層も樹脂成分を完全に失っている。第3層から第9層までは、カーボン繊維と炭化した樹脂成分から成っているため、その熱重量減少特性に有意差はない。しかし、第1層及び第2層はカーボン繊維の分解が促進されている。これは、

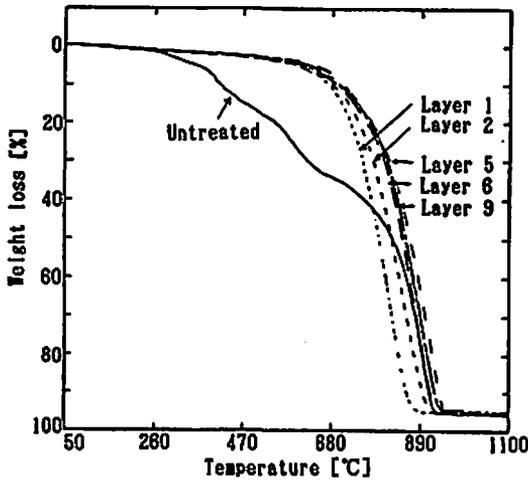


Fig. 4 TG of composite case treated in FCO condition

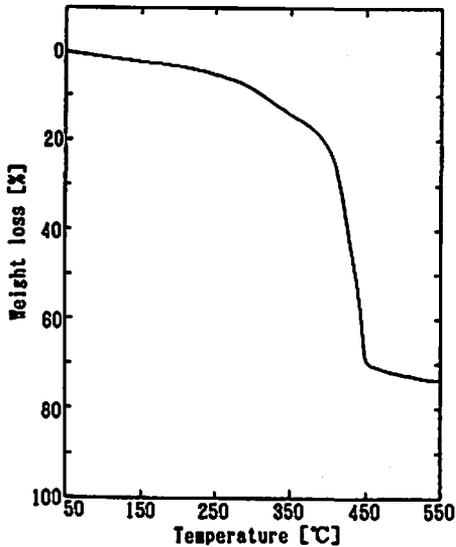


Fig. 5 TG of insulation

断熱材と隣接しているため、分解に際し生成する酸化マグネシウムがカーボン繊維に吸着され、分解触媒として作用しているためと考えられる。従って、その効果は第1層で大きい。

3.2 断熱材

Fig. 5に、ヘリウム雰囲気、昇温速度0.33°C/sで計測した断熱材の熱重量測定結果を示す。本断熱材は、EPDMを主剤とし断熱効果を高めるため炭酸マグネシウムを含有している。250°Cまでに可塑剤等の添加物が徐々に気化し、5%程度の重量減少を行っている。250°Cから400°CにかけてEPDMゴムの分解が始まり、400°Cを越えると分解速度は急激に増加し、450°Cで70%の重量を失っている。純粋な炭酸マグネシウムは530°Cから540°Cにかけて炭酸ガスを放出しつつ酸化マグネシウムになるが($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$)、ここで使用した断熱材では400°Cから450°Cにかけての温度域で炭酸マグネシウムの反応も起こっている。この温度域は、Fig. 2 (C)に示した温度上昇率の変化に対応している。このように、断熱材分解に伴い発生するガスは、気泡となってモータケース及び推進薬との界面に蓄積され、局所的に発生した気泡はモータケース及び推進薬によってその成長は阻害され、薄い楕円形となった気泡は応力集中の源となり、モータケースや推進薬の破壊の原因となる¹⁰⁾。

3.3 推進薬

典型的な推進薬として、無煙性ダブルベース推進薬(試料3)、ニトラミン(HMX)アジ化ポリマー推進薬(試料4)、過塩素酸アンモニウム(AP)アジ化ポリマー推進薬(試料5)、硝酸アンモニウムアジ化ポリマー推進薬(試料6)を使用し、Dの温度勾配を模擬

し、昇温速度1°C/sで加熱した。

試料3は、100°Cから190°Cにかけて可塑剤及びニトログリセリンの気化に伴う重量減少を示し、237°Cにピークを持ち、190°Cから270°Cにかけて発熱反応を示している。試料4は、261°Cに発熱ピークを持ち、240°Cから280°Cにかけて発熱を行っている。試料5は、272°Cに発熱ピークを持ち、260°Cから280°Cにかけての比較的狭い温度域で反応している。一方、試料6は、220°Cから310°Cにかけての広い温度域で反応している。重量減少速度は、試料4が最も速く、次に試料5、試料6、試料3の順であった。しかし、試料3は、ニトログリセリンの気化及び反応温度が約50度低いことから熱的に安定とは言えない。また、コンジット推進薬では酸化剤の反応速度が反応の激しさに関係し、硝酸アンモニウムが最も穏やかな反応を示している。

4. 生成ガス組成

Table 2に示す加熱速度及び前項での熱分解温度を基準として、加熱条件を設定した。複合材(試料1)は10°C/sで800°Cまで加熱し、断熱材(試料2)は5°C/sで450°C、推進薬試料は1°C/sで300°Cまで加熱し、試料の5mm上方に赤外線を通して非接触方式で生成ガス濃度を検出した¹¹⁾。試験結果をTable 3に示す。表に示す生成物の他、 H_2O 、 HNCO が観察されているが、スペクトル強度の算出ができないため除外している。また、赤外不活性の窒素ガスも生成していると考えられる。

エポキシ樹脂は、 CO_2 と共に CH_4 を生成し、FCO試験中にモータケースから発生している火災は、こ

Table 3 Gas compositions

No	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	CO	NO	CH ₂ O	NO ₂	HONO	HCN
1	25.1	66.7	—	—	—	—	—	—	8.2
2	—	89.6	—	—	—	—	—	—	10.4
3	—	9.9	2.1	23.9	28.6	19.9	9.6	0.9	5.1
4	—	4.6	20.1	4.4	16.3	8.9	6.4	3.0	36.3
5	—	34.3	—	41.4	—	—	—	—	24.3
6	3.9	9.4	21.7	5.2	29.8	—	3.6	2.2	24.3

No.1:Carbon/epoxy case, No.2:EPDM insulation, No.3:Double base propellant, No.4:Nitramine (HMX) composite propellant, No.5:Ammonium perchlorate composite propellant, No.6:Ammonium nitrate composite propellant.

れが燃料となっていることが分かる。一方、断熱材は、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ とその他のジエン類が重合したものであるため、解重合によって、 CH_4 や $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ が生成すると予想したが、炭酸ガスが主成分であった。従って、複合材や断熱材が発火を直接誘発することはない。

推進薬試料は、試料5を除き予想通りの生成物を発生している。試料5は、 HCl や ClO_4^- が燃料成分を攻撃し急激な発熱反応とともに酸化反応が完了している。生成ガスの発熱反応に伴う熱放出は、ガス温度を上昇させ、かつ、反応速度を大きくし、気相での熱の追加と蓄積により、AP推進薬は即時に着火に至っていると考えられる。一方、Table 3に示すガス組成は大気圧下でのものであり、加圧されると二次反応は加速され、 CH_2O 、 NO_2 、 HONO 等の高い反応性を有する物質が絡んだ発熱反応はさらに加速され、より激しい反応に移行する。従って、FCO試験での微視的な反応機構解明には加圧下での現象も調査する必要がある。

5. FCO試験

薬量約2kg ($\phi 97\text{mm} \times 200\text{mm}$, $\phi 37\text{mm}$ 丸孔)と薬量約0.4kg ($\phi 66\text{mm} \times 100\text{mm}$, $\phi 31\text{mm}$ 丸孔)の丸孔グレインを使用し、供試体の両端に蓋をする形態で密閉し、FCO試験を実施した。多くの場合、2~3分後に蓋との接合部から火災を噴出し、燃焼反応⁴⁾に至っている。発火までの時間は、薬量が少ない方が20~30秒程度遅くなっており、ウェブが薄い方が生成ガスを逃がしやすいことが分かる。一部のAP推進薬やダブルベース推進薬では、蓋が外れたり、火災に曝されるケース下部に裂け目を生じた。

断熱材が分解温度に達するとき、断熱材と推進薬との境界部温度は約150℃であるが(Fig. 2参照)、断熱材分解ガスによって局部的に加圧環境に置かれ、かつ、400℃程度のガスと接触するため、部分的に推進薬は分解・ガス化を開始する。ガス化によって発生する応力は推進薬と断熱材の接着を剥がして緩和されるが、

反応面積は増大する。引き続き外部からの熱供給が持続されるため、生成ガス量は増加し、材料の破壊強度にもよるが、モータケースまたは推進薬が壊れる。蓋が外れた際に回収された推進薬の外観から、断熱材が推進薬から綺麗に剥がれ、推進薬が破断していたことは、これを裏付けており、燃焼反応であっても一部推進薬の破壊を生じていた。

反応の激しさは、供試推進薬の燃焼速度及び燃焼ガス温度に比例しており、アルミニウム添加AP推進薬が最も激しく、周辺の試験器材が放射熱の影響を受けるほどであった。

6. おわりに

- (1) FCO試験環境下では、疑似推進薬内部の温度勾配に対する材質や耐熱フィルムの影響は小さいことが分かった。
- (2) 発火までの時間を遅延する目的では断熱材施行は有効であるが、推進薬の低感度化によって低下する推力を補うため設計上可能であれば極力除く方向で検討すべきである。特に、断熱材中のボイドや気泡は応力集中を促進し、反応を激しくする可能性がある。
- (3) 燃焼速度が速く、着火しやすい推進薬は、FCO試験下で比較的激しい反応を示す傾向にある。特に、AP推進薬で認められるように、生成ガスの二次反応が発火機構に重要な役割を担っている。
- (4) 点火器内の着火薬の自然発火を想定しない場合、発火は断熱材と推進薬の界面が開始点であり、ロケットモータに安全弁を付けるという対策はFCO試験には有効ではない。しかし、モータケースを複合材化し、生成ガスを逃がす策は非常に有効であった。
- (5) 加熱に伴う強度低下は複合材で著しく、同時に樹脂成分も分解し推進薬が発火に至る前に圧力容器としての機能を果たさなくなり、分解ガスは機

維の間から解放され、著しい推進薬破壊に至らないと考えられる。

文 献

- 1) R. J. Heaston, AD-A210765 (1987).
- 2) U. S. Navy Munitions Office, AD-206512(1989).
- 3) R. J. Spear and L. M. Davis, AD-A207950 (1989).
- 4) Military Standard, MIL-STD-2105B(1994).
- 5) M. Chizallet, et. al., Proceedings for Insensitive Munitions Technology Symposium, pp. 1 (1992).
- 6) F. R. Cook and W. C. Stone, Proceedings for 1990 JANNAF Propulsion Meeting, pp. 55 (1990).
- 7) T. L. Boggs, AGARD-LS-180 (1991).
- 8) Military Standard, MIL-STD-1648A(1982).
- 9) 長山清和, 大弓義夫, 第37回構造強度に関する講演会, 1A14 (1995).
- 10) S. A. Mullin, P. A. Cox and C. E. Anderson, AD-A192890 (1986).
- 11) Y. Oyumi and T. B. Brill, Combustion Flame 62, 213 (1985).

Initiation mechanism in the fast cook-off test

by Eishu KIMURA*, Kiyokazu NAGAYAMA*, and Yoshio OYUMI*

The initiation mechanism of the FCO test was investigated by the chemical behaviors of a motor case, an insulation, and solid propellants. Time-temperature history of the rocket motor was less depend on the case material. The high burn rate propellants were relatively easy to ignite and were on aggressive behavior. The gas bubbles generated by the decomposition of the insulation and the propellant play an important role in the initiation mechanism of FCO test. The initiation may occur at the interface between insulation and propellant. Composite case was very effective to vent the decomposed gases before the propellant ignited.

(*Third Research Center, TRDI, Japan Defense Agency 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan)