

Table 1 The major sources of the smoke generated from the solid rocket propellant and the measures taken to get the smokeless propellant.

SOURCES	FOR SMOKELESS PROPELLANT
1. Light metal oxide particles, combustion products of metallic fuel used as combustion stabilizer and ballistic modifier for the propellant.	Prohibit to utilize metal fuels as propellant ingredients.
2. Soot, due to imperfect combustion and pyrolysis of the hydrocarbons used as propellant binder.	Improve the oxygen balance of the propellant
3. Heavy metal oxide particles, combustion products of metallic compounds used as combustion catalyzer for the propellant.	Decrease the concentration of the metal containing combustion catalyzer
4. Halogen acid mist, condensation of the water in the ambient air by halogenated hydrogen formed from perhalogenated oxidizer.	Substitute the halogenfree oxidizers, such as nitrates and nitramines, for halogenated oxidizer.

ス推進薬（以下 DB と記す）をバインダーとして取扱えば AN の他酸素バランスが負である HMX も酸化剤と見なして添加できるいわゆる CMDB 推進薬が PU-AN 系のコンポジット推進薬よりも多く点で期待が持てる。

この報告はこの CMDB 型推進薬の広範囲に設定した組成、燃焼圧力で性能計算を行い、これと並行して進めた試製推進薬の発煙状態の測定結果を加味して考察を加えたものである。

2. 計算方法

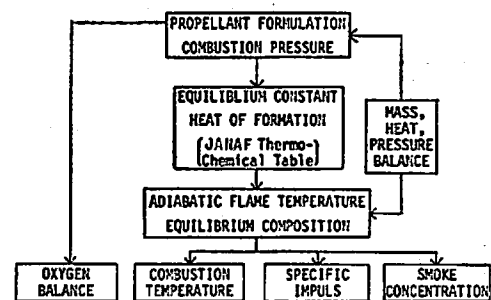
性能計算に使用したプログラムの概要は Fig. 2 にフローチャートで示す。推進薬はニトロセルロース（以下 NC と記す）、ニトログリセリンと可塑剤の混合液（以下 NG-sol と記す）、および酸化剤 AN、または HMX の三成分のみから構成されるとし、これらを頂点とする組成三角形の内部のすべての組成と燃

Table 2 Heats of formation used in the calculation

Substance	ΔH_f (kcal/mole)	Reference
AN	-87.27	6, 7
DEP	-196	6, 8
HMX	17.92	6
NC(12.2%N)	-157	6, 8
NC(12.6%N)	-160.2	6
NG	-90.75	6
TA	-291	6

焼圧力を設定して、JANAF の熱化学データ表と生成熱 (Table 2)^{6)~9)}を使用して断熱火炎温度（燃焼温度）、燃焼生成ガスと固相炭素成分（グラファイト）の平衡組成を計算した。組成をこの条件で凍結し、1 気圧の大気中に最適膨張させたときの比推力と固相炭素成分を全て煙を構成する粒子と仮定し、これが生成ガス中に占める重量比で煙濃度も計算した。実際の推進薬の燃焼において煙を構成する固相炭素の生成は炭化水素の熱分解によるものが主で上述の方法で計算した煙濃度は非現実的ではあるが、推進薬の広範囲にわたる組成と燃焼圧力に対してその発煙性を比較検討する資料としては十分である。

更に実際の推進薬は上記の三成分のみで構成されるのではなく各種の触媒も使用される。例えば NC の安定剤は不可欠であり、燃焼速度の制御には多くの場合鉛の有機塩、酸化物も使用されている。しかしながらこれらの使用量はわずかであり、平衡組成計算に立脚した性能計算の結果は本来理想的な燃焼過程を想定したもので期待できる最高値であり、定性的な判断の



COMPUTED FORMULATIONS : 1. NC(12.6%N)-NG-sol(20±5% Ta)-HMX
2. NC(12.6%N)-NG-sol(20±5% Ta)-AN
3. NC(12.2%N)-NG-sol(20% Ta)-AN
4. NC(12.2%N)-NG-sol(20% DEP)-AN

Fig. 2 Flow chart of performance calculation

資料にしか利用できないのでこれら微量成分は考慮していない。

3. 計算結果、および検討

3.1 HMX 系 CMDB 推進薬について燃焼圧力 70 気圧 (約 1,000psi に相当し推進薬の性能を比較検討する際の基準圧力としてこの報告では使用している)。における性能を NGsol 中の可塑剤 (この場合はトリアセチン (CH_3COO)₂ C_6H_5 , 以下 Ta と記す) 濃度 15%, 20%, および 25% の場合について計算した結果を Fig. 3 に示す。比推力, 煙濃度共に HMX の添加量の増加と共に向上するが, NGsol 中の Ta の濃度が 25% 以下なら NGsol/DB の比率の増加によってもこれらを改善することができる。

推進薬を構成する 3 成分のそれぞれの酸素バランスは何れも負で, しかも組成 3 角形内で -35 から -18 の狭い範囲にしか変化しないが比推力, 煙濃度共に酸素バランスとほぼ傾向で変化しており, この値が推進薬の設計上重要な因子となることがわかる。

HMX 系 CMDB 推進薬の今一つの特徴として酸素バランスが常に組成三角形内で負でその変化範囲が狭いので性能等の変化も単調となることがあげられる。このことは複雑な計算をしなくても組成 3 角形の各頂点の性能を知れば算術平均で各組成における性能を必

要な精度で簡単に算出できることを示している。

3.2 AN 系 CMDB 推進薬について HMX 系と同様の条件での計算結果を Fig. 4 に示す。AN は本来の意味で酸化剤としての能力があり, この添加により酸素バランスは負から正にまで大幅に変化するので煙の濃度も著しく改善される。AN の推進薬としての性能は HMX とは比較にならない程低く, 従ってこの添加が性能に及ぼす影響も非常に小さく, 性能はベースマトリックスである DB に左右され NGsol 中の Ta 濃度は HMX 系の場合以上に重要となる。燃焼温度, 及び比推力の最高値は酸素バランスが -10 ~ -5 程度の位置に存在し, これは通常の燃料の燃焼の場合と同様である。

AN 系 CBDM 推進薬は製造工程における特に水分管理に未解決の技術的問題点があるが, 例えば NGsol 中の Ta 濃度が 15% 程度にすることができれば 20% 程度の AN の添加でほぼ理想的な無煙推進薬が可能である。

3.3 燃焼圧力が性能等に及ぼす影響は Fig. 5 に示される。計算は NGsol の Ta 濃度を 20% に固定して 120, 70, および 20 気圧の燃焼圧力で行なった。比推力と煙濃度のみを示しているが燃焼温度はこの圧力範囲でも 100° 以下の変動しかなく, 燃焼生成ガスは

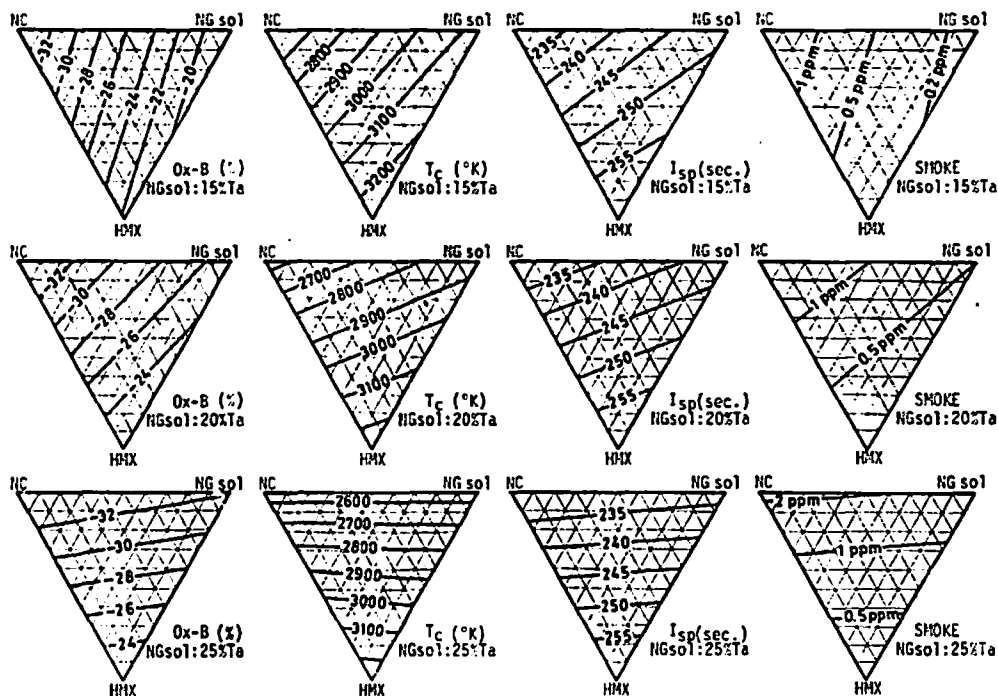


Fig. 3 HMX-CMDB smokeless propellants; NC : 12.6% N, Combustion pressure : 70ATM., Triacetine contents in NG-sol : as indicated.

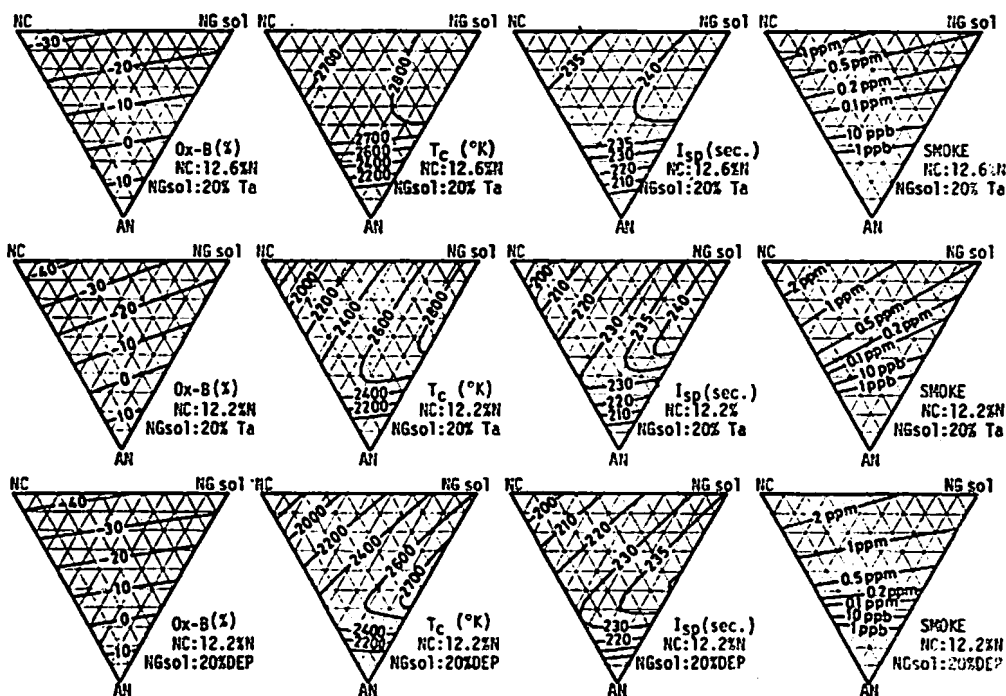


Fig. 4 AN-CMDB smokeless propellants; NC: 12.6%N, Combustion pressure: 70ATM., Triacetene contents in NG-sol: as indicated.

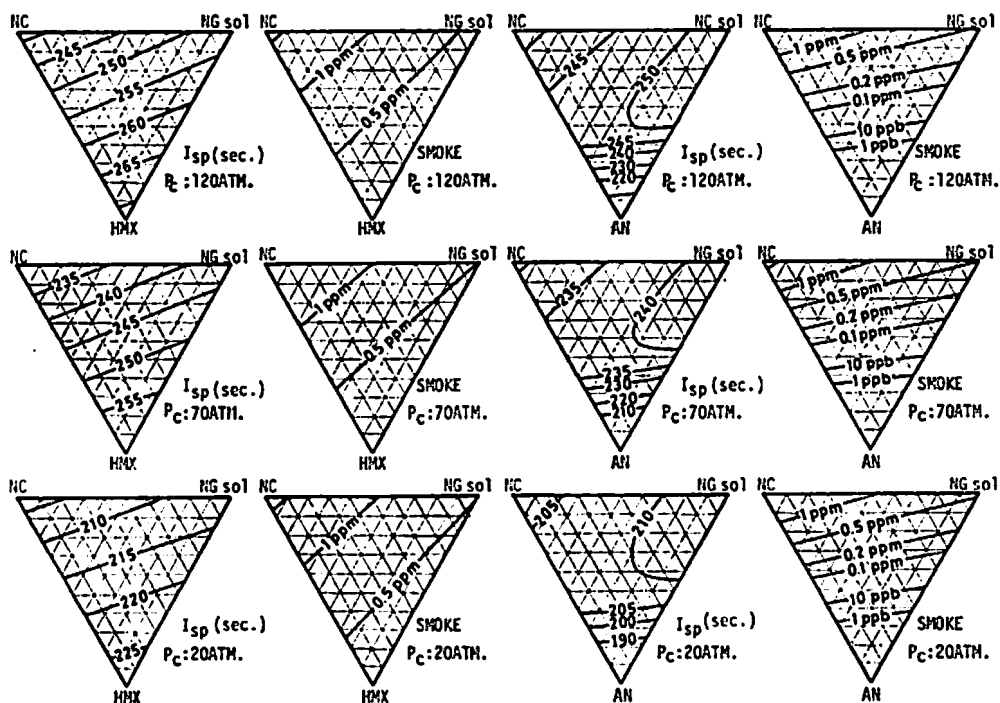


Fig. 5 The effect of combustion pressure on the performances of the smokeless CMDB propellants; NC: 12.6 %, Triacetene contents in NG-sol: 20%, Combustion pressure: as indicated. Smoke slightly decrease as pressure increase.

完全ガスとして取り扱うことができ、比推力は圧力のみに依存すると考えて差支えない。

煙濃度は圧力の上昇と共にわずかではあるが減少する。減少の程度は燃焼温度の上昇と同程度であるが、実際のロケットでは燃焼圧力の上昇はノズルスロート径の縮小によってなされるので結果として燃焼室特性長の増加、生成ガスの燃焼室停留時間の延長となり、反応が平衡に近づくのでこの計算結果に現れる以上の減少が期待できる。

3.4 NC の窒素量, NGsol の可塑剤変更による性能への影響を調べるために NC の窒素量が 12.6% から 12.2% になった場合, 更に可塑剤を Ta からジエチルフタレート (以下 DEP と記す) に変更した場合の計算結果を Fig. 6 に示す。

何れの場合も性能が低下するが, NC の窒素量を低下すると酸素バランスと生成熱の両方に悪影響があるので窒素量の低下率に数倍する性能の低下となる。

Ta を DEP に変更することは生成熱の点では改善になるが酸素バランスの低下がこれを上まわる影響を性能に及ぼすので可塑剤の選択は生成熱より酸素バランスに重点を置いてなされる必要がある。

4. 試験推進薬による煙の測定

この計算と並行して旭化成, ダイセル, および日本

油脂 3 社の協力を得て無煙化推進薬を試作し, 推進薬の発煙性能を視測した。

煙濃度の測定方法は通常行なわれている密閉容器内に人工的に作った煙を光線の透過度で測定する方法⁽¹⁰⁾を採用したが, 白昼, 屋外において行われなければならないので, 背景による影響を避けるため光源に He-Ne レーザー (波長 6328Å 出力 1.5mw, 日本電気製) を使用した。

Fig. 7 にこの測定のための器機の配置と受光器出力の典型的な例を示した。この例では点火薬については特別の配慮はなされていないため, 点火時に多量の煙が発生し受光器出力は約 90% 減衰した。定常燃焼中の減衰は 27% で受光器出力に見られる大きな変動は比率的大きな固形粒子の排出によるものである。燃焼終了時にもスライバー燃焼, およびレストリクターの燃焼のため発煙量が増加する。この例に示すように無煙性推進薬を使用して無煙化ロケットを完成するには点火薬, レストリクターについても推進薬と同等の配慮がなされなければならない。

Table 3 は試製した推進薬と測定結果の一覧表である。煙による減光率は基本的には酸素バランスに依存しており, 特に推進薬 A~C と D, または E と F の間に見られるように酸素バランスが -20 台に至れば

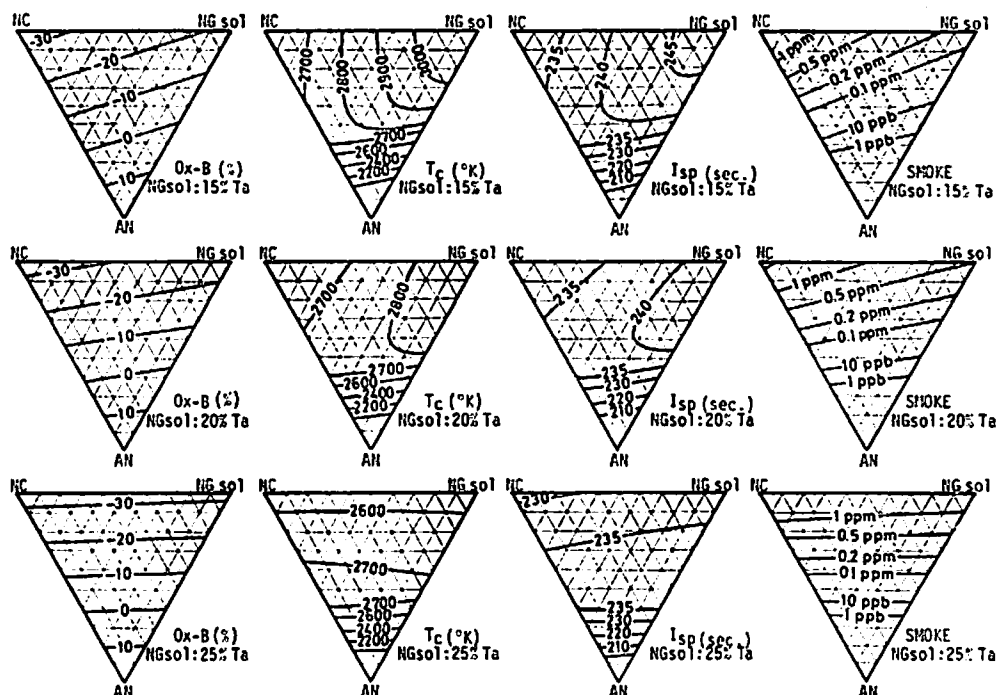


Fig. 6 The effects of the nitrogen contents of NC and the plasticizer used in NG-sol on the performances of the smokeless AN-CMDB propellants; Combustion pressure: 70ATM.

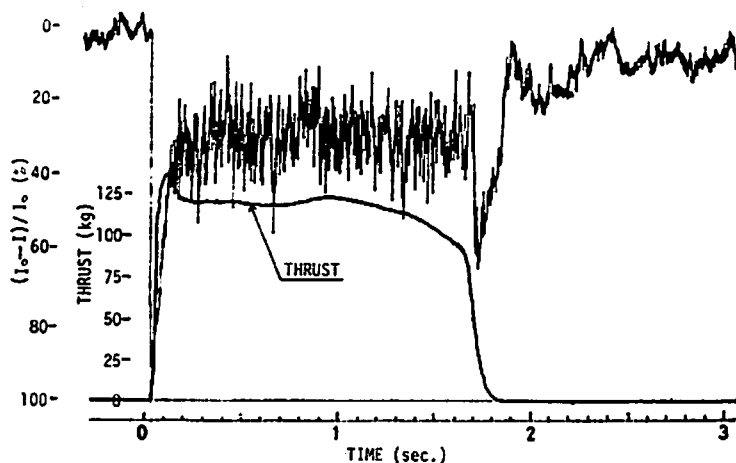
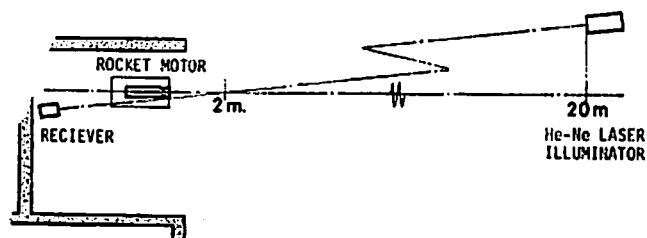


Fig. 7 Smoke measurement test; Instrumentation lay-out (top) and typical receiver output (extinction rate) with thrust trace (bottom). I_0 , I ; Incident and transmitted light intensities, respectively.

Table 3 Smoke measurement test data

Propellant	A	B	C	D	E ¹	F ¹
NC	12.6%N	12.6%N	12.2%N	12.2%N	—	—
NG-sol/DB	49%	52%	51%	50%	17%(PU)	16%(PU)
DEP/NG-sol	21% DEP	22% DEP	15% DEP	20% Ta	—	17%(N-Gu ²)
Oxidizer	7% HMX	14% HMX	10% HMX	26% AN	76% AN	59% AN
Catalyst	6%	6%	3%	2%	7%	8%
Ox-Balance	-36	-35	-31	-20	-25	-35
Smoke(calcd.)	2ppm	2ppm	1ppm	5ppm	—	—
$I_0 - I / I_0 (\%)$	32	25	43	6	7	55
$\bar{P}(\text{kg/cm}^2)$	40	100	35	100/60 ³	33	90
$\bar{F}(\text{kg})$	18	80	16	271/148	17	15

¹ Composite propellant.

² Nitroguanidine.

³ Designed for dual thrust.

煙による減光率の差は歴然である。

3.3 項において述べたごとく、燃焼圧力による煙濃度への影響も無視できない。推進薬 C の減光率は低圧と高圧の場合でその差は 16% にも及びこれは燃焼室特性長の差による結果である。

測定された減光率と実際の煙の濃度との定量的な関係は未解決であるが、目視による観測と比較すると（多分に主観的な判定になるが）減光率が 10% 以下である推進薬 D, E の状態は先入観がなければ煙の存在を認識できない程度のもので、30% 台ならば通常

の DB 推進薬における発煙よりやや少ない程度、40% を越えるともはや無煙化とはいえない程度の煙が認識できる。

5. 結 言

DB をベースマトリックスとし AN または HMX を添加した CMDB 推進薬について行った性能計算と断片的ではあるが同系列の試製推進薬について行った煙の測定結果を対比してまとめると下記のような。

1) NGsol に使用する可塑剤としてはそれ自身の酸素バランスの良好なものほど、またその濃度が低いほど比推力、煙濃度に良い結果を与える。

2) HMX の添加は比推力の向上に、AN の添加は酸素バランスの改善、即ち煙濃度の減少に主たる効果がある。何れの場合もベースとなる DB に対して HMX は煙濃度に、また AN は比推力に少くとも悪い影響は与えない。

3) 燃焼圧力の上昇は計算上ではわづかし煙濃度を減少しないが、実際上は圧力上昇のために燃焼室特性長の増大が見込まれるので大幅に減少が期待できる。

4) NC の窒素量は高いほど酸素バランスを良好にして煙濃度を減ずるばかりでなく、生成熱も増加するので比推力にも良い結果を与える。

5) 試験的に採用した煙濃度測定法は概ね初期の目的を達した。この測定法で煙による減光率が 10% 以下なら事実上無煙推進薬であり、30% 台までなら無煙と言っても差支えないであろう。これを推進薬の酸素バランスに換算すると 30% 台までに対しては -35 以上、10% 以下にするには -20 以上に推進薬の酸素バランスを保つことが望ましい。この結果 AN 系 CMDB が無煙性に最適で HMX 系は煙よりも比推力に重点を置く推進薬に適している。

いうまでもなくここに計算した範囲のすべての組成

の推進薬が実際に実現できるわけではなく、必要な強度、その他の物性と安定性、安全性を具える推進薬としては、経験的に NG-sol/DB=50~60%, AN, または HMX 等の固体酸化剤成分の含有率は 30% 以下が適当であると推定される。(例えば HMX の添加は推進薬の安全性特に敏感度に及ぼす影響を無視できないし、また AN は過塩素酸アンモニウムと同様の強酸塩である上、過塩素酸アンモニウムに較べて著しく吸湿性で DB の特に NC の安定性を著しく害する) また、実際のロケットモーターの設計に当ってはこの計算では取扱えない、燃焼速度、同圧力指数等が重要な因子であり、酸素バランスは全てを左右する問題ではないが、煙に注目する限りでは相当の目安になる。

文 献

- 1) Whelchel, C. J., Proceedings of 2nd AIAA Solid prop. Conf. pp.46-56 1967
- 2) Evans, G. I., AIAA Paper No.72-1192 1972
- 3) Lewis, B., et al. "Combustion Process" pp. 64-98, Princeton Univ. Press 1955
- 4) Tluff, V. N., et al. NACA TR 1037, 1951
- 5) Bowman, C. M., et al. Rep. Nr. AR-3S-61, Dow Chem. Co., 1961
- 6) Sarner, S. F. "Propellant Chemistry" Reinhold Corp. N. Y. 1966
- 7) Siegel, B., et al. "Energetics of Propellant Chemistry" John Wiley. N. Y. 1964
- 8) Dekker, A. O., Jet Propulsion, Vol. 26 pp. 572-575 1956
- 9) 神忠久, 日本建築学会 論文報告集 No.204 pp. 47-53 昭48年2月
- 10) 渡辺彰夫他「安全工学」pp.164-172, Vol. 10, No.3, 1971

Performance evaluation on smokeless CMDB propellant

by Nobuo Tsujikado* and Nobuo Fukazawa*

The elimination of the smoke exhausted from the rocket motors is usually desired. doublebase propellants with Halogen-free oxidizer such as ammonium nitrate and HMX so called CMDB propellant, were most suitable for realizing the smokeless propellants. Performances were widely calculated in connection with the propellant formulation and combustion pressure. Smoke measurement tests were also conducted

with the laser illuminator and receiver on several tentative smokeless propellants. The results of the tentative tests and the theoretical calculations were compared and discussed. It was found that ammonium nitrate- and HMX-CMDB propellants were promising for high performance smokeless propellant. A critical value on the propellant oxygen balance for taking in "smokeless" was also obtained.

(*The Third Research Center, Technical R & D Institute, Japan Defense Agency 1-2-10 Sakaecho, Tachikawa, Tokyo 190)

ニュース

永久凍土帯での発破のための極低温用スラリー爆薬

Deception 湾, 北緯 62° 近く, ケベック州北部 Ungava 半島にあるアスベストヒル鉱山は極圏気候のツンドラ帯にあり, 永久凍結鉱床のために穿孔と発破に多くの問題があった。CIL はそれらの問題の解決のため凍結アスベスト鉱床の穿孔および発破問題に関するデータを蓄積し, -30°F でも固化せず, -60°F での臨界薬径が5インチ (常温では3インチ) の新しいスラリー爆薬 Polar Hydromex を開発した。

凍結固化した爆薬は非常に鈍感となり, 爆速が低下するのみならず, 親ダイ作製困難, 装填が困難で, 装填密度を高くすることができず, エネルギー損失が大きい。Polar Hydromex は鉱山の地表岩石温度 19°F よりはるかに低い固化温度を有し, 爆速および爆轟圧は低温でも余り低下せず, 極低温用として理想的なスラリー爆薬である。

Can Mining J. vol 97, No.3 (1976) p.48

(黒田)

新しい非電氣的起爆装置

最近まで使用されてきた代表的な起爆法は電気出管起爆, 導火線工業雷管起爆, 導爆線起爆の三種である。導爆線法の変形として 4 grains/ft の低エネルギー導爆線起爆法もある。

最近 Hercudet および Nonel とよばれる新しい非電氣的起爆装置が発明された。両方とも中空プラスチック管内の低エネルギー爆薬を利用して, 装薬孔内の爆薬にエネルギーを伝える。両方ともミリセコ, デシセコの遅延雷管を利用でき, キャップセンシティブ爆薬を起爆せず, 装薬孔内の爆破剤を崩壊しない, また電氣的危険性がない, 騒音を発生しないという利点をもつ。

Hercudet 系は発破以前にまた系が不活性の状態で

系の点検ができるという大きな利点があるが, 新方法であるために取扱いに訓練が必要である。Nonel は低エネルギー導爆線法と同じ取扱いができ取扱いに訓練を要しないが, 目による点検しかできない。以上の6種の起爆法の利点, 欠点等が検討されている。

Pit & Quarry/March, 1976, p.104 (黒田)

ユックリズムで静電気を防ぐ

冬場に“小さな不愉快”のタネになるのが静電気。若ぶくれラッシュの電車の中などで人波にもまれているうちに衣服に帯電して, スカートの足にまつわりついたり, 隣の人が読んでいた新聞のくずがコートについたりする。

静電気発生の元凶は乾燥と摩擦だ。乾燥しやすい合成繊維は, 帯電防止加工をしたものを選ぶか, 合成繊維の下着をつけたら上には空気をたっぷり含むウール地の洋服を着れば, ある程度予防できるそう。感電防止には, ゆっくりと行動すること。静電気はあまり長く滞留しないから, 金属などにさわる前に放電すればいいことになる。

日経 (夕) 52.2.1 (黒田)

公害“感覚, 心理的被害”ふえる

全国の公害苦情件数は年度をピークに年々減少しているが, 都市部を中心に公害発生に伴う感覚的, 心理的被害は増えつつある。政府の公害等調整委員会の調査によると, 50年度の苦情件数は76,531件で, ピークの47年度よりも11,000余件も減った。苦情件数の上位5県は東京, 大阪, 愛知, 兵庫, 埼玉で, この4年間同じ。全体的に苦情件数は減少傾向の中で「うるさい」「臭い」「不快だ」といった感覚的, 心理的被害は増えており, 都市部を中心に今後増える傾向にあるという。公害の種類別苦情件数は騒音, 振動が全体の31%を占め, 次いで悪臭, 水質汚濁, 大気汚染となっている。

読売 52.1.31 (黒田)