

HMX の 燃 焼 機 構

阪 本 聡

HMXの燃焼速度を支配している要因を調べるために、燃焼機構の検討を行った。HMXの燃焼速度は $\ln(\text{圧力})$ vs $\ln(\text{燃焼速度})$ において、圧力増加とともに直線的に増加し、その圧力指数は0.66である。HMXの輝炎は燃焼表面からある距離を保っており、圧力増加とともに燃焼表面に近づく。HMXの気相反応は2分子による反応が律速であると考えられる。気相(反応層II)から燃焼表面への熱フィードバックは圧力とともに増加するが、HMXの燃焼表面での反応熱は300kJ/kgで圧力にはほとんど依存しない。HMXの燃焼速度は気相(反応層II)から燃焼表面への熱のフィードバックと燃焼表面での反応熱に依存する。さらに、これらの結果をHMXコンポジット推進薬の燃焼機構と対応させて検討した。

1. 緒 言

ニトラミンは高エネルギー爆薬であるが、その燃焼ガスが低分子量で無煙(H_2 , N_2 , CO , H_2O から成るガス)であるためにSmokelessあるいはMinimum-Smoke推進薬の組成物質として注目されている。しかしながらニトラミン推進薬の燃焼速度は小さく燃焼速度領域を拡大化するために数多くの実験的、理論的研究が行われている¹⁾²⁾。しかしながら、ニトラミンやニトラミン推進薬の燃焼速度を変化させる効果的な触媒は見いだされていない。そこで、本研究ではニトラミンとして最も注目されているHMXについてその燃焼速度を支配している要因を調べるため燃焼機構について調査した。

2. 実 験

2.1 燃焼速度の測定及び火炎構造の観察

β -HMXの結晶粒子($200\mu\text{m}/20\mu\text{m} : 3/1$)を加圧成型して作ったペレット状試料(直径8mm, 長さ7mm)を窒素ガスで加圧したチムニー型燃焼器で燃焼させ(燃焼圧力0.1MPa~1.0MPa)、ビデオ法(燃焼器側面の石英ガラスを通して燃焼状況をビデオカメラに記録し、燃焼表面の後退速度から求める方法)により燃焼速度を測定した。さらに、燃焼表面及び火炎構造の観察も同様にビデオに記録することにより行った。

2.2 燃焼波温度分布の測定

熱電対(Pt-Pt10%Rhの線径12.5 μm)を埋め込んだペレット状試料(直径8mm, 長さ7mm)を窒素ガスで

昭和63年1月29日受理

〒671-16 兵庫県揖保郡揖保川町馬場 805

*ダイセル化学工業(株) 播磨工場火薬工学研究センター

TEL 07917-2-5408

加圧したチムニー型燃焼器で燃焼させることにより、燃焼圧力0.1MPa~1.0MPaの範囲で温度分布を測定した。

2.3 熱分解特性

試料約3mgを用いて昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Heガス雰囲気(0.1MPa)の条件でDTA(Differential Thermal Analysis)とTG(Thermogravimetry)による測定を行った。さらに、熱分解生成物の分子の結合状態を調べるために赤外分光分析(IR)を行った。

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度特性

Fig. 1に燃焼速度の測定結果を示す。また比較のために他の研究者によって研究された値を示してある³⁾。測定圧力範囲内において、燃焼速度は $\log P$ vs

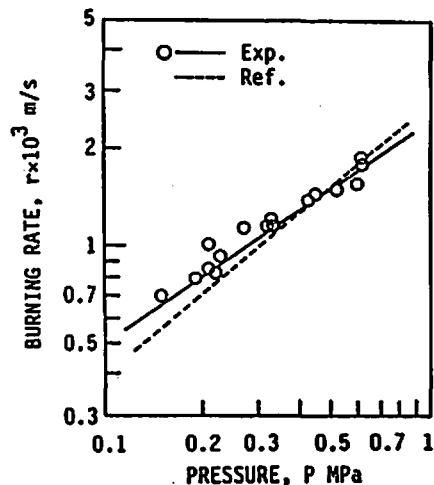


Fig. 1 Burning rate characteristics of HMX

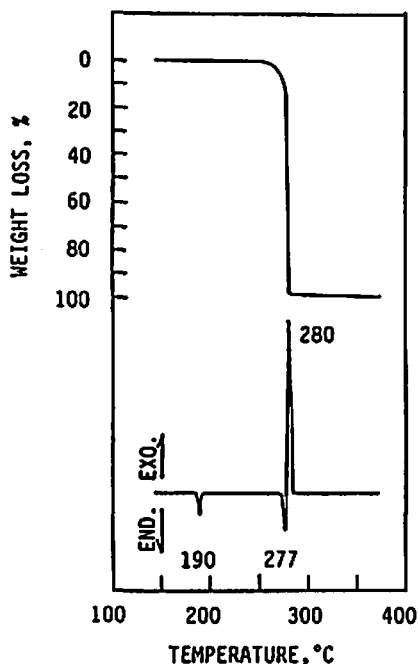


Fig. 2 DTA and TG results for HMX.

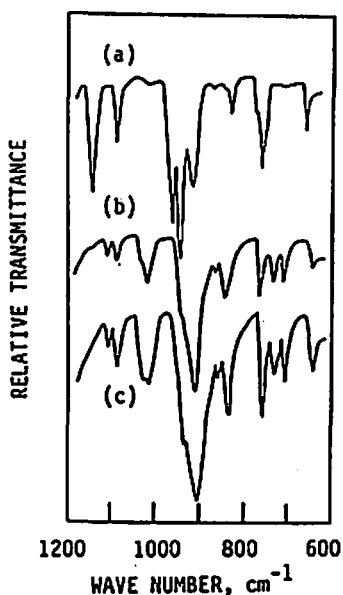


Fig. 3 IR spectra of (a) β -HMX, (b) δ -HMX and (c) thermally treated HMX.

log r プロット上で圧力増加とともに直線的に増加し、その燃焼速度の圧力指数 n は 0.66 である。

3.2 熱分解特性

Fig. 2 に HMX の DTA と TG の測定結果を示す。

190°C に β -HMX から δ -HMX への結晶転移による吸

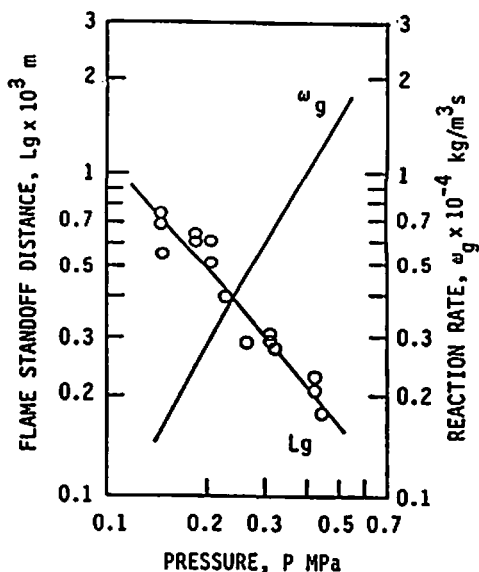


Fig. 4 Flame standoff distance and reaction rate of HMX.

熱ピークがある。277°C には融解に伴う吸熱ピークが、280°C には発熱ピークがみられる。

Fig. 3 に β -HMX (a)、 δ -HMX (b)、HMX50% 分解生成物 (c) の IR スペクトルを示す。HMX50% 分解生成物というのは 50% 重量減少した時点で熱分解を中断させた時に残された物質である。HMX50% 分解生成物の IR スペクトルは δ -HMX とほぼ一致していることがわかる。これは HMX が β 型から δ 型に結晶転移した後に激しい分解が起こり、分解生成物が低分子物質であるためにほとんど気化して、固相には中間生成物が残されなためと考えられる。

3.3 火炎構造

HMX の卸炎は燃焼表面からある距離を保っており、圧力増加とともに燃焼表面に接近する。卸炎の燃焼表面からの距離 L_g の測定結果を Fig. 4 に示した。 L_g と燃焼圧力 P との間には次の関係式が成り立つ。

$$L_g = aP^d \quad (1)$$

ここで d は気相の圧力指数でこのグラフの傾きで定義される。

$$d = (\delta \ln L_g / \delta \ln P)_T \text{ より } d = -1.2 \text{ となる。}$$

卸炎を形成する気相の反応速度 w_g は

$$\rho_g \cdot u_g = \int_0^{L_g} w_g dx \quad (2)$$

で表される。この反応速度 w_g が燃焼表面から L_g の中で一定と仮定すると、 w_g には次の関係式が成り立つ。

$$w_g = \rho_p \cdot r / L_g \quad (\rho_p \cdot r = \rho_g \cdot u_g) \quad (3)$$

$$\sim P^{n-d} \sim P^k \quad (4)$$

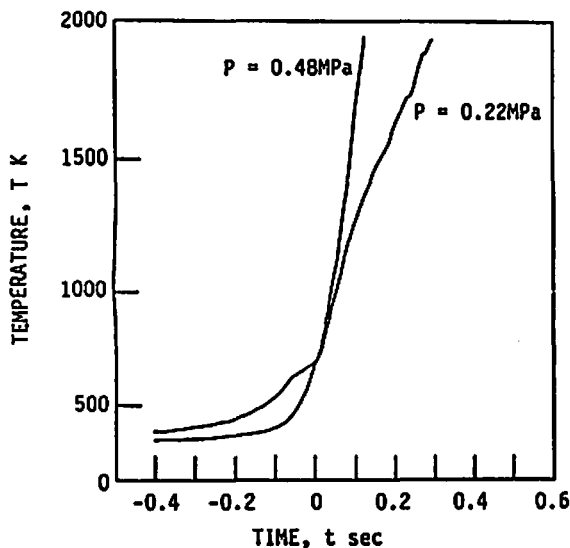


Fig. 5 Temperature profiles in the combustion wave of HMX.

ここで k は気相の反応次数, n は燃焼速度の圧力指数, ρ_p はHMXの密度(kg/m^3), ρ_g はガス密度(kg/m^3), u_g はガス流速(m/s), r は燃焼速度(m/s)を表す。この ω_g の計算結果をFig. 4に示した。HMXの気相の反応次数 k はこのグラフの傾きで定義され($k=n-d$), $k=1.9$ であることがわかる。つまり気相反応が2分子反応であることを示唆している。

HMX推進薬の気相の反応次数が2.6であることが報告されており, HMXとHMX推進薬では気相反応を律速する過程が異なることを示している。

3.4 燃焼波温度分布

代表的なHMXの燃焼波温度分布の測定結果をFig. 5に示す。固相で温度は指数関数的に初期温度 T_0 から燃焼表面温度 T_s まで上昇しており, 気相では温度が急激に上昇している。これらの温度分布より得られた燃焼表面温度 T_s 及び燃焼表面上の気相での温度の立ち上がり $(dT/dt)s^+$ の測定結果をFig. 6に示す。燃焼表面温度 T_s は圧力に依存せず, ほぼ一定の値(約700K)を示している。燃焼表面上の気相での温度の立ち上がり $(dT/dt)s^+$ はlog-logプロット上で圧力増加とともに直線的に増加している。

燃焼表面での熱バランスより気相から燃焼表面への熱のフィードバックと燃焼表面での発熱量を求めた。燃焼表面での熱バランスは次式で表される。

$$\rho_p \cdot C_p \cdot r (T_s - T_0) = \lambda_g (dT/dx)s^+ + \rho_p \cdot r \cdot Q_s \quad (5)$$

$$(dT/dx)s^+ = (dT/dt)s^+ / r \quad (6)$$

ここで ρ_p は密度($1.68 \times 10^{-3} \text{kg}/\text{m}^3$), C_p は比熱(1.3kJ

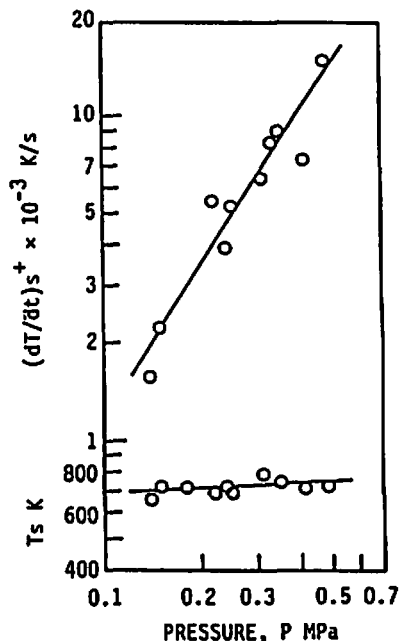


Fig. 6 Temperature rise in the gas phase and burning surface temperature of HMX.

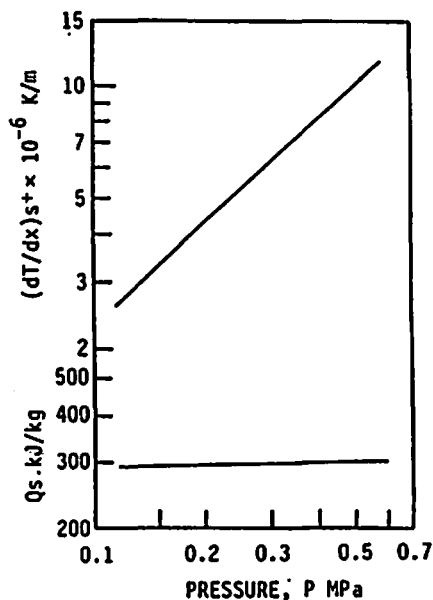
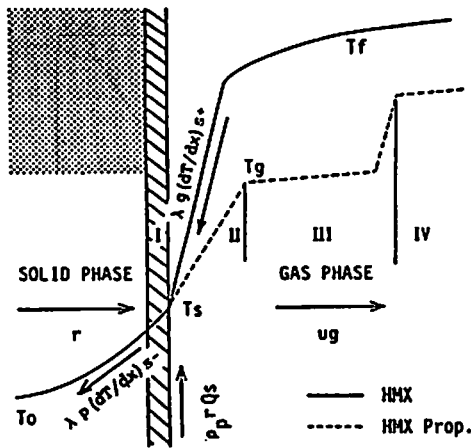


Fig. 7 Temperature gradient in the gas phase and the heat of reaction in the surface reaction zone.

/kgK), r は燃焼速度(m/s), λ_g は気相の熱伝達率($8.4 \times 10^{-3} \text{kJ}/\text{m s K}$), $(dT/dt)s^+$ は気相の温度の立ち上がり(K/s), $(dT/dx)s^+$ は気相の温度傾斜(K/m), Q_s は燃焼表面での発熱量(kJ/kg)である。

上式より計算して得られた気相(反応層II)の温度傾



THE HEAT BALANCE AT THE ZONE I

$$\rho_p c_p r (T_s - T_o) = \lambda_g (dT/dx)_s^+ + \rho_p r Q_s$$

Fig. 8 Combustion wave structures of HMX and HMX propellant.

斜 $(dT/dx)_s^+$ と燃焼表面上で発生する反応熱 Q_s を Fig. 7 に示す。 $(dT/dx)_s^+$ は圧力とともに増加するのに対し、 Q_s はほとんど圧力には依存せず測定圧力範囲内で約 300 kJ/kg と求まる。

温度分布測定結果をもとに推定した HMX の燃焼波構造と既に報告されている HMX 推進薬の燃焼波構造を Fig. 8 に示した。 HMX 推進薬の燃焼波構造は、連続した反応層 I ~ IV (I: SURFACE REACTION, II: FIRST-STAGE REACTION, III: PREPARATION, IV: LUMINOUS FLAME ZONE) から成っている。 燃焼表面において、 HMX が高分子バインダーとともに融解し液状化し、熱分解により NO_2 、 N_2O 、 NO 、 CH_2O の分解ガスを生成する(反応層 I)。これらの分解ガスは気相において、まず第一段反応として NO_2 と CH_2O による発熱反応が起きて燃焼表面上で温度が急激に立ち上がる(反応層 II)。続いて反応層 I で生成あるいは反応層 II での NO_2 の還元により生成した NO と N_2O を含む酸化反応が起こり温度は緩やかに上昇し(反応層 III)、輝炎を形成する(反応層 IV)。

HMX は熱分解によって NO_2 、 N_2O 、 HCN 、 CH_2O の分解ガスを生成することが報告されている。 HMX の

分解ガスの燃焼表面上気相での反応 ($\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow$) は HMX 推進薬に比べると化学量論比であるために、その反応速度は速く又、反応温度は高くなる。このため続いて起こる NO 、 NO_2 を含む酸化反応速度は非常に大きいことが予想される。そのため、 HMX の気相反応は Fig. 8 に示したように 1 段反応(HMX 推進薬での反応層 II と III が一つになっている)と考えられる。つまり、 HMX の火炎反応は通常のダブルベースやニトラミン推進薬のようなその律速過程が NO 、 N_2O の N_2 への還元反応ではないと考えられる。

4. 結論

HMX ベレット(100% HMX) の燃焼速度は log-log プロット上で燃焼圧力の増加とともに直線的に増加する。燃焼速度の圧力指数は 0.66 である。輝炎は燃焼表面からある距離を保っており、圧力増加とともに燃焼表面に近づく。火炎を形成する気相の反応次数は 1.9 と求まり、この値は気相反応が 2 分子反応であることを示している。

表面反応層での反応熱は約 300 kJ/kg であり、これは HMX の熱分解時に発生するものと考えられる。気相から表面反応層への熱のフィードバックは圧力の増加とともに増加する。すなわち、 HMX の燃焼速度は表面反応層での反応熱と気相から表面反応層への熱のフィードバックにより支配される。

文 献

- 1) T. L. Boggs: The Thermal Behavior of RDX and HMX, Fundamental of Solid Propellant Combustion (K. K. Kuo and M. Summerfield, Eds.) Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, Chap. 3, pp. 121~175, AIAA, 1984.
- 2) Robert A. Fifer: Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants, Fundamental of Solid Propellant Combustion (K. K. Kuo and M. Summerfield, Eds.), Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, Chap. 4, pp. 177~237, AIAA, 1984.
- 3) Fifer, R. A. and Cole, J. E.: 17th JANNAF Combustion Meeting, CPIA Pub. 329, Vol. II, Nov. 1980, pp. 413~430.
- 4) 阪本, 久保田: 第24回燃焼シンポジウム前刷集, pp. 352~354, 1986.

COMBUSTION MECHANISM OF HMX

by Satoshi SAKAMOTO*

The combustion mechanism of HMX (cyclotetramethylene tetranitramine) was investigated to determine parameters that control the burning rate in combustion wave. Measurements of the burning rate, combustion wave structure and thermochemical properties were conducted mainly using the pressed pellets in a chimney type strand burner with video recording and fine thermocouple technique. The burning rate of HMX increases linearly with increasing pressure in a \ln (pressure) vs \ln (burning rate) plot. The pressure exponent of burning rate is determined to be 0.66. The luminous flame stands some distance above the burning surface. The flame standoff distance decreases with increasing pressure. The overall order of the reaction in the gas phase to produce the luminous flame is 1.90. This indicates that the reaction in the gas phase is bimolecular. The heat of reaction in the burning surface of HMX is determined to be 300 kJ/kg without dependence on the pressure. The heat feedback from the gas phase to the surface reaction zone increases with increasing pressure. Thus the burning rate of HMX is controlled by the heat of reaction in the surface reaction zone and also by the heat feedback from the gas phase to the surface reaction zone.

(*Propulsion System Research Center, Daicel Chemical Industries, Ltd.,
805 Umaba, Ibo-gawa-cho, Ibo-gun, Hyogo 671-16, Japan.)
