

固体推進薬の爆発熱量測定における加圧ガス拡散の影響

木村潤一* 久保田浪之介*

本研究では固体推進薬の爆発熱量の圧力依存性を求める方法を実験的検討により確立した。爆発熱量の測定を触媒無添加およびニッケル微粉末添加ダブルベース推進薬について行い、圧力依存性を求めた。爆発熱量測定と燃焼火炎の観察により、一般に用いられているダブルベース推進薬では従来考慮されていなかった燃焼火炎への加圧ガス拡散の影響が低圧力領域で重要となり、これを無視することはできないことがわかった。ニッケルを添加したダブルベース推進薬の場合には輝炎が燃焼表面近傍から発生するために加圧ガス拡散の影響がほとんどないことを見出した。そこで、拡散理論を適用して加圧ガス拡散の爆発熱量測定に及ぼす影響を定量的に示した。また爆発熱量と燃焼速度の圧力依存性を比較することにより、爆発熱量と燃焼速度は比例関係にあるという経験則が特に低圧力領域では成り立たないことが明らかになった。

1. 緒言

固体ロケット推進薬が燃焼室内で発生する熱量、すなわち爆発熱量は推進薬の性能を評価する上で基本的なものであり、かつ爆発熱量の圧力依存性はほぼ燃焼ガス温度の圧力依存性を意味するためロケットの燃焼安定性を推進する上で重要である¹⁾。特に無煙性推進薬および高性能 CMDB (コンポジット化ダブルベース) 推進薬のベースマトリックスであるダブルベース推進薬については、約40気圧以下の圧力領域において爆発熱量は圧力の低下に伴って大きく低下することが知られており、このため低圧力でこの種の推進薬を安定に燃焼させることは困難である。しかしながら爆発熱量の低下を従来の化学平衡を仮定する推進薬の性能計算から推定することはできず、実測されたデータも極めて少い。しかも爆発熱量の測定法については従来の燃焼熱測定法に従ったとしているだけで不明な点が多い。本研究では特に爆発熱量の圧力依存性を求めるための熱量測定法と、推進薬の燃焼機構を考慮した測定データの解釈について考察を加えると共に、低圧領域におけるダブルベース推進薬の爆発熱量増加のために金属ニッケル微粉末を添加し、この効果についても報告する。

2. 実験方法

爆発熱量測定には、現在最も普及している改良型燃

研式断熱熱量計(吉田製作所製)を使用した。爆発熱量の圧力依存を求めるためには、ポンプ内の圧力変動を考慮して適当な圧力間隔で爆発熱量を測定する必要がある。静止型ポンプ法で熱量を測定する原理は、密閉ポンプ内で試料に点火し、発生した熱を水および水当量既知の容器に伝達させて温度上昇を計測するものである。爆発熱量測定においてはポンプを不活性ガスや窒素ガス等で加圧するため、試料から発生する気体分子の増加とポンプ内の温度上昇により必然的に圧力上昇が起る。しかしながら爆発熱量の圧力依存を求めるためには圧力上昇はできるだけ小さいことが望ましく、このためには試料の重量を減少させる必要があるが、そうすると推進薬単位重量当りに発生する熱量は通常の燃料の燃焼熱量の1/10位ということもあって熱量測定精度が悪くなる。以上のような理由から試料重量は圧力と熱量の両方の精度を考慮して決定する必要があり、爆発熱量の圧力依存性を求めるのは熱量からの制限しかない燃焼熱量測定に比べると困難な問題である。以下に爆発熱量の圧力依存性を求める際の主な測定項目について簡単に述べる。

2.1 点火方法および点火エネルギーの測定

推進薬試料の点火は、金属細線(以下点火線と呼ぶ)を試料の上端に通して電気加熱によって行う。爆発熱量測定では試料は不活性雰囲気中で点火されるため、点火線は加熱・熔断後も酸化されることはなく、通電中に発生したジュール熱のみを補正すればよい。

昭和51年1月30日受理

*防衛庁第3研究所 〒190 東京都立川市栄町 1-2-10

Fig. 1 の点火ジュール熱測定回路について説明すると、点火電源には12V鉛蓄電池2個を直列に用いており、回路の電流変化を小さくするためにスライド抵抗器の抵抗値は他の全抵抗値より1桁以上大きくしてある。タイマースイッチは点火線が試料着火後も熔断せずに残った場合にジュール熱補正が過大なるのを防止するためと、熱量計の熱容量を電氣的に校正する際の便宜のため用いた。点火線の材料としては銅線(直径0.18mm)を使用した。点火線は試料上端から下方約1mmの所へ幅1mm間隔で通した。点火回路に流れる電流は、抵抗の温度感度の小さいマンガン板を用いた標準抵抗間の電位差を測定して算出する。

2.2 ポンプ内圧上昇測定法および結果

試料の燃焼による圧力上昇は、ポンプに圧力測定アダプターを取付け、ストレインゲージ型圧力ピックアップを装着し、ストレインアンプを通して電磁オシロに記録した。圧力測定アダプターの空容積はポンプ内容積(300 cm³)の0.5%以下とした。圧力上昇とジュール熱同時測定データの1例をFig. 2に示す。このようにして爆発熱量の圧力依存を求めるためには、供試推進薬について先ず初期圧力と圧力上昇の関係を求めておく必要がある。

2.3 爆発熱量測定法

圧力上昇測定の結果から試料重量を0.2gと設定して発生する熱量を推定し、適当な熱量測定法を考えた。断熱型熱量計による通常の測定では、ポンプを含む内槽から外槽への熱損失が無視できないので外槽へ温水を注入し、内外槽の温度差を常に0.3℃以内に追従させて見掛け上断熱としている³⁾。しかしながら爆発熱量の圧力依存を求める場合は温度上昇はわずかであり(0.1℃以内)、比較的短い時間内では温度追従操作をしないで十分断熱と見なせるのではないかと考えて断熱度を確認する実験を行い、内外槽の温度変化を6℃フルスケールのベックマン温度計により1/1000℃まで読んで断熱と見なせることを確認した。

攪拌による内槽の温度上昇は、爆発熱量測定の際の見掛けの温度上昇を補正する上で重要である。測定結果から内外槽の温度は共に時間に対して直線的に増加しており、増加率は初期水温の関数になっていることと、外槽の温度上昇率が内槽より1桁大きいことを見出した。爆発熱量は各測定値から次のように計算して求める。

$$\text{爆発熱量} = \frac{(\text{上昇温度} - \text{攪拌による温度上昇} - \text{温度計補正}) \times \text{熱容量} - \text{点火ジュール熱}}{\text{試料重量}}$$

爆発熱量の圧力依存を求める際の爆発熱量測定値の

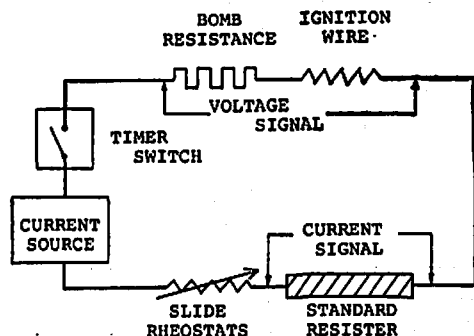


Fig. 1 Schematic representation of the electrical circuit for determining Joule's heat by ignition wire

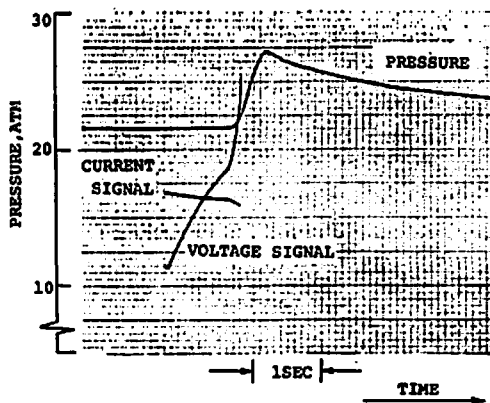


Fig. 2 Typical pressure-time trace and Joule's heat measuring data

総合誤差は、誤差伝播の法則から試料重量が0.2gの場合、爆発熱量が350~900 cal/gに対応して8~4%となる。この誤差は通常の燃焼熱量測定誤差に比較するとかなり大きい⁴⁾が、前述したような困難な測定条件下では一応満足できる精度である。

3. 実験結果および考察

3.1 供試試料

爆発熱量の圧力依存を求めるために、標準的なダブルベース推進薬と、これに金属ニッケル粉末を添加した推進薬の2種類を用いた。ニッケル粉末を添加したダブルベース推進薬は低圧力下での気相反応を加速して輝炎を発生させ、爆発熱量を増加し⁵⁾、また火炎温度を上昇させることが知られている⁶⁾。本実験で用いた推進薬の組成をTable 1に示す。金属ニッケル微粉末はほぼ球状で平均粒径は約5μであり、電子顕微

Table 1 Specification of propellant formulation used for this study

PROPELLANT	A	B
NITROCELLULOSE	54.10	51.29
NITROGLYCERIN	34.73	33.80
DIETHYL PHTHALATE	1.77	1.65
2-NITRO DIPHENYLAMINE	1.43	1.38
GRAPHITE	0.03	0.03
NICKEL	—	4.06
TRIACETINE	6.67	6.56
DESENSITIZER	1.27	1.23

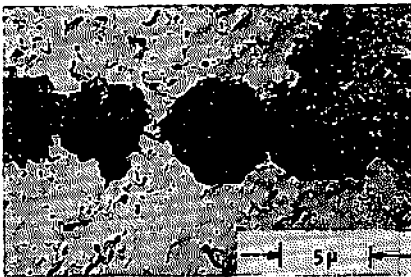


Fig. 3 An electron micrograph of nickel powder used for propellant formulation

鏡写真を Fig. 3 に示す。

3.2 爆発熱量測定結果および考察

ニッケル添加および無添加推進薬の爆発熱量測定値と無添加推進薬について化学平衡を仮定した理論爆発熱量を Fig. 4 に、またすでに測定されている燃焼速度の圧力依存性を Fig. 5 に示す。Fig. 4 に示されるように両推進薬は50気圧以上の高圧領域では爆発熱量はほぼ同じと考えられる。しかしながら触媒無添加ダブルベース推進薬の爆発熱量は40気圧以下から即ち見られなくなる15気圧位までは徐々に低下して高圧における値の約70%になり、再び低下する5気圧位まではほぼ一定の値となっている。40から15気圧の圧力範囲で連続的に低下する原因については後ほど詳しく考察するが、加圧ガスの未燃焼ガス中への拡散による見掛け上の変化であると考えられる。しかしながら5気圧以下で爆発熱量が再び低下する原因については不明である。理論計算によると触媒無添加ダブルベース推進薬の爆発熱量は数気圧まではほぼ一定で、それ以下大気圧までわずかに低下する程度である。測定結果は高圧になると理論値に近づいているが低圧では著しく低下していて、低圧領域で気相反応が化学平衡に達し

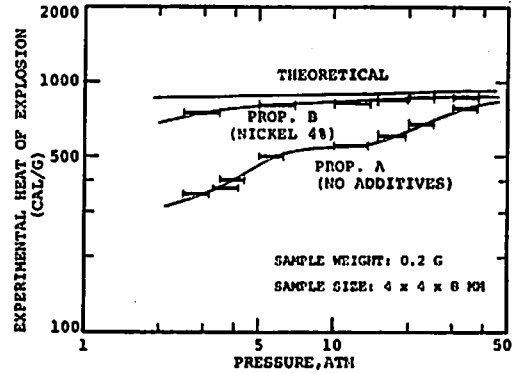


Fig. 4 Experimental heats of explosion of standard and nickel added propellants showing that the heat of explosion is increased significantly by the addition of nickel powder at low pressures

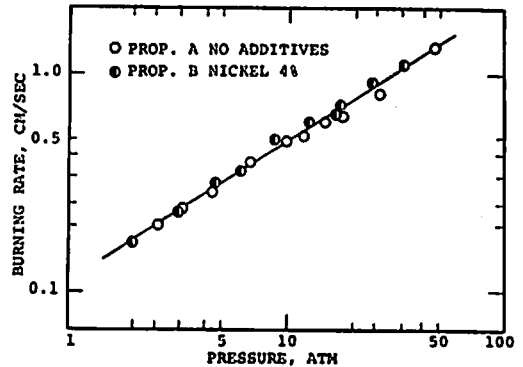


Fig. 5 Comparison of the burning rates of standard and nickel added propellants showing that the burning rate characteristics are not changed by the addition of nickel powder (From Ref. 1)

ていないことを示している。ところでニッケル粉末を約4%添加した推進薬は低圧でも爆発熱量がほとんど下がらず、Crawford等⁹⁾が言うようにニッケルの添加は特に低圧領域での爆発熱量の増加に著しい効果がある。

爆発熱量と燃焼速度はほぼ比例するという経験則が一般に知られており、Lenchitz等¹⁰⁾はこの関係が低圧でも成り立つと報告している。しかしながら Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、ニッケルを添加した推進薬の爆発熱量は無添加の推進薬に比べかなり大きいにもかかわらず燃焼速度は両推進薬共ほぼ同じであり、経験則に反していることがわかる。このことは燃焼速

度特性が同じで爆発熱特性が著しく異なる推進薬を使用したために明らかになったもので、従来は燃焼速度と爆発熱量が同時に変化する推進薬を比較していたために判別できなかったものと考えられる。従ってこの経験則の適用圧力範囲、解釈については十分な検討が必要であると言える。

両推進薬の燃焼状況を観察するために、窒素加圧のチムニー型透視燃焼器を用いて実験を行った。その結果、触媒無添加ダブルベース推進薬は高圧では輝炎が燃焼表面にほとんど付着して見えるが、圧力を低下させると輝炎発生位置が表面より遠ざかり、7気圧以下では輝炎が見られず(試料サイズ9mm×9mmの場合)、いわゆるフィッツ燃焼を行うようになる。しかしながら、ニッケル粉末を添加した推進薬は数気圧でも強い輝炎を表面近傍から発生し、輝炎の発生位置は圧力にほとんどよらない。爆発熱量測定に用いた4×4×8mmの試料の燃焼状況を写真撮影した結果によると、触媒無添加の推進薬は15気圧以下では輝炎が見られなくなるが、ニッケル添加推進薬は大気圧近い圧力でも強い輝炎を燃焼表面近くから発生している。ダブルベース推進薬の典型的な炎構造を有する触媒無添加推進薬の輝炎の形状と発生条件は圧力および試料サイズによって影響され、圧力の低下および試料辺長の短縮に伴って影響が大きくなることを見出した。Fig. 6に試料サイズによる輝炎の発生状況の違いの一例を示す。輝炎は両試料共に燃焼表面上ほぼ同距離のところから発生しているが、輝炎の底部の幅について注目すると、試料辺長が6×6mmの場合は試料幅と輝炎底部の幅は同等であり、3×3mmの場合は試料幅よりも輝炎底部の幅が狭くなっていることがわかる。試料サイズによる輝炎発生状況への影響は圧力を低くすると更に明瞭に表われ、試料をある大きさより小さくすると輝炎がまったく見られなくなることを観

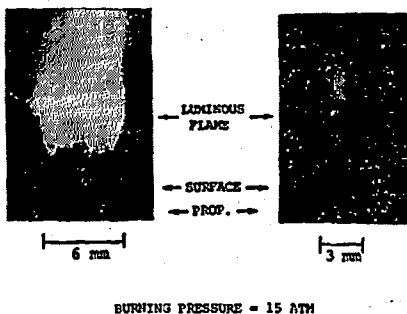


Fig. 6 Effect of sample size on flame structure showing that diffusion effect becomes larger as sample size becomes smaller

察した。このような現象を次項において理論的に説明し、爆発熱量に与える影響を定量的に推定する。

3.3 爆発熱量測定における加圧ガス拡散の影響について

ダブルベース推進薬が通常の圧力で燃焼している状態を、反応過程と温度分布を含めて概念的に Fig. 7に示す⁶⁾。この図に示されているように、燃焼表面上には未輝炎層(ダークゾーン)と呼ばれる輝炎が見られない領域が存在する。燃焼表面からこの領域までの距離は圧力の1.5~2.5乗に反比例して0.1mm~20mm位まで大きく変化するが、圧力が10気圧以下になると輝炎層(フレイムゾーン)を生成しなくなることが知られている。Fig. 7のような1次元モデルの場合の爆発熱量 Q_{ex} は、輝炎を発生する圧力領域では $Q_d + Q_f$ であり、輝炎を発生しない低圧領域では Q_d となる。ここで Q_d は燃焼表面に極めて近い発熱準備層(フィッツゾーン)で放出される熱量であり、 Q_f はダークゾーンからフレイムゾーンの間で放出される熱量である。ところで、実際に推進薬を細長い角柱または円柱棒にして加圧容器内で燃焼させた場合は、加圧しているガスが燃焼領域へ拡散することによる影響が圧力の影響と複合して起こることが考えられる。すなわち、ダークゾーン領域へ加圧ガスが拡散し、その結果拡散を受けた領域では反応性ガスの希釈、および温度の低下が起こるために反応速度が低下して輝炎を生成できなくなるような燃焼現象である。このような現象は可燃性ガスが空気中で燃焼する、いわゆる拡散燃焼現象の正反対の燃焼現象と考えることができる。このような燃焼形態を模式的に Fig. 8に示す。図に示されるように L_d をダークゾーンの距離、 L_D を分子拡散により加圧ガスが試料中心軸上まで拡散する距離とすると、輝炎の発生条件はこれら L_d と L_D によって決定することができる。すなわち、この拡散距離 L_D がダークゾーンの距離 L_d より短い場合には、輝炎を発生すべき圧力においても輝炎は発生しないと考えられる。

ここで加圧ガス拡散の影響を拡散理論を応用して定量的に推定し、爆発熱量測定値に与える影響を考えてみる。いま簡単化のため直径 d なる円柱状試料を考え、推進薬とダークゾーンガスの密度をそれぞれ ρ_p 、 ρ_g とし、推進薬の線燃焼速度を r_b 、ダークゾーンでのガス流速を u_g 、平均拡散係数を D_g とする。拡散理論によると、時間 t の間に加圧ガスが中心軸に向う方向へ拡散する距離 \bar{x} は次のようになる⁷⁾。

$$\bar{x} = 2D_g t \quad (1)$$

ここで次のような近似をする。

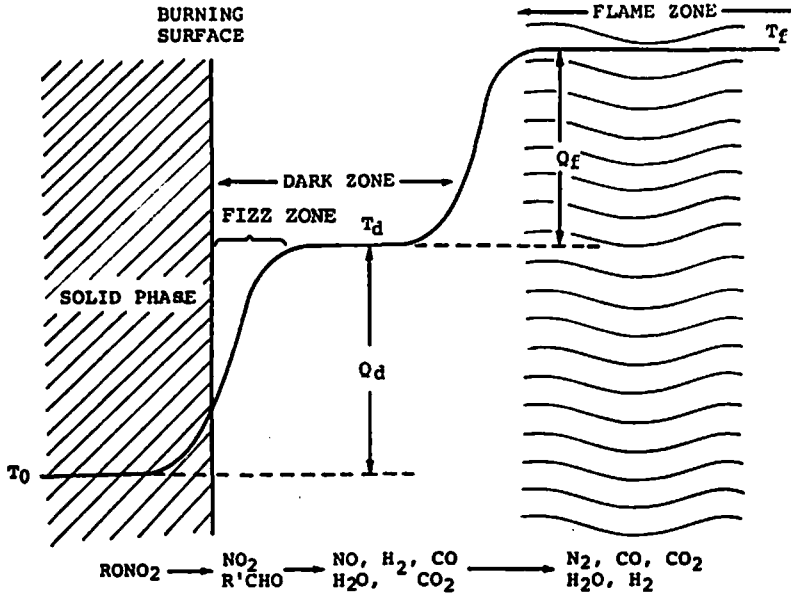


Fig. 7 Schematic representation of the combustion zone, chemical reaction processes and temperature profile for a typical double base propellant

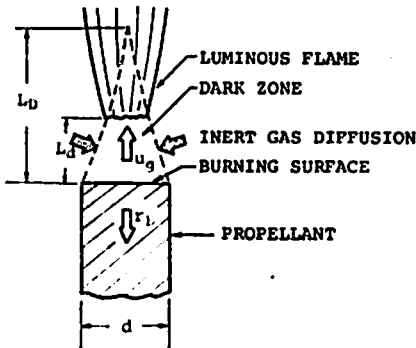


Fig. 8 Schematic representation of the combustion zone affected by the diffusion of pressurized inert gas for a double base propellant strand

$$\bar{x} = d/2 \quad (2)$$

$$t = L_D/u_g \quad (3)$$

$$\rho_p r_b = \rho_0 u_g \quad (4)$$

(1)式に(2)~(4)式を代入して整理すると

$$L_D = d^2 \rho_p r_b / 8D_0 \rho_0 \quad (5)$$

一般に $D_0 \rho_0$ は圧力依存をもたない。また線燃焼速度 r_b を Vieille の法則に従うとして $r_b = ap^n$ で表わし、これを(5)式に代入すると(6)式が得られる。ここで a は定数、 n は圧力指数である。

$$L_D = d^2 \rho_p a p^n / 8D_0 \rho_0 \quad (6)$$

$$\equiv K d^2 P^n$$

ここで、 $K = a \rho_p / 8D_0$ である。

ところでダークゾーンの長さは次のように表わされる⁹⁾。

$$L_d = C P^{n-m} \quad (7)$$

ここで C は定数、 n は圧力指数、 m はダークゾーンでの気相反応次数である。

輝炎が加圧ガスの拡散のために消失するのは $L_D \leq L_d$ の場合であり、輝炎を発生する限界圧力 P_{FL} においては $L_D = L_d$ となるから

$$K d^2 P_{FL}^n = C P^{n-m}$$

両辺を整理して対数をとると次のようになる。

$$\log P_{FL} \sim -(2/m) \log d \quad (8)$$

m はダブルベース推進薬では薬種によらず 2.5 であるといわれており⁹⁾、この結果 P_{FL} を $\log P_{FL} \sim \log d$ に対してプロットすると直線関係が得られ、傾きは -0.8 になると推定される。

そこで触媒無添加のダブルベース推進薬について、試料サイズと圧力の組合せを変えて透視型燃焼器内で燃焼させ、輝炎の発生状況を写真撮影し理論との比較を行った。実験結果を Fig. 9 に示すが P_{FL} はストランドの最小辺長の -0.6 乗に比例しており、理論的に推定した傾向と良い一致を示している。

これにより拡散理論の適用の正しいことが証明され

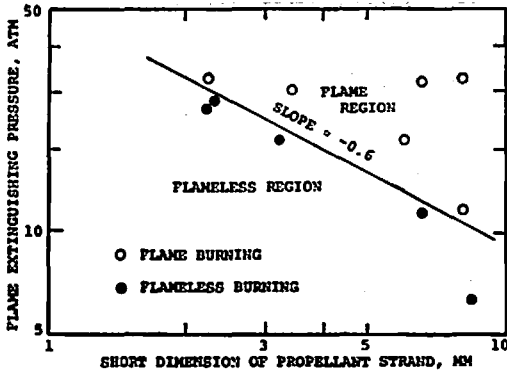


Fig. 9 Effect of propellant-sample on pressure of flame limits showing that experimental results agree fairly with theoretical prediction

たので、次に拡散の影響によって爆発熱量がどの程度低下するかを考える。いま燃焼面積を S_B 、輝炎を発生している底部面積を S_F とすると見掛け上の爆発熱量 $(Q_{ex})_{app}$ は次のようになる。

$$(Q_{ex})_{app} S_B = Q_d S_B + Q_f S_F \quad (9)$$

両辺を S_B で割り、 S_F/S_B を拡散理論を用いて L_d 、 L_D で表わすと $(Q_{ex})_{app}$ は次のようになる。

$$(Q_{ex})_{app} = Q_d + Q_f \left\{ 1 - \left(\frac{L_d}{L_D} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (10)$$

ただし、 $L_D \geq L_d$

⑩式から、高圧でダークゾーン距離 L_d が極めて短くなると $(Q_{ex})_{app} \approx Q_d + Q_f$ となり、 $L_d = L_D$ では $(Q_{ex})_{app} = Q_d$ となることがわかる。このようにダブルベース推進薬の爆発熱量は加圧ガスの拡散によって大きく影響される。この拡散の影響については従来まったく考慮されておらず、今までに報告されている低圧領域の爆発熱量測定データについては充分な吟味が必要である。しかしながら、ニッケル粉末を添加したダブルベース推進薬の場合には輝炎が燃焼表面に近づいているため低圧でも L_d が小さく $L_d < L_D$ となり⑩式より $(Q_{ex})_{app} \approx Q_d + Q_f$ となる。すなわち爆発熱量測定値はほぼ真の爆発熱量であり、試料サイズにはほとんどよらないことがわかった。

4. 結論

静止型ボンブ熱量計を用いて爆発熱量の圧力依存性を求める方法を実験的検討に基づいて確立することができた。測定試料として触媒無添加ダブルベース推進薬と、これに4%のニッケル微粉末 (5μ) を添加した推進薬を用いて次のような点が明らかになった。

- (1) ダブルベース推進薬の低圧領域における爆発熱量測定値は、加圧ガスの拡散の影響を受けて見掛け上低下することがわかった。拡散の影響については従来考慮されていなかったが、本研究により拡散理論を適用して定量的に示すことができた。
- (2) 低圧領域における爆発熱量と燃焼速度の間にはまったく相関がみられず、爆発熱量と燃焼速度に比例関係が成り立つとする経験則の解釈、適用範囲について一考を要することがわかった。
- (3) ニッケル粉末を添加したダブルベース推進薬は低圧力下でも爆発熱量はほとんど低下しない。またニッケル添加によって輝炎は燃焼表面近傍で発生するため、低圧力下でも爆発熱量は加圧ガスの拡散の影響を受けない。

文 献

- 1) Kubota, N., Kimura, J., Masamoto, T., Andoh, E., Proceedings of the Eleventh International Symposium on Space Technology and Science, (Tokyo, 1975)
- 2) 佐々木正治「熱量」コロナ社 (1966)
- 3) Crawford, B. L., Huggett, C. and McBrady, J. J., Rep. 18, Univ. of Minnesota (1944)
- 4) NASA SP-8064 (1971)
- 5) Lenchitz, C. and Haywood, B., Comb. & Flame 10, 140 (1966)
- 6) Huggett, C., Bartley, C. E. and Mills, M. M., "Solid Propellant Rocket," Princeton University Press (1960)
- 7) Lewis, B. and Elbe, G. V., "Combustion, Flames and Explosions of Gases," Academic Press (1960)
- 8) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H. and Summerfield, M., AIAA J. 12, 1709 (1974)

**Effect of inert-gas diffusion on heat of explosion
measurement of double base propellants**

by J. Kimura and N. Kubota

The effect of pressure on the heat of explosion has been tested on double base propellants at low pressures. The measurements were carried out using a conventional closed bomb calorimeter with a variety of propellant samples. The measured heat of explosion was about constant above 40 atm, but decreased with decreasing pressure below this pressure. It was found that the decreased heat of explosion at low pressures was due to not only the burning pressure but the diffusion effect of the pressurizing inert gas. The results of the flame-structure observation showed that the inert gas diffused into the decomposed gas above the burning surface of the propellant sample prior to the completion of the flame reaction. Thus, the flame reaction was prevented by the diffused inert gas which diluted and cooled the decomposed gas. On the other hand, the heat of explosion of the propellant with 4% nickel powder was about constant above 3 atm. Observavation of the flame showed the flame reaction was accelerated by the addition of nickel powder and the luminous flame approched the burning surface. Thus, the diffusion effect on the heat of explosion measurements was not significant and the measured heat of explosion appeared to be independent of the propellant sample size. In addition, the theoretical model proposed in this study describes well the effect of inert-gas diffusion on the measured heat of explosion.

(Third Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan De-fense Agency, Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.)