

高エネルギーCMDB推進薬の燃焼速度特性 (I)

—基本推進薬の燃焼特性—

青木 一郎*

ダブルベース推進薬の単位質量当たりに含まれるエネルギー含有量の燃焼速度に影響を与える物理特性量を明確にするため、燃焼波構造を研究した。窒素ガスにより加圧されたチムニー型燃焼器のなかでストラシド試験片を燃焼させ、火炎の観察及び火炎の温度分布を測定した。最終火炎温度は燃焼速度に直接的には影響を与えていないことがわかった。また、推進薬のエネルギー含有量すなわち最終火炎温度が増すとダークゾーンの温度が増加する。このダークゾーン内の温度の増加とともに推進薬の燃焼速度は増加する。これはエネルギー含有量が増すとフィズゾーン内のNO₂ガスが増すことによって、反応がより加速されていることを示し、推進薬燃焼表面での温度勾配すなわち熱流束が増すことによって燃焼速度が増加することがわかった。

1. 緒言

一般に、ダブルベース推進薬の燃焼速度は圧力の増加とともに増加する。これはダブルベース推進薬の燃焼中の気相の反応が圧力の増加とともに増加し、この気相反応ゾーンから推進薬の燃焼表面への熱流束が推進薬の燃焼速度を増加することを示している。この点において、今まで、多くの実験的及び理論的研究が行われてきた^{1)~15)}。一方、ダブルベース推進薬の燃焼速度は推進薬に含まれるエネルギー含有量、例えば爆発熱量を増すことによって、増加することも知られている。ダブルベース推進薬のエネルギー含有量を変えると、物理特性量として何が変化し、そして、その物理特性量がどのように燃焼速度に影響を与えるかを明確に検討した報告は極めて少ないのが現状である¹⁶⁾。そこで、ダブルベース推進薬の爆発熱量を変化させた試料を用意し、ダブルベース推進薬の火炎構造について検討を加え、ダブルベース推進薬のエネルギー含有量の燃焼速度に影響を与える物理特性量を明確にすることを試みた。本研究では、第一報として、高エネルギーCMDB (Composite Modified Double-Base: コンポジット化ダブルベース) 推進薬の基本推進薬となるダブルベース推進薬の燃焼速度特性について述べる。

2. 供試ダブルベース推進薬と物理特性量

供試したダブルベース推進薬の組成と爆発熱量を Table 1 に示す。ニトロセルロース (NC) とニトログリセリン (NG) の混合比を一定にして、可塑剤としてのジエチルフタレート (DEP) の濃度を変えることによって含有エネルギーとしての爆発熱量を変化させた。DEP の少ないほど爆発熱量は大きくなる。すなわち、推進薬の爆発熱量の大きさの順は、EC-1, EC-2, EC-3, EC-4, EC-5 となる。この爆発熱量を変えることによって、燃焼速度特性に影響を与えると考えられる物理特性量として、燃焼温度を考え、Gordon 等¹⁷⁾ による理論燃焼計算プログラムを使用して燃焼温度すなわち最終火炎温度、主要燃焼生成ガスのモル分率を求めた。爆発熱量と最終火炎温度の関係を Fig. 1 に示す。最終火炎温度はダブルベース推進薬のエネルギー含有量、すなわち、爆発熱量に比例して増加する。また、圧力を 0.2~10 MPa まで変化させた場合、最終火炎温度はほとんど変化しないが、爆発熱量が増すと若干変化するようになる。最終火炎温度と主要燃焼生成ガスのモル分率の関係を Fig. 2 に示す。CO 及び H₂ ガスは最終火炎温度の増加とともに減少し、CO₂ 及び H₂O ガスは最終火炎温度が増加するとともに増加する。これはダブルベース推進薬が通常、燃料過剰にできているため、エネルギー含有量、すなわち、爆発熱量を増加させることは酸化剤成分が増加することに相当し、化学量論比に近づくことによるものである。また、最終火炎温度が増すと、N₂ ガスも増

1996年4月1日受理

*日産自動車株式会社 宇宙航空事業部 研究開発センター
〒350-11 埼玉県川越市市場新町21-1
TEL 0492-31-1111
FAX 0492-31-1116

Table 1 Specification of double-base propellants and heat of explosion

Propellant	NC	NG	DEP	2NDPA	Hexp
EC-1	53.0	40.5	4.0	2.5	4575×10^3
EC-2	51.3	39.3	7.0	2.4	4207×10^3
EC-3	50.2	38.4	9.0	2.4	3952×10^3
EC-4	48.0	36.7	13.0	2.3	3453×10^3
EC-5	45.8	35.0	17.0	2.2	2955×10^3

NC=nitrocellulose (12.2N%), NG=nitroglycerine
 DEP=diethylphthalate, 2NDPA=2-nitrodiphenylamine
 Hexp=heat of explosion, J/kg

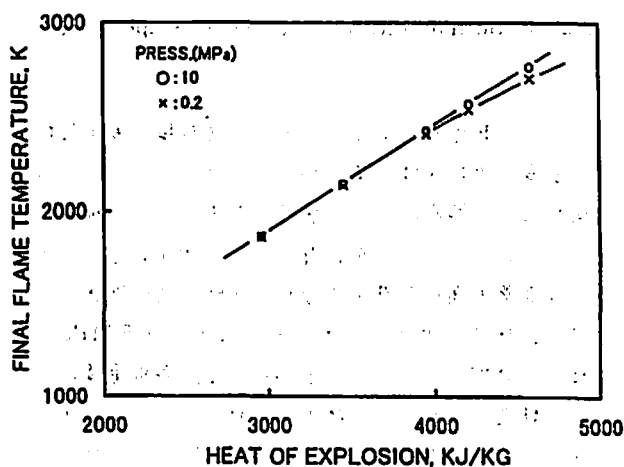


Fig. 1 Final flame temperature vs. heat of explosion

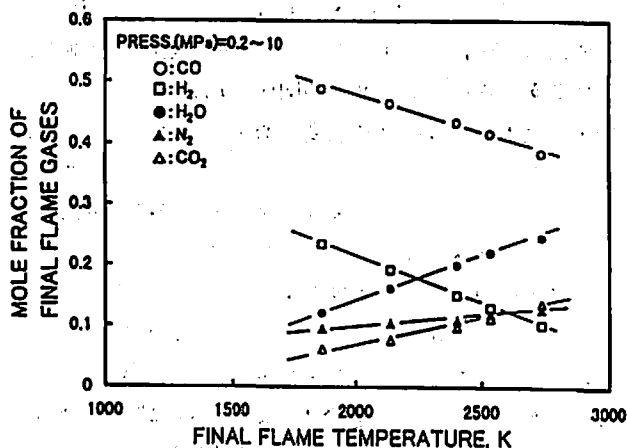


Fig. 2 Mole fraction of final flame gases vs. final flame temperature

加する。この N_2 ガスはダブルベース推進薬を構成する硝酸エステル、ニトロセルロース及びニトログリセリンの分子中に、酸化剤成分としての $O-NO_2$ のNとして存在し、そこから発生する。したがって、この N_2 ガスは、ダブルベース推進薬中では、 $O-NO_2$ の形で存在し、気相のフィズゾーンでは、 NO_2 ガスから NO ガスへ変化し、ダークゾーンでは、 NO ガスで、最終

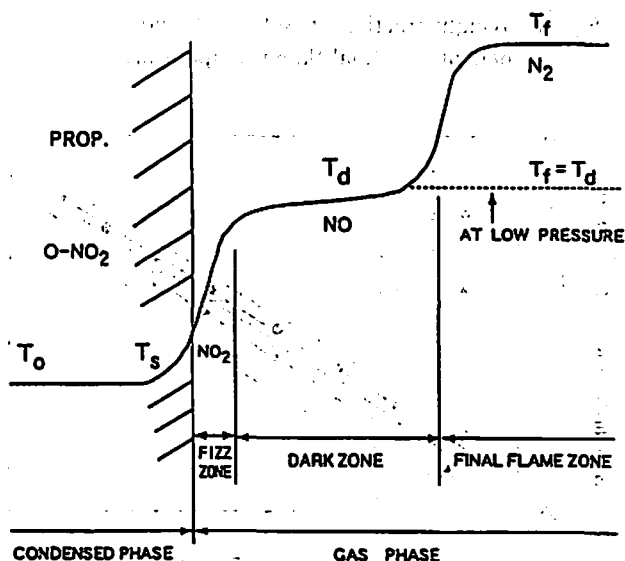


Fig. 3 Successive reaction zones of a typical double-base propellant

火炎すなわち輝炎のゾーンでは、 N_2 ガスで存在することが知られている。その状況を温度分布、すなわち、推進薬初期温度 T_0 、推進薬表面温度 T_s 、ダークゾーン温度 T_d 、最終火炎温度 T_f とともにFig. 3に示した。ダブルベース推進薬の組成によって、少し異なるが、約0.9 MPa以下においては、 NO ガスは最終燃焼ガスの N_2 ガスにはならず、火炎温度もダークゾーン温度の T_d のままとなる。 N_2 ガスの発生まで $O-NO_2$ の変化及び温度の分布はFig. 3に示すとおりである。最終火炎温度に至るまでに酸化剤成分は NO_2 から NO 、 N_2 に変化するため、推進薬中の NO_2 、 NO 、 N_2 の重量分率と最終火炎温度の関係を求め、Fig. 4に示した。 NO_2 、 NO の重量分率が増すと、 N_2 の重量分率も増し、最終火炎温度も増加する。

3. 実験

燃焼速度特性はチムニー型ストランドバーナーの中で $7\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ の断面を持ち、長さ約70 mmのストランド試験片を窒素ガスの加圧下で燃焼させることによ

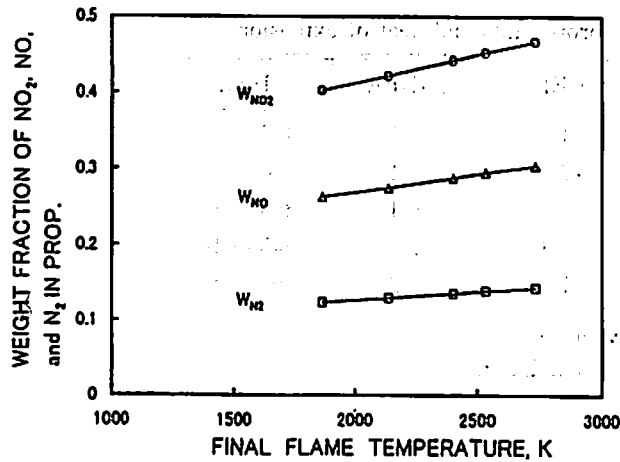


Fig. 4 Weight fraction of NO_2 , NO , and N_2 in propellants vs. final flame temperature

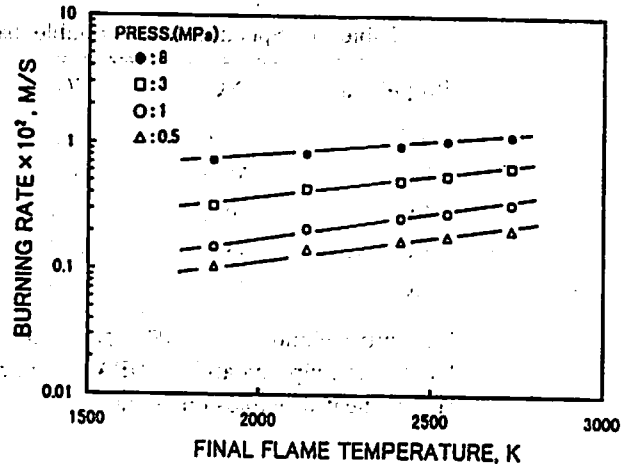


Fig. 6 Burning rate vs. final flame temperature

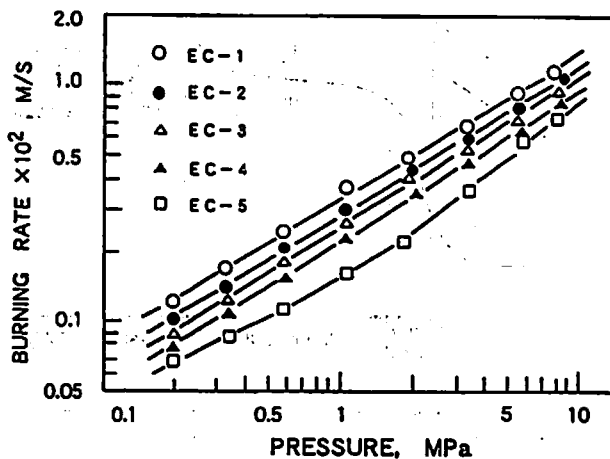


Fig. 5 Burning rates of the propellants used in this study

て調査した。燃焼状況は観測窓付ストラッドバーナーを用い、窒素ガスの加圧下で燃焼中の写真撮影により、また、ダークゾーン温度は推進薬の中に埋め込んだ線径 $50\mu\text{m}$ の Pt-PtRh 13% 熱電対を使用して測定し、フィズゾーン内の温度も同様に推進薬の中に埋め込んだ線径 $2.5\mu\text{m}$ の Pt-PtRh 10% の微細熱電対を使用して行った¹⁸⁾。

4. 実験結果と考察

4.1 最終火炎温度と燃焼速度

供試したダブルベース推進薬の燃焼速度特性を両対数表示で Fig. 5 に示す。圧力の増加とともに燃焼速度は直線的に増加する。エネルギー含有量の多い推進薬ほど燃焼速度が大きいことがわかる。このデータをもとに、各推進薬の最終火炎温度と測定した燃焼速度の関係を片対数表示で Fig. 6 に示す。エネルギー含有量すなわち、最終火炎温度が増すとともに、直線的に燃焼速度は増加し、圧力が増すとともに、燃焼速度は増加する。しかし、圧力の変化によって、その勾配は余り変

化しない。Fig. 6 により、エネルギー含有量を表す最終火炎温度と燃焼速度の関係が得られたので、火炎の写真撮影による観察により、最終火炎すなわち、輝炎が発生しているかどうかを調査した。一例を Fig. 7 に示す。推進薬表面から輝炎すなわち最終火炎先端までの長さは、圧力の減少とともに長くなり、0.5 MPa では輝炎が発生していないことがわかる。各推進薬について、輝炎すなわち、最終火炎の発生しなくなる圧力を求めると、約 0.9 MPa であることがわかった。この約 0.9 MPa 以下では、各推進薬とも最終的な火炎温度はダークゾーン温度 T_d のままであり、輝炎の発生する最終火炎温度 T_f まで到達していない。Pt-PtRh 13% 熱電対を用いてダークゾーン温度を計測し、各推進薬の最終火炎温度との関係を Fig. 8 に示した。輝炎の発生する最終火炎温度が増すにしたがい、また、圧力が増すにしたがい、計測したダークゾーン温度は増加することがわかる。輝炎の発生する最終火炎温度については理論計算により、また、ダークゾーンについては実測値を用い、各推進薬について、圧力と火炎温度の関係を Fig. 9 に示す。エネルギー含有量の多い EC-1 推進薬とエネルギー含有量の少ない EC-5 の温度差を比較すると、最終火炎温度では温度差が 881 K あるが、ダークゾーン温度では、温度差は 140~200 K と少なくなっていることがわかる。圧力が約 1 MPa 以上においては、各推進薬とも輝炎が発生し、最終火炎温度に到達している。しかしながら、圧力が 0.9 MPa 以下においては、輝炎は発生せず、最終的な火炎温度はダークゾーンの温度と等しくなる。したがって、各推進薬とも約 0.9 MPa を境にして火炎の温度は不連続的に変化する。この火炎温度を使用して、再度、火炎温度と燃焼速度の関係を圧力を変化させて整理した結果を Fig. 10 に示す。この Fig. 10 から、最終的な火炎温度と燃焼速度には直接的には因果関係のな

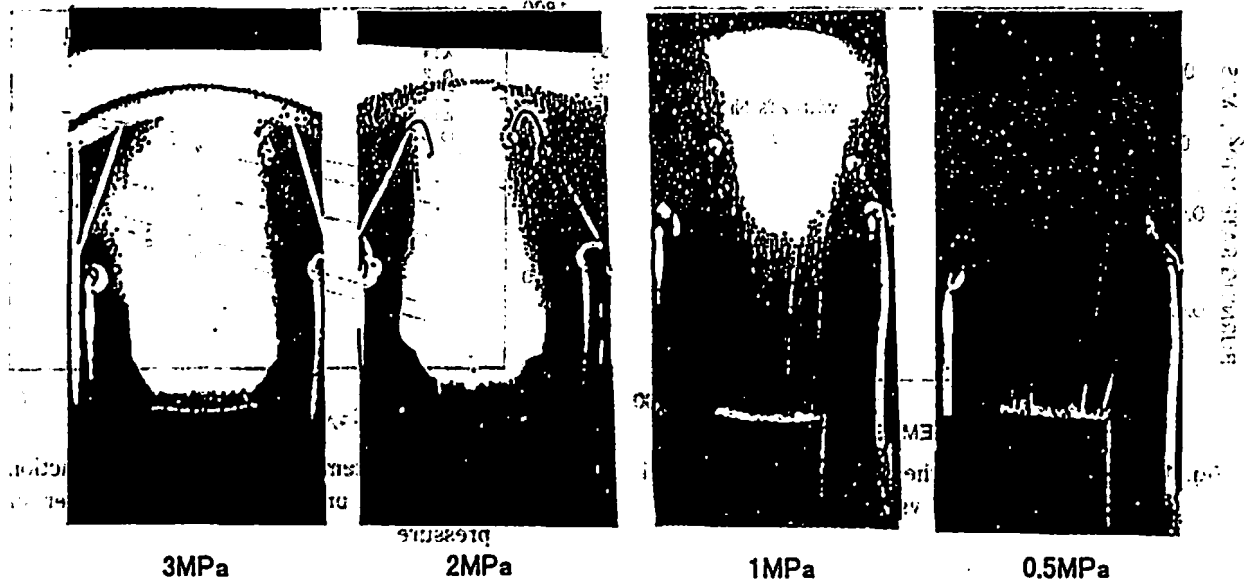


Fig. 7 Flame-structures of EC-1 propellant at different pressures

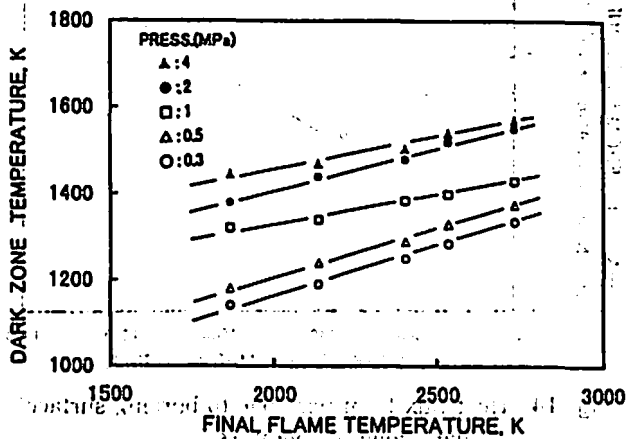


Fig. 8 Dark zone temperature vs. final flame temperature as a parameter of pressure

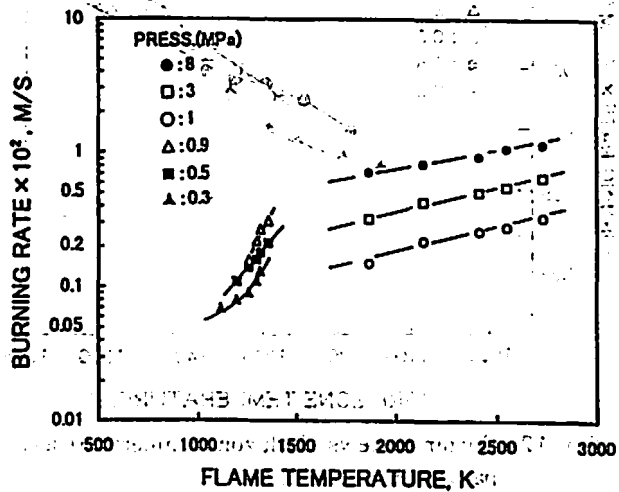


Fig. 10 Burning rate vs. flame temperature

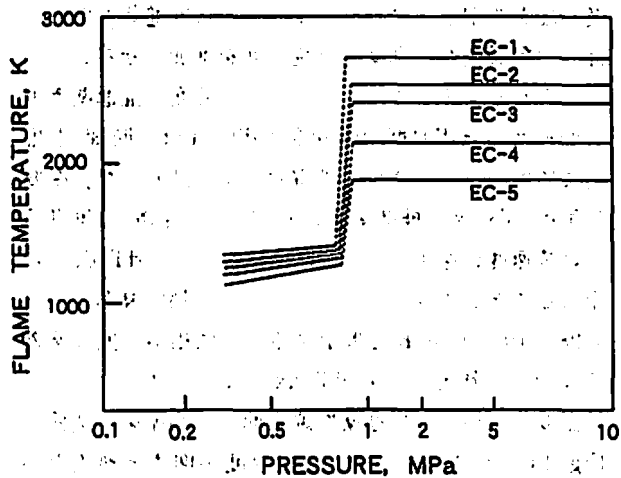


Fig. 9 Flame temperature of propellants vs. pressure

いことがわかる。約0.9 MPaを境にして、輝炎が発生したり、しなかったりするため、火炎温度は急激に

不連続的に変化することになる。Fig. 5に示した各推進薬の燃焼速度特性を見ても、約0.9 MPaにおいて、火炎温度の急激な変化があるにも関わらず、燃焼速度は連続的に変化している。このことは、最終的な火炎温度と燃焼速度は直接的には因果関係のないことを示している。また、0.35 MPaで輝炎を発生しないダブルベース推進薬と、そのダブルベース推進薬に外割で2%のニッケルを添加すると、0.35 MPaの低圧下においてさえ、輝炎を発生することがわかる。このダブルベース推進薬とニッケルを2%添加したダブルベース推進薬の火炎温度と燃焼速度の関係をFig. 11に示した¹⁹⁾。最終的な火炎温度が増しても燃焼速度は変化しない。このデータからも最終的な火炎温度と燃焼速度には直接的には因果関係のないことがわかる。

4.2 ダークゾーン温度と燃焼速度の関係

上述のように、最終的な火炎温度と燃焼速度には、

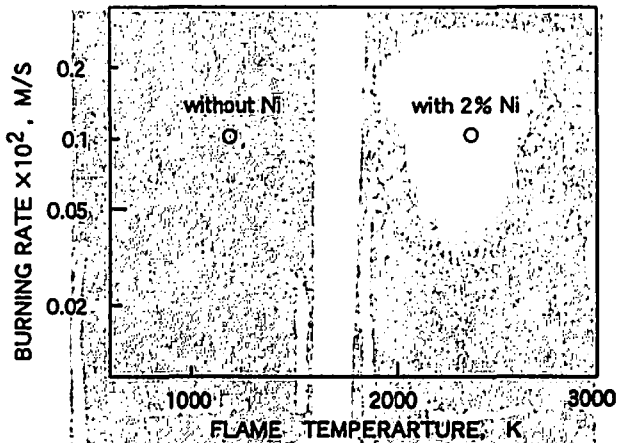


Fig. 11 Burning rate of the propellants without Ni and with 2% Ni vs. flame temperature

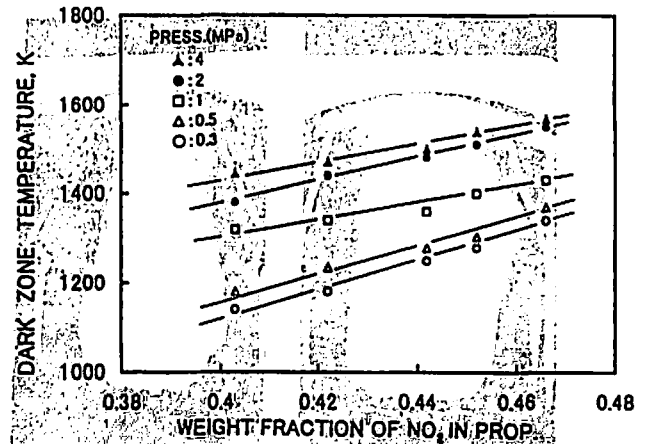


Fig. 13 Dark zone temperature vs. weight fraction of NO_2 in propellant as a parameter of pressure

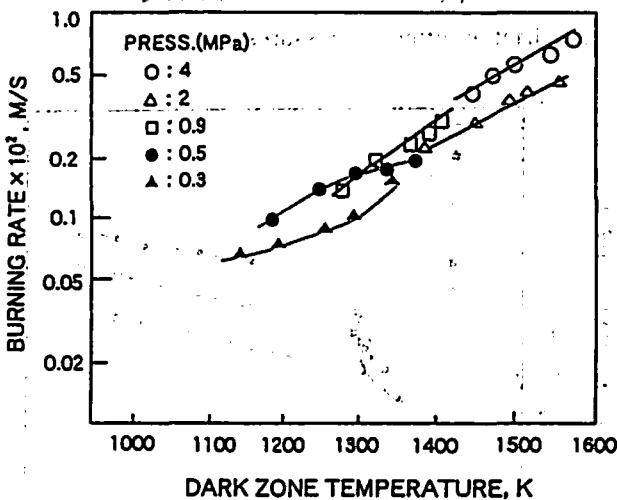


Fig. 12 Burning rate vs. dark zone temperature as a parameter of pressure

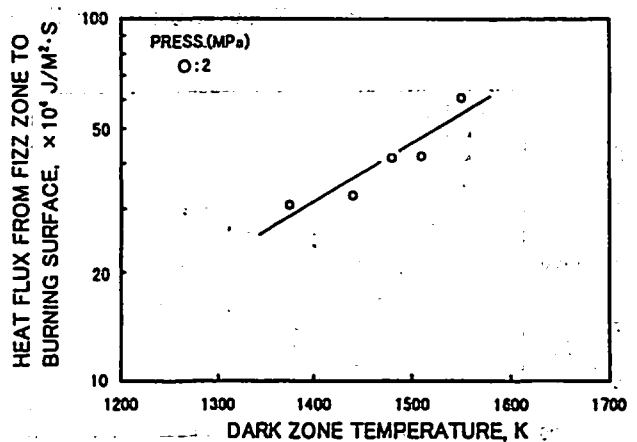


Fig. 14 Heat flux from fizz zone to burning surface vs. dark zone temperature

直接的には因果関係がないことがわかった。そのため、Fig. 8 に示したように、エネルギー含有量を示す最終火炎温度が増すと、ダークゾーン温度が増加することがわかっている。各推進薬について測定したダークゾーン温度と燃焼速度の関係を Fig. 12 に示す。データのばらつきはあるが、ダークゾーン温度が増すと燃焼速度は増加する傾向は見て取れ、直接的に因果関係のあることが予測される。

4.3 ダークゾーン温度と推進薬表面への熱流束

ダークゾーン温度は、フィズゾーン内の反応によって決定される。Fig. 3 に示すように、燃焼火炎のフィズゾーンでは、酸化剤としての NO_2 ガスが急激に反応して NO ガスに変化するため、ダブルベース推進薬中の NO_2 の重量分率とダークゾーン温度の関係を求め、Fig. 13 に示した。エネルギー含有量を示す推進薬中の NO_2 の重量分率が増すと、また、圧力が増すと、ダークゾーン温度は増加する。フィズゾーンでは酸化

剤 NO_2 ガスと燃料ガスが反応し、その反応速度が温度勾配を決定し、気相反応ゾーンから推進薬の燃焼表面への熱流束が推進薬の燃焼速度を増加させることが考えられる。そこで、ダークゾーン温度と推進薬燃焼表面近傍の気相温度の時間変化 dT/dt (t : 時間) を推進薬に埋め込んだ微細な熱電対により計測した。温度勾配 dT/dx (x : 推進薬燃焼表面からの距離) は推進薬の燃焼速度 r_b を用いて、 $dT/dx = (1/r_b) \cdot dT/dt$ から求めることができる。フィズゾーンの熱伝導率を $\lambda_f = 6.28 \times 10^{-2} \text{ J/m} \cdot \text{K}$ と仮定すると、気相から推進薬燃焼表面への熱流束は $\lambda_f \cdot dT/dx$ となる。ダークゾーンの温度と気相から推進薬燃焼表面への熱流束の関係を Fig. 14 に示す。ダークゾーン温度が増すと熱流束が増加することがわかる。この熱流束の増加により、燃焼速度が増加することになる。

5. 結 言

エネルギー含有量を変化させたダブルベース推進薬を供試することによって、ダブルベース推進薬のエネルギー

ギ含有量と燃焼速度の関係について研究を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) ダブルベース推進薬のエネルギー含有量を表す爆発熱が増すと、物理特性量としての最終火炎温度も増加する。
- (2) 最終火炎温度が高いほど燃焼速度は速くなる。しかし、約0.9 MPaの圧力で、実際には最終火炎すなわち、輝炎が発生しなくなるが、推進薬の燃焼速度は連続的に変化する。また、ニッケルを添加すると、0.35 MPaにおいてさえ、輝炎が発生するようになるが、輝炎が発生しない推進薬と輝炎が発生する推進薬で、燃焼速度は変化しない。このことから、最終的な火炎温度は燃焼速度に直接的には影響を与えていないことがわかった。
- (3) 推進薬のエネルギー含有量すなわち、最終火炎温度が増すとダークゾーンの温度が増加する。これはエネルギー含有量が増すとフイズゾーン内のNO₂ガスが増すことによって、反応がより加速されていることを示し、推進薬燃焼表面への温度勾配すなわち、熱流束が増すことによって燃焼速度が増加することがわかった。
- (4) したがって、ダブルベース推進薬のエネルギー含有量すなわち、爆発熱量を増すことは、最終的な火炎温度を増加することになり、たとえ、輝炎が発生しない燃焼の場合においても、少なくとも、ダークゾーン温度を増加させることになり、燃焼速度に影響を与えるフイズゾーン内の反応を加速させていることがわかった。

謝辞
本研究を行うにあたり、適切なご指導をいただいた防衛庁技術研究本部第3研究所久保田浪之介所長にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) Crawford, B. L., C., and McBrady, J. J., "The Mechanism of the Burning of Double-Base Propellants," *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, Vol. 54, June 1950, pp. 854 - 862.
- 2) Huggett, C., "Combustion of Solid Propellants," *Combustion Processes: High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion Series*, Vol. 2, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1956, pp. 514 - 574.
- 3) Adams, G. K., "The Chemistry of Solid Propellant Combustion: Nitrate Ester or Double-Base Systems," *Proceedings of the Fourth Symposium on Naval Structural Mechanics*, Purdue University, Lafayette, Ind., April 1965, pp. 117

- 147.

- 4) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., "The Mechanism of Super-Rate Burning of Catalyzed Double-Base Propellants," Rept. AMS-1087, Department of Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, Princeton, N. J., March 1973.
- 5) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M., "Site and Mode of Action of Platonizers in Double Base Propellants," *AIAA Journal*, Vol. 12, Dec. 1974, pp. 1709 - 1714.
- 6) Sotter, J. G., "Chemical Kinetics of the Cordite Explosion Zone," *Tenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1965, pp. 1405 - 1411.
- 7) Heller, C. A. and Gordon, A. S., "Structure of the Gas Phase Combustion Region of a Solid Double Base Propellant," *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 59, Aug. 1955, pp. 773 - 777.
- 8) Parr, R. G. and Crawford, B. L., "A Physical Theory of Burning of Double-Base Rocket Propellant," *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, Vol. 54, June 1950, pp. 929 - 954.
- 9) Rice, O. K. and Ginell, R., "Theory of Burning of Double-Base Rocket Propellants," *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, Vol. 54, June 1950, pp. 885 - 916.
- 10) Kubota, N., "Role of Additives in Combustion Wave and Effects on Stable Combustion Limit of Double-Base Propellants," *Propellants and Explosives*, Vol. 3, Dec. 1978, pp. 163 - 168.
- 11) Lengelle, G., Duterque, J., Verdier, C., Bizot, A., and Trubert, J. F., "Combustion Mechanisms of Double Base Solid Propellants," *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1979, pp. 1443 - 1451.
- 12) Dauerman, L. and Tajima, Y. A., "Solid-Phase Reactions of a Double-Base Propellant," *AIAA Journal*, Vol. 6, April 1968, pp. 678 - 683.
- 13) Kubota, N., "Determination of Plateau Burning Effects of Catalyzed Double-Base Propellant," *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1979, pp. 1435 - 1441.
- 14) Beckstead, M. W., "Model for Double-Base Propellant Combustion," *AIAA Journal*, Vol. 18,

Aug. 1980, pp. 980 - 985.

15) Cohen, N. S., "Analysis of Double-Base Propellant Combustion," AIAA Paper 81-0120, Jan. 1981.

16) Aoki, I. and Kubota, N., "Combustion Wave Structures of High- and Low-Energy Double-Base Propellants," AIAA Journal, Vol. 20, No. 1, Jan. 1982, pp. 100 - 105.

17) Gordon, S. and McBride, B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance,

Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations," NASA SP-273: 1971.

18) Sabadell, A. J., Wenograd, J., and Summerfield, M., "Measurement of Temperature Profiles through Solid Propellant Flames using Fine Thermocouples," AIAA Journal, Vol. 3, Sept. 1965, pp. 1580 - 1584.

19) 久保田浪之介：ニッケル化合物を添加したダブルベース推進薬の燃焼安定性，技術研究本部技報 - 710 防衛庁技術研究本部 昭和52年7月。

Burning rate characteristics of energetic CMDB propellants (I) — Combustion characteristics of basic propellant —

by Ichiro AOKI*

The combustion wave structure of double-base propellants as basic propellant was studied in order to elucidate physical properties that had an effect of energy contained in propellant unit mass on burning rate by observing the propellant flame and by measuring temperature distribution of this flame. Experiments were conducted by using a strand burner pressurized by nitrogen gas. Final flame temperature does not play a significant role in burning rate of double-base propellants directly. Dark zone temperature increases as the energy contained in the propellants, namely, final flame temperature increases. Burning rate of the propellants increases with the increase of this dark zone temperature. This means that the reaction rate of fizz zone is accelerated by the increase of NO₂ gas resulting from the increase of the energy contained in propellants. Therefore, the burning rate of propellants increases with increasing the temperature gradient, namely, the heat flux from fizz zone to burning surface of the propellants.

(*Research and Development Center, Aerospace Division, Nissan Motor Co., Ltd., 21-1, Matobashinmachi, Kawagoe City, Saitama, 350-11 Japan)