

ホウ素/硝酸カリウム混合物の極低温における燃焼特性

蓮江和夫*, 田村久幸*

ホウ素/硝酸カリウム混合物の燃焼速度を減圧下から加圧下において測定した。初期温度は液体窒素温度, ドライアイス温度, 室温とした。いずれの温度においても混合物は燃焼し, 約0.5MPa付近で燃焼機構の変化を示す燃焼速度の変化が見られた。燃焼速度の不連続性は, 化学反応律速から拡散律速に変わるためと推定される。各混合物は極低温においても燃焼し, 温度感度は一般の推進薬の温度感度よりやや小さかった。

1. 緒言

ホウ素は反応熱量が大きいため点火薬や延時薬の成分として使用されている。又ダクトドケットやラムジェット用の燃料として使用するための基礎研究も行われている¹⁻⁴⁾。

ホウ素/硝酸カリウム系混合物はロケット推進薬, 自動車用エアバッグや救命具などの点火薬として用いられており, 宇宙空間, 寒冷地, 冬季における低温時においても確実に発火しなければならない。本研究では, これまでほとんど研究の行われたことのない, 一般に燃焼が困難になると思われるような極低温, 低圧力における燃焼についての実験を主として行った。

2. 実験方法

2.1 試料

ホウ素はKerr・McGee Chemical Co.製で無定形, 粒径0.6 μ m, 純度91.09%のものを乾燥して用いた。酸化剤として, 乾燥, ふるい分け(100メッシュ通過)した硝酸カリウム(関東化学, 特級)を用いた。混合物4gを加圧して約5 \times 5 \times 70mmのストランドを作製した。見掛け密度はストランドの質量及び寸法を測定して求めた。実験に用いた組成比はバインダーを用いずにストランドを成型できる範囲であるホウ素含有量(以後と略記)40wt%までで, 20wt%から5%ずつ増加させた。40wt%を超えるホウ素を含有するストランドを作製することはできなかった。

表に各組成の空隙率を示す。無定形ホウ素の密度⁵⁾は1.73g/cm³, 硝酸カリウムの密度⁶⁾は2.11g/cm³である。

2.2 燃焼速度測定法

チムニー型ストランド燃焼器(共和技研)を用いて窒素ガス又はアルゴンガス雰囲気中で燃焼試験を行った。シリコン樹脂のレストリクタを施されたストランドが, 直径0.5mmのニクロム線を加熱して着火された。燃焼室圧力はひずみゲージ式圧力変換器(共和電業, PG-100KF-U)を用い, 増幅器を介してペンレコーダーに記録された。燃焼室の圧力変化を測定し, ストランドの着火開始時間と燃焼終了時間から燃焼速度を求めた。Fig. 1に装置の概略を示す。

初期温度の燃焼速度に及ぼす影響を調べるため, 室温の窒素ガス雰囲気中, ドライアイス(昇華点194.6K)及び液体窒素中(沸点77.3K)でストランドを燃焼させた。燃焼室圧力は減圧から加圧まで変化させた。

2.3 反応熱

真空式断熱熱量計(小川サンプリング, OSK150)を用いて試料の反応熱量を測定した。試料量を約1gとし, 酸化剤を含む混合物を約2.5MPaのアルゴン雰囲気中で燃焼させた。X線粉末回折装置(理学電気 Geigerflex RAD-III A)で燃焼残さの同定を試みた。化学平衡計算プログラムSTANJAN⁷⁾を用いて, 反応熱, 断熱火炎温度(以後 T_f と略記)及び燃焼生成物を求めた。

初期条件 温度: 298K, 圧力: 2.53MPaのArガス, 体積: 100ml

仮定した生成物

気相 B, BN, BO, B₂O, B₂O₂, B₂O₃, KBO₂,
K, N, N₂, NO, NO₂, NO₃, O, O₂
液相 B, B₂O₃, K
固相 B, BN, B₂O₃, K₂O, KNO₃, KBO₂, K

1997年5月26日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810 内線2426

FAX 0468-44-5901

Table 1 Porosity of strands

| Composition (B/KNO ₃) | 20/80 | 25/75 | 30/70 | 35/65 | 40/60 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Apparent density (g/cm ³) | 1.70 | 1.65 | 1.61 | 1.56 | 1.52 |
| Theoretical maximum density (g/cm ³) | 2.02 | 2.00 | 1.98 | 1.96 | 1.94 |
| Porosity (%) | 15.8 | 17.5 | 18.7 | 20.4 | 21.6 |

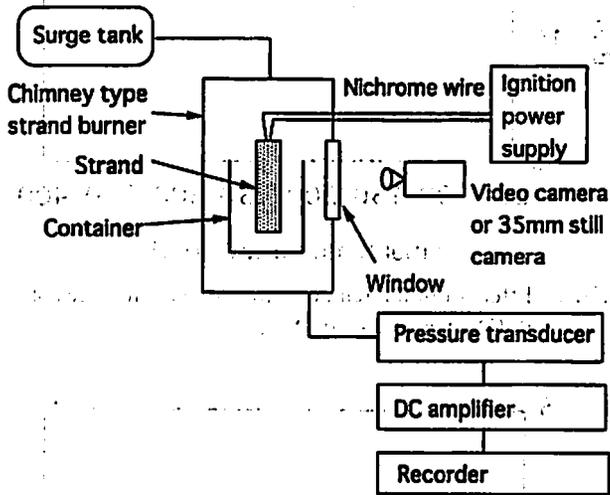


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度

一般に固体推進薬の燃焼速度(以後 r と略記)はVieilleの法則

$$r = ap^n \quad (1)$$

で示される。ここで p は燃焼器内圧力、 n は圧力指数、 a は定数である。ホウ素/硝酸カリウム混合物の燃焼も推進薬と同様の燃焼をすると仮定し、Fig. 2に $\xi = 20\text{wt}\%$ の各初期温度での p と r の関係を示す。いずれの初期温度でも約0.4MPaで不連続な変化が見られた。室温のアルゴン雰囲気中で約0.02と1MPaの r を測定したが、窒素雰囲気中との大きな差は認められなかった。ホウ素含有量25~35wt%では $\xi = 20\text{wt}\%$ とほぼ同様の結果が得られ、 $\xi = 25\text{wt}\%$ ではいずれの初期温度でも約0.4MPa、 $\xi = 30\text{wt}\%$ では室温では約0.6MPa、ドライアイスと液体窒素中では約0.4MPa、 $\xi = 35\text{wt}\%$ では室温では約0.8MPa、ドライアイス中と液体窒素中では約0.4MPaで n の不連続な変化が見られた。

Fig. 3に $\xi = 40\text{wt}\%$ の結果を示す。いずれの初期温度においても、 $\xi = 20\sim 35\text{wt}\%$ で見られた約0.5MPa付近の不連続な変化は認められなかった。室温のアルゴン雰囲気中で約0.5と1MPaの r を測定したところ、0.5MPaではアルゴンガス中の r がわずかに小さく、1

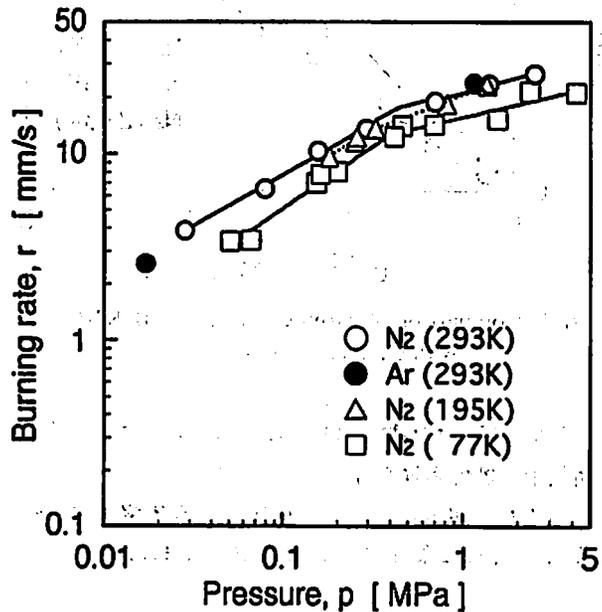


Fig. 2 Burning rate characteristics of B/KNO₃ ($\xi = 20$)

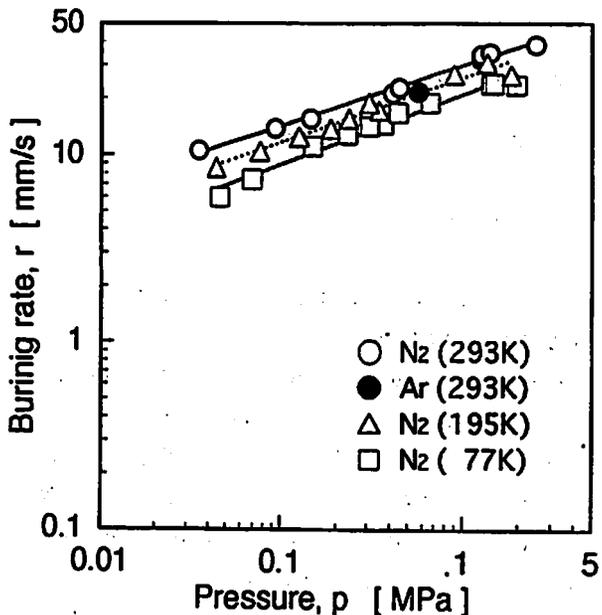


Fig. 3 Burning rate characteristics of B/KNO₃ ($\xi = 40$)

MPaでは差は認められなかった。

窒素ガスとホウ素の反応の可能性が考えられるため¹⁻³⁾、室温のアルゴン雰囲気中で r を測定したが、窒素雰囲気中との差は認められないことがわかった。

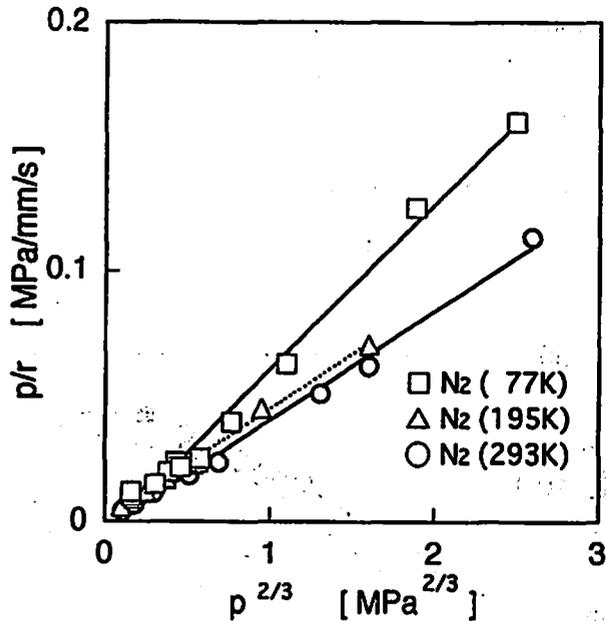


Fig. 4 Comparison of burning rate data of B/KNO₃ ($\xi=30$) with granular diffusion flame model

したがって、本実験では特に断らない限り窒素ガス雰囲気中で燃焼実験を行うこととした。

いずれの組成においても低圧力で液体窒素中の極低温の過酷な条件においても燃焼中断はみられなかった。

Vieilleの式では不連続点が出るため、次の(2)式で表せる粒状拡散炎モデル⁸⁾の適用を考えてみる。

$$\frac{1}{r} = \frac{b}{p} + \frac{c}{p^{1/3}} \quad (2)$$

(2)式は(3)式のように書き替えられる。

$$\frac{p}{r} = b + cp^{2/3} \quad (3)$$

ここで、 b は気相の反応速度にもとづく定数、 c は拡散速度にもとづく定数である。

Fig. 4に $\xi=30$ wt%の結果を示す。他の組成の場合も、 $\xi=40$ wt%を除き、同様に粒状拡散炎モデルの式と良く一致した。このモデルによると低圧力においては化学反応が律速して $r \sim P$ 、高圧力においては拡散過程が律速して $r \sim P^{1/3}$ になる⁸⁾。本実験では低圧側の n は約0.5、高圧側の n は約0.3となった。したがって、 $\xi=20 \sim 35$ wt%では約0.5MPaを境として、これより低圧側では化学反応が主となり、高圧側では拡散過程が主になっているのであろう。また、 $\xi=40$ wt%は本実験範囲において拡散過程が主になっていると思われる。

3.2 初期温度と燃焼速度の関係

Fig. 5に各組成の1MPaにおける r と初期温度(以後

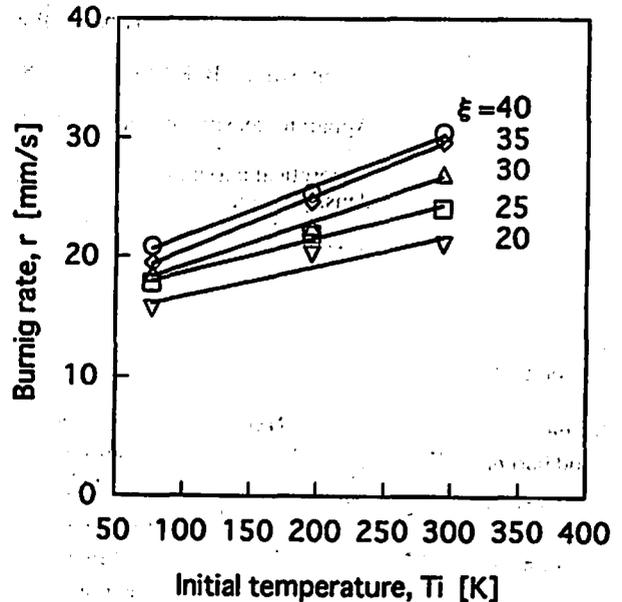


Fig. 5 Effect of initial temperatures on burning rates of B/KNO₃ mixtures at 1MPa

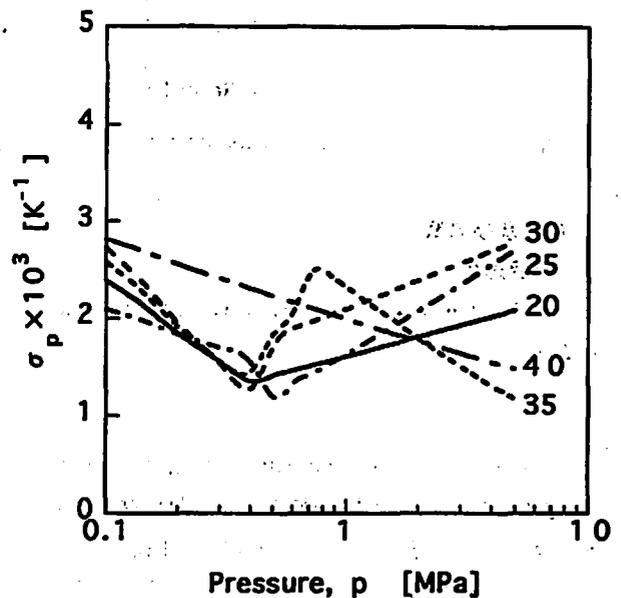


Fig. 6 Temperature sensitivity of burning rates versus pressure for B/KNO₃ mixtures

T_i と略記)の関係を示す。

圧力一定時の T_i 変化による r の変化量を σ_p とすると

$$\sigma_p = \frac{1}{r_0} \frac{r_1 - r_0}{T_1 - T_0} \quad (4)$$

と定義でき、 σ_p は温度変化1K当たりの r の変化率で、 r の温度感度と呼ばれる⁹⁾。温度 T_0 、 T_1 のときの r を各々 r_0 、 r_1 とする。ここでは、 $T_0=77$ K、 $T_1=293$ Kとして σ_p を求めた。いずれの組成の σ_p も $1 \sim 3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ で、これは通常の推進薬の値よりやや小さく⁹⁾、ホウ素/硝酸カリウム点火薬の σ_p とほぼ同じ値¹⁰⁾であった。

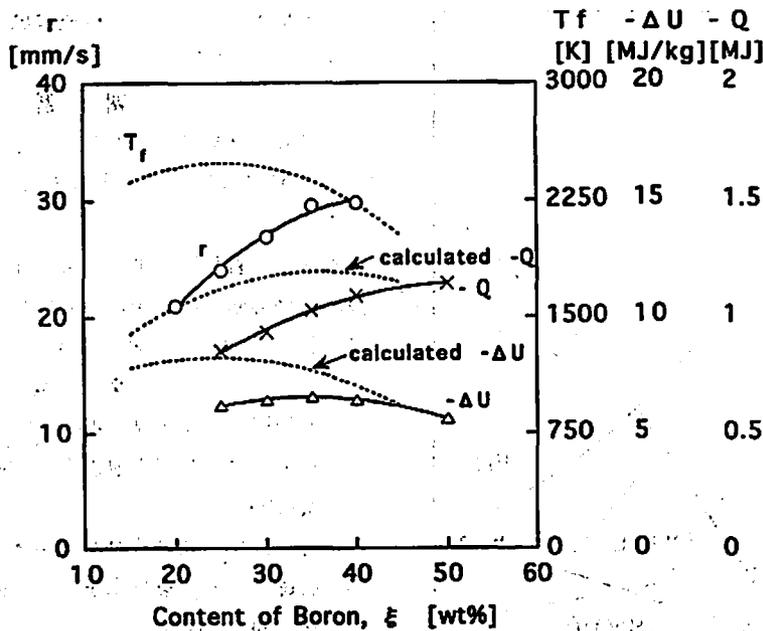


Fig. 7 Combustion parameters versus content of boron
 r: burning rate, T_f : adiabatic flame temperature, ΔU : heat of reaction, Q : heat given off by a mixture containing 1 mol of oxidizer

た。Fig. 6に試験した組成について p と σ_p の関係を示す。 σ_p は r の不連続変化の影響を受け、 $\xi = 35\text{wt}\%$ 以下では約0.5MPa付近で大きく変化し、 $\xi = 35\text{wt}\%$ は0.8MPaにも変化がみられた。 $\xi = 40\text{wt}\%$ は圧力が増すに従って σ_p は小さくなった。

3.3 燃焼速度と組成の関係

Fig. 7に1MPaにおける r と ξ の関係を示す。本実験の範囲では、いずれの T_f でも、 ξ が増すに従って r が増加し、試験した範囲では $\xi = 40\text{wt}\%$ で最大となった。 r の最大値については $\xi = 20\text{wt}\%$ 、0.2MPaで24mm/sの報告²⁾や、 $\xi = 40\text{wt}\%$ 、0.5MPaで粒径50nmのとき約40mm/s、粒径5 μm では約20mm/sの報告¹⁾がある。永石ら¹¹⁾は



の反応を考えている。このときの ξ は15.1wt%である。上記の反応式が成り立つとすると、本実験の最大燃焼速度を示す組成は燃料過剰側にある。これはホウ素が酸化膜に覆われているために完全には反応しないため²⁾ホウ素過剰になったのである。

3.4 反応熱

Fig. 7に各組成の真空式断熱熱量計で求めた定積反応熱(以後 ΔU と略記)の結果を示す。 $\xi = 35\text{wt}\%$ 付近で $\Delta U = -6.5\text{MJ/kg}$ の最大反応熱を示し、最大燃焼速度を示す組成に近い。組成が硝酸カリウム70.7wt%、ホウ素23.7wt%、バインダー5.6wt%点火薬の反応熱は -6.7MJ/kg である¹²⁾。なお、標準生成熱の値を用い

て(5)式の反応熱を計算すると -7.76MJ/kg である。

ここで酸化剤1molを含む混合物が発生する熱量を $Q^{13)}$ とする。 Q のプロットをFig. 7に示す。 Q は化学理論比付近で飽和に達するといわれているが本実験では ξ が増すに従って増加し、飽和しなかった。ホウ素が酸化膜に覆われていて反応しにくいいため、 Q は飽和に達しなかったものと思われる。

r は本実験の組成範囲ではほぼ Q の値の増加とともに増加した。

STANJANで求めた ΔU 、 Q 、 T_f についてもFig. 7に示す。なお、 ΔU の計算値は298Kにおける生成物から求めた定圧反応熱と同じものとした。いずれも実測値と計算値のピークにはずれがみられ、これはホウ素粒子が内部まで完全に反応するのが困難なため、実測値のピークが燃料過剰側に移動したためと思われる。

密閉容器である熱量計の燃焼条件で、 T_f における各組成の生成物を計算しFig. 8に示す。主な生成物は固体がB、BN、 KBO_2 、液体はB、 B_2O_3 、気体は N_2 、 KBO_2 、 B_2O_3 であった。

X線回折はホウ素が無定形のため正確な同定は困難であるが、燃焼残さ中に B_2O_3 、 KBO_2 などと思われるピークが認められた。なおSTANJANによる主な最終生成物は N_2 、B、BN、 B_2O_3 、 KBO_2 であった。

4. 結論

ホウ素/硝酸カリウム混合物について燃焼試験を行い、次の結論が得られた。

1) 一般に燃焼困難な低温、低圧においても燃焼可能

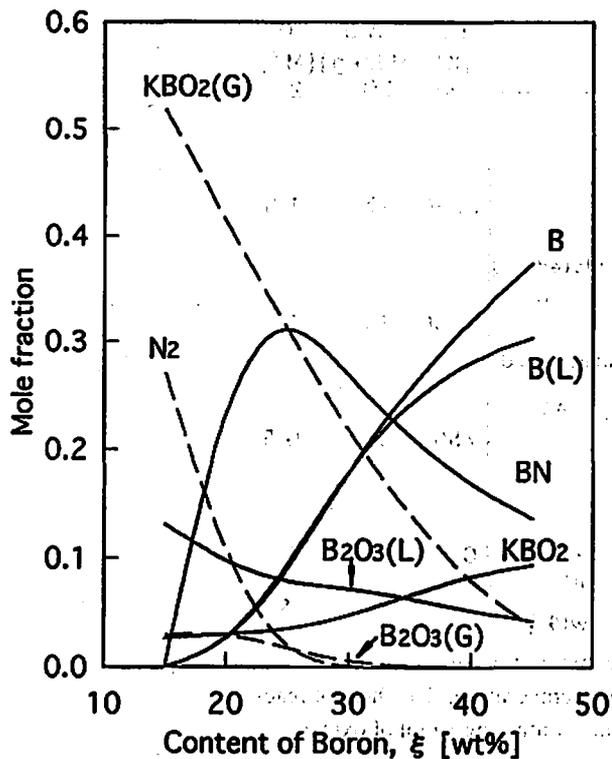


Fig. 8 Predicted combustion products of B/KNO₃ mixtures at adiabatic flame temperature. solid line: solid or liquid products, broken line: gas products

であることがわかった。

- 2) 温度感度は一般的な推進薬のそれよりやや小さいことがわかった。
- 3) ホウ素を20~35wt%含有する組成の燃焼速度は0.5MPa付近で不連続な変化をし、低圧側では化学反応、高圧側では拡散過程が律速になっていると推定された。

4) 最大燃焼速度を示す組成は燃料過剰側にあることがわかった。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご指導、ご助言を頂いた岩間彬宇宙科学研究所名誉教授に対しお礼申し上げます。

本研究の費用の一部は平成5年度(第23回)火薬工業技術奨励会研究助成金により実施いたしました。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 矢野裕, 工業火薬, 49, 129(1988)
- 2) 宮田行生, 久保田浪之介, 防衛庁技術研究本部技報(1991)
- 3) 宮田行生, 防衛庁技術研究本部技報(1992)
- 4) 那賀川一郎, 桑原卓雄, 河野通方, 火薬学会誌, 55, 243(1994)
- 5) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典 8」, P. 631(1963), 共立出版
- 6) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典 4」, P. 775(1963), 共立出版
- 7) W. C. Reynolds, "STANJAN (Ver. 3) Manual", (1986)
- 8) 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, 41, 255(1980)
- 9) 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, 41, 63(1980)
- 10) 芹沢長嗣, 工業火薬, 50, 425(1989)
- 11) 永石俊幸, 黒田英司, 火薬学会誌, 55, 209(1994)
- 12) J. A. Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", P. 122 (1985), Marcel Dekker
- 13) J.H. McLain, "Pyrotechnics", P. 55, (1980), The Franklin Institute Press

Combustion aspects of the consolidated mixtures of boron and potassium nitrate at cryogenic temperatures

by Kazuo HASUE* and Hisayuki TAMURA*

This investigation deals with the fundamental combustion features of the consolidated mixtures of boron and potassium nitrate. The burning rate, temperature sensitivity, and heat of reaction were obtained. The initial temperatures tested were 77K (liquid nitrogen), 195K (dry ice), and 293K (room temperature). The consolidated mixtures could be burned even at 77K. The burning rate-pressure relations revealed that strands of 20–35wt% B mixture showed irregular changes at about 0.5MPa. It suggested that the rate determining step changed from the chemical reaction at low pressure to the diffusion at higher pressure. The temperature sensitivities of the burning rate were $1 \sim 3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, being slightly smaller than that of the ordinary propellant.

(*Department of Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239, Japan)