

珪素・鉛丹系混合物の燃焼特性

(昭和30年1月24日受理)

米田 罔 昭・足 田 強

(東京大学工学部応用化学科火薬学教室)

珪素・鉛丹混合物の燃焼特性を調べるため燃焼波の速度、圧力、温度及び気体発生に関する実験を行った。1,000°C以上の高温燃焼波では気体発生と固体燃焼生成物の膨脹は波面に圧力上昇を与え、伝播速度にかなりの影響を与える。主な気体はPbOであり、その他に少量のPb, Si及び不純なSiを使うとその不純物から生ずるN₂, CO₂がある。燃焼波の伝播はこれらの気体の未燃層中への拡散及びそれを助ける燃焼生成物の膨脹圧によって左右され、固相反応速度による部分は少ない。波面中の反応は気相及び液相での反応が主であり、波面は一般に乱れが多く周期的な小盛衰を繰返す。

I. 試料

珪素は粉碎した金属珪素を濃硫酸で処理し、これに濃硝酸を加え1日放置した後、沈澱をとり良く水洗する。これを更に濃硫酸に浸して熱し弗化水素酸を滴下し反応終了後水で稀めて、水洗し乾燥する。これを篩にかけて分粒する。微珪素は300メッシュ通過のもの、粗珪素は200~300メッシュのもの、又更に粗いものを試験したが特に指示してない限り微珪素を実験に用いた。

鉛丹は市販の化学用最純のもので300メッシュ以下である。

II. 二色法による温度測定

固体燃焼の温度測定には細い熱電対を使う方法が最も普通であるが、白金では1,300° 辺りより不正確になり、又表面の接触作用も大きく、殊に珪素・鉛丹系では生成物が膨脹して白金線を伸ばすため示度が不規則になり測定可能な範囲が狭い欠点がある。そこで我々はこの種燃焼体が灰色輻射体であると仮定して二色法による色温度 (Color temperature) の測定を試みた。

二色法による燃焼温度測定の詳細については別に報告する予定で、ここには簡単に原理と結果を記すに止める。

色温度というのはそれを正しい目で見たとときに、それと同じ色をもつ黒体の温度をいう。今ある輻射体の真の温度を T 、色温度を F とし、波長 λ における輻射の強さを $E'(\lambda, T)$ とする。又温度 F の黒体の λ における輻射の強さを $E(\lambda, F)$ とすると E'/E の比は可視部分では温度のみに関係し波長にはよらない。この比を P とすると

$E'(\lambda, T) = A(\lambda, T) \cdot E(\lambda, T) = E(\lambda, S_\lambda) = P \cdot E(\lambda, F)$
ここに S_λ は輻射体と同じ色を持つ黒体温度 (Brightness temperature) で、 A は輻射体の輻射能である。

上式に Wien の式 $C_1 \lambda^{-5} \exp(-E_2/\lambda \cdot T) = E(\lambda, T)$ を入ると次の2式をうる。

$$\frac{1}{S_\lambda} = \frac{1}{F} + \frac{\lambda}{C_2} \ln P \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{\lambda}{C_2} \ln \frac{A}{P} \dots\dots\dots (2)$$

P は波長に関係しないから、二つの波長 λ_1, λ_2 において測定すれば P を消去出来る。

輻射体の λ_1, λ_2 における黒体温度を $S_{\lambda_1}, S_{\lambda_2}$ とすれば、(1)より

$$\frac{1}{F} = \frac{1/\lambda_1 S_{\lambda_1} - 1/\lambda_2 S_{\lambda_2}}{1/\lambda_1 - 1/\lambda_2} \dots\dots\dots (3)$$

$$(2)より \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{\ln A(\lambda_1, T) - \ln A(\lambda_2, T)}{C_2(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)} \quad (4)$$

(3)は色温度を与え、(4)は真温度を与える、灰色輻射体 (Gray body) 即ちすべての波長に対して輻射能の一定な輻射体に於ては色温度は真温度と等しい。従つて実験により黒体温度 S_{λ_1} と S_{λ_2} を測定すれば(3)式により色温度が分る。

実験：直線フィラメントをもつダングステン電球をフィラメントを水平になる様に3~4カ並べておき、それぞれ一定の電流を流して一定温度に保つ、その温度は予め光高温計で測定し黒体補正を行つて求めておく、電球と並べて鉛丹・珪素混合物の試料 (1g を径12mm のタブレットに500kg で圧搾する) を置く、2箇のカメラを用意しそれぞれに Gelatine green (5,400±450Å) と Gelatine red (6,500±500Å) の

フィルタをかけ、鉛丹・珪素の表面に火炎が出た直後 1/100 秒程度のシャッターを切る（試料中にフューズを入れてシャッターを自動させる）。これを一定条件で現像したものをマイクロデジメトリーで像の濃さを測定する。電球の与える値と比較して S_{λ_1} と S_{λ_2} が求められる。

試料を大気中で燃焼させたが、これはガラス管に入ると曇りで冷却されるため、真の温度が分らなくなる

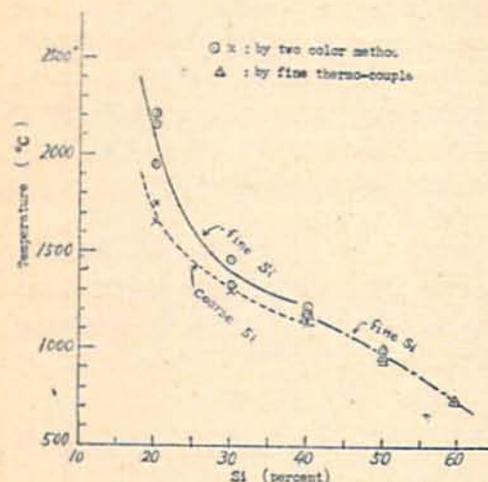


Fig. 1. Color temperature of Combustion in $\text{Si-Pb}_3\text{O}_4$

からである。空気中の酸素と反応するのはかなり遅れてからであつて、そのための誤差は僅かであることが、空気中及び密素中での燃焼実験で分つた。

上記の方法で測定した結果を Fig. 1 に掲げる、尙 Fig. 1 には光が弱くて温度測定が出来ない、50%Si 以上の部分では、細い白金-白金ロヂウム（径 0.01mm）熱電対の起電力を板本式直流増幅器で増幅し、電磁オシログラフで測定した結果をも掲げてある。熱電対では Si 40%以下の所では高温に過ぎて測定出来ない。Si 40%の所で二つの方法による測定結果は略一致する。

III. 圧力測定

Fig. 2 に示すような方法で珪素・鉛丹混合物の燃焼圧力を測定した。スプリングは厚さ 0.9mm、巾 14mm、長さ 26cm の鋼鉄板を一定の強さで引張つたものを用い、伸びを鏡で拡大する。荷重と伸びの関係は予め測つておく、試料 3g を径 12mm の密閉シリンダー内に 500kg で圧縮し、密閉端からニクロム線

で点火する。ピストンを一定深さに挿入して薬端に接

触させ、燃焼が薬端に達した時の圧力を記録する。この圧力はガスによるものと、生成固体の膨潤圧によるものの和である。

測定結果は Fig. 3 に示すように、かなりばらつくが、曲線の傾向は Fig. 1 の温度曲線と概ね相似形であり、又かなり高い圧力波を生ずることを示している。尙珪素・鉛丹系に不活性物質として珪砂、ガラスウール、弗化カルシウムを混合した時の圧力を測定したが、珪砂、ガラスウールでは圧力が漸減するのに、弗化カルシウムを 10% 混合すると出力が約 2 倍に上昇することを確かめた、弗化カルシウムを焼いた後でも同様であることから、この物と珪素・鉛丹燃焼生成物の親和性が悪いので膨潤圧が著増するものと思われる。

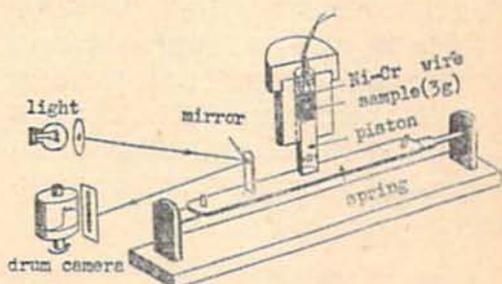


Fig. 2 Pressure recording apparatus

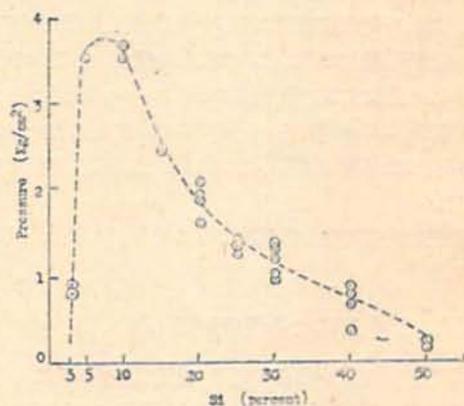


Fig. 3 Pressure of combustion front in $\text{Si-Pb}_3\text{O}_4$

IV. 燃焼波速度の測定

内径 8.5~9.0mm、長さ 5cm の石英管の一端を密閉して試料を約 2cm の長さで手で圧縮し、内管で押えてその上に電気雷管点火玉を置き、点火玉の背後はアスベスト糸で巻いて空間を少くしゴム栓で石英管を密閉する。火炎伝播の状態を回転写真に撮影し、定常な波面速度を与える時に波面の傾斜より伝播速度を

求める。回転速度はネオンランプの50サイクルを同時撮影して知る。尚密閉管に火炎が現れる状況を鏡を用いて同時撮影した (Fig. 4 写真各右下の像)。

試料としては珪素・鉛丹の各種配合のもの及びそれに珪砂微粉及びガラスウール粉末を混じたものについて測定した。Fig. 4 には測定例を、Fig. 5 には測

定結果を図示した。図には珪砂を混合した時の値のみを示したが、ガラスウールの時は珪砂より何れも若干低い値をとる。

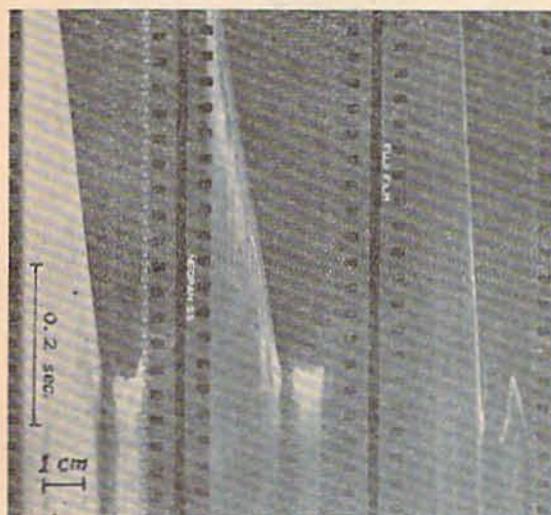
試料の密度は珪素の多い程少く、又珪砂の多い程少くなる。

Fig. 5 を見ると、それは前の温度及び圧力曲線とはかなり様子が異つてゐることに気がつく。不活性物質として珪砂を混合すると急速に速度が減少するが、珪素の含有量によつては余り変化しない。珪素20鉛丹80の混合物では定常な燃焼が得られないが、5%の珪砂を加えると定常な燃焼になる。珪砂は反応熱を吸収して波面圧力を下げるためである。完全酸化の当量比は珪素8、鉛丹92であるから、試料は何れも過剰珪素を含むことになる、この過剰珪素による熱吸収に比べて外部不活性体としての珪砂の熱吸収の効率が遙かに良いことを示すものと考えられる。

Fig. 1 及び 3 の温度及び圧力の曲線は反応終了後の最大値を示すものであつて、それらの時間勾配即ち燃焼波の波形を示すものではない、燃焼速度はこの勾配によつて定まる。外部不活性体としての珪砂はこの勾配を緩かにするのに役立つ。このことは燃焼の伝播を左右するのは全反応熱ではなくてむしろ珪素粒子の表面における第一段の完全酸化反応に基く発熱量であろうと云う推定を可能にする。但し上の考案は安定な燃焼波を生ずる混合範囲についてのことである。

V. 燃焼波形の観測

各種混合比の珪素・鉛丹をタブレットに成型し空气中で燃して見ると、発熱量の多い完全混合比附近では生成物は溶融してガラス質を生ずる率が多い。珪素が多くなると、多孔質の残渣を残すようになり、更に30~40%の珪素を含む場合は層状亀裂が燃焼方向に直角に生ずる。このような層状の割目は Si-BaO₂, Fe-BaO₂, Fe-Pb₂O₄, Sb-BaO₂, 等のある範囲の混合物に



(a) (b) (c)
Fig. 4 Examples of Combustion in Si-Pb₂O₄-SiO₂ in closed silica tube.: streak photograph

- a). Si/Pb₂O₄30/70+5%SiO₂; $d=2.77$, $V=2.8$ cm/sec.
b). Si/Pb₂O₄30/70; $d=2.80$, $V=3.9$ cm/sec.
c). Si/Pb₂O₄20/80+10%SiO₂; $d=3.03$, $V=1.75$ cm/sec.

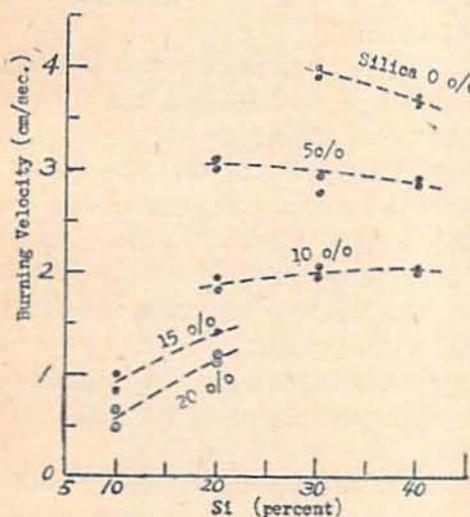


Fig. 5 Burning velocity in Si-Pb₂O₄-SiO₂

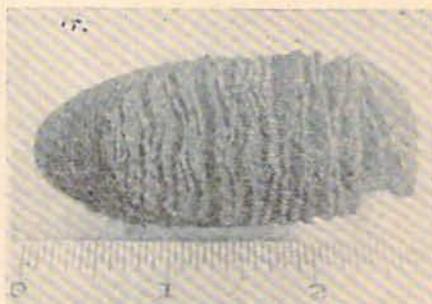


Fig. 6 Layer wise crack in residue of Si/Pb₂O₄40/60.

於でも見られる。一例を Fig. 6 に示す。

燃焼中の瞬間写真をとった所この様な割目(写真では濃淡の縞)は燃焼波先端の直後で既に生じていることが分った。

又円筒状の薬を一端から点火した時の状況を流し写真で撮ったが、殆どすべての場合に割目の元になる様な光の濃淡の縞を認め、波面はこの縞に応じて断続的な歩みをとることを知った。

Fig. 7 はこの一例を示すものであり、波面先端がそれに続く線條群とはつきり区別されているのは、この波面部分で一時的な気体発生が盛んであることに基くものと推定した。

Fig. 7 でも分かるが燃焼の進行につれて、薬は燃焼生成物の膨潤のために押されてどんどん前方に伸びて行く。

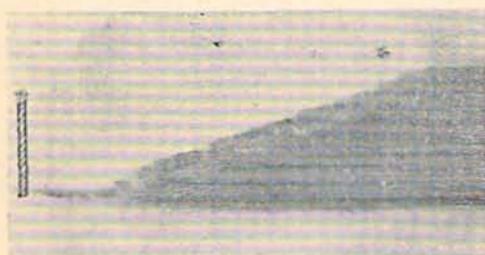


Fig. 7 A streak photograph of combustion of $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ 30/70 in air

石英管につめた場合は膨潤の余地が少いので、この割目のピッチは小さくなるが、それでも尙明瞭に不連続波面の生成が観測される。

残渣を調べて見ると、この層状割目の間隔は珪素粒子が微細になる程小さく、又完全燃比に近づく程小さくなる。20%珪素では割目はなくなつて小孔のみとなる。

次にガラス管中を伝わる燃焼波が平面波であるが、凸面又は凹面であるかを知るためドラムカメラに管軸が垂直になるように置いて平面の閉端に火炎が出て来る状況を撮影した。その例を Fig. 8 に示す。

a) と b) では波面は著しく凹んでいる。これは点火する方が開放されていたため、生成物の中央部が著しく膨潤して後退したことによる。そこで管の中央に細いガラス棒を挿入して実験した所 c) と d) に見るように凸の波面を得た。この場合も管端附近では僅かに凹の波面を示している。尙管端での波面が凸になったり凹になったりすることは Fig. 4 を見ても分る。

気体の燃焼では管壁ではその冷却効果のため火炎がおくれるのが普通であつて、このように逆に固体壁で早くなるというような現象はない。

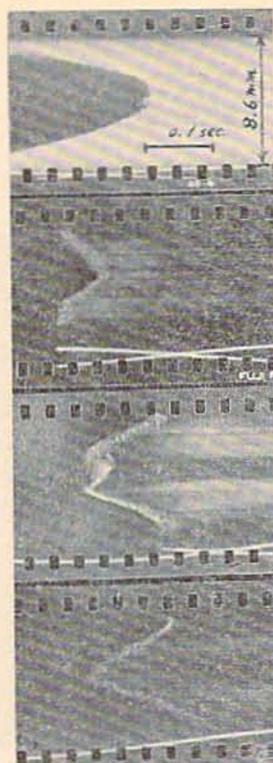


Fig. 8 Form of Combustion Wave of $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ 30/70 in glass tube, flat bottom of which faces the lens (Streak Photo) b) and c): glass bar being inserted in center of the tube.

ことを確認した。

ii) 質量分析: 王水で処理したのみの Si を 20% 含む $\text{Si-Pb}_3\text{O}_4$ 混合物 2g を真空にした 3l フラスコ中で燃焼させた時、残留永久ガスとして 1~2cc をうる。これを質量分析計にかけた所 CO_2 と N_2 であることが分り、 O_2 は存在しないことと確めた。C と N は珪素中に不純物として含まれているから、王水処理の Si を更に弗化水素酸で処理したものをを用いて実験した所、これらの永久ガスは極めて微量に減少した。

iii) 減圧下の燃焼実験: 減圧にした 3l フラスコの中央で $\text{Si-Pb}_3\text{O}_4$ 混合物を燃焼させると、減圧にする程一時的なガス発生は多くなり、燃え方は段々はげしくなる。

Si 20% のものを 20mmHg 下で燃すとフラスコの壁に黒い煤がつく、又 Si 40% でもかなりの煤がつく。40% Si のもの 2g を燃した時壁及び底に飛散した生

この例のような固体反応では、生成物の膨潤による移動のため、燃焼波面が変形するのであつて、前述した層状の割目と不連続波面の生成も同じ理由によるものと考えられる。生成物の膨潤を避けるため密閉状態にすると著しい凹凸はなくなるが、それでも小さな凹凸は常に存在する。

VI. 気体発生の確認

珪素・鉛丹混合物の燃焼においてかなりの気体発生を伴うことは温度及び圧力測定の結果からも容易に推定されるが、それを確認する実験を行った。

i) スペクトル分析: $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ 20/80 を加熱鉄板上に落して発火させそのスペクトルを調べた所、4,300~4,700 Å の PbO のスペクトルは全部現れていること

成物は 0.8g あり、これを30%と Pb_3O_4 70%とを混じて再び燃すと、良く燃えて又黒い煤を飛散する。これを 3%と Pb_3O_4 97%とを混じて三たび燃すと、花火の如くパチパチ燃える、即ち最初の試料中の過剰の Si はそのまま気体又は煙となつて飛散していることを暗示する。Si の壁への蒸溜は 70mmHg 以下で生ずる。

Si 40%の試料を 200mmHg 下で燃すと、Si の黒い煙は出ないで、淡黄色の PbO (Pb を含む) の煙が壁に付く、そして試料は長く赤熱の状態に止まり、フラスコ中酸素の約25%を喰つて後反応を続けた。酸素消費が少ないのは Si 粒子表面に生成する酸化被膜で O_2 の拡散が妨げられるからであろう。この残渣を 30%と Pb_3O_4 70%の混合物は再点火により激しく燃える。即ちほぼ計算量の Si は未酸化のままで残る。

次に同じ40% Si の試料を窒素 200mmHg 下で燃すと、反応直後の圧力上昇は空気中と殆ど同じであるが、壁への付着物は少く、又後反応は早く終了する(約30秒) 空気中の O_2 は後で緩慢な酸化反応に与るものである。

Si 3%では Si が当量以下である為 O_2 中と N_2 中でその燃え方は殆ど同じであり、 O_2 の消費も殆ど見られない。

結局一時的な気体としては PbO, Pb, Si (微量) 永久気体としては珪素中の不純物から来る微量の N_2 , CO_2 を生ずる。

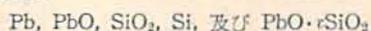
VII. 考 察

以上の実験は何れも定性的であるが、Hill 流の熱伝導理論はこの場合適用出来ないことを知る。即ち火炎伝播を支配するのは固相反応ではなくて、気相又は液相の反応であり、エネルギーの伝達は固相を通しての熱伝導よりも、むしろ気又は液体微粒子の拡散透過に基く部分が多いように見受けられる。固相反応は波面の背後で遅れて生じ、生成物の膨潤圧に関係する

ことによつて波面の進行に寄与するものと考えらる。

Pb_3O_4 は常圧下では約 440°C より分解を始め、PbO と O_2 になるが PbO の融点は 850°C で沸点も 870°C 附近なので、波面温度で容易に熔融し一部は気化する。密閉状態では Pb_3O_4 の分解圧は高くなり、PbO への解離が減少しそのままの形での反応が多くなるし又 PbO の気化も抑えられるので、熔融状態での反応が激しくなる。熔融した PbO は生成物の SiO_2 に対する強い溶解力を持つているから Si の表面に生じた SiO_2 は次々と取除かれて行く。ある種の条件下では生成物には $PbO \cdot SiO_2$ のガラスが含まれる。

Si と Pb_3O_4 の反応で SiO_2 と Pb のみを生ずる混合割合は Si 7.8%であるが、Si 20%辺り迄は反応が激しすぎて安定な燃焼が得られない。従つて通常は 30~50%附近の混合物が使われるが、この場合反応の生成物は



であり、このうち最も気化し易いのは PbO で、Si 及び Pb はその一部が気相に存在すると思われる。この意味では、 Pb_3O_4 は PbO の気体を生じ易いが故に、無ガス延時薬の酸化剤としては余り良いものではない。

又 Si を過剰に入れねばならないという点も感心しない。過剰の Si はこの場合冷却剤の作用をしていることになるが、Si は後反応で再び燃え出すこともありうるから、冷却剤ならばもつと安定な別の物質(例えば SiO_2)を入れて、Si の含有量をへらすことが望ましい。この場合燃焼波の温度勾配は緩かになる(即ち外部不活性体の冷却効果の方が内部冷却剤の Si より冷却効果が大きい)が、それを避ける為には、Si を更に微粉化して反応を早めれば良い。

反応に参加しない不活性体でも、生成物との親和性が悪いと例えば前述した CaF_2 (Ⅷ) のように著しく膨潤圧の増加を来して波面を不規則にするから、生成物の状態に就ても考慮を加える必要がある。