

Fig. 1 Cross-section of visible type Time-Pressure test apparatus.

スラー社製5007型チャージ・アンプを用いて増幅し、この出力をデータ・レコーダ(ティアック製R-510)に記録して圧力の時間変化を得た。また、この実験では燃焼現象を観察するため、ナック製HSV200型高速度ビデオ(200コマ/秒)による撮影も行った。測定システム図は図2に示す。一部の試験は、燃焼面の不均一性を小さくするため試料(KClO₃-セルロース

系組成物)0.5gを内径6.65mmφの細い石英管に詰め、着火剤50mgを用い、点火玉点火法により上方から着火して燃焼させることにより行った。

3. 実験結果と考察

3.1 反応性物質の燃焼現象

着火エネルギーによる反応性物質の燃焼挙動に関する定性的な知見を得るため、可視型T-P試験装置を

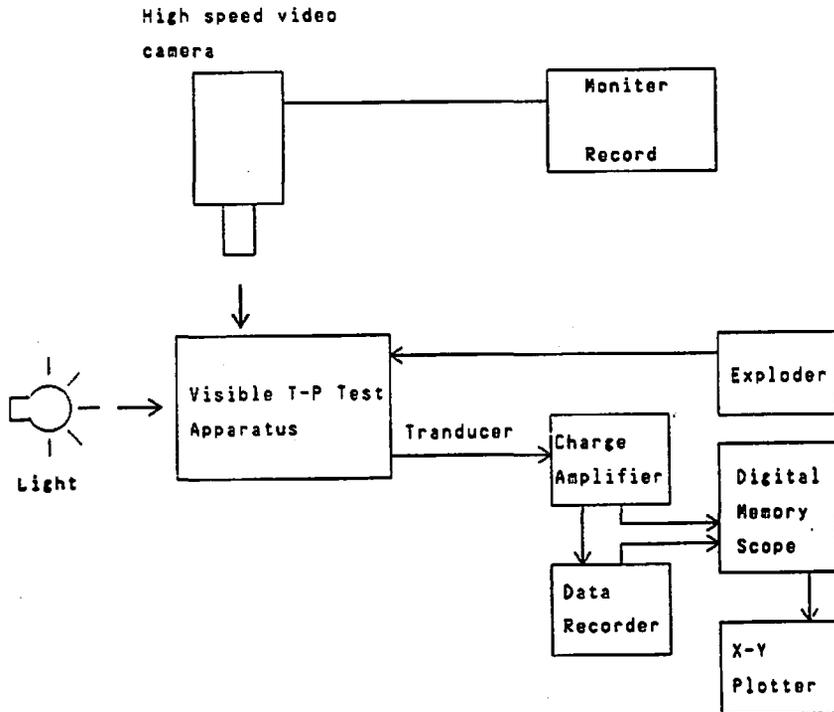


Fig. 2 Measuring system of visible type Time-Pressure test.

用い、その燃焼現象を高速度ビデオにより観察した。

単一物質であるAIBNとDPTを用い、試料の上方に着火剤を置き、それにニクロム線加熱法により点火する方法での燃焼挙動について調べた。その燃焼現象は以下のものであった(図3)。

- (1) ニクロム線加熱法により着火剤に点火する(写真1)。
- (2) 着火剤が点火位置から燃え広がる(写真2)。
- (3) 着火剤の燃焼熱により試料の表面から融解および熱分解が始まり、熱分解生成物の燃焼によりガスを発生しながら、表面燃焼が進行していく(写真3)。
- (4) 全ての試料が燃焼しないうちにチャンパー内圧が上昇し、破裂板が破裂する(写真4)。
- (5) その破裂時、燃え残った試料および燃焼固体残渣が噴出する(写真5)。

また、DPTや塩素酸カリウム-セルロース系組成物の燃焼の場合もAIBNとほぼ同様に表面燃焼が進行して行くことがわかった。

以上の観察から、T-P法では試料の燃焼は表面燃焼で進行していくことがわかった。

3.2 T-P法における反応性物質の燃焼モデル

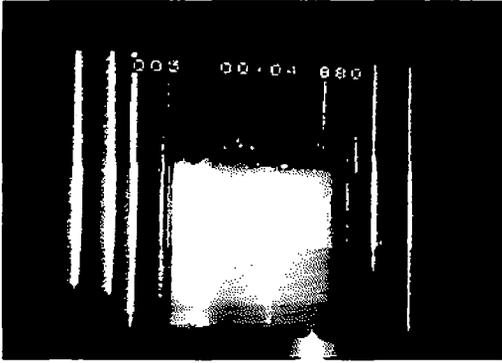
本研究では、代表的反応性物質として酸化剤-可燃剤系組成物を選び、T-P法での反応性物質の燃焼に

よる圧力上昇挙動を記述するモデルを考察し、実験結果との対応からそのモデルの妥当性を検討しようとした。

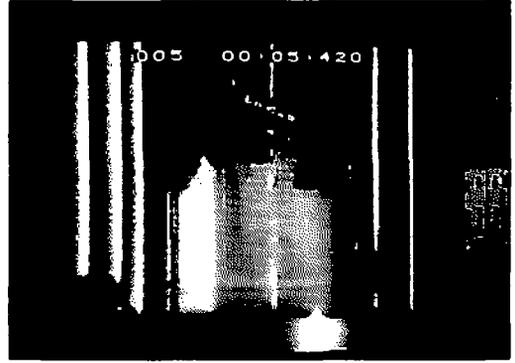
3.2.1 T-P法における反応性物質の燃焼による時間-圧力挙動のモデル化

粉体の燃焼は、まず火炎が粒子間隙を通して粒子表面に伝火し、ついで表面から内部へ燃焼が進む。したがって、粉体の燃焼は物質自体の燃焼性のみならず、粒度分布、装填密度等の影響を受けるため複雑であり、特に酸化剤-可燃剤系組成物の場合は粒子内での燃焼のみならず粒子間での反応が関与するため一層解析が困難となる。ところが、装填密度を大きくし空隙を少なくすれば粒子間隙を通しての粒子表面への伝火が妨げられるので、AIBN、DPTおよび塩素酸カリウム-セルロース系組成物の燃焼の場合に観察されたように露出表面からの燃焼が主となる⁹⁾。そこで、燃焼による時間-圧力挙動を記述するモデル化を行うに際して、石英管に詰めた試料は空隙がなく、燃焼は試料表面からの均一な円筒形の平面燃焼により進行すると仮定する。

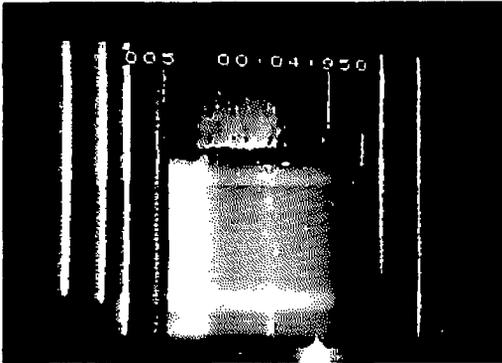
火薬燃焼¹⁰⁾¹¹⁾によれば、高さ l の反応性物質が圧力 P で燃えるときの燃焼率を $Z(t)$ 、ビバシティ(燃焼時間の特性を示すパラメータ)を A 、形状関数(燃焼の進行につれて変化する燃焼表面積変化率)を $\phi(Z)$ 、圧力指数を n とすると、燃焼速度は次の一般式で表される。



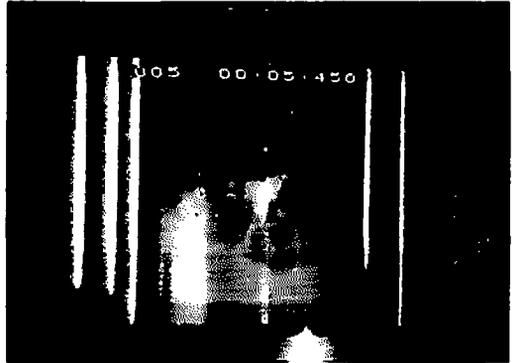
1



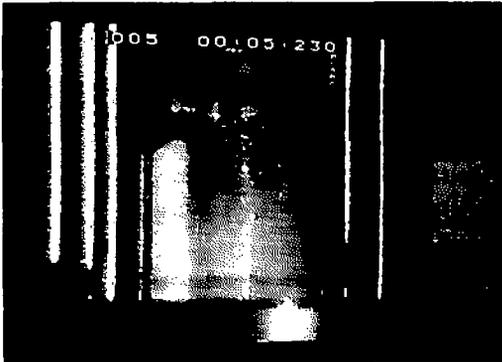
4



2



5



3

Fig. 3 Deflagration phenomena of AIBN.

Sample : 5g

Igniter : Pb_3O_4 (70wt. %) - Si (30wt. %), 1g

Firing method : nichrome wire method

Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

$$\frac{dZ}{dt} = A\psi(Z)P^n \quad (I)$$

ここで、ピバシティ A は、最初の表面積を S_0 、大気圧下における燃焼速度を v_0 、最初の試料容積を V_0 とすると、

$$A = (S_0 v_0) / V_0$$

で示される¹⁰⁾。また、前述の仮定により、燃焼面が不変と考えられるから、形状関数は、

$$\psi(Z) = 1$$

となり、(I)式は

$$\frac{dZ}{dt} = AP^n \quad (I')$$

となる。

また、初期試料量 c が全部燃焼したときの最大圧力を P_M とすれば、密閉容器内で燃焼進行中の圧力 P は近似的に

$$P = P_M Z$$

となる¹⁰⁾¹¹⁾。上式を t で微分すると、

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{1}{P_M} \frac{dP}{dt} \quad (I')$$

となり、(I')式と(I'')式とから

$$\frac{dP}{dt} = AP_M P^n \quad (II)$$

となる。また、圧力指数 n は圧力により異なり、高圧力では $n \approx 1.0$ とされている¹¹⁾。例えば、 $n=1$ の場合、初期圧力 P_0 を大気圧として(II)式を解くと、

$$P = P_0 \cdot \exp(AP_M t) \quad (III)$$

但し、 $P \leq P_M$

なる式が得られる。

ビバシティ A と最大圧力 P_M は物質それ自体と試料量および形状による変数であるから、試験した試料量での最大圧力がわかれば、時間-圧力曲線からビバシティ A を求めることができ、燃焼危険性を $(dP/dt)_{\max}$ として求めることができる。(II)式より、 $P=P_M$ を代入して、

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} = AP_M^{n+1} \quad (IV)$$

となる。

ここで、27cm³の密閉容器内で0.5gのKClO₃-セルロース系組成物が燃焼した場合の最大圧力 P_M はGordonの平衡計算プログラム¹²⁾で計算した値を用いる。例えば、KClO₃-セルロース系組成物[(KClO₃/セルロース=75/25(重量%)]0.58gの場合、Gordonの平衡計算プログラムによれば、

$$P_M = 125 \text{ bar}$$

となり、 $n=1$ と仮定した場合、T-P試験で得られた時間-圧力曲線より

$$A = 0.54 \text{ sec}^{-1}$$

となる。これより、

$$P = P_0 \cdot \exp(67.1t)$$

なる式が得られる。この理論式と実験から得た時間-圧力曲線を併記したものを図4に示す。図4より、燃焼モデルからの計算値と実測の時間-圧力曲線はよく一致しており、 $n=1$ として計算してよいことがわかる。

3.2.2 燃焼モデルからの圧力上昇速度の計算値とT-Pデータとの比較

筆者らは、T-P法における見かけの圧力上昇速度として圧力が100-300psiおよび300-500psiに要した時間の逆数を用い、反応性物質の燃焼危険性を評価してきた。いま、燃焼時間 t は(III)式より、

$$t = \frac{1}{AP_M} \cdot \log\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

となるから、100psi~300psiおよび300psi~500psi

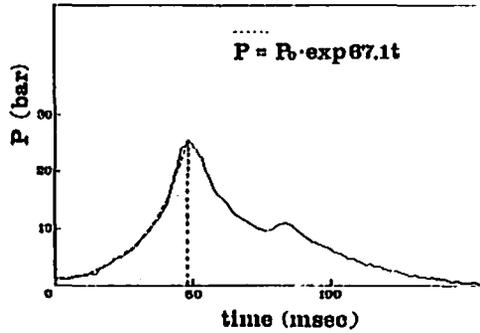


Fig. 4 Typical time-pressure curve by the deflagration of a reactive material.

Reactive material: KClO₃-cellulose=75-25

(wt. %), 0.58g

Igniter: Pb₃O₄-Si=70-30(wt. %), 0.05g

—: observed curve

.....: calculated curve by the deflagration model

に要した時間を各々 $\Delta t_{100-300}$ 、 $\Delta t_{300-500}$ とすると、見かけの圧力上昇速度は以下のように表される。

$$\frac{1}{\Delta t_{100-300}} = \frac{AP_M}{\log 3} = \frac{\sqrt{A(dP/dt)_{\max}}}{\log 3}$$

$$\frac{1}{\Delta t_{300-500}} = \frac{AP_M}{\log(5/3)} = \frac{\sqrt{A(dP/dt)_{\max}}}{\log(5/3)}$$

ここで、 $\Delta t_{100-300}$ と $\Delta t_{300-500}$ との比は

$$\frac{\Delta t_{100-300}}{\Delta t_{300-500}} \approx 2.2 \quad (V)$$

となり、筆者らが今まで行ってきたT-Pデータを(V)式で得た値と比較した結果を図5に示す。図5より、(V)式で得られた値はT-Pデータとほぼ対応しており、反応性物質の燃焼による圧力上昇を示すモデルとして前述のものが妥当であることを示している。

また、粒子径の影響がない場合、試料の装填密度を ρ とすると、

$$\rho \propto 1/l$$

の関係があり、この系では、粉状試料を円筒固体と仮定してモデル化しているの、装填密度 ρ (または、試料の容器内での高さ l)が圧力上昇速度にどの程度影響を与えるかを考察しておくことは、試験を行う上で参考となる。そのため、(N)式より ρ の A 、 P_M に対する影響について考察した。

P_M は初期試料量 c が全部燃焼したときの最大圧力であるから、燃焼生成物が ρ により影響を受けないとすれば、 ρ は P_M に影響を及ぼさないとされる。

しかし、ビバシティ A は試料の形状および燃焼速度に大きく寄与している。このモデルではビバシティ

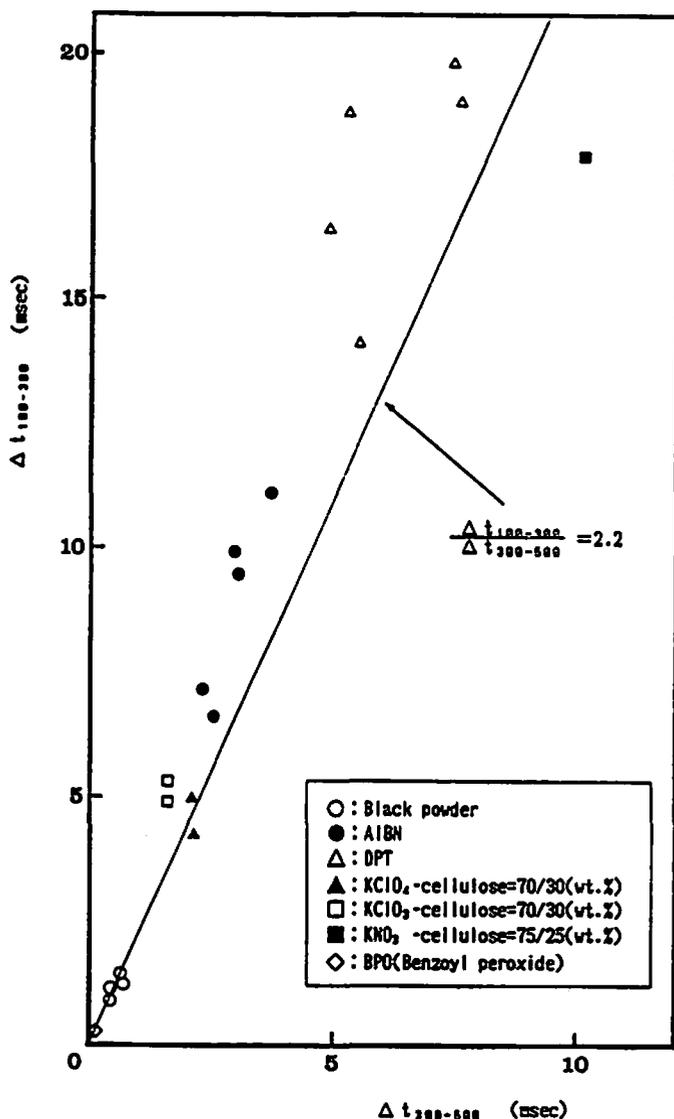


Fig. 5 Relationship between observed and calculated periods of pressure rise by the deflagration of reactive materials.

Reactive materials : 5g Igniter : Pb_3O_4 -Si=70-30(wt. %), 1g

Firing method : nichrome wire method Rupture disc : brass, 0.15mm in thickness

— : Calculated values by the deflagration model

は装填密度 ρ に比例するので、(N)式より ρ が大きくなるほど最大圧力上昇速度(燃焼危険性)が増すことがわかる。

4. まとめ

可視型T-P試験装置を用い、反応性物質の燃焼現象について観察すると共にその結果を用いて燃焼による圧力上昇を説明するモデルについて検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 可視型T-P試験を用いた燃焼現象の観察によ

り、AIBNは着火剤の燃焼熱により融解および熱分解が始まり、熱分解生成物の燃焼によりガスを発生しながら表面燃焼が進行していき、試料が完全に燃焼しないうちにチャンバー内圧が上昇し、破裂板が破裂し、破裂と共に燃え残った試料および固体残渣を噴出する。また、DPTや塩素酸カリウム-セルロース系組成物も同様の燃焼挙動を示す。

(2) 試料は空隙が無く、燃焼形態は均一な円筒形の平面燃焼で進行すると仮定し、T-P法での反応性物

質の燃焼による圧力上昇モデルを作成した。このモデルによる圧力上昇の計算結果、実験値とよい一致を示すことから、このモデルが反応性物質の燃焼による圧力上昇挙動をほぼ説明していることがわかった。

文 献

- 1) 田村昌一, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁: 工業火薬, 47(1),46(1986)
- 2) 田村昌三, 三浦新一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎: 工業火薬, 47(1),17(1986)
- 3) 伊藤葵, 三浦真一, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁: 工業火薬, 47(4),206(1986)
- 4) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤葵, 森崎繁: 災害の研究, 17, 245(1986)
- 5) 村長浩太郎, 三浦真一, 石田英史, 伊藤葵, 渡辺正俊, 田村昌三, 吉田忠雄, 安部隆幸, 森崎繁: 工業火薬, 47(4),211(1986)
- 6) M. Tamura, H. Ishida, M. Itoh, T. Yoshida, M. Watanabe, K. Muranaga, T. Abe and S. Morisaki, J. Hazardous Materials, 17, 89(1987)
- 7) 渡辺正俊, 石田英史, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁, 安全工学, 27(1),8(1988)
- 8) 渡辺正俊, 石田英史, 伊藤葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁, 工業火薬, 投稿中
- 9) 疋田 強, 秋田一雄:「改訂燃焼概論」コロナ社 (1982)
- 10) 村田勉: 工業火薬, 16(4), 199(1955)
- 11) 工業火薬協会編,「火薬ハンドブック」p. 278 共立出版社 (1987)
- 12) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouget Detonations", NASA-273(1971)

A Study on the Deflagration Properties of Reactive Materials by using the Revised Time-Pressure Test (VIII)

—Analysis of Deflagration Phenomena of Reactive Materials using the Visible Type Time-Pressure Test Method—

by Hidefumi ISHIDA*, Mamoru ITOH*, Masamitsu TAMURA*
Tadao YOSHIDA*, Shigefumi MIYAZAKI**, Katsuaki KOSAKA**

We have attempted to observe the deflagration phenomena of reactive materials using the visible type-Pressure test.

As the results, it was shown that reactive materials, such as AIBN, DPT and the KClO_3 -cellulose mixtures, melt, decompose and deflagrate homogeneously on the surface, producing gases.

Then, we proposed the model to elucidate the time-pressure curves observed by the deflagration of reactive materials under confinement. Time-pressure curves calculated by the proposed deflagration model corresponded well to those observed. The fact suggests that the proposed deflagration model can elucidate the time-pressure curves by the deflagration of reactive materials under confinement.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan)

**Aeronautical and Space Division, Nissan Motor Co., Ltd.
1990 Matobashinmachi, Kawagoe-City, Saitama 350 Japan)