ホウ素/過塩素酸カリウム混合物の極低温における燃焼特性

蓮江和夫*,松川 誠**,田村久幸*

ホウ素/超塩素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、窒温とした。いずれの組成も極低温、減圧下においても 着火し、室温、加圧下と同様に燃焼した。温度感度は一般の推進薬のそれとほぼ同程度であっ た。熱量計を用いて反応熱を求め、燃焼生成物の同定をX線回折で行い、熱量計の反応条件で 行った化学平衡計算結果と比較した。

1. 緒 曾

本ウ素は反応熱が大きいためロケット推進薬、自動車用エアバッグや教命具などの点火薬の成分として用いられており、点火薬は宇宙空間、寒冷地、冬季における低温条件においても確実に発火しなければならない。筆者らは、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、低圧力におけるホウ素/酸化剤混合物の燃焼についての実験を行ってきている^{1,2)}。ホウ素と週塩素酸カリウム(以後KPと略配)の燃焼については、ダクテッドロ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が行われているが³⁾、本研究では極低温、低圧力における燃焼研究を行ったので報告する。

2. 実験方法

21試 料

ホウ素はKerr・McGee Chemical Co. 関で無定形, 粒径0.6μm, 純度91.09wt%で, 不純物としてマグネシウム3.4wt%含むものを乾燥して用いた。酸化剤として、乾燥、ふるい分け(粒径149μm以下)したKP(関東化学、特級)を用いた。混合物4gを加圧して約5×5×70mmのストランドを作製した。見掛け密度はストランドの質型と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(以後をと略記) 40wt%までで、20wt%から5%ずつ増加させた。40 wt%を越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⁴⁾ は1.73g/cm³, KPの密度⁵⁾は2.524g/cm³である。

2.2 燃烧速度測定法

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。窒素ガスとホウ素の反応の可能性⁶¹を調べるため、初期温度(以後 T,と略記)293 Kでアルゴンガス中の燃焼速度(以後 T と略記)も測定し、窒素ガス中のそれと比較した。シリコーン樹脂のレストリクタを施されたストランドは直径0.5 mm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-100 KF-U)を用い、増幅器を介してペンレコーダーに記録した。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rを求めた。

T₁のrに及ぼす影響を調べるため、窒素ガス雰囲気中で293K(室温)、195K(ドライアイスの昇華点)及び77K(液体窒素の沸点)中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。燃焼室圧力は燃焼開始から終了までの平均値(以後pと略記)とした。

2.3 反応熱及び燃焼生成物

真空式断熱熱量計(小川サンプリング, OSK150)を 用いて試料の定額反応熱(以後ΔUと略記)を測定した。試料量を約1gとし、酸化剤を含む混合物は約2.5 MPaのアルゴン努囲気中で燃焼させた。燃焼生成物はX線粉末回折装置(理学電気Geigerflex RAD-IIIA)でJCPDSカードに基づいて同定を試みた。X線回折に

1998年7月31日受理

*防衛大学校化学教室

〒239-8686 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810 (内線2426)

FAX 0468-44-5901

**昭和金属工業株式会社

〒309-1211 茨城県西茨城郡岩瀬町岩瀬2120

TEL 0296-76-1811

FAX 0296-76-1815

Table 1 Porosity of strands

Composition (B/KClO ₄)	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60
Apparent density(g/cm³)	1.89	1.79	1.72	1.64	1.59
Theoretical maximum density(g/cm³)	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
Porosity(%)	18.2	21.1	22.5	24.3	25.4

よる燃焼生成物の同定用には結晶性ホウ素(Aldrich, 粒径44μm以下, 純度90-95%)を使用した。化学平衡計算プログラムSTANJAN⁷⁾を用いて, 定圧反応熱(以後ΔHと略記), 断熱火炎温度(以後7,と略記)及び燃焼生成物を求めた。本研究では7,における燃焼生成物が298Kに冷却されたときの生成物についても計算し, X線回折結果と比較した。以下に計算条件を示す。

初期条件 温度:298K, 圧力:2.53MPaのアルゴンガス, 体積:100ml

仮定した生成物

気相 B, BCl, BCl₂, BO, BOCl, BO₂, B₂, B₂O, B₂O₂, B₂O₃, Cl, ClO, Cl₂, K, KBO₂, KCl, KO, K₂, O, O₂

液相 B, B,O。

固相 B, B₂O₃, K, K₂O, KCl, KBO₂, KClO₄

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度

窒素雰囲気中でT,を変えてrとpの関係を求めると、いずれの組成においても、rはpの上昇とともに増加し、Vieilleの法則r=ap^aに従った。ここでπは圧力指数、aは定数である。いずれの組成も、T,=77Kの極低温、初期圧力約0.04MPaの減圧下においても着火可能で、燃焼の中断も起きなかった。宮田ら⁸⁾はホウ素は酸化剤の溶験相や、燃焼表面ごく近傍で反応すると推定している。ホウ素はKPの分解によって生成する酸素と燃焼表面に非常に近いところで反応しているために極低温や低圧力においても燃焼の中断が起きないのであろう。

 T_i が293K,195K及び77Kにおける各組成のrとpの関係をFig. $1 \sim 3$ に示す。 T_i =293Kでは初期圧力は0.01 MPa位まで下げることができたが, T_i =77Kでは液体窒素が気化するため初期圧力は約0.04 MPa付近までしか低下しないため,燃焼中の圧力上昇のためpは最低でも約0.1 MPaとなった。 T_i =195Kは粉状のドライアイス中で燃焼させたが減圧下の試験は行わなかった。

宮田ら $^{3)}$ によると0.2MPaのとき $\xi=60$ wt%でrは

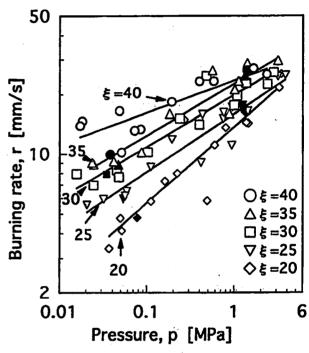


Fig. 1 Burning rate of B/KClO₄ strands at 293 K. outline symbols: in nitrogen atmosphere. symbols painted black: in argon atmosphere

最大となり約20mm/sである。本実験では3MPa, を=35wt%でrは最大となり約30mm/sであった。

窒素ガスとアルゴンガス中のrをTj=293Kで比較した結果をFig. 1 に示す。ほとんどの場合に雰囲気の差は認められず、硝酸カリウムの場合と同様¹⁾に窒素ガスとホウ素は反応していないようである。

各T,におけるnとその関係をFig.4に示す。T,の影響はほとんどないが、組成の影響は大きく、酸化剤が硝酸カリウム、硝酸ナトリウムではそが変化してもnの変化は小さいが⁹⁾、KPの場合はそが大きくなるとnは小さくなることがわかった。宮田ら³⁾も同様の傾向のあることを報告している。T,=195K、そ=35wt%のときnは例外的に小さくなった。

3.2 初期温度と燃焼速度の関係

Fig. 5 に各組成の 1 MPa におけるrとT_iの関係を示す。 ξ=35 wt%の場合はデータにばらつきが見られ

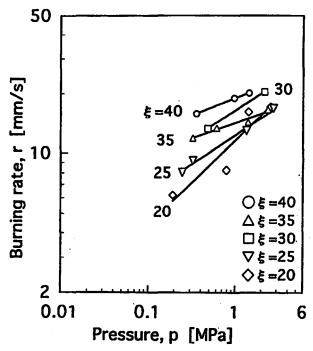


Fig. 2 Burning rate of B/KClO₄ strands at 195K in nitrogen atmosphere

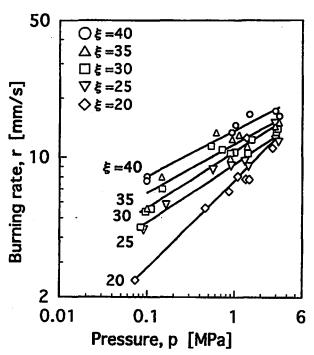


Fig. 3 Burning rate of B/KClO₄ strands at 77K in nitrogen atmosphere

たが、他の組成ではほぼTの増加とともにrも増加した。同様の現象が硝酸カリウム系でも報告されている¹⁾。

圧力一定時の7,変化によるΓの変化量をσρとすると

$$\sigma_p = \frac{1}{r_0} \frac{r_1 - r_0}{T_1 - T_0} \tag{1}$$

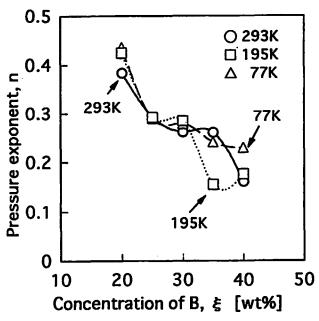


Fig. 4 Pressure exponents of B/KClO₄ strands

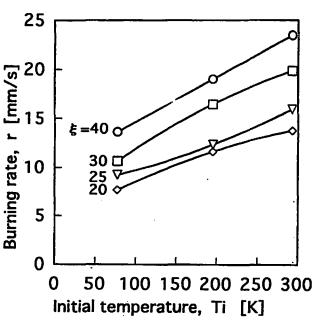


Fig. 5 Effect of initial temperatures on burning rate of B/KClO₄ strands at 1 MPa

と定義でき、 σ_p は温度変化 1 K当たりのrの変化率で、圧力一定時の燃烧速度の温度磁度(以後 σ_p と略記)と呼ばれる 10 。温度 T_0 、 T_1 のときのrを T_0 、 T_1 とし、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2.5~4.5× 10^{-3} K $^{-1}$ で、これは通常の推進薬の値とほぼ同程度で $^{(1)}$ 、ホウ素/硝酸カリウム $^{(1)}$ やホウ素/硝酸ナトリウム $^{(2)}$ の σ_p よりわずかに大きな似であった。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 $\xi=25$ wt%ではp変化の影響を受けず、 $\xi=$

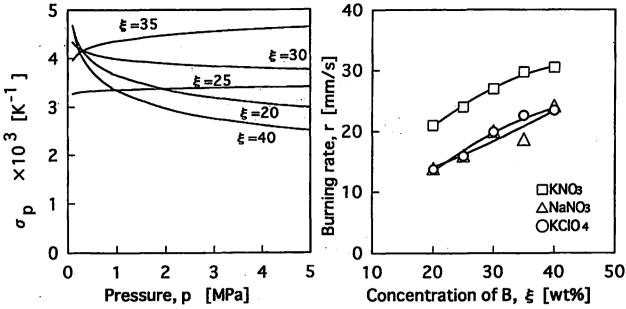


Fig. 6 Temperature sensitivity of burning rate versus pressure for B/KClO₄ strands at each initial temperature

Fig. 8 Effect of concentration of boron on burning rate for boron/oxidizer strands at 1 MPa and 293 K

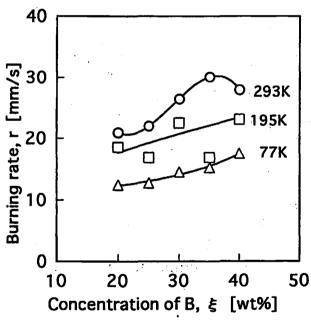


Fig. 7 Effect of concentration of boron on burning rate for B/KClO₄ strands at 3MPa

35wt%ではpが増すと増加したが、 $\xi=20$, 30及び 40wt%の場合ではpが増すと σ_p は減少した。一般に σ_p はpが増すと減少する 12 。

3.3 燃焼速度と組成の関係

各T/における 3 MPaのrと ξ の関係をFig. 7 に示す。T/=293 Kの場合,p= 3 MPaでは ξ =35 wt%付近でrが段大となった。Fig. 1 からpが約1.5 MPaを越えるとr は ξ =35 wt%が段大値を示すことがわか

る。また、Fig. 8に示すようにp=1 MPaではT,=293Kの場合でもそが増すに従ってrは増加し続けた。後述するようにそ=17.2wt%が化学量論比であるが、rがホウ素過剰関で大きくなる一因は、ホウ素粒子が酸化膜に覆われていることの他に、ホウ素の熱伝導率(以後 k と略記)がKPより大きいためと考えられる。ホウ素のkは373Kのとき18.8Wm⁻¹K⁻¹¹³⁾で、文献値のないKPのkが過塩素酸アンモニウムの373Kのときの値0.485Wm⁻¹K⁻¹¹⁴⁾と同程度と仮定するとホウ素のkより著しく小さい。T,=195Kは圧力に不均一のところができる可能性もある粉状のドライアイス中でストランドが燃焼するために、rにばらつきがあり、T,=77Kではピークは見られずそが増加するに従いrも増加し続けた。

Fig.8に T_r =293K, p=1MPaのときのrとその関係を示す。酸化剤を硝酸カリウム $^{1)}$ 又は硝酸ナトリウム $^{2)}$ としたときのrと比較すると硝酸カリウムの場合がrが最も大きく、硝酸ナトリウムとKPはほぼ同じであった。

3.4 反応熱及び燃焼生成物

Fig. 9 に各組成の真空式断熱熱量計で求めた ΔU の結果を示す。 $\xi=40$ wt%付近で $\Delta U=-6.0$ MJ/kgの最大値を示し、最大rを示す組成は $\xi=35$ wt%に近い。野本らは純度の異なるホウ素について-6.8 MJ/kg(純度95.5%, $\xi=28.1$ wt%) と-6.3 MJ/kg(純度83.5%, $\xi=31.9$ wt%)の ΔU を得ている 15 。

ここで

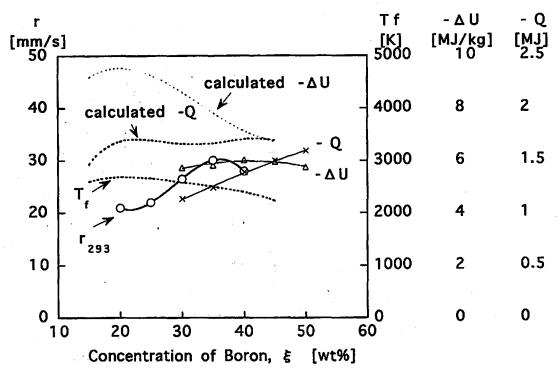


Fig. 9 Combustion parameters versus concentration of boron. r: burning rate, T_i : adiabatic flame temperature, ΔU : heat of reaction, Q: heat given off by a mixture containing 1 mol of oxidizer

$$8B + 3KClO4 \rightarrow 3KCl + 4B2O3$$
 (2)

の反応を考えるともは17.2wt%である。標準生成熱の値を用いて(2)式の ΔH を計算すると-10.17MJ/kgである。最大 ΔH と ΔU を示すもは大きく異なった。

ここで酸化剤 1 molを含む混合物が発生する熱量を Q¹⁶⁾とし、結果をFig. 9 に示す。 Q は化学最論比付近 で飽和に達するといわれているが本実験範囲ではるが 増すに従って Q は増加し続け飽和しなかった。

化学平衡計算で求めた ΔH , Q, T_r についてもFig.9 に示す。なお, ΔH は反応前後で体積変化がないものと仮定して,図中では $\Delta H = \Delta U$ として示されている。実測値と計算値のず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。 ΔH を基にして計算したQは $\xi = 17$ wt%付近で飽和しているように見える。

 T_r の最大値は約2700Kでホウ素の融点約2570Kと沸点約2820 K^{4} の中間の値となり、ホウ素は気化せずに粒子の外側から反応するものと考えられる。

密閉容器である熱量計の燃焼条件で化学平衡計算を行い、 T_r における各組成における燃焼生成物をFig.10に示す。主な生成物は固体が B_r 、液体は B_r , B_2O_3 で、気体は KBO_2 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、KC1であった。

Fig.10に示すT,における燃焼生成物が室温に冷却さ

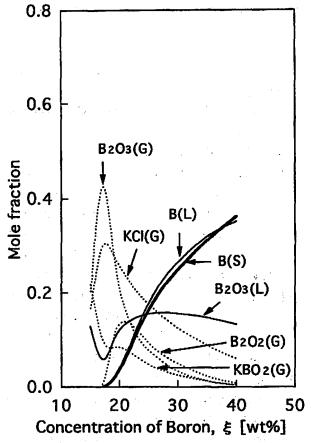


Fig. 10 Predicted combustion products of B/KClO₄ mixtures at adiabatic flame temperature. solid line:solid products, broken line:gasous products

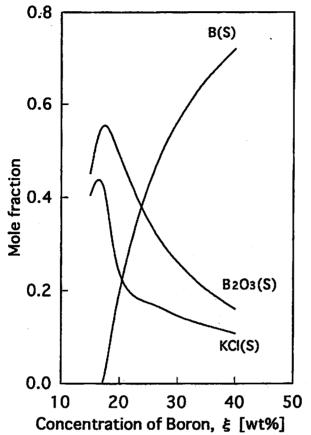


Fig. 11 Predicted final combustion products of B/KClO₄ mixtures

れたと仮定して得られた生成物をFig.11に示す。主な生成物はB, B_2O_3 , KClであった。

結晶性ホウ素とKP混合物の燃焼生成物をX線回折で調べ、 ξ=35wt%の結果をFig.12に示す。

X線回折によるとB、 B_2O_3 KCIと思われるピークが 認められた。化学平衡計算によるとKBO $_2$ は T_1 では存在するが、298Kでは存在しないことが推定され、X線 回折では認められないことから、計算が妥当なもので あることがわかった。X線回折による同定では B_2O_3 は 空気中の水分と反応しやすい 17 ため市販品(関東化 学、特級)を空気中に放置して得られたスペクトルと 比較した。図中の B_2O_3 のピークはJCPDSカードのそ れではなく空気中に放置した市販品のものである。

4. 結 論

ホウ素/過塩素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 であることがわかった。
- (2) 燃焼速度は圧力に依存し Vieille の法則に従うことがわかった。
- (3) 圧力指数は組成の影響を受け、ホウ素含有量が多いと小さくなることがわかった。

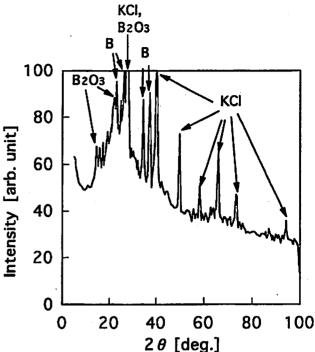


Fig. 12 X-ray diffraction pattern of combustion products of B/KClO₄ mixtures (ξ = 35wt%)

- (4) 最大燃焼速度を示す組成は燃料過剰値にあることがわかった。
- (5) 燃焼速度はホウ素/硝酸カリウム系のそれより低いことがわかった。
- (6) 温度感度は一般的な推進薬のそれと同程度である ことがわかった。
- (7) 燃焼生成物はB, B₂O₃, KClであることが化学平衡 計算で求められ、X線回折で確認された。

油 文

- 1) 蓮江和夫, 田村久幸, 火薬学会誌, 58, 252(1997)
- 2) 遊江和夫,松川誠,田村久幸,火薬学会誌,60, 17(1999)
- 3) 宫田行生,久保田浪之介,防衛庁技術研究本部技報第6202号(1991)
- 4) 化学大辞典編集委員会編,「化学大辞典 8」, P.631 (1963), 共立出版
- 化学大辞典編集委員会編,「化学大辞典 2」, P. 290 (1963), 共立出版
- 6) 矢野裕, 工業火薬, 49, 129(1988)
- 7) W. C. Reynolds, "STANJAN (Ver. 3) Manual, (1986)
- 8) 宮田行生, 久保田浪之介, 第28回燃焼シンポジウム前刷集, P.521 (1990)
- 9) K. Hasue, H. Tamura, P. 219, Proceedings of Twenty-third International Pyrotechnics

Seminar (1997)

- 10) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 255(1980)
- 11) 久保田浪之介, 工業火菜, 41, 63(1980)
- N. S. Cohen, D. A. Flanigan, AIAA Journal, 23, 1538(1985)
- 13) Handbook of Chemistry and Physics, (1975), P. E-12. CRC Press
- 14) B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook",

- P. 6-1, (1981), Lawrence Livermore Laboratory
- 15) 野本恒志, 大黑秀一, 中村英嗣, 原泰敏, 工業火 楽協会平成4年春季年会讚演集, P. 102(1992)
- 16) J. H. McLain, "Pyrotechnics", P. 55 (1980), The Franklin Institute Press
- 17) 原秦毅, 松岡征訓, 吳田英世, 工業火薬, 31, 148(1970)

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

Kazuo HASUE*, Makoto MATUKAWA** and Hisayuki TAMURA*

This investigation deals with the fundamental combustion features of the consolidated mixtures of boron and potassium perchlorate. The burning rate, temperature sensitivity, and heat of reaction were obtained. The initial temperatures tested were 77 K(boiling point of liquid nitrogen), 195 K(sublimation point of dry ice), and 293 K(room temperature).

The consolidated mixtures ignited even at 77 K and 0.04MPa then burned uninterruptedly. The relationship between burning rate and pressure under different initial temperatures obeyed Vieille's Law. The temperature sensitivities of the burning rate were in the range of $1.5 \sim 4.5 \times 10^{-3}$ K⁻¹, same as those of the ordinary propellants. The burning rate reached maximum near 35 wt% of boron at 3MPa.

The chemical equilibrium calculations for the combustion of the tested mixtures were carried out by means of STANJAN. The calculations were conducted at constant volume, modeling the situation in the calorimeter bomb and adiabatic flame temperature, heat of reaction, and combustion products were obtained. The main combustion products at 298 K were predicted as B, B_2O_3 , and KCl. They were confirmed by means of X-ray diffraction analysis.

- (*Department of Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686, Japan
- **Showa Kinzoku Kogyo Co., LTD, 2120 Iwase, Iwase, Nishiibaraki, Ibaraki, 309-1211, Japan)