

化させた。

2. 2 燃焼速度及び燃焼面近傍の温度測定法

r の測定は、チムニ型ストランド燃焼器(共和技研)を用いて、室温(296±5 K)において、窒素加圧下で行った。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した。燃焼室の圧力変化を測定し、ストランドの燃焼開始時間と燃焼終了時間から r を求めた。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。燃焼の様子はビデオカメラでモニターし、正常に燃焼していることを確認した。

温度測定は $\xi = 36.5\text{wt}\%$ のストランドについて r の測定と同時にを行った。熱電対の起電力を直流増幅器(共和電業, CDV-230B)を介してトランジェントレコーダ(岩通電子, DM7100)に取り込み、パソコンでデータ処理を行った。

2. 3 爆発熱測定法

真空式断熱熱量計(小川サンプリング, OSK150)を用いて試料の爆発熱(以後 Q_{ex} と略記)を測定した。混合物の試料量を約1 gを秤量し、ポンプ内の空気を除いた後に充てんした約2 MPaのヘリウム雰囲気中で燃焼させた。なお、ポンプの内容積は約100 cm³である。

ポンプ内の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した。ポンプ内の圧力変化を測定し、初期圧力(以後 P_0 と略記)と最大圧力(以後 P_{max} と略記)の差すなわち燃焼により生じた気体の圧力を測定して、試料1 g当たりの燃焼ガス圧力(以後 dP_g と略記)を得た。また、着火から最大圧力に達するまでの時間(以後 dt と略記)を測定することにより、ガス発生速度 dP_g/dt を得た。典型的な圧力発生曲線をFig. 2に示す。

2. 4 燃焼生成物

固体の燃焼生成物はX線回折装置(理学電機, ガイガーフレックス RAD-ⅢA)により分析を行い、得られたピークをJCPDSの標準ピークと比較して同定した。

気体の燃焼生成物の分析はガスクロマトグラフ(柳本, G1800-T)を用い、カラム充てん剤はWG-100(ジーエルサイエンス)を使用した。キャリアガスにヘリウムガスを用い、流量60 ml/min, カラム温度323 K, 注入温度323 Kとした。気体の燃焼生成物の同定及び定量は、あらかじめ標準ガスで得られたピーク

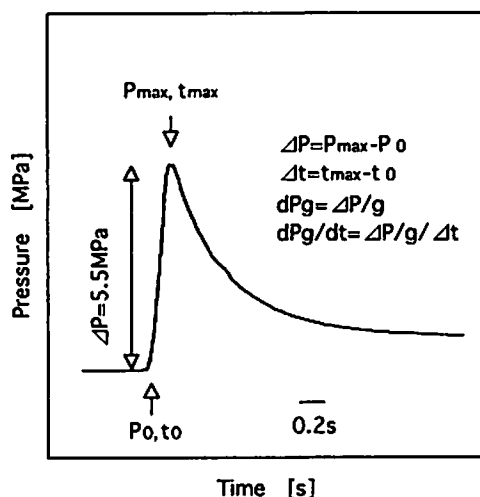


Fig. 2 A typical pressure-time curve for the combustion of HAT/Sr(NO₃)₂ = 36.5/63.5 mixture

値と比較して行った。

また、熱量計の燃焼条件(充てん密度 0.01 g/ml)で、化学平衡計算プログラム³⁾による計算を行い、爆発熱、断熱火炎温度(以後 T_f と略記)、298 K及び T_f における燃焼生成物を求めた。なお、爆発熱測定の後、室温まで冷却して得られた生成物は、標準温度298 Kで求められる平衡計算結果と比較し、熱分解装置によって発生した気体生成物は、 T_f における生成物と比較した。

化学平衡計算に用いた初期条件を以下に示す。

生成熱: HAT 209.20 kJ/mol,

Sr(NO₃)₂ -978.22 kJ/mol

初期温度: 298 K

容積: 100 cm³

試料量: 1 g

雰囲気: ヘリウム 2 MPa

仮定した反応生成物

気体: (1):H, (2):H₂, (12):C, (13):CH, (14):N, CH₂, (15):NH, CH₃, (16):O, CH₄, NH₂, (17):OH, NH₃, (18):H₂O, (24)C₂, (26):CN, C₂H₂, (27):HCN, (28):N₂, CO, C₂H₄, (30):NO, (31):HNO, (32):O₂, N₂H₄, (33):HO₂, (42):NCO, (43):HNCO, HN₃, (44):CO₂, N₂O, (46):NO₂, CO₂H₂, (47):HNO₂, (48):O₃, (52):C₂N₂, (60):C₅, (87):Sr, (103):SrO, (104):SrOH, (121):Sr(OH)₂

液体: H₂O

固体: SrCO₃, SrO, C

()内の数字は質量数/電荷(以後 m/z と略記)を示す。

2. 5 熱分解

熱分解装置(島津製作所, PYR-4A)を用いて $\xi =$

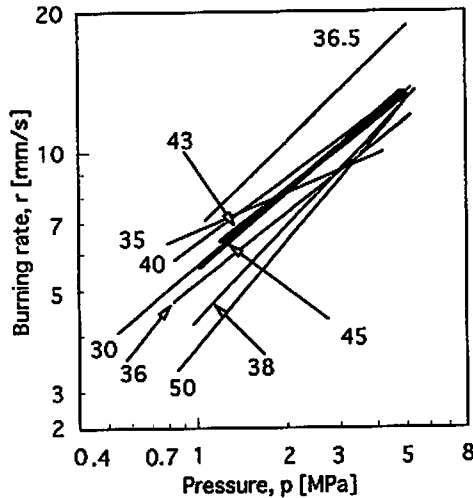


Fig. 3 Burning rate characteristics of HAT/Sr(NO₃)₂ strands numbers indicate the concentration of HAT

36.5 wt%について、ヘリウム雰囲気、加熱温度を473 Kから100 K間隔で1073 Kまで上昇させて、ガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所, GCMS-QP5000)を用いて気体生成物を分析した。

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度

ξ を変化させて、 r と p の関係を調べた結果をFig. 3に示す。

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 $r = ap^n$ に従った。ここで n は圧力指数、 a は定数である。

n はほぼ0.2から0.8でHAT/過塩素酸カリウム(以後KPと略記)系の値0.4から0.5¹⁾と比較すると広い範囲の値を示し、 ξ の影響が大きいことがわかった。

化学量論比の $\xi = 36.5$ wt%のときに r は1 MPaで約7 mm/sの最大値を示すことがわかった。この値はアジ化ナトリウム/KP(=80/20)混合物の1 MPaの約25 mm/s⁵⁾よりかなり小さかった。

3.2 爆発熱及び燃焼生成物

爆発熱と同時に得られた dP_g 及び dP_g/dt と ξ の関係をFig. 4に示す。 $\xi = 36.5$ wt%のとき、 dP_g 及び dP_g/dt は最大となり、最大燃焼速度を示す ξ と一致した。

HAT/SrN混合物について化学平衡計算より求めた爆発熱(以後 Q_{calc} と略記)をFig. 5に示す。 $\xi = 36.5$ wt%で Q_{calc} は最大となった。 Q_{ex} はわずかに燃料過剰の $\xi = 38$ wt%で最大となった。いずれの場合の爆発熱も約3800 J/gであった。

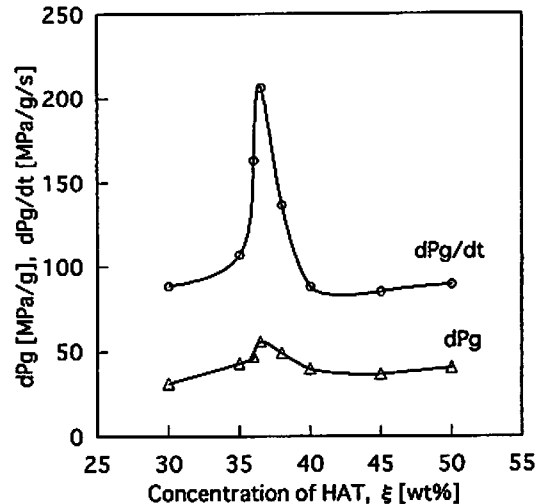


Fig. 4 Pressure per unit weight dP_g and rate of pressure rise dP_g/dt versus concentration of HAT

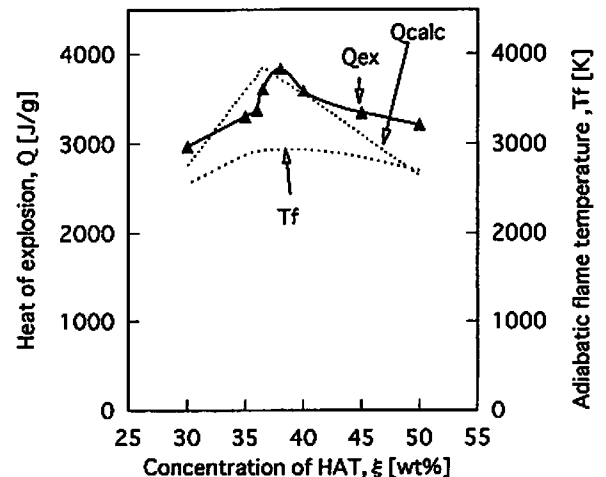


Fig. 5 Combustion parameters versus concentration of HAT

Q_{calc} : calculated heat of explosion,
 Q_{ex} : observed heat of explosion,
 T_f : adiabatic flame temperature

また、化学平衡計算による T_f もFig. 5に示す。 T_f は $\xi = 36.5$ wt%で最大値約2900 Kを示した。

いずれも r が最大値を示す ξ とほぼ一致することがわかった。

Fig. 6に T_f における化学平衡計算による主生成物を示す。気体生成物としてN₂, CO, CO₂, H₂O, O₂, H₂及び固体生成物としてSrOが推定された。

Fig. 7に298 Kにおける化学平衡計算による主生成物を示す。気体生成物としてN₂, CO, CO₂, O₂, H₂, 液体生成物としてH₂O及び固体生成物としてSrO, SrCO₃, Cが推定された。

固体生成物について行ったX線回折では、 $\xi = 36.5$ wt%のとき炭酸ストロンチウムSrCO₃が同定され、

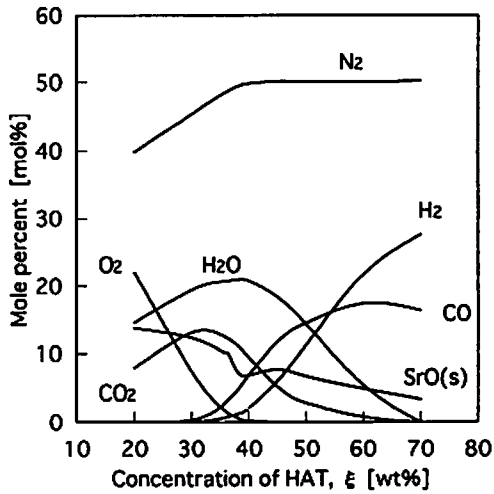


Fig. 6 Predicted combustion products of HAT/
Sr(NO₃)₂ mixtures at adiabatic flame
temperature
no sign: gas, s: solid

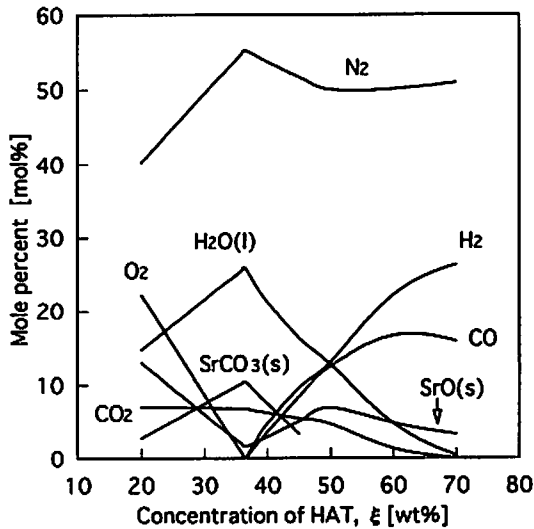


Fig. 7 Predicted combustion products of HAT/
Sr(NO₃)₂ mixtures at 298 K
no sign: gas, l: liquid, s: solid

酸化ストロンチウム SrO は認められなかった。

T_f と 298 K の平衡計算結果を比較すると、 T_f から 298 K に冷却される間に CO₂ と SrO が減少し、 T_f では存在しない SrCO₃ が 298 K では生成した。これは火炎中の CO₂ と SrO が、温度が下がるに従って、反応して、SrCO₃ を生成したものと考えられる。

主な気体生成物である N₂、CO₂、O₂、CO の組成比について、爆発熱測定後室温まで冷却して得られた実験結果と 298 K における化学平衡計算結果を Fig. 8 に示す。その他の気体成分の組成比は平衡計算結果により 1% にも満たないことがわかったので、除外して、4 種の気体の組成比の合計を 100% とした。

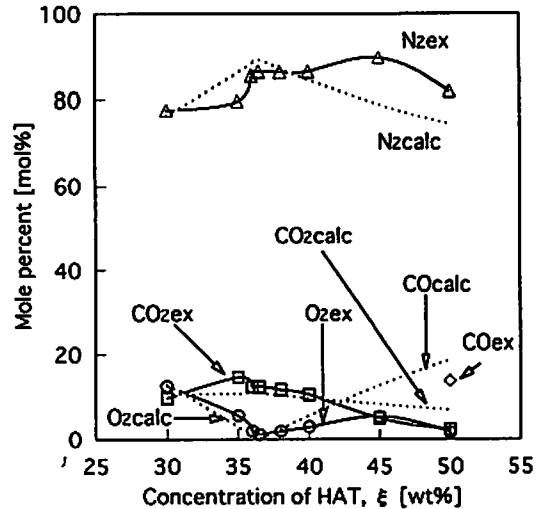


Fig. 8 The mole percent of gaseous combustion
products of HAT/Sr(NO₃)₂ mixtures
ex: experimental value, calc: calculated value

いずれの気体も概して計算結果と実験結果は一致した。

O₂ は化学平衡計算では化学量論比 ($\xi = 36.5$ wt%) 以上では存在しないが、実験結果では燃料過剰でも存在が認められた。

CO は化学平衡計算では燃料過剰になると存在するようになるが、実験結果では $\xi = 50$ wt% のときだけ認められた。これは CO は他のガスより量が少ないため検出しにくかったためと思われる。なお、平衡計算で予測される H₂ は、本実験で用いたカラムでは分離できないため除外した。

3. 3 熱分解による反応生成物

分解温度を 473 K から 1073 K に変えて、得られた反応生成物を質量分析計を使用して同定した。火炎温度が約 1200 K であることから、分解温度 1073 K の生成物は火炎中の反応生成物に類似の物質が生成しているものと考えた。分解温度を 1073 K として得られた気体生成物は、 $m/z = 14, 15, 16, 17, 18, 26, 28, 30, 32, 42, 44$ が認められた。いずれも化学平衡計算で存在が推定された物質であった。

用いた装置は $m/z = 9$ 以下の測定はできないため、水素の同定はできなかった。また、 $m/z = 28$ の N₂、CO は同定できないが、 $\xi = 36.5$ wt% のときはガスクロマトグラフィーの結果から推定して、CO は存在していないと思われる。

Table 1 に $\xi = 36.5$ wt% のときの主な物質についての結果を示す。質量分析結果は各分解温度における各物質の相対的な強度を示した。定量分析を行うことはできなかった。

質量分析の結果によると 673 K では、CO₂ と推定で

Table 1 Gaseous products of combustion ($\xi = 36.5 \text{ wt}\%$)

m/z	17	18	27	28	30	32	43	44
Gaseous products	NH ₃ , (OH)	H ₂ O	HCN	N ₂ , (CO) (C ₂ H ₄)	NO, (CH ₂ O)	O ₂ , (N ₂ H ₄)	HN ₃ , (HNCO)	CO ₂ , (N ₂ O)
Reaction temperature [K]								
473	○	○		◎		○	○	
573	○	◎	○	◎		○	○	
673	◎	◎	○	◎	○		◎	◎
773	◎	◎	◎	◎	○		◎	◎
873	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
973	◎	◎	○	◎	◎	○		◎
1073	○	◎		◎	◎	○		○

The relative intensity at each reaction temperature is ◎ > ○ > ○ > ○.
The products in parentheses are considered not to be main products.

きる m/z=44 が発生しているので、この温度付近から SrN の分解が始まることにより、酸素が発生するようになるものと思われる。

HAT の熱分解では m/z=17NH₃, 27HCN, 28N₂, 43HN₃ が認められている⁶⁾ が、本実験では、これらの物質のうち、m/z=27 は 1073K で、m/z=43 は 973K 以上では認められなくなった。したがって、この温度付近以上では、HAT と SrN の反応が十分に進んでいるものと思われる。

3. 4 燃焼面近傍の温度変化

HAT/SrN 系の燃焼面近傍の温度履歴について $\xi = 36.5 \text{ wt}\%$ の例を Fig. 9 に示す。 $\xi = 36.5 \text{ wt}\%$ では HAT (融点 482-483K⁷⁾) と SrN (融点 843K⁷⁾) に起因すると思われる形状が 450K 付近と 650K 付近に認められた。熱分析結果から燃焼火炎が未反応相に近づくとき HAT の融解と分解が始まり、さらに温度が上昇すると SrN の融解と分解が続き火炎が形成されるものと思われる。

熱分解の結果から推定されるように HAT/SrN 系は、HAT が分解した後、SrN が分解して反応が進むものと思われる。約 450-650K が凝縮層の範囲と考えると、凝縮層の幅は $\xi = 36.5 \text{ wt}\%$ で約 0.05 mm となった。火炎温度は $\xi = 36.5 \text{ wt}\%$ で約 1200K が観測され、 T_f は約 2900K であることから、測定された火炎温度は T_f の約 40% 程度であった。

また、燃焼表面温度 (以後 T_s と略記) を約 650K とすると火炎までの距離は約 0.2 mm と推定できた。

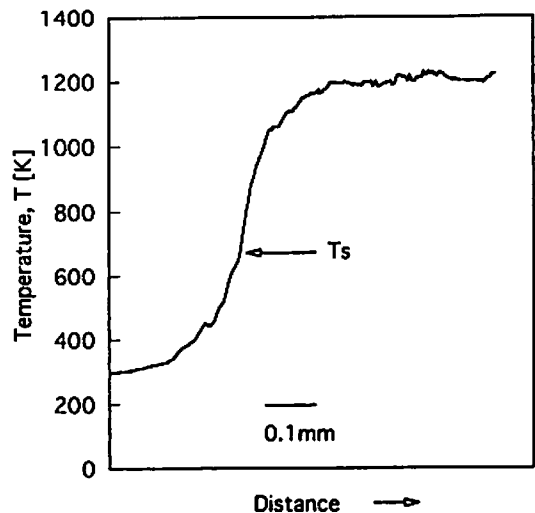


Fig. 9 Temperature profile in the vicinity of burning surface of HAT/Sr(NO₃)₂ = 36.5/63.5 strand

HAT/SrN ($\xi = 36.5 \text{ wt}\%$) と HAT/KP¹⁾ ($\xi = 44 \text{ wt}\%$) の結果を比較して Table 2 に示す。 T_f については両者の差は小さいが、HAT/SrN 系の火炎温度と T_s は低く、 r も小さいことがわかった。これは分解熱が SrN の +385 kJ/mol に対して、KP のそれは -2.84 kJ/mol と大きな差があるために火炎温度や T_s が低くなり、 r も小さくなったものと思われる。

4. 結 論

テトラゾール系化合物のうち HAT を燃料成分とし、酸化剤として硝酸ストロンチウムの混合物を作製し、爆発熱、燃焼速度、燃焼面近傍の温度変化、燃焼

Table 2 Comparison of HAT/Sr(NO₃)₂ and HAT/KClO₄

	HAT/Sr(NO ₃) ₂ (ξ = 36.5 wt%)	HAT/KClO ₄ (ξ = 44 wt%) ⁴⁾
Burning rate at 5 MPa, <i>r</i> (mm/s)	ca. 20	31.4
Burning surface temp., <i>T_s</i> (K)	ca. 650	ca. 900
Thickness of condensed phase (mm)	ca. 0.05	ca. 0.1
Distance between burning surface and flame (mm)	ca. 0.2	ca. 0.2
Flame temp. (K)	ca. 1200	ca. 1600
Adiabatic flame temp., <i>T_f</i> (K)	ca. 2900	ca. 2940

生成物などを調べ次の結論を得た。

- (1) 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。
- (2) 燃焼速度はアジ化ナトリウム系より小さく、化学量論比で最大値が得られた。
- (3) 燃焼面近傍の温度履歴から HAT 及び硝酸ストロンチウムの融点に近い温度で、変化が観察された。
- (4) 爆発熱はわずかに燃料過剰で最大値を示した。
- (5) 主な気体の燃焼生成物は N₂, CO₂, O₂, CO であることがわかった。

文 献

- 1) J. Z. Wu, M. Arai, T. Matsuzawa, M. Tamura,

火薬学会誌, 55, 96(1994)

- 2) J. Z. Wu, M. Arai, T. Matsuzawa, M. Tamura, 火薬学会誌, 55, 103(1994)
- 3) F. Volk and H. Bathelt, User's Manual for the ICT-Thermodynamic Code (1988) ICT
- 4) 蓮江和夫, 赤沼貴則, 蓬台治徳, 伊達新吾, 火薬学会誌, 60, 31(1999)
- 5) 蓮江和夫, 鹿住孝, 岩間彬, 工業火薬, 52, 190 (1991)
- 6) 吳建洲, 陳肇明, 伊藤葵, 新井充, 田村昌三, 安藤隆之, 森崎繁, 火薬学会誌, 55, 188(1994)
- 7) F. Volk and H. Bathelt, ICT-Thermochemical Data Base (1995) ICT

Combustion characteristics of 5-amino-1H-tetrazole and strontium nitrate mixtures

Kazuo HASUE*, Paisarn BOONYARAT*, Yasuyoshi MIYATA*,
and Jyouichi TAKAGI*

This paper describes the study concerning fundamental combustion features of the mixtures of 5-amino-1H-tetrazole (HAT) and strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Tetrazoles have been studied as a replacement for sodium azide and HAT, a typical tetrazole, was chosen in this study because it is readily available. The HAT/strontium nitrate mixtures were consolidated to form test strands. A chimney type strand burner with optical windows was used to measure the burning rate of the strands and also temperature profile in the vicinity of burning surface was obtained. The maximum burning rate for HAT/strontium nitrate mixture at 1MPa was about 7 mm/s when the HAT concentration was 36.5 wt% which is a stoichiometric ratio. The gaseous products of the combustion were analyzed by a gas chromatography and the main products were N_2 , CO_2 , O_2 , and CO . The heat of explosion of HAT/ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ reached a maximum when the HAT concentration was approximately 38 wt%. The time-pressure relationship was observed while the heat of explosion was measured in a calorimeter. The most vigorous reaction was observed at HAT concentration of 36.5 wt%. The equilibrium thermodynamic calculations of the tested mixtures were carried out, modeling the situation in the calorimeter bomb. Using this program, assuming constant volume, adiabatic flame temperature, heat of explosion, and combustion products were estimated. The main combustion products at 298K and adiabatic flame temperature were obtained. The pyrolysis was carried out from 473K to 1073K and the combustion products were identified by the mass spectrometer.

(*Department of Applied Chemistry, School of Applied Sciences, National Defense Academy of Japan, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686, JAPAN)