

# 延時薬に関する研究

(第3報) 延時薬の燃焼機構

中原正二\*・疋田 強\*\*

## 1. 緒 言

延時薬の燃焼機構について従来海外では Hill<sup>1)</sup>, Booth<sup>2)</sup> 等の熱伝導理論が支配的であつたが、一方疋田<sup>3)</sup>, 長田<sup>4)</sup>らはこれに否定的であつた。疋田は延時薬燃焼の際かなり気体が発生することを認め、中原<sup>5)</sup>は燃焼圧力が数 10kg/cm<sup>2</sup> に達することを報告した。発生気体は燃焼圧力によつて前方に流動し、未燃焼粉末に熱伝達を行なうであろう。また流動気体の存在は酸化剤あるいは還元剤が一時的にしる気体になることを意味しているが、これらの気体の燃焼反応における役割についても考慮しなければならない。以上のような延時薬燃焼における気体の役割について現在まで研究がほとんど行われていない。ここではもつとも広く使われている珪素鉄—鉛丹系及びアンチモン—過マンガン酸カリ系延時薬を対象として流動気体の量及び流動速度を測定し、また流動気体の分析も行ない、かつ燃焼の際の温度—時間曲線、残渣の分析値等にもとづいて反応機構の考察を行なつた。

## 2. 燃焼圧力による固体粒子の流動

燃焼圧力によつて灼熱固体粒子が流動し、空隙中を通過して未燃焼部分に入つていくとすれば、そこで接触した未反応粒子との間に熱の交換あるいは反応が起こる。燃焼圧力はかなり高いので、この流動速度は相当速く、したがつて燃焼伝播速度に大きな影響を与えるであろう。また未燃焼粒子が燃焼圧力で流動圧搾されただけでも、実際の燃焼伝播距離が短くなるので、見かけ上燃焼伝播速度は速くなる。そこでまず燃焼圧力によつて固体粒子がどの程度流動するか、またその流動がどのように燃焼伝播速度に影響するかについて考える。

充填された粉末に圧力がかかつて起こる流動は(1)純粋な滑りによる見かけ密度の増加。(2)空隙を通る小さい粒子の拡散。及び(3)粒子の変形の3段階で行なわれる。しかし流動にはそれ以下の圧力では流動の起こらない下限圧力  $P_c$  と、それ以上いくら圧力をか

けても流動しない上限圧力  $P_u$  とがある。流動は常にその中間の圧力で行われて次式で表わされる。

$$D = k_d(P_u - P)^{1/2} \cdot \rho_a^{-1/2} \exp(-\alpha P/2P_c)$$

ここに  $D$  は拡散係数、 $\rho_a$  は最初の見かけ比重、 $d$  は粒径、 $P$  は作用圧力、 $k, \alpha$  は常数である。

延時薬の燃焼圧力はせいぜい数 10kg/cm<sup>2</sup> である。しかるに延時薬は通常 80kg で圧搾されていて、これは 283kg/cm<sup>2</sup> に相当し、燃焼圧力よりはるかに高い値である。故に燃焼圧力による固体粒子の流動は考えなくてもよい。しかし延時薬がきわめてゆるく装填された場合及び末端が開放されている場合には粒子の流動が起こり、その速度は燃焼伝播速度より速くなることがある。

## 3. 延時薬空隙中の気体の流動

延時薬燃焼の際発生する気体で未燃焼部分を流動通過する気体の量と速度を求め、また質量分析によつて気体の分析を行ない、流動気体の有する熱量を計算して燃焼伝播にどの程度密着するか考察を行なつた。

### 3.1) 流動気体の燃焼波に対する先行性

Fig. 1 のような簡単な装置で鉄—過酸化バリウム (30/70) 延時薬を一端から点火し、どこまで燃えたとき他端からの気体の流出により水柱が動くか実験した。金網は気体だけ通過させて粉末を通過させないようにしたものである。もし気体の流動が燃焼波に先行

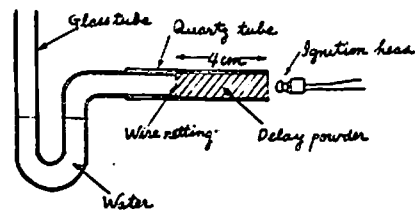


Fig. 1 Gas flow detection during combustion in delay powders.

しなければ、末端に燃焼波が到達するまで水柱は動かぬはずであるが、実験結果では 0.8~0.5cm の燃焼波の進行ですでに水柱が動いており、燃焼波に対する流動気体の先行性が認められた。実験は装填比重を変えて行つたが、その影響は明確に現われなかつた。点火

昭和34年12月17日受理

\* 日本化学(株)・東京大学総合試験所

\*\* 東大工学部

側が開放になっていたからであろう。この流動気体は主として酸化剤の分解によるもので、空隙中の空気が高温になったことによる流動はその割合が少ないことが後に示される。

### 3-2) シュリーレン写真による流動気体の確認

シュリーレン写真の撮影は 16mm Cine-Kodak 64 駒/秒で行なつた。アンチモン-過マンガン酸カリ (30/70) 薬長 1cm を 6 号管体に充填し、管体の底には 2 mmφ の孔をあけ、気体や粒子が噴出するようにした。管体を上向き、下向き及び横向きにした場合について実験したが、結果は何れもほぼ同様でまず気体が噴出し、それがしばらく続いた後灼熱粒子が気体と共に噴出する。ニッケル線点火の場合と点火玉点火の場合を比較すると、後者の方が気体の噴出が早く始まり、その勢いも盛んである。

### 3-3) 流動気体の流速

Fig. 2 のように底なし 6 号管体に延時薬を長さ

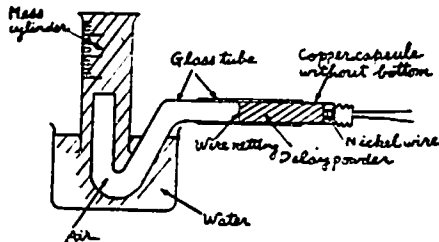


Fig. 2 The arrangement for measuring the volume of the gas escaped forward from the combustion wave fronts.

2cm 充填し、ニッケル線で点火を行なう。流動気体は外部にもれないように金網を通つてメスシリンダーに導き、水を置換させる。この気体は延時薬空隙中の空気及び発生気体のうち反応せずに流動した気体である。実験試料は Table 1 の 1~3 列に示した。気体流出量と時間の関係は Fig. 3 の通りである。Fig. 3 の×は薬端に燃焼波面が到達したときの時間を示す。流動気体量は時間と共に大体直線状に増し、燃焼波が到達した後もしばらく流出してから止まる。Fig. 3 から燃焼波が薬端に到達したときの標準状態に換算した気体の流動速度  $Q$  cm<sup>3</sup>/sec 及びそれを空管の断面積で割つた値  $q$  cm<sup>3</sup>/sec. cm<sup>2</sup> を計算し Table 1 の 4~5 列に掲げた。また全流動気体量及び燃焼伝播速度も記した。但し珪素鉄-鉛丹系では流動速度がきわめて速く、測定ができないので全流動気体量を延時秒時で割つて流動速度を算出した。

表からもわかるように燃焼波面に先行してかなりの気体が流れており、その速度はいずれも燃焼波の速度の10倍以上であつて、特にアンチモン-過マンガン酸カリ (30/70) はその倍数が大きい。なお延時薬空隙中

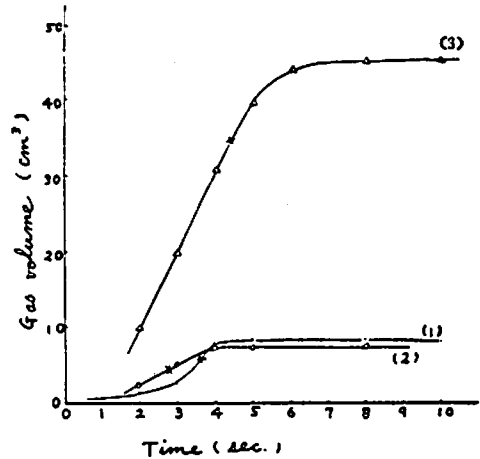


Fig. 3 Volume of the gas, escaped forward from combustion fronts in (1) Mn-PbCrO<sub>4</sub> (55/45) (2) Sb-KMnO<sub>4</sub> (80/20) (3) Sb-KMnO<sub>4</sub> (30/70)

Table 1 Flow velocity of gases evolved from the burning delay powders

Sample	Loading density g/cm <sup>3</sup>	Porosity (%)	Q (cm <sup>3</sup> /sec)	q (cm <sup>3</sup> /sec. cm <sup>2</sup> )	Total volume of flowing gas (cm <sup>3</sup> )	Burning velocity (cm. sec)
Mn-PbCrO <sub>4</sub> (55/45)	4.15	37.8	7.5	26.5	8.5	0.55
Sb-KMnO <sub>4</sub> (80/20)	3.46	32.8	2.7	9.5	7.7	0.74
Sb-KMnO <sub>4</sub> (30/70)	2.52	23.6	10.8	38.1	46.0	0.42
FeSi-Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (50/50)	1.97	48.2	28.2	100	6.5	8.5

の空気量はアンチモン-過マンガン酸カリ (80/20) 及び (30/70) でそれぞれ 0.186cm<sup>3</sup>, 0.134cm<sup>3</sup>, 珪素鉄-鉛丹 (50/50) で 0.273cm<sup>3</sup> であつて、全流動気体量と比べるとごくわずかである。

### 3-4) 流動気体の分析

珪素鉄-鉛丹 (50/50), アンチモン-過マンガン酸カリ (80/20) 及び (30/70) の 3 種類の延時薬について、質量分析器により流動気体の分析を行なつた。試料採取は真空で行なつたが、若干空気が残つた。分析結果は次のとおりである。

FeSi-Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(50/50) : N<sub>2</sub>>O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>の量より若干多い)>CO<sub>2</sub>>CO

Sb-KMnO<sub>4</sub>(80/20) : O<sub>2</sub>>CO<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>>CO

Sb-KMnO<sub>4</sub>(30/70) : O<sub>2</sub>>CO<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> と CO が入つたのは還元剤中の炭素分によるものであろう。アンチモン-過マンガン酸カリ系では流

動気体は大部分が酸素である。これは過マンガン酸カリの分解によつて発生した酸素が反応にあずからずに流動したのであろう。珪素鉄—鉛母系では鉛丹の分解による酸素がそのまま流動するものは少なく、大部分は反応によつて消費され、その一部が  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  となつて流動する。

#### 4. 延時装置内の温度及び圧力概念図

今行なつた温度測定、圧力測定及び流動気体に関する実験にもつて、燃焼が進行中の延時装置内のある瞬間における温度と圧力の側面図について概念的に考える。

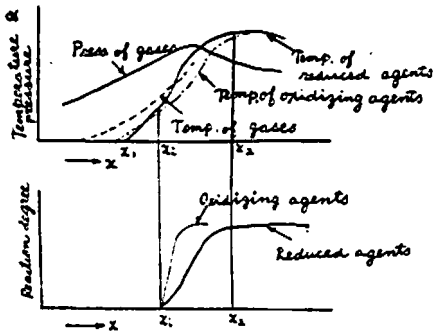


Fig. 4 Pressure, temperature and reaction degree vs. distance curve in a powder train.

延時装置内の温度は還元剤粒子、酸化剤粒子及び気体でそれぞれ若干異なる筈である。反応開始点  $x_1$  に至るまでの過程では酸化剤と還元剤の温度は流動気体からの熱伝達速度によつて決まる。図では酸化剤の方が温度が高くなつてゐるが、還元剤の方が高い場合もある。しかしいずれにしてもその差は少ない。燃焼状況の観察からわかるように、燃焼先端付近では酸化剤による激しい気体の発生が行われ、その背後の灼熱帯は延時薬の種類によつて 1mm から 10cm 位の幅に及んでゐる。それは酸化剤の分解速度が低く、高温にさらされると急速に分解して還元剤よりすみやかに飽和点に達してしまうのに対して、還元剤は初期には比較的圧力の高い酸化性気体の乱流と高温のために激しい反応を行うが、ある程度反応が進行するとその表面に酸化皮膜ができて反応が妨げられ、反応速度は急速に低下する。皮膜は液相の場合と固相の場合がある。液相の場合にはその層を拡散して行なわれる反応の進行はまだ比較的速いが、固相の場合には非常に遅くなり、ついには芯に未反応の還元剤が残る。そのため反応の飽和点に達するまでの速度は還元剤の方が遅い。

酸化剤の分解は鉛丹、過酸化鉛、過酸化バリウム等吸熱反応の場合が多い。しかし過マンガン酸カリのように発熱反応のものもある。吸熱反応の場合には  $x_1 \sim$

$x_2$  間の温度は酸化剤より還元剤の方が高いことは明らかであるが、発熱反応の場合でも還元剤の酸化熱の方がはるかに大きいので還元剤の方が高温になる。 $x_2$  以後では還元剤の酸化が非常に遅くなり、また還元剤、酸化剤相互間の熱交換もますます進むので、温度差は次第に少なくなつて、ついになくなつてしまう。アンチモン—過マンガン酸カリ系のように反応帯の後方で液相になつてしまうものでも同様な概念図が適用できる。下側の図では反応開始点  $x_1$  で還元剤と酸化剤が同時に反応を開始しているが、酸化剤の方が先に反応を開始する場合もある。しかし急速に高くなつた酸化性気体圧力と高温のため、還元剤もただちに反応を開始するので、その遅れはわずかである。最初の反応が純粋な固相反応ならば同時に反応が始まる。通常反応は 1 段で終るものではなく、生成物相互間で第 2 段、第 3 段の反応が行なわれるが、図では第 1 段の反応についてだけその反応割合を書いた。

酸化剤の反応の方が、還元剤より先に既和点に達するので、延時装置内の気体の圧力は温度最高の位置より若干手前で最大になるであろう。気体は前方の圧力の低い方に流動すると共に、後方にも反応で気体が消費されるので流動する。したがつて気体の圧力側面図は上図のようになる。気体は  $x_1$  附近を境としてその前方では延時薬粒子を加熱し、後方では還元剤から加熱される。しかし還元剤が酸化する等の原因により主な酸化反応が気相で行なわれる場合にはむしろ気相が一番高温になる。

#### 5. 流動気体の燃焼伝播速度に与える影響

流動気体はその流動過程において未燃焼粒子を加熱することは前章で述べた通りであるが、この熱伝達がどの程度燃焼伝播に影響するか考える。流動気体の分析値、流動速度、及び流動気体全量がすでにわかつてゐるから、次に流動気体の有する熱量を計算する。但し一時的流動気体、すなわち流動の過程においてなんらかの反応によつて消費され、末端から出てこない気体についてはここでは考えず、後に論ずることとする。

前章からわかるように、流動気体の流動開始のときの温度は高々発火温度より若干高い程度である。発火温度は珪素鉄—鉛丹系も、アンチモン—過マンガン酸カリ系もクルップ、示差熱、及び熱天秤では  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  である。そこで流動気体の流動開始のときの温度を  $500^\circ\text{C}$  及び  $1,000^\circ\text{C}$  にとつて計算する。流動気体は酸素と窒素が主であるが、両者の定圧分子熱にはあまり差がないから、 $500^\circ\text{C}$  で 7.8,  $1,000^\circ\text{C}$  で 8.4 cal/gmol.deg. を平均値としてとる。したがつて薬長 2cm の場合流動気体の常温に対して有する熱量は Table 2 の 2 及び 3 列のようになる。

Table 2 Heating of the unburnt part by flowing gases.

Sample	Calory of flow ing gas (cal)		Temperature rise in unburnt part (°C)		Experi mental value
	500°C	1,000°C	500°C	1,000°C	
Sb-KMnO <sub>4</sub> (80/20)	1.3	2.9	8.8 (1.8%)	18.6 (3.8%)	17
Sb-KMnO <sub>4</sub> (30/70)	8.0	17.3	40.0 (8.0%)	87.0 (17.4%)	94
FeSi-Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (50/50)	1.1	2.4	6.6 (1.3%)	14.4 (2.8%)	10

内部の気体圧力は末端開放の場合あまり高いとは思えないが、比熱のとり方には多少問題がある。しかし比熱が多少変つても表の熱量は極端には変わらないであろう。われわれは流動気体の有する熱量が窓外に小さいのに気づく。

次にこの流動気体の有する熱量が未燃焼延時薬に与えられることにより、延時薬がどの位温度上昇するか計算する。ここで問題になることは熱量がどの程度伝達されるかということ、延時薬粒子の表面層と内部でどの程度温度差ができるかということである。この問題は Gurney-Lurie 線図<sup>9)</sup>によつて解答を得ることができる。まず珪素鉄、鉛丹、アンチモン及び過マンガン酸カリの各成分について  $X=(k/\rho c_p)(\theta/R^2)$  を計算すると、いずれも  $X=10^3\theta\sim 2\times 10^3\theta$  となる。これに  $\theta=2.77\times 10^{-7}(=1\text{ms})$  及び  $\theta=2.77\times 10^{-4}(=1\text{sec})$  を代入すると  $X=27.7\sim 55.4$  及び  $X=2.77\sim 5.54\times 10^4$  となり  $X$  としてはかなり大きな値である。一方  $m$  (伝熱抵抗比  $k/hR$ ) は 20~30 と推算される。したがつて次の結論を得る。

- (1) 延時薬粒子の表面層と内部の温度差は考えなくてもよい。
- (2)  $m$  の値が大きいため、珪素鉄-鉛丹 (50/50) では流動気体の有する熱量の全部は延時薬に与えられないであろう。(90%程度と推定される。) しかしアンチモン-過マンガン酸カリ系では  $X$  が非常に大きいため、ほとんど与えられると見てよい。

但し  $h$  : 境界伝熱係数 [kcal/m<sup>2</sup>hr°C],  $k$  : 固体熱伝導度 [kcal/mhr°C],  $R$  : 粒子の半径 [m],  $\rho$  : 固体の密度 [kg/m<sup>3</sup>],  $C_p$  : 固体の比熱 [kcal/kg°C],  $\theta$  : 時間 [hr]

この結論にもとづいて、流動気体の有する熱量がすべて未燃焼延時薬に与えられるものと仮定して(この方が延時薬の温度は高くなるから)延時薬の温度上昇を計算した。なお比熱は珪素鉄-鉛丹 (50/50) 0.15cal/g°C, アンチモン-過マンガン酸カリ (80/20) 0.076cal/g°C, 同 (30/70) 0.14cal/g°C とした。また発火温度

500°Cとした場合、温度上昇がその何%になるか計算した。これらの結果は Table 2 の 4 及び 5 列に記した。

アンチモン-過マンガン酸カリ (80/20) 及び珪素鉄-鉛丹 (50/50) では温度上昇は無視できる値である。アンチモン-過マンガン酸カリ (30/70) では比較的大きい、それでもせいぜい10%前後である。よつて流動気体が燃焼伝播に与える影響は少ないと見做してよからう。

Table 2 の計算値を確認するため Fig. 5 のような

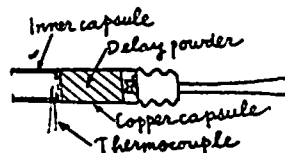


Fig. 5 The arrangement for measuring the temperature of the flowing gases.

装置をつくつた。底に穴をあけた6号管体に内管を入れ、その上に金網を置き、次に試料延時薬を薬長2cm充填した。内管を収めた空間部分の金網近くに30μの白金-白金ロジウム (ロジウム10%) 熱電対を置いて流動ガス温度を測定した。結果は Fig. 6 に示した。図中の  $X$  は燃焼波の到達の時間を表わす。このときの

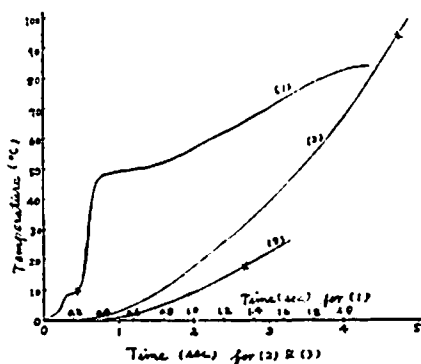


Fig. 6 Temperatures of the flowing gases of (1) FeSi-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50/50) (2) Sb-KMnO<sub>4</sub> (30/70) and (3) Sb-KMnO<sub>4</sub> (80/20)

温度の温度は Table 2 の第6列に示した。実験値と計算値はよく一致している。

以上末端開放の延時薬について議論を進めたが、末端密閉の場合にはどうなるかということ、われわれの実験では燃焼伝播速度及び最終温度では差がなかった。温度-時間曲線は密閉の場合 Fig. 7 の (a) のようになるが、開放の場合には流動気体の影響で (b) のようになることがある。末端密閉の方が、気体の流動は少

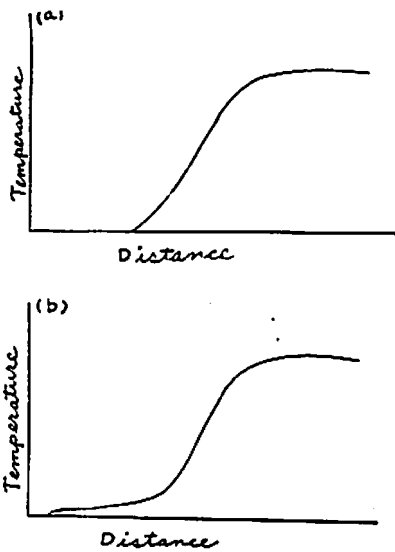


Fig. 7 Temperature vs. distance curve in a powder train in a capsule, (a) one end closed and (b) one end open.

なくなるので、流動気体の燃焼伝播に及ぼす影響は開放の場合より更に少なくなるであろう。

## 6. 若干の延時薬の燃焼反応

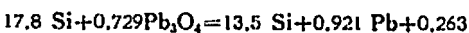
### 6.1) 珪素-鉛丹系延時薬

珪素-鉛丹系も珪素鉄(珪素92%) -鉛丹系も本質的には差異が少ないから、まず前者について述べ、更に後者について前者と異なる点に触れることにする。前述のように固体粒子の流動及び流動気体による未燃焼部分の加熱の影響は燃焼伝播速度に寄与するところが少ないから、次に一時的流動気体に注目する。

珪素-鉛丹(50/50)延時薬の燃焼伝播速度は5cm/sec, 最終温度1,170°C, 燃焼帯の幅3mm, 発火温度約500°Cである。

若岡<sup>7)</sup>は珪素-鉛丹(50/50)の燃焼残流の分析を行なったが、その結果は次のとおりである。

Pb PbO PbO·SiO<sub>2</sub> PbO·2SiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> Si  
重量% 19.10 5.87 10.70 23.98 — 37.89  
この分析値にもとづいて原料1kgについての反応方程式を作ると、



この式によると反応した珪素は24.1%であつて75.9%の珪素が未反応のまま残っている。25°Cにおける反応熱は274.2kcalになる。しかるに生成物を珪素の融点の1,410°Cまで加熱するに要する熱量は196.8kcalであるから、残りの熱量は珪素を一部融解するのに使われる。(珪素を全部融解するには148.5kcalを要す

る)したがつても熱損失がなければ、上式の反応では1,410°Cになるはずである。しかし実際には1,170°Cの燃焼温度を示すのは熱損失があるためで、ある程度までは反応が進むが、その後次第に遅くなつて熱の発生と熱損失が平衡を保ち、次には熱損失の方が大きくなつて温度が下つているので、1,410°Cにはなり得ない。

指示最高温度1,170°Cになつたときの反応状況を推算したい。このとき珪素の反応割合は10~15%と推定されるが、珪素の粒子半径は $4.77 \times 10^{-4}$ cmであるから反応層の厚さは球形を仮定すると0.16~0.25ミクロン( $\mu$ )になる。実験結果ではこの反応が60msの間に行なわれる。

M. B. Brodsky 及び D. Cubicciotti<sup>8)</sup>によれば20cmの酸素圧力、1,160°Cの温度では珪素は100分間に0.27 $\mu$ の厚さが抛物線法則に従う酸化を行なう。これは延時薬燃焼の場合の $10^5$ 倍の時間に相当するが、反応の厚さはほぼ同様である。ただ燃焼圧力は薬長5mmの場合9kg/cm<sup>2</sup>で、その全部が酸素による圧力と仮定すると圧力は34倍である。(実際はもっと少ない)抛物線法則による珪素の酸化速度は酸素圧力 $P_{O_2}$ に次のように依存する。<sup>9)</sup>

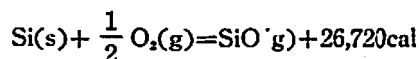
$$K = K_0 \ln P_{O_2} + \text{const}$$

但し $K$ は速度恒数、 $K_0$ は恒数である。

したがつて圧力がたとえ34倍でも $10^5$ 倍の速度を有することは延時薬中の珪素の燃焼反応が抛物線法則による酸化であると仮定しては説明できない。珪素の反応ははげしく流動する酸素(酸素の流動速度は100cm/secである)と酸化鉛PbOの中で急激に高温になるためのはげしい燃焼反応であろう。

E. Vigouroux<sup>10)</sup>は珪素をSiO<sub>2</sub>の保護外層の形成の時間的余裕を与えないほど速に発火温度まで加熱するならば、珪素は酸素によりはげしい燃焼を起すが、それには乾燥した酸素の速い流れと細かく粉砕された珪素が必要であると云つている。延時薬中の珪素の反応は正にこれに相当して、酸化珪素の高い圧力とはげしい乱流及び周囲の急速に高温になること等の条件によつて珪素の速い酸化反応が起こるのである。珪素と酸化珪素の適当な条件では爆発的な燃焼伝播を行なう。

珪素と酸素の反応により気体SiOが生じ、珪素が隆脱してゆくという反応型式も想定されるが、これを熱力学的にみると、



(at 25°C)

この反応の親和力は

$$- \Delta G^{\circ} = RT \ln K_e = 34,400 \text{ cal} \quad (\text{at } 25^{\circ} \text{C})$$

となつて反応が右に進行することがわかる。SiO はただちに SiO<sub>2</sub> になるであろうが、一時的には SiO ができる可能性がある。事実 SiO の存在はスペクトルでは容易に認められる。<sup>11)</sup>

したがつて次のような模型が考えられる。酸素及び PbO の乱流中で珪素は気体の SiO となつてはぎとられ、反応は次々と内部に進行していくであろう。しかしある程度反応が進行すると、酸化気体の流動が次第におとろえてくるので SiO の生成も次第に遅くなると共に珪素上には SiO<sub>2</sub> が沈積してくる。かくして SiO<sub>2</sub> で表面が覆われてくるとその後の反応は非常に阻害され、遂には芯に未反応の珪素が残る。

燃焼帯内で珪素の周囲に酸素と PbO が存在することは正田<sup>9)</sup>が PbO の存在をスペクトルで認めていることから明らかである。

これとは別に珪素表面にできた PbO·SiO<sub>2</sub> が 700°C 前後で液体になり、液相での拡散がすみやかなために反応が促進されるとも考えられる。しかし PbO·SiO<sub>2</sub> の生成はかならず一度 SiO<sub>2</sub> ができてから、それが PbO と反応するものであり、また生成物が融解するときには熱を吸収するから、この反応は決して速いとはいえない。また純粋な固相反応が一部存在するとしても、その関与するところはきわめてわずかで問題にならない。

珪素鉄-鉛丹 (50/50) 延時薬の場合もほとんど同様に反応は進行する。ただ最初 SiO<sub>2</sub> ができ、ついで鉄又はすでにできた鉄の酸化物との間で一部鉄の珪酸塩ができるであろう。<sup>12)</sup>

#### 6.2) アンチモン-過マンガン酸カリ系延時薬

この延時薬では多量の酸素の流動がみられた。これは過マンガン酸カリの分解によることは明らかである。アンチモンは 630°C で融解し、1,440°C で蒸発するが、1,000°C でもすでに 10mmHg, 1,150°C で 100mmHg の蒸気圧を有している。延時薬燃焼の際アンチモンの一部が気化することはガラス管の場合、管壁にアンチモンが蒸着してくることからわかる。

アンチモン-過マンガン酸カリ (50/50) の燃焼温度を二色法で測定したところ 1,500°C を示したから、この温度ならアンチモンの蒸発することは当然である。したがつてアンチモン-過マンガン酸カリ系延時薬でも気体の流動が行なわれ、気相反応が行なわれていることは明らかである。その外、固相、液相、気相相互間の反応も行なわれているからその反応はきわめて複雑である。

以上2種類の延時薬では一時的流動気体が燃焼反応に大きな役割を演じていることがわかったが、その他の延時薬でも酸化気体の流動は一般的に認められる。

### 7. 総 括

(1) 延時薬の燃焼圧力はせいぜい数 10kg/cm<sup>2</sup> であるが、充填のときの圧力は 283kg/cm<sup>2</sup> であるから、燃焼圧力による灼熱固体粒子の流動は考えなくてもよい。

(2) 燃焼圧力により気体が流動し、それが燃焼波に先行することが簡単な水柱を用いた実験及びシュリーレン写真によつて確認された。反応しないで流動する気体は珪素鉄-鉛丹 (50/50) の場合空隙中の空気及び CO, CO<sub>2</sub> であり、アンチモン-過マンガン酸カリ系では酸素が非常に多い。流動速度は燃焼伝播速度の10倍以上である。

(3) 今逆行なつた温度測定、圧力測定、及び流動気体に関する実験にもとづいて延時装置内の温度と圧力の概念図をつくつた。

(4) 流動気体の有する熱量を珪素鉄-鉛丹 (50/50) アンチモン-過マンガン酸カリ (30/70) 及び (80/20) について計算し、更に Gurney-Lurie 線図を用いて未燃焼延時薬の流動気体による温度上昇を計算した。珪素鉄-鉛丹 (50/50) 及びアンチモン-過マンガン酸カリ (80/20) では温度上昇は無視できる値である。アンチモン-過マンガン酸カリ (30/70) では比較的大きいが、それでも 40~90°C である。この計算値は実験値とよく合つた。

(5) 珪素鉄-鉛丹延時薬の珪素の反応速度は同じ温度及び圧力における珪素の拋物線法則による“静かな”酸化と比較すると桁はずれに大きく、別の酸化方式によるものと考えられる。すなわち酸素と PbO の激しい乱流と急激に高温になるための珪素の激しい燃焼反応によつて気体の SiO が一時的にできるので、反応が次々と内部に進行し急激な反応が行われるのであろう。

(6) アンチモン-過マンガン酸カリ系延時薬でも過マンガン酸カリの分解による酸素及び気体アンチモンの存在が認められる。この延時薬でも気相、液相、固相相互間の複雑な反応が行なわれる。以上のように一時的流動気体が延時薬の燃焼反応に大きな役割を演じている。

### 参 考 文 献

- 1) R. A. W. Hill: Research 3 569 (1950), Fourth Symposium on Combustion 349 (1953), Proc. Roy. Soc. A 226 455 (1954).
- 2) F. Booth: Trans. Faraday Soc. 47 277 (1953).

- 3) 米田, 正田: 工火 16 85 (1955).  
 4) 長田, 中森: 工火 17 271 (1956).  
 5) 中原: 工業火薬協会春季講演会 (1958).  
 6) Gurney & Lurie: I.E.C. 15 1170 (1923).  
 7) 若園: 工業火薬協会春季講演会 (1957).  
 8) M. B. Brodsky & D. Cubicciotti: J.A.C.S. 73 3497 (1951).  
 9) J. T. Law; J. Phys. Chem. 61 1200 (1957).  
 10) E. Vigouroux: Bull. chim. soc. (4) 5 963 (1909).  
 11) W. Jevons: Proc. Roy. Soc. A106 174 (1924).  
 D. Sharma: Proc. Nat. Acad. Sci. India A14 37 (1944).  
 12) R. Ward: Am. Inst. Mining. Met. Engrs. Tech. Pub. No. 1832 15 pp. (1945).

### Studies on Delay Powders (III)

#### On Mechanism of Combustion of Delay Powders

by Shoji Nakahara and Tsutomu Hikita

Hill, Booth and some other authors have considered that the combustion in "gasless" delay powders proceeds mainly in solid phase, but we pointed out formerly that the production of permanent or temporary gases was never negligible. Here we present some experimental proof for the fact that some permanent gases like  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  or  $CO$  are pr-

duced in the combustion of  $Si-Pb_2O_3$ ,  $Sb-KMnO_4$  or  $Mn-PbCrO_4$  mixtures and they move through the pores in delay powders. These gases should affect the propagation of the burning. We discussed about the probable mechanism of solid combustion where the gas phase reaction might play a role.

## 火薬類の熱伝導度測定

長山征悦\*・水島容二郎\*

### 1. 緒 言

火薬類の熱伝導度は比熱と同じく測定例が少ない。しかし、火薬爆薬の燃焼爆ごうの様相に、その熱伝導度が直接関連を有することは推測されるし、火薬類の貯蔵中の安全度、衝撃感度、熱感度等も熱伝導度の影響を受けることは明かである。そこで筆者らは熱的蓄特性のうち、まず熱伝導度の測定を試みた。測定試料は粉状鋳造 TNT、ピクリン酸、各籠実用ダイナマイト、粉状黒色火薬およびカーリットである。

### 3. 実 験

#### 2.1 測定法

熱伝導度の測定法は従来種々の方法が提案使用されてきたが、これは原理的につぎの通り分類できる。

(a) 熱の定常流法、(b) 熱の周期流法、(c) 熱の非定常流法であるが、本試料の熱伝導度程度のものには (b) が適し、かつ、測定中の物質移動による悪影響が現われないので本法によることにし、試料を円柱とし外周より温度変化を与え中心でのそれを測定する方式をとった。容器は厚さ 3mm 高さ 110mm 内径 25.4mm の鋼の筒で、これは熱源ともなる。径と高さの比がこの程度であれば端部の影響は完全に無視できる。

この鋼筒の表面に 2mm の厚さにアスベストひもをまきつけ、この外側に冷時 3Ω のニクロム線をできるだけ均一にまきつける。このアスベスト層は絶縁および後述のように温度変化の波形をよくする役をはたす。ヒーターの外周にはさらにアスベストを均一に 2mm 厚にまいた。適当な程度に断熱するために全体

昭和34年12月20日受理

\*東京工業試験所第7部