

- 3) 吉田, 外 4 名, 工火協, Vol. 18, No. 4, p. 14.  
 4) 吉田, 外 4 名, 工火協, Vol. 20, No. 3, p. 192.  
 5) 吉田, 赤羽, 田中, 採鉱と保安 Vol. 1, No. 3, p. 34.  
 6) Shephard & Grinshaw : S.M.R.E. Research

Report (1950) No. 8, p. 33.

- 7) 吉田, 外 4 名, 採鉱と保安, Vol. 2, No. 3, p. 1~8.  
 8) 吉田, 外 4 名, 採鉱と保安, Vol. 4, No. 4, p. 1~5.

## Gallery tests of the composite cartridge train with "Safety primer", charged in the craft-paper pipe

T. Yoshida, S. Akaba, M. Tanaka, S. Matsumoto and M. Tobe

The suspended cartridge test using a craft-paper pipe has been investigated and this was applied mainly to the safety test of composite charge with "Safety primer" charged in a craft-paper pipe with a slit (ca 5mm×50mm) at the side or in a wooden plug.

We draw the following conclusions from the test results.

- 1) The "Safety primer" as the terminal cartridge in the confined craft-paper pipe suppresses the gas ignition.
- 2) But, when the "Safety primer" is placed at the priming side of the cartridge train, the suppressive effect for gas-

ignition is not so clear in this testing method. (see Table 1).

- 3) When "Safety primer" is placed between cartridges of permissible explosives and when a slit exists at the side of the pipe, the "Safety primer" shows a remarkable suppressive effect for gas ignition (see Table 2, and 3).
- 4) These results show that the "Safety primer" acts as a sheath for a cartridge of permissible explosives under the suitable arrangement of cartridges in the craft-paper pipe.

(Resources Research Institute, Tokyo)

## 延時薬に関する研究

(第 6 報) 延時薬の燃焼伝播速度理論

中原 正二\*

### 1. 緒 言

延時薬の燃焼反応で気相が大きな役割を持つていることは第 3 報<sup>1)</sup>に示したが、われわれはまだその反応の細かい点についてはあまり知っていない。それは色々な反応が同時に又相次いで行なわれているため、それぞれの反応を単独に取出して熱力学的、速度論的に

研究することが困難なこと、各反応には大低固相が関与しているので固体反応特有の困難がつきまとい、均一相反応のようにはゆかないこと、各反応がどの程度の割合で行われているか、その寄与率を求めることが困難なこと等が原因となつている。したがつて延時薬の燃焼伝播速度式を純理論的に求めて色々なケースに適合させることは現状では非常にむづかしい。燃焼伝播速度には温度、圧力、仮比重、粒径、粒子の表面状

昭和35年9月1日受理

\* 日本化薬株式会社折尾作業所研究課

態等種々の因子が複雑に作用する。燃焼伝播速度自体は簡単に測定できるので、われわれが知りたいのは上記各種因子と燃焼伝播速度との関係であるが、単なる実験式ではこの関係を明確に概むことはできない。

延時薬の燃焼伝播に関する初期の理論は若木<sup>1)</sup>、Spice 等<sup>2)</sup> によつて作られたが、これらの理論は気体燃焼に関する Mallard-Le Chatelier 理論に準じたもので固体反応の特殊性が盛り込まれていないのが弱点である。その後比較的精密な理論を導いたのは Booth<sup>3)</sup> と Hill<sup>4)</sup> である。Booth は鉄—過酸化バリウム系延時薬の燃焼伝播速度を求めるのにまず Boys-Corner 理論<sup>5)</sup>を延時薬の燃焼に適用して一般式を導き、次に与えられた系の延時薬の反応様式を仮定して反応速度式を立てて式を解いている。彼の理論は仮定が大胆であるばかりでなく、個々の系の延時薬に適用するのに一々その反応様式を考えなくてはならないので、多くの種類の延時薬をあつかう場合には不便で実用性に乏しい。Hill の理論は燃焼機構の細かい点には立入らず、細い熱電対により求めた燃焼波の温度—時間曲線の最初の立上り部分に着目して、その勾配から燃焼波の速度を算出するという半実験式的なものである。しかし第1報<sup>6)</sup>でも述べたように最初の立上り部分では延時薬空隙中の気体、成分中の酸化剤、還元剤の温度は異つており、熱電対の接点在这些のうちの何の影響を最もよく受けるかによつて温度—時間曲線の形状は異つてくるわけである。更に彼の理論では仮比重、粒径、薬径等の影響が理論の中にはつきり入っていないので、これらの因子の影響がわからないという不満がある。

ここに述べる燃焼伝播理論はこれらの欠点をなくしたものであるが、燃焼の基礎式を延時薬の燃焼機構に基いて誘導し、反応速度項の常数は実験的に決定するようにした。従つて半実験式的であるが、そのために却つてあらゆる延時薬に用いられる適用範囲の広さと使い易さがあり、又燃焼伝播速度を支配する多くの因子の関係がわかり、反応機構の推定に役立つ。

本報では、まず燃焼伝播速度式の基礎となる延時薬燃焼反応の熱力学的、速度論的特徴について第3報と重複しない範囲で述べ、又反応の律速段階について従来の実験に基いて論じた。次に燃焼伝播速度式を最初は無損失を無視して導き、更に熱損失を考慮して導いた。

## 2. 延時薬燃焼反応の特徴と律速段階

延時薬の燃焼反応では還元剤、酸化剤及びこれらの反応による中間生成物からなる固相、気相及びしばしば液相も混じる3相の相互間で色々な反応が同時に又は相次いで進行し、最終的には大部分が固体となり、

一部気体のままで残る。このことは珪素—鉛丹系及びアンチモン—過マンガン酸カリ系延時薬を例に選んで、第3報で既に説明したとおりである。このような反応の複雑さに加えて珪素—鉛丹系では数10ms、アンチモン—過マンガン酸カリ系でも数秒以下というごく短い時間に反応が終了してしまう。このことは燃焼反応の熱力学的、及び速度論的追求を非常に困難にしている。

反応機構解明の手段としてX線解析、示差熱、熱天秤などが挙げられる。X線解析は固体反応に広く用いられる有力な方法である。ただこの方法の欠点は瞬間的にできる中間生成物や結晶性にとぼしい物質には無力なことである。熱天秤は気体の放出や外部の気体の反応に対する関与はわかるが、成分間の反応で気体の出入のない反応はわからない。しかもそれが延時薬の反応では重要な場合が多い。その点、示差熱解析はかなり有力で、特にこれとX線解析その他の方法との併用は多くの知識をわれわれに与える。上記方法とも試料の温度を徐々に上げてゆくと、実際には温度は短秒時に急速にあがるから、律速段階或いは主反応が現実とは異つてきて、判断をあやまる危険性があるので注意しなければならない。又燃焼残渣の分析は反応過程の推定に役立つが、われわれが一番知りたい指示最高温度に達するまでの期間における反応の知識をかならずしも与えてくれない。アンチモン—過マンガン酸カリ系延時薬のように、殆んど全部が反応帯の後方で液相になってしまう場合、残渣の分析の意味はかなり減ずる。

延時薬の反応は一般の固相反応と同様、反応が平衡に達しにくい。還元剤粒子の芯にしばしば未反応物が残るが、そのためポンプ・カロリメーターによる反応熱は還元剤の粒度によつて異つてくる。例えば珪素鉄—鉛丹(50/50)延時薬で珪素鉄の粒度の異なるものの反応熱は次の通りで、粒度が細かいほど大きくなる。但しポンプ内圧力は12mmHgで、又測定数は何れも $n=4$ である。

Mean particle sizes of FeSi ( $\mu\phi$ )	22	16	14	9.3	8.0	6.2
Heats of reaction (cal/g)						
$\bar{X}$	176.7	182.5	185.2	189.2	192.2	196.8
R	5.2	0.5	3.1	3.6	2.4	2.6

又延時薬の燃焼反応は構造敏感性を有する。即ち、還元剤の粒度、粒形、表面状態、結晶の微細構造等が燃焼反応、及び燃焼伝播速度、秀時精度に大きな影響を及ぼす。酸化剤の粒度も還元剤ほどではないが、やはり影響を持つ。しかし過酸化バリウムはその影響が大きく、その粒度が細くなるほど延時薬の燃焼伝播

速度は速くなる。過酸化バリウムは他の酸化剤と異なり 800°C 付近で酸素を放出するのに先立ち、450°C 付近で融解する。融解は粒子の表面層から次第に内部に進行するから粒度が融解速度に影響を及ぼすのは当然で、そのため燃焼伝播速度にまで影響を及ぼすのである。他の酸化剤の熱分解については Appendix II で詳論する。

真の固体反応が存在することは Hedvall の研究<sup>9)</sup>により今では常識になっている。延時薬の場合にも、これが Spice 等<sup>10)</sup>によつて確認されている。燃焼反応の初期は固体-固体反応によつて始まる例も多い。しかし第 3 報にも詳述したように真の固体反応が燃焼伝播に寄与するところは極く僅かであろう。

しからは燃焼反応の律速段階は何か問題となる。前述のように熱力学的、及び速度論的データが不足しているうに、個々の酸化剤と還元剤の組合せで特性がかなり異なってくるので、今日ではこれを明確にすることは困難であるが、次の何れかに属するであろう。

- (i) 還元剤の界面における化学反応過程
- (ii) 還元剤粒子の表面にできた酸化生成物層内の拡散過程
- (iii) 酸化剤の熱分解又は熔融過程
- (iv) ガス境界における拡散過程、又は気体の乱流拡散

還元剤の表面又は酸化生成物層ができた場合には未反応部分と反応部分の界面における化学反応過程について G. Cohn<sup>11)</sup>は粒度の細かい場合、拡散層の非常に薄い場合、及び拡散が非常に速い場合にはこの過程が律速段階になると云っている。矢木、国井<sup>12)</sup>は石炭や閃亜鉛鉱の燃焼について、燃焼温度や原料の粒度により燃焼の支配因子がどう変るか計算している。それによると比較的密な固体相を残す場合、ガス境界における拡散抵抗は無視できる。石炭の場合、粒度が細かくて温度が高い場合には乱流拡散支配、粒度が粗くて、温度が高い場合にはガス境界支配、粒度の如何に拘らず、温度の低い (1,200~1,400°K) 場合には化学反応速度支配となる。

化学反応速度支配の場合、反応速度式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= \frac{4\pi r^2 A_0}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \exp(-E/RT) \\ &= \frac{3}{r_0} A_0 (1-\varepsilon)^{3/2} \exp(-E/RT) \end{aligned} \quad \dots\dots(2.1)$$

$A_0$ は常数である。

次に酸化生成物層内の拡散過程について考える。酸化物が還元剤表面にできる場合、還元剤の種類により protective と non-protective の 2 種類の表面層ができる。後者に属するのは周期律表の IIa と Ia の金属であるが、これらは経時変化その他の理由から延時薬の原料に用いられることはない。従つて前者に限られるわけであるが、この種の還元剤の酸化速度には所謂“拋物線法則”の成立が一般に認められている。微粉混合物の場合には拋物線法則から導いた Jander 式<sup>13)</sup>がある。

$$\{1-(1-\varepsilon)^{3/2}\}^2 = kt \quad (k: \text{常数}) \quad \dots\dots(2.2)$$

この式は多くの実験結果に適合するが、直線的濃度勾配と断面を通る拡散が一定であるという仮定の上に立っている。この仮定は球の場合成立しないので Jander 式の近似はよくない。よく合う式として Serin-Ellickson 式<sup>14)</sup>がある。

$$1-\varepsilon = \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 Dt / r_0^2) \quad \dots\dots(2.3)$$

これに温度の影響を入れると次のようになる。

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{A_0}{r_0^2} (1-\varepsilon) \exp(-E/RT) \quad \dots\dots(2.4)$$

しかしこれらの物質でも拋物線法則が成立するためには酸化層のある程度の厚さが必要である。このことは W. E. Wagner の著書<sup>15)</sup>や 笛木<sup>16)</sup>の報文にくわしく書いてあるが、例えば 1 気圧 1,000°C における銅の酸化の場合、酸化層の厚さが約 300Å 以上で拋物線法則に従う。この臨界厚さは酸素の圧力と温度によつて異なり、圧力が高くなるほど、又温度が高くなるほど臨界厚さは減ずる。延時薬の場合、臨界厚さはかなり薄いものと考えられる。拋物線法則のもう一つの限界は鉄の場合のように、酸化層が幾つかの物質でできている場合である。この場合、酸化層の発達速度は個々の物質や外的条件により非常に個性の差が見られ、拋物線法則に従わぬ場合も少なくない。

以上還元剤における反応や拡散が律速段階となつた場合について論じ、又ガス境界における拡散は律速段階となり得ないことを論じた。次に乱流拡散が律速段階になり得るかどうかを述べる。第 3 報<sup>1)</sup>で述べたように流動気体の流動速度はどの延時薬でも燃焼波の速度の 10 倍以上である。その気体はレイノルズ数から考えて明かに乱流領域である。固体微粒子の空隙を通過して激しい乱流が行なわれていることが想像される。以

上から考えてこの過程は非常に速くて律速段階とはなり得ないであろう。

酸化剤の熱分解、又は過酸化バリウムに見られる熔融は全然考慮しなくてよいほど反応速度が速いわけではない。従がつて律速段階として一応考慮する必要がある。その根拠となるのは、(a)同一還元剤に各種酸化剤を組合せてつくった延時薬は燃焼伝播速度が異なるものができるが、酸化剤の分解熱の大きいものほど概して遅くなること、及び(b)酸化剤の粒度は燃焼伝播速度に影響を与え、細かいものほど遅くなることなどである。

以上延時薬燃焼反応の律速段階になり得るものとして(i),(ii),(iii)があることを述べたが、どの過程が律速段階となるか、或いは各過程がどの程度の寄与率を有するかは個々の酸化剤と還元剤の組合せによつてかなり異なってくる。

### 3. 延時薬の燃焼伝播速度式

#### 3.1) 定常燃焼伝播速度式の誘導

延時薬の燃焼にも一般の燃焼と同様、連続式、エネルギー保存式、反応速度式、運動式等が成立する。

ここではまず最も簡単な場合として、定常燃焼を仮定し、側面からの熱損失を無視する。又燃焼帯内の圧力は一定と仮定する。気体の粘性の影響、運動エネルギーの影響も小さいので無視する。熱伝導率、比熱及び密度は反応度と生成物の平均値をとる。ただし後に薬径の燃焼伝播速度に及ぼす影響を論ずるときには熱損失は考慮しなければならない。

前章で述べたように、延時薬の燃焼帯内では多種多様な反応が起つており、色々な成分が存在している。若し現実には起つている複雑な反応に対応する唯一の可能な方法があるとするれば、われわれは T. von Kármán<sup>(1)</sup> の云うようにその反応の進行を特徴付け、その尺度となり得る生成物の一つを選ぶ外ない。そこで前章で考察した4つの過程のうち律速段階となり得る(i),(ii),(iii)の3つの過程を選ぶ。これらはいずれも固体粒子の表面又は内部における反応である。擾動燃焼のような非定常燃焼を除外とすれば、第3報<sup>(1)</sup>で述べたように固体粒子の流動拡散はない。故に粒子の拡散速度は零で、拡散速度式或いは拡散項は無視できる。Fig. 1は延時薬燃焼伝播の状態と温度  $T$  反応割合の変化の関係を概念的に図示したものである。反応は温度  $T_1$  から始まっているが、後に示すようにこの理論ではこれが如何なる反応であるかを問う必要はない。又  $T_1$  の値は最終温度  $T_2$  にあまり近くなければ式の途中で無視できる。燃焼基礎式のうち現在必要なのは連続式、エネルギー保存式及び反応速度式であるが次のように表わされる。

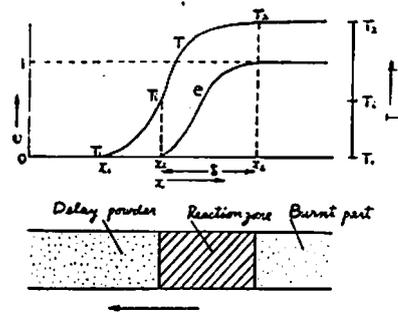


Fig. 1 The region near the reaction zone of a burning delay powder.

$$\rho V = m \dots\dots\dots(3-1)$$

$$\frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) - mc \frac{dT}{dx} + mQ \frac{d\varepsilon}{dx} = 0 \dots\dots(3-2)$$

$$W = m \frac{d\varepsilon}{dx} = \rho \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d\varepsilon}{dx} = \rho \frac{d\varepsilon}{dt} \dots\dots(3-3)$$

$\lambda$  を一定として(3-2)を  $T$  と  $T_2$  の間で積分すると、

$$\frac{\lambda}{mc} \frac{dT}{dx} = (T - T_2) - \frac{Q}{c} (\varepsilon - \varepsilon_2) \dots\dots(3-4)$$

(3-3),(3-4) から

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\lambda}{m^2 c} \cdot \frac{W}{(T - T_2) - \frac{Q}{c} (\varepsilon - \varepsilon_2)} \dots\dots(3-5)$$

$$T/T_2 = \theta, \varepsilon/\varepsilon_2 = e, T_1/T_2 = \theta_1 \dots\dots(3-6)$$

とおくと、

$$\frac{de}{d\theta} = \frac{\lambda}{m^2 c \varepsilon_2} \cdot \frac{W}{(\theta - 1) - (e - 1)(1 - \theta_1)} \dots\dots(3-7)$$

何故ならば

$$c(T_2 - T_1) = Q\varepsilon_2 \dots\dots(3-8)$$

(3-7) の  $W$  に各系に固有の反応速度式を代入して解けばよい。境界条件は、次の通りである。

$$\left. \begin{array}{l} \theta = T_1/T_2 \text{ のとき } e = 0 \\ \theta = 1 \text{ のとき } e = 1 \end{array} \right\} \dots\dots(3-9)$$

珪素鉄-鉛丹(50/50)延時薬において、仮比重は一定( $\rho = 2.62 \text{g/cm}^3$ )として還元剤の粒度を変化させた場合、燃焼伝播速度式及び温度は Table 1 のようになる。

Table 1

$r_0$ (cm)	$11 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$4.65 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-4}$
$V$ (cm/sec)	6.98	7.48	8.99	10.4	11.0	12.4	12.7
$T_2$ (°C)	790	890	920	1,010	1,050	1,040	1,130

珪素鉄の粒径の逆数  $r_0^{-1}$  ( $\mu$ ) と燃焼伝播速度  $V$  (cm/sec) との関係を示す Table 1 をもとにして、還元剤の界面化学反応が律速段階の場合 (Appendix I 参照) 及び酸化剤の熱分解速度が律速段階の場合 (Appendix II 参照)

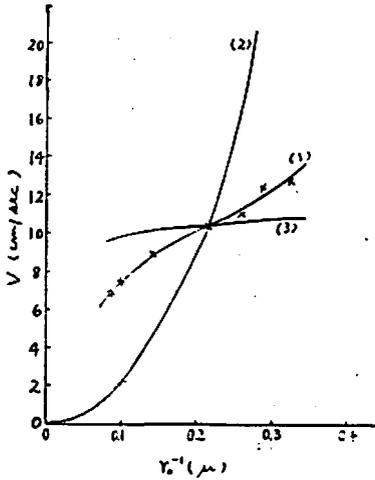


Fig. 2 Relation between particle sizes of ferrosilicon and burning velocity of ferrosilicon-red lead (50/50) delay powders. X: Observed values. (1) The calculated curve according to this theory (3.23), (2) The calculated curve on the supposition that the chemical reaction on the surface of the reducing agent is rate determining. (3) The calculated curve on the supposition that the decomposition of the oxidizing agent is rate determining.

について (3.7) 式から計算すると Fig. 2 の曲線 (2) 及び (3) のようになる。化学反応が律速段階の場合、粒径が細かくなると  $V$  が急速に大きくなるが、これは温度の指数関数  $\exp(-E/RT)$  の影響である。これに対して酸化剤の熱分解速度が律速段階の場合には還元剤の粒径 (直接には酸化剤の周囲の温度) に対して極めて鈍感である。実際の値はこの中間にあり、双方がある程度の寄与率を有していることになる。還元剤粒子内の拡散過程が律速段階とはなり得ないことは第 3 報<sup>1)</sup>で既に説明したが、若しこの過程について (3.7)

を計算すると、化学反応律速よりもつと下に凸な曲線となる。

延時薬の反応速度は複雑であるが、温度、圧力、還元剤粒度の函数として次のように表わす。

$$W = A\rho T^a p^n r_0^{-b} = A\rho T_2^a \theta^a p^n r_0^{-b} \quad \dots\dots(3.10)$$

$A, a, n$  及び  $b$  は系に固有の常数である。 $r_0$  は還元剤の粒子半径であるが、酸化剤の粒度の影響を調べる場合には  $r_0$  を酸化剤の粒子半径としてもよい。(3.10) を (3.7) に代入すると、

$$\frac{de}{d\theta} = \frac{\lambda\rho AT_2^a p^n}{m^2 c s_2 r_0^b} \cdot \frac{\theta^a}{(\theta-1)-(e-1)(1-\theta_1)} \quad \dots\dots(3.11)$$

$$= \eta \cdot \frac{\theta^a}{(\theta-1)-(e-1)(1-\theta_1)} \quad \dots\dots(3.11')$$

但し、

$$\eta = \frac{\lambda\rho AT_2^a p^n}{m^2 c s_2 r_0^b} \quad \dots\dots(3.12)$$

反応はある温度になつて開始されるが、その温度を  $T_i$  とする。 $T_i$  は示差熱解析、クルップ発火点試験、などでは殆んどの場合 200~600°C で指示最高温度よりかなり低い。

(3.11') は境界条件 (3.9) を入れて解けばよいが、このままでは解けないので、次の近似解法を行なう。他の項に比し、 $(\theta-1)$  の影響は少ない<sup>1)</sup>ので、一次近似としてこれを無視すると、

$$\int_0^1 (1-e) de = \int_{\theta_1}^1 \frac{\eta \theta^a}{1-\theta_1} d\theta \quad \dots\dots(3.13)$$

これを解くと、

$$\frac{1}{\eta} = \frac{2(1-\theta_1^{a+1})}{(1-\theta_1)(a+1)} \quad \dots\dots(3.14)$$

$\theta_1 < 1$  で、又後に示すように  $a > 0$  であるから  $\theta_1^{a+1}$  を無視すると

$$\frac{1}{\eta} = \frac{2}{(1-\theta_1)(a+1)} \quad \dots\dots(3.14')$$

或いは

$$V^2 = \frac{2A\lambda T_2^a p^n}{c s_2 \rho r_0^b (a+1)(1-\theta_1)} = \frac{2A\lambda T_2^{a+1} p^n}{c s_2 \rho r_0^b (a+1)(T_2 - T_i)} \quad \dots\dots(3.15)$$

これが延時薬の燃焼伝播速度式である。更に近似をよくするためには  $\theta - 1 = a(c - 1)$  ( $a$ : 常数) とおいて解けばよいが、 $\lambda, c$  等の値の精度から考えれば (3.15) 式で間に合う。(3.15) で常数  $a, b$  及び  $n$  を決定しなければならないが、それは次のようにして行なう。先づ  $n$  は第5報<sup>17)</sup> で述べた方法、即ち燃焼伝播速度の圧力指数測定法から求まる。さて粒度その他の条件を一定にして、仮比重  $\rho$  のみ異なる場合について燃焼伝播速度と燃焼温度を測定すれば、 $a$  の値がわかる。次に仮比重は一定にして還元剤の粒径の異なるものについて燃焼伝播速度と燃焼温度を測定すれば  $b$  がわかる。(3.15) で圧力を一定として変形すると

$$V^2 \rho = \frac{k T_1^a}{(a+1)(1-\theta_1)\theta_1^a} \dots\dots\dots (3.15')$$

となる。ここに  $k = 2.1 \lambda \rho^n / c \lambda r_0^b$  である。 $V^2 \rho$  と  $\theta_1$  の関係を  $a$  の色々な値について示したのが、Fig. 3 である。 $a = 0, 0.2$  では  $\theta_1^{-1} = T_2/T_1$  が大きくなるほど  $V \rho^{1/2}$  が小さくなる。これは実際と合わないから、 $a$  のこのような値は実在しない。 $a = 0$  とは (3.10) 式の反応速度が温度に無関係であることを意味する。 $a = 0.4$  以上では  $\theta_1^{-1}$  が大きくなると  $V \rho^{1/2}$  も大きくなる。

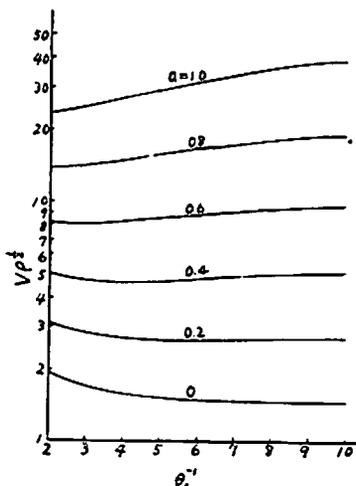


Fig. 3 Equation (3.15') for typical values of the exponent  $a$  (In case of  $k = 1.86$ )

### 3.2) 圧力と燃焼伝播速度との関係

(3.15) で右辺の圧力以外の因子を一定とすると

$$V = k \rho^{n/2} \quad (k : \text{常数}) \dots\dots\dots (3.16)$$

となる。

これは第5報<sup>17)</sup> で実験的に提出した燃焼伝播速度の圧力関係式と全く同じ形である。 $n$  の値は第5報<sup>17)</sup> から次のようになる。

	$k$ の値	$n$ の値	
珪素鉄-鉛丹(50/50)	直槓式	1.9 cm/sec	0.616
	筒管式	2.0	0.236
アンチモン-過マンガン酸カリ(80/20)	直槓式	0.22	0.832
	筒管式	0.35	0.623

(3.16) 式の  $n$  及び  $\rho$  と  $V$  の関係を Fig. 4 に示した。 $n$  が大きいと  $\rho$  の僅かの変化でも  $V$  が大きく変化する。

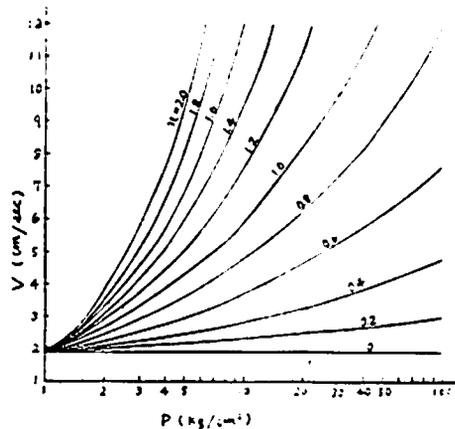


Fig. 4 Burning velocity versus pressure for various values of the index  $n$

### 3.3) 仮比重と燃焼伝播速度との関係

(3.15) の右辺で  $T_2, \rho$  及び  $\rho$  以外は一定とすると、

$$V^2 = \frac{k T_2^{a+1} \rho^n}{\rho (T_2 - T_1)} \quad (k : \text{常数}) \dots\dots\dots (3.17)$$

或いは

$$\log V^2 \rho (T_2 - T_1) / \rho^n = \log k + (a+1) \log T_2 \dots\dots\dots (3.18)$$

となる。従つて  $n$  の値が既にかつている場合、 $V, \rho, T_2$  及び  $P$  を測定し、両対数グラフの両軸に  $V^2 \rho (T_2 - T_1) / \rho^n$  と  $T_2$  をとれば、 $k, a$  等の常数の値が求まる。

珪素鉄-鉛丹 (50/50)。直槓式で還元剤の粒度は一定 ( $r_0 = 4.6 \times 10^{-4}$  cm) とし、仮比重を色々に変へ、延時薬の上に内管を挿入して燃焼中に薬長が変わらないようにした。実験結果は Table 2 この通りである。

Table 2

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.52	2.29	2.14	2.01	1.80
$V$ (cm/sec)	10.7	11.4	11.8	12.1	13.3
$T_2$ (°K)	1,300	1,340	1,370	1,380	1,435
$\rho$ (kg/cm <sup>3</sup> )	34.2	34.4	34.7	34.9	35.1

但し、 $\rho$ は延時薬の点火側端面における圧力 64.3kg/cm<sup>2</sup>と末端における圧力との幾何平均をとった。仮比重が小さくなるほど燃焼圧力が大きくなることは第2報<sup>16)</sup>で報告したが、珪素鉄-鉛丹系では平均圧力は仮比重によつてあまり大きく変らない。表の値から $a$ 及び $b$ を決定すると(3.19)のようになる。

$$V^2 = \frac{0.282T_2^{1.63} \rho^{0.616}}{\rho(T_2 - T_1)} \dots\dots\dots(3.19)$$

(3.19)で $a$ の値は0.63であつて極めて小さいことに気付く。律速段階の反応速度が温度の影響を通常の化学反応ほどには受けにくいことを示している。(3.19)式で圧力の影響は殆んど一定で $\rho_n$ の値が表の $\rho$ の最小の場合と最大の場合とで1.5%しか異ならないから、圧力の影響を無視して温度と仮比重の函数として燃焼伝播速度を表わすと、(3.19)の代りに次式が成立する。

$$V^2 = \frac{1.86T_2^{1.67}}{\rho(T_2 - T_1)} \dots\dots\dots(3.20)$$

指数 $a$ の値もあまり変らない。圧力の測定を一々やるのが手間のかかる場合、珪素鉄-鉛丹系などでは(3.20)式でもよい。(3.19)、(3.20)式と実験値との関係を Fig. 5 に示した。

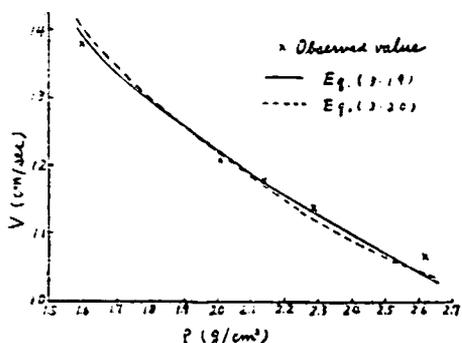


Fig. 5 Influence of loading density on burning velocity.

### 3.4) 還元剤の粒径と燃焼伝播速度との関係

珪素鉄-鉛丹(50,50)の場合について計算する。この場合、第2報<sup>16)</sup>に示したように平均圧力の粒度による変化は小さいから、圧力一定と見做す。

(3.15)の右辺で $T_2, r_0$ 以外は一定であるから(3.20)により、

$$V^2 = \frac{kT_2^{1.67}}{r_0^b(T_2 - T_1)} \quad (k: \text{常数}) \dots\dots\dots(3.21)$$

又は

$$\log\{V^2(T_2 - T_1)/T_2^{1.67}\} = \log k - b \log r_0 \dots\dots\dots(3.22)$$

従つて $V, T_2, r_0$ を測定し、両対数グラフの両軸に $V^2(T_2 - T_1)/T_2^{1.67}$ と $r_0$ をとればよい。Table 1の値をプロットすると、 $n$ と $k$ は次のようになる。

$$V^2 = \frac{8.7 \times 10^{-4} T_2^{1.67}}{r_0^{0.872} (T_2 - T_1)} \dots\dots\dots(3.23)$$

(3.23)の右辺に $r_0, T_2$ のTable 1の値を代入して $V$ を求めるとFig. 2の(1)のようになる。

この式において更に仮比重の影響を入れると、次のようになる。

$$V^2 = \frac{2.28 \times 10^{-3} T_2^{1.67}}{r_0^{0.872} \rho (T_2 - T_1)} \dots\dots\dots(3.24)$$

次に鉄-過マンガン酸カリ(50/50)延時薬で鉄の粒径を変化させた場合の燃焼伝播速度 $V_{00}$ と温度 $T_2$ はTable 3のようになる。

Table. 3

Particle sizes of Fe	Mean/particle sizes of Fe ( $\mu\phi$ )	$T_2$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	$V_{00}$ (cm/sec)
100~150 $\mu\text{m}$	63	1,550	0.259
150~200	44.5	1,600	0.333
200~250	34	1,580	0.366
250~	15.5	1,560	0.557

この延時薬では鉄の粒径が細くなると燃焼伝播速度は速くなるが、燃焼温度は一定である。従つて(3.15)は次のようになる。

$$V^2 = k r_0^{-b} \quad (k \text{ 常数}) \dots\dots\dots(3.25)$$

この場合、Appendix I から考へて、還元剤粒子の界面化学反応過程が律速段階ならば $V \sim r_0^{-2}$ となり、拡散過程が律速段階ならば $V \sim r_0^{-1}$ となる。Table 3の値を(3.25)に代入すると、

$$V = \frac{1.74 \times 10^{-2}}{r_0^{0.481}} \dots\dots\dots(3.26)$$

となる。(3.26)からこの延時薬の燃焼では珪素鉄の場合と同様鉄粒子の表面が燃焼伝播に大きな影響を持っていると考えられる。更に $b$ が0.5より小さいところから粒径に殆んど無関係な酸化剤の熱分解もある程度寄与していることがわかる。又この場合 $a$ の値はどの程度かわからない。

鉄の酸化反応は非常に複雑であるが、それは酸化層が次のように多くの酸化物からできていていると考えられるからである。



Jost<sup>17)</sup>によれば、鉄の酸化層の厚さ $x$ と時間 $t$ の間には

$$t = ax + bx^2 \quad (a, b: \text{常数}) \dots\dots(3.27)$$

の関係があり、酸化層における拡散が唯一の律速段階ではなく、界面における反応も重要な役割をもっている。延時薬の燃焼伝播のように燃焼初期の極く短時間の過程が重要な場合には界面反応が律速段階に大きな影響を持つことは考えられることである。

鉄一過マンガン酸カリ(80/20)についてはHillの報文<sup>20)</sup>があるので、それから指数 $a$ の値を求めてみる。Hillはこの延時薬の比重を変えて温度と燃焼伝播速度を求めているが、それをTable 4に示した。ただし $V$ は燃焼温度からの計算値である。

Table. 4

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_2 - T_1$ (°K)	$V$ (cm/sec)
4.04	779	0.104
2.3	829	0.134
2.3	854	0.154

この表の値から  $T_1 = 293^\circ\text{K}$  と仮定して(3.17)式の常数を決定すると次のようなる。

$$V^2 = \frac{1.03 \times 10^{-7} T_2^{2.81}}{\rho(T_2 - T_1)}$$

に依つて  $a = 1.81$  である。 $a$ の値は通常の化学反応支配の場合と比べると、珪素鉄一鉛丹系延時薬と同様かなり小さい。

### 3.5) 薬径と燃焼伝播速度との関係

直筒式段発の延時薬では薬径は一定で変える余地がない。唯実験的には6号管体以外の管体を使用すればよいが、この場合、点火部空間容積を一定にしないと、薬径以外の影響が入る。又薬径が大きいほど、燃焼部分がガス圧で動き易いので、この点も注意を要する。筒管式はその点、このような心配なく実験できる。又実用的にも燃焼秒時及び着火性の点で薬径は重要な因子である。

前項までは熱損失は無視したが、本項では熱損失を考慮しなければならない。延時薬の場合、熱損失は熱伝導によるものと考えられる。又燃焼開始前の低い温度では、周囲への熱損失は無理してよいから、結局、反応帯の幅 $\delta$ の区間で行なわれる。依つて熱損失の項 $p$ は次のように表わされる。

$$q = h(T_2 - T_1) \pi d \delta / 4 \pi d^2 \\ = 4h(T_2 - T_1) \delta / d \dots\dots(3.28)$$

(3.15)で現在、右辺では $T_2$ だけ考えればよいから、次のようになる。

$$V^2 = kT_2^{a+1} / (T_2 - T_1) \dots\dots(3.29)$$

薬径がある程度以上になると熱損失は無視できるが、このときの $V, T_2$ 等は添字 $a$ により、 $V_a, T_{2a}$ などと表わす。従つて $V_a$ は次のようになる。

$$V_a^2 = kT_{2a}^{a+1} / (T_{2a} - T_1) \dots\dots(3.30)$$

$$\therefore V^2 / V_a^2 = (T_2 / T_{2a})^{a+1} \left( \frac{T_{2a} - T_1}{T_2 - T_1} \right) \\ \cong \left( \frac{T_2}{T_{2a}} \right)^{a+1} \dots\dots(3.31)$$

断熱系の場合、エネルギー保存式(3.4)は $x_1$ と $x_2$ の間で積分すると次のようになる。

$$\rho V_a (cT_1 + Q_a) - \rho V_a c T_{2a} = 0 \dots\dots(3.32)$$

或いは

$$Q_a = c(T_{2a} - T_1) \dots\dots(3.33)$$

熱損失がある場合には熱損失の項 $p$ が加わり、

$$\rho V (cT_1 + Q_a) - \rho V c T_2 - q = 0 \dots\dots(3.34)$$

となる。(3.33)と(3.34)から

$$\rho c V (T_{2a} - T_2) - q = 0 \dots\dots(3.35)$$

(3.28)と(3.35)から

$$4h(T_2 - T_1) \delta / d = \rho c V (T_{2a} - T_2) \dots\dots(3.36)$$

$$\therefore T_2 = \frac{\rho c V d T_{2a} + 4h \delta T_1}{\rho c V d + 4h \delta} = \frac{T_{2a} + \beta T_1}{1 + \beta} \dots\dots(3.37)$$

但し

$$\beta = 4h \delta / \rho c V d \dots\dots(3.38)$$

である。(3.37)から

$$T_2 / T_{2a} = \frac{1 + \frac{T_1}{T_{2a}} \beta}{1 + \beta} \dots\dots(3.39)$$

$\beta$ は後に示すように1よりかなり小さく、又 $T_1 < T_{2a}$ であるから(3.39)は次のようになる。

$$T_2 / T_{2a} \cong 1 / (1 + \beta) \dots\dots(3.39')$$

これを(3.31)に代入すると

$$V^2 / V_a^2 = \left( \frac{1}{1 + \beta} \right)^{a+1} \dots\dots(3.40)$$

かくして薬径の影響を考慮した式を導いたが、これが実験値とどの程度合うか、珪素鉄一鉛丹(60/40)延時薬について比較する。Table 4に薬径と燃焼伝播速度

の実験値  $V_{00}$  とを掲げた。又  $V_a$  の計算値  $V_a(\text{calc})$  を示した。

Table. 4

$d$ (cm)	0.271	0.272	0.292	0.360	0.379	0.473
$V_{00}$ (cm/sec)	1.95	2.04	2.08	2.20	2.22	2.38
$V_a(\text{calc})$ (cm/sec)	2.70	2.79	2.80	2.77	2.77	2.82

$V_a$  の計算には次の数値を用いた。 $\delta$  は燃焼温度側面図から 0.76cm,  $\rho$  は 1.81g/cm<sup>3</sup>,  $c$  は 0.2cal/g°C, 表面伝達係数  $h$  は例えば銅管体と空気との間では約  $3 \times 10^{-3}$  cal/cm<sup>2</sup>sec°C であるが, 延時薬と筒管のように固体と固体粉末の間では遙かに大きい。そこで推定値として  $3 \times 10^{-2}$  cal/cm<sup>2</sup>sec°C をとつた。従つて (3.38) 式は

$$\beta = \frac{4 \times 3 \times 10^{-2} \times 0.76}{1.81 \times 0.2Vd} = \frac{0.252}{Vd}$$

$a$  は珪素鉄—鉛丹 (50/50) と同じ値をとると (3.40) は次のようになる。

$$V = V_a \left( \frac{1}{1 + \frac{0.252}{Vd}} \right)^{0.835} \dots\dots\dots(3.41)$$

Table 4 の  $V_a$  はこの式から求めたが, 色々簡略化した割にはよく一定値をとつていると云えよう。尚, 表面伝達係数  $h$  は推定値をとつたが,  $h$  の値が多少変わつても  $V_a$  はそれに応じた一定値を保つ。以上の計算によると, 薬径 0.271cm の場合, 断熱系の約 70%, 0.473cm の場合でも約 85% の速度しか出してない。

Appendix I

化学反応速度支配の場合の反応速度式(2.1)を(3.7)に代入すると, 次のようになる。

$$\frac{de}{d\theta} = \eta_c \frac{(1-\varepsilon_2 e)^{3/2}}{(\theta-1) - (e-1)(1-\theta_1)} \exp(-\theta_a/\theta) \dots\dots\dots(3.42)$$

ただし

$$\eta_c = \frac{3A_c \lambda \rho}{m^2 c \varepsilon_2 r_0}$$

$$\theta_a = E/RT_2$$

この式を (3.9) の境界条件で解くと

$$\frac{1}{\eta_c} = \frac{18\theta_a \{I(\theta_a) - I(\theta_a/\theta_1)\}}{(9+2\varepsilon_2)(1+\theta_1)} \dots\dots\dots(3.43)$$

となる。ここに  $I(\theta)$  は次のように表わされるものである。

$$I(\theta) = \int_{\theta}^{\infty} \frac{1}{\xi} \exp(1-\xi) d\xi \dots\dots\dots(3.44)$$

$T_2$  が  $T_1$  にあまり近くないときは

$$I(\theta_a) \gg I(\theta_a/\theta_1)$$

であるから,

$$\eta_c = \frac{18\theta_a I(\theta_a)}{(9+2\varepsilon_2)(1-\theta_1)} \dots\dots\dots(3.44)$$

となる。或いは,

$$V^2 = \frac{54\theta_a \lambda A_c I(\theta_a)}{c \varepsilon_2 r_0 \rho (9+2\varepsilon_2)(1-\theta_1)} \dots\dots\dots(3.45)$$

これが化学反応速度支配の場合の燃焼伝播速度式である。

又酸化生成物層内の拡散過程が律速段階の場合には (7.4) を (7.11) に代入して同様に解くと,

$$V^2 = \frac{\theta_a \lambda A_c \varphi_2(\varepsilon_2) I(\theta_a)}{c \varepsilon_2 r_0^2 \rho (1-\theta_1)} \dots\dots\dots(3.46)$$

となる。ただし

$$\varphi_2(\varepsilon_2) = \frac{1}{\varepsilon_2^2} \{ \varepsilon_2 + (\varepsilon_2 - 1) \ln(1 - \varepsilon_2) \} \dots\dots\dots(3.47)$$

Appendix II

酸化剤の熱分解速度式には杉山<sup>11)</sup>の理論があるが, これを一部変更して酸化剤の熱分解が律速段階の場合の延時薬の燃焼伝播速度式を導いた。杉山の論文にもあるように酸化剤が熱分解を始めると中心部分は分解が終るまで一定の分解温度に保たれる。しかし表面は次第に加熱され, 分解が完了すると間もなく表面も中心も同一温度になる。以下の理論もこの事実に立脚している。

酸化剤粒子の半径を  $r_0$  とする。半径  $r$  まで熱分解が行われているときの分解部分の熱伝導は次のように表わされる。

$$c \rho_2 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \left[ \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] (\xi \leq r \leq r_0) \dots\dots\dots(3.48)$$

ただし  $\rho_2$  は分解部分の比重,  $\theta$  は温度で次のように表わされるものである。

$$\theta = T - T_a \dots\dots\dots(3.49)$$

$T$  は温度 (°K),  $T_a$  は酸化剤のその条件における分解温度である。

粒子表面における熱伝達は

$$\lambda(\partial\theta/\partial r)_{r=r_0} = h(\theta_0 - \Theta) \dots\dots\dots(3.50)$$

$\theta_0$ は周囲の気体の温度、 $\Theta$ は粒子表面の温度である。  
この式は次のようになる。

$$(\partial\theta/\partial r)_{r=r_0} = \alpha(\theta_0 - \Theta) \dots\dots\dots(3.50')$$

ここに  $\alpha = h/\lambda$  である。粒子の分解面に伝達された熱は蒸分解にすべて用いられたとすると

$$\lambda \left( \frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_{r=\xi} = 4\pi\xi^2 \rho_1 Q_0 \frac{\partial\xi}{\partial t} \dots\dots\dots(3.51)$$

$\rho_1$ は未分解部分の比重、 $Q_0$ は分解熱を表わす。(3.51)から

$$\begin{aligned} \frac{\partial\theta}{\partial t} &= \frac{\partial\theta}{\partial\xi} \cdot \frac{\partial\xi}{\partial t} \\ &= \frac{\lambda}{4\pi\xi^2 \rho_1 Q_0} \left( \frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_{r=\xi} \left( \frac{\partial\theta}{\partial\xi} \right) \end{aligned} \dots\dots\dots(3.52)$$

これを(3.49)に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{4\pi\rho_1 Q_0 \xi^2}{c\rho_2} \left( \frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta}{\partial r} \right) \\ = \left( \frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_{r=\xi} \left( \frac{\partial\theta}{\partial\xi} \right) \end{aligned} \dots\dots\dots(3.53)$$

これを次の条件で解く、

$$\left. \begin{aligned} \theta_{r=r_0} &= \Theta & \xi \leq r \leq r_0 \\ \theta_{r=\xi} &= 0 \\ z=0 \text{ にて } \xi &= r_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(3.54)$$

(3.53)の右辺を無視すると、

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\theta}{\partial r} = 0 \dots\dots\dots(3.55)$$

これを解くと

$$\theta = \Theta \frac{r_0}{r_0 - \xi} \cdot \frac{r - \xi}{r} \dots\dots\dots(3.56)$$

これを(3.51)に代入すると

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_{r=\xi} &= \Theta \frac{r_0}{r_0 - \xi} \cdot \frac{\xi}{r^2} \Big|_{r=\xi} \\ &= \frac{\Theta r_0}{\xi(r_0 - \xi)} \end{aligned} \dots\dots\dots(3.57)$$

であるから

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} = \frac{\lambda r_0 \Theta}{4\pi\rho_1 Q_0 \xi^2 (r_0 - \xi)} \dots\dots\dots(3.58)$$

となる。(3.56)から $(\partial\theta/\partial r)_{r=r_0}$ を計算し、(3.50')

に代入すると、

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial\theta}{\partial r} \right)_{r=r_0} &= \frac{\Theta \xi}{r_0(r_0 - \xi)} \\ &= \alpha(\theta_0 - \Theta) \end{aligned} \dots\dots\dots(3.59)$$

これを整理すると

$$\xi = \frac{\alpha(\theta_0 - \Theta)r_0^2}{\alpha r_0 \theta_0 + (1 - \alpha r_0)\Theta} \dots\dots\dots(3.60)$$

又、

$$\Theta = \frac{\alpha r_0 \theta_0 (r_0 - \xi)}{\alpha r_0^2 + (1 - \alpha r_0)\xi} \dots\dots\dots(3.61)$$

(3.61)を(3.58)に代入すると、

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} = \frac{\lambda r_0 \alpha \theta_0}{4\pi\rho_1 Q_0 \xi^2 \{\alpha r_0^2 + (1 - \alpha r_0)\xi\}} \dots\dots\dots(3.62)$$

故に重量  $M$  の変化は、

$$\begin{aligned} \partial M / \partial t &= 4\pi\xi^2 \rho_1 \frac{\partial\xi}{\partial t} \\ &= \frac{3\lambda\alpha\theta_0}{4\pi r_0 \rho_1 \xi Q_0 \{\alpha r_0^2 + (1 - \alpha r_0)\xi\}} \end{aligned} \dots\dots\dots(3.63)$$

反応完結度で表わすと、

$$\begin{aligned} \partial\varepsilon / \partial t &= \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho_1} \frac{\partial M}{\partial t} \\ &= \frac{3\lambda\alpha\theta_0}{4\pi r_0 \rho_1 \xi Q_0 \{\alpha r_0^2 + (1 - \alpha r_0)\xi\}} \end{aligned} \dots\dots\dots(3.64)$$

$$\xi = r_0(1 - \varepsilon)^{1/3} \dots\dots\dots(3.65)$$

であるから

$$\begin{aligned} \partial\varepsilon / \partial t &= \frac{3\lambda\alpha\theta_0}{4\pi r_0^3 \rho_1 Q_0 (1 - \varepsilon)^{2/3} \{\alpha r_0 + (1 - \alpha r_0)(1 - \varepsilon)^{1/3}\}} \\ &= \frac{\lambda\alpha\theta_0}{M_0 Q_0 (1 - \varepsilon)^{2/3} \{\alpha r_0 + (1 - \alpha r_0)(1 - \varepsilon)^{1/3}\}} \end{aligned} \dots\dots\dots(3.64')$$

ただし  $M_0 = \frac{4}{3}\pi\rho_1 r_0^3$  である。ところで

$$\alpha r_0 \ll 1 \dots\dots\dots(3.66)$$

であるから(3.64')は次のようになる。

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\lambda \alpha \theta_0}{M_0 Q_0 (1-\varepsilon)^{3/2}} = \frac{k_d \theta}{(1-\varepsilon)^{3/2}} \quad \dots\dots(3.67)$$

ただし

$$k_d = \lambda \alpha / M_0 Q_0 \quad \dots\dots\dots(3.68)$$

(3.67) における  $\theta_0$  は周囲の温度で (3.6) 式における  $T$  に相当する。又この式は酸化剤の分解開始から終了までの間で定義されたもので、はその間に 0 から 1 まで変化する。故にこの場合は

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \quad \varepsilon_2 = 1 \quad \dots\dots\dots(3.69)$$

である。

(3.67) を (3.5) に代入すると

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\lambda \rho k_d}{m^2 c} \cdot \frac{T}{\{(T-T_2) - \frac{Q}{c}(\varepsilon-1)\}(1-\varepsilon)^{3/2}} \quad \dots\dots(3.70)$$

$$\therefore \frac{d\varepsilon}{d\theta} = \frac{\lambda \rho k_d T_2}{m^2 c} \cdot \frac{\theta}{\{(\theta-1) - (1-\theta_1)(\varepsilon-1)\}(1-\varepsilon)^{3/2}} \quad \dots\dots(3.71)$$

これを (3.9) の条件で解くと

$$V^2 = \frac{7k_d \lambda T_2}{6\rho c(1-\theta_1)} \quad \dots\dots\dots(3.72)$$

これが酸化剤の熱分解が律速段階の場合の燃焼伝播速度式である。還元剤の粒度が変る場合、(3.72) の右辺では  $T_2$  と  $\theta_1$  が変る。

#### 4. 総 括

(1) 熱力学的、速度論的に見た延時薬燃焼反応の特徴について第3報と重複しない範囲で述べ、反応の律速段階について従来の実験に基いて考察を行なつた。律速段階となり得る過程は (i) 還元剤の界面における化学反応過程、(ii) 還元剤粒子の表面にできた酸化生成物層内の拡散過程、(iii) 酸化剤の熱分解又は熔融の諸過程である。気体の拡散はあまり速すぎず律速段階とはならない。

(2) 以上の考察に基いて半実験的に燃焼伝播速度式を求めた。式中の圧力、燃焼温度及び粒度にかかる数値は各系の延時薬について実験値から得られる。最初式は熱損失を無視して導いたが、後には熱損失を考慮し、薬径の影響を理論的に求めた。又圧力、装填

比重、還元剤の粒径の燃焼伝播速度に及ぼす影響も理論的、実験的に示した。理論値と実験値はよく一致していた。

本研究につき御指導を賜り、種々御討議下さつた東京大学工学部正田教授に謹んで謝意を表す。又種々助言と示唆を賜つた日本化薬株式会社厚狭作業所研究課長日野博士及び折尾作業所研究課長木下博士にも併せて謝意を表す。

#### 記 号

- $\varepsilon$  : 反応完結度
  - $r_0$  : 還元剤の粒子半径 (cm)
  - $r$  : 還元剤の未反応部分の半径 (cm)
  - $E$  : 活性化エネルギー (cal/mol)
  - $T$  : 温度 ( $^{\circ}$ K)
  - $t$  : 時間 (sec)
  - $D$  : 拡散恒数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
  - $\rho$  : 装填比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
  - $V$  : 燃焼伝播速度 (cm/sec)
  - $m$  : 質量速度 ( $\text{g}/\text{cm}^2\text{sec}$ )
  - $\lambda$  : 熱伝導率 ( $\text{cal}/\text{cm}^2\text{sec } ^{\circ}\text{C}$ )
  - $c$  : 比熱 ( $\text{cal}/\text{g } ^{\circ}\text{C}$ )
  - $Q$  : 燃焼熱 (cal/g)
  - $x$  : 距離 (cm)
  - $W$  : 反応速度
  - $T_2$  : 指示最高温度 ( $^{\circ}$ K)
  - $T_1$  : 初期温度及び外界温度 ( $^{\circ}$ K)
  - $\theta = T/T_2$
  - $c = \varepsilon/\varepsilon_2$
  - $\theta_1 = T_1/T_2$
  - $\theta_a = E/PT_2$
  - $\theta_t = T_t/T_2$
  - $\varepsilon_2$  : 指示最高温度における反応完結度
  - $a, n, b, A, k$  : 常数
  - $\gamma = \lambda \rho A T_2^a p^n / m^2 c \varepsilon_2 r_0^b$
  - $\rho$  : 熱損失速度
  - $h$  : 表面伝達係数 ( $\text{cal}/\text{cm}^2\text{sec } ^{\circ}\text{C}$ )
  - $\delta$  : 燃焼帯の幅 (cm)
  - $d$  : 薬径 (cm)
  - $\beta = 4h\delta/\rho c V d$
  - $p$  : 圧力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
- 添字
1. 反応開始前の状態に対応
  2. 指示最高温度の状態に対応
- a. 断熱系に対応

#### 文 献

- 1) 中原, 正田: 工火 21, 2 (1960).
- 2) 若木: 工火 9, 124 (昭24).
- 3) J. E. Spice, L. A. K. Staveley: J. Soc.

- Chem. Ind. **68**, 348 (1949).
- 4) F. Booth: *Trans. Faraday Soc.* **47**, 277 (1953).
  - 5) R. A. W. Hill: *Fourth Symposium on Combustion* 349 (1952).
  - 6) Boys, Corner: *Proc. Roy. Soc. A* **199** 90 (1949).
  - 7) 中原, 疋田: *工火* **20**, 275 (1959).
  - 8) J. A. Hedvall: *Z. anorg. Chem.* **104**, 163 (1918).
  - 9) J. E. Spice, L. A. K. Staveley: *J. Soc. Chem. Ind.* **68**, 313 (1949).
  - 10) G. Cohn: *Chem. Rev.* **42**, 527 (1948).
  - 11) 矢木, 国井: *Fifth Symposium on Combustion* 252 (1954).
  - 12) Jander: *Z. anorg. Chem.* **166**, 33 (1927).
  - 13) B. Serin, R. T. Ellickson: *Chem. Phys.* **9**, 742 (1941).
  - 14) W. E. Wagner: *The Chemistry of the Solid State* (Butterworth, 1955).
  - 15) 笛木: *工化* **63**, 688 (1960).
  - 16) T. von Kármán: *Sixth Symposium on Combustion 1* (1956).
  - 17) 中原, 疋田: *工火* **21**, (1960).
  - 18) 中原, 疋田: *工火* **21**, 356 (1960).
  - 19) Jost: *Diffusion. In Solids, Liquids, Gases.* p. 363 (1952).
  - 20) R. A. W. Hill: *Proc. Roy. Soc. A* **226** 445 (1954).
  - 21) 杉山: 「最近の反応工学, 第1集」43頁, 槻得店

## Studies on Delay Powders (VI)

### Theory of Burning Rate of Delay Powders.

Shoji Nakahara.

Thermodynamic and chemical kinetic characteristics of combustion reaction of delay powders are stated. The rate determining steps of the combustion reactions may be (1) chemical reactions on the surface of reducing agents, (2) diffusion through oxide layers formed on the surface of reducing agents, and (3) decomposition or melting of oxidizing agents. Diffusion of gases is too fast to be the rate determining step.

Theories of combustion of delay powders, which were presented by Wakagi, Spice and Staveley, Booth, and Hill are discussed. And on the basis of our experimental results a

new semi-empirical theory of burning rate of delay powders is presented. In this theory, the pressure index, temperature, and particle size terms are determined from experimental values. First, heat loss through the walls is neglected in the formulas. But thereafter heat loss is considered and effects of diameters of powder cores on combustion rate are calculated theoretically. In this paper, effects of pressure, loading density, particle size of reducing agents on burning rate of delay powders are also estimated theoretically. The estimated tendency are well coincident with experimental data.