

誘起に先立つてその大量が気化逃散する。ところがこれとは反対に上述の珪素は反応に関与せず残留する傾向を示し、これは珪素の粗粒化によって増大するばかりでなく、系の燃焼伝播決定反応は“低酸化型”へ移行する。反応に対するこの珪素の粒度効果は、固体発火剤の反応活性化過程の立入った問題を示唆するものとして注目された。

以上に述べた燃焼反応の発生過程は先ず燃焼レートの解析から導かれた。例を酸化剤、還元剤各1種類からなる2成分系発火剤にとると、その配合割合を幅広く変えて求めた燃焼レートを、たとえば酸化剤%に対してプロットした燃焼レート曲線 (combustion rate curve, CRC と略記) には、系の燃焼反応の変化に応じた起伏が現れる。すなわち反応系の成分比が CRC の起伏点における配合割合と対応する。しかしこの対応には一般に或る程度の近似がともなう結果、反応解析では成分粒度などを考慮する必要がある。一方このようにして推定された燃焼反応は“燃焼レートを決定する反応” (combustion rate-determining reaction) と見做されるもので、上述の CRC による方法はこれを比較的簡単に見出せるうえで利点がある。本研究ではこの点に着目して、マッチ型発火剤の炭素系成分の量を一定にとり、酸化剤と硫黄との量比 (これを R_s と略記して用いる) を変えて上述同様の CRC を作成した。こうした炭素系成分量の幾通りかに関する CRC をつくと、これらは炭素系成分量をパラメーターとする CRC 群を形成するが、最初に取扱はれたマッチ剤では、個々の CRC において既述の先行と後起の両反応が解析され、膠量の変化にともなう CRC 群の動向からは、膠の増加が先行反応に関与する硫黄の増加ならびに CRC の増高を招くことが知られ、これから膠による硫黄の捕獲活性化が解析された。一方この先行反応に関与せずに終る硫黄の1部分は、反応に先立つて系外に気化逃散するもので、この気化逃散を理論計算にかけた結果、その本性ならびに塩素カーリ-硫黄反応の誘起条件が導かれたが、これらの成果は CRC によつて他のマッチ型発火剤での反応発生を探求するさいに重要な手掛りとなつたばかりでなく、既に他の著者によつて発表されている“黒色火薬の緩慢な熱分解”の研究を本研究と比較するうえで、考察の基礎的な支柱となつた。

しかし以上の方法では、第1に個々の反応が具体的な実験資料によつて見出されていない。そこで先ずマッチ剤では、CRC の測定のみえられた燃焼残渣を定量化学分析にかけた結果を燃焼伝播の実況に即して考察し、反応型に関する CRC の解析結果を説明づけた。一方他のマッチ型発火剤ではこの解析結果の妥当

性が一般に成立つとみて、とくに必要な場合に限つて残渣の定性分析ないしは観察を試み、反応型を検討した。第2には CRC の起伏および炭素系成分による捕獲にともなう硫黄の活性化は、反応の交替ないしは反応そのものの誘起温度 (すなわち活性化熱) の変化に由来すると推論されたが、これらの点は直接発火点の実測面でそれぞれ肯定的な結果を見出している。その他にマッチ剤ではスペクトル反転法によつて燃焼温度が測定されたが、その結果 CRC と同型の燃焼温度曲線がえられ、これによつて CRC の推移そのものが安定したばかりでなく、燃焼温度の在り方が判明した。

ところでマッチ型の反応発生の主因となる炭素系成分による硫黄の捕獲は本研究で最も重要な問題と考えられるが、これについては、混合体 (炭素系物質、硫黄) を低温熱処理 (120~250°C) にかけたさい、混合体に生ずる変化のX線回折像を測定して、直接視覚に訴えて実証した。この測定では CRC の場合同様に、炭素系物質として活性炭、石炭、木炭、澱粉および膠を吟味したが、混合体の変化はこれらについて共通な特性をもち、炭素系物質の炭素原子の結合力下に捕獲された硫黄に、本来の硫黄とは異なる状態が生れたことを示している。同時に変化の発生温度は炭類で低く (120~160°C) 有機物では高く (220~250°C)、後者はその変敗温度に一致しており、CRC ならびに発火点の実測結合と満足な対応を示した。結局本研究で意図したマッチ型反応発生の研究は、以上によつて一応まとまつたかたちをとつたと考えられる。

本研究は昭和23年から同25年にかけて約2年余、東京大学工学工学部火薬学教室にあつて山本祐徳教授の指導下で試みられたものであるが、その後資源技術試験所に移つて若干の実験が追加された。戦後まだ落着かない世相にも拘らず、同先生の許でのびのびと研究しえた当時に回想すると、先生に対して謝恩の念新たなるを覚える。ここにこの報文を謹んで先生に捧げる次第である。

1. マッチ剤 (その1)

記述を簡略して、マッチ剤の主成分系を単にマッチ剤と呼び、また報文の長さを調節するために、マッチ剤の研究を本報と第2報とに分した。本報には燃焼レート曲線によつて燃焼反応の発生過程を導く経緯を、第2報にはその裏付け研究を記したが、後者には“まえがき”で言及した“混合体 (炭素系物質、硫黄) の熱処理”の研究をも繰入れ、これに基いて炭素系物質による硫黄の捕獲活性化のモデル的考察を試みた。

1. 燃焼レートの推移とその解析による燃焼反応の

推定

所定の試料について燃焼伝播に要する秒時をストップ・ウォッチで読取り、これから燃焼レート (cm/sec) を求めた。試料には T 型と G 型とあり、T 型は発火剤を均一にトタン片に延べたもの、G 型は小ガラス管に発火剤を装填したもので (図 1-1)、マッチ剤は、膠の水和ゲルに他の粉状成分を練り混ぜ、これをトタン片に塗付して T 型試料に仕上げられている。燃焼レートの表示法は前述通りである。

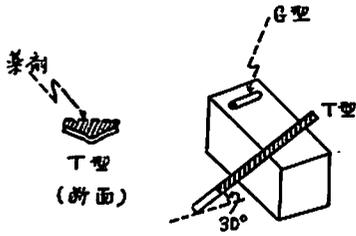
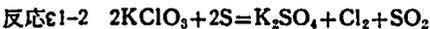


図 1-1 燃焼レート測定用試料

T 型：トタン片 (長さ 20cm, 幅 1cm, 中央に凹みをもつ) に 1 端から 15cm だけ薬剤をおき、図のように傾斜させて下端に点火する。

G 型：ガラス管 (長さ 5cm, 内径 5.5mm) に薬剤を装填し、水平において 1 端に点火する。

先ず図 1-2 に T 型試料による一連の実測例を掲げているが、膠 10% のマッチ剤 ($KClO_3, S, 10\%$ 膠) とこれに $K_2Cr_2O_7, 5\%$ を外割添加したものの CRC は凡て双頭で、2 成分系 ($KClO_3, S$) と ($KClO_3, S, 膠$) の CRC は単頭である。前者で $K_2Cr_2O_7$ 添加の場合のピーク 1, 谷, ピーク 2 の R_s はそれぞれ 2.6, 3.8, 17.0。このうちはじめの 2 つは次の $KClO_3-S$ 反応の原系成分の量比に一致している。



この事実は、ピーク 1 と谷でこの両反応が燃焼レート決定反応 (RDR) として相次いで完成していることを思わせ、谷からピーク 2 に向うとこの両反応に必要な以上の $KClO_3$ が生ずるから、これが膠の酸化に動員されてその反応が新たに RDR として登場し、これが最高に発展してピーク 2 を形成したと見られる。しかしこの場合にも反応 1-2 が先行反応となつて生じているから、結局 2 つの継起する反応が RDR として現れる訳である。このような事態は、後起反応の立ち上がりが速かで、両反応の継起に時間の遅がないことによると考えられる。一方 $K_2Cr_2O_7$ 添加に比べると、その

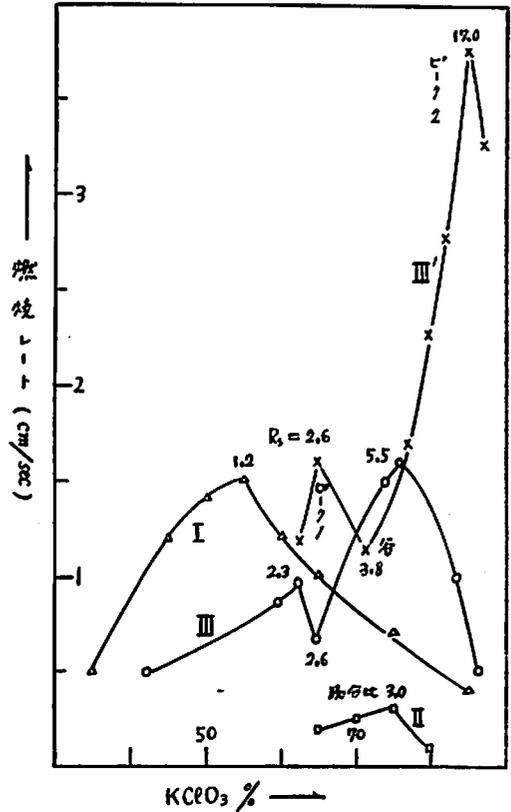


図 1-2 マッチ剤とその関連成分系発火剤の燃焼レート曲線

I : 2 成分系 ($KClO_3, S$); II : 同 ($KClO_3, S, 膠$); III : マッチ剤 ($KClO_3, S, 10\%$ 膠); III' : III に 5% $K_2Cr_2O_7$ を外割添加。

試料：T 型；成分粒度： $KClO_3 \sim 200m, S \sim 165m$ (m は mesh)。

添加のない場合の CRC では、ピーク 1, 谷およびピーク 2 の R_s が小さいうえに CRC も低い。しかしその形状に変わりがない点は、両方の場合の反応が共通していることを語っている。この見方に従うと、 R_s が小さいということは、ピーク 1 と谷とで反応 1-1, 2 がそれぞれ完成する際、これに関与しない“余分の S”があることを示しているが、この余分は谷を過ぎて反応 1-2 に随伴して発生すると見るべきであろう。そこで余分の S をともなう反応の完成はマッチ剤の燃焼反応の本来の姿と見做し、 $K_2Cr_2O_7$ が $KClO_3$ および膠の分解を促進して反応を旺盛にする結果、上述に現れた CRC と反応との理想的な対応が生れたと考える。この見方の当否の吟味は後に残し、マッチ剤の双頭の CRC と 2 成分系 ($KClO_3, S$) の単頭の CRC と

の関係を求めよう。図1-3(a)には、膠を 0, 3, 5, 10 および 15% の 5 通りに変えて求めた CRC のピークと谷との R_s を膠%に対してプロットし、各ピーク、谷別に連結してあるが、この連結線を、その曲率、勾配および相互の間隔などを害はないように気をつけて、2成分系外延してある。その結果先ず見出されるのは、3成分系(マッチ剤)のピーク1が2成分系のピーク ($R_s=1.2$) から発生し、同じく谷とピーク2とが $R_s=1.5$ から分岐しつつ発生している点で、この結果に上述した“CRCと燃焼反応との対応”を取入れると、2成分系ではピークで反応1-1、 $R_s=1.5$ で反応1-2が完成し、後の反応が完成後現れる過剰の $KClO_3$ は2成分系に膠が加わると、これを直ちに反応相手として、ピーク2の形成に向うことが分る。

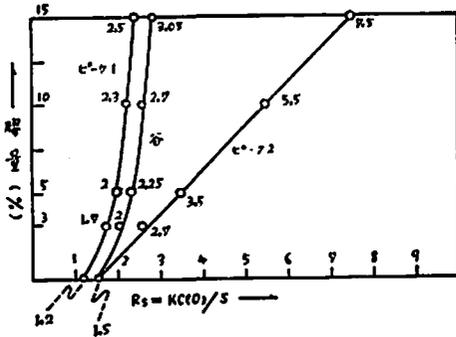


図 1-3(a) マッチ剤の燃焼レート曲線の状態図
膠 0, 3, 5, 10 および 15% にとつたマッチ剤の燃焼レート曲線に基いて、そのピーク1、谷およびピーク2の発生状況を示す。

ところが図1-3(a)の各連結線、とくにピーク1と谷のそれでは、膠の減少にともなつて R_s が小さくなり、燃焼反応に伴つて余分の S の増加が分る。これが最大となる2成分系の $R_s=1.2$ と 1.5 とでは、この R_s の値によつて、系の全 S 量の 53.1 および 60.5% が余分の S となることが分るが、この傾向を逆に膠の増す方向へ進めれば、余分の S は膠の増加につれて減少する訳である。ところがピーク1と谷で発生するのは $KClO_3-S$ 反応だけであるから、ここでは膠が直接反応にたづさはつていない。したがつて膠は反応の産物、換言するとその前過程で余分の S を捕えて反応に送りこんでいると見るべきであろう。

実際に2成分系の燃焼を観察していると、 R_s が 1.2 より小さい区域では、燃焼伝播後にトクン片上に S の酸化焰が立ち、残留した S が反応の余勢をもつて大気酸化をうけていることが知られるが、ピークならび

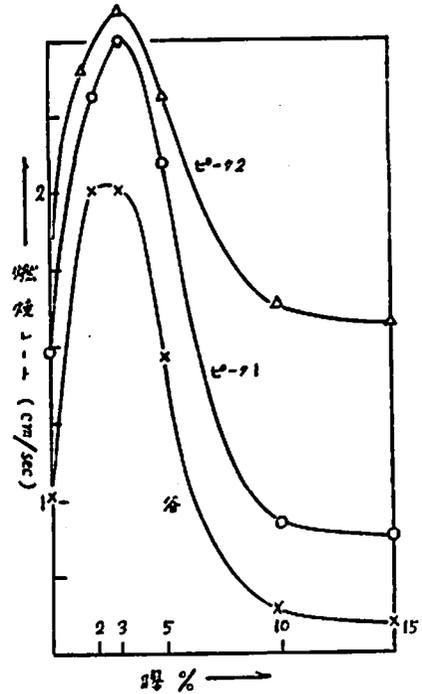


図 1-3(b) マッチ剤の燃焼レート
図 1-3(a) のピーク1、谷およびピーク2の3つの連結線に沿つて燃焼レートを示す。いずれも膠3%で極大となる。

にそれを越えると、残留 S は消失し、それに代つて燃焼焰にはその上部に高さ 20cm に及ぶ S の酸化焰が生ずる。この事実は、余分の S が残留性のものでなく、反応に先立つて系外に気化逃散して、本来の燃焼焰に熱せられ、大気酸化をうけるものと考えさせる。したがつて膠は、この気化逃散が表面立つて生ずるまえに S を捕えることになる。この捕獲力の実体を知るために2つの CRC の実測が試みられた。(その1) 2成分系に各種の無機物を少量添加した結果では、CRC はそのまま低下ないしは上昇するだけで、その形状もピークの R_s も変わらない(図1-4)。この結果はそれらの無機物には膠がもつような S 捕獲能が欠けていることを語っている。(その2) マッチ剤(膠10%)の膠を澱粉あるいはナフタレンで置換えると、膠の CRC と同型かつ同性質の CRC がえられる(図1-5)。唯ナフタレンではピーク2が台地化しているのは、 $KClO_3$ に対するその反応性によるもので、CRCの本質には関係ないようである。次に膠を炭類(石炭、活性炭)でおきかえた場合をみると、CRC 全体が著しく高まると同時に、単頭化してピークは $R_s=2.6$ に現れ、そこで反応1-1が完成することを伝えている

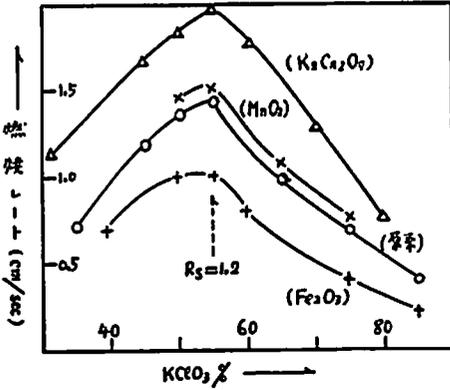


図 1-4 2成分系 (KClO_3, S) に各種無機添加剤5%を外割添加した場合の燃焼レート曲線これらの添加によってこの2成分系の燃焼レート曲線は只上下するだけで、形態の変化がない。
試料：T型；成分粒度： $\text{KClO}_3 \sim 200\text{m}, \text{S} \sim 165\text{m}$

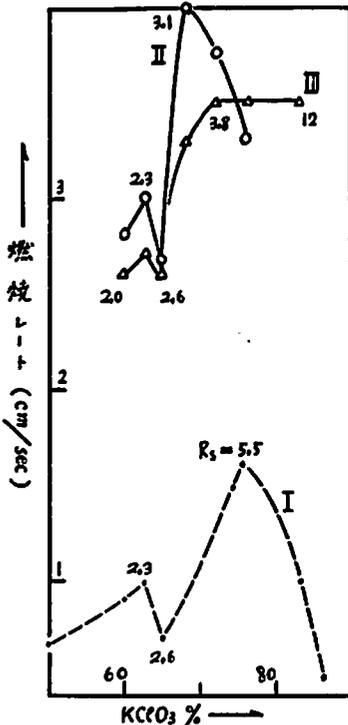


図 1-5 変型マッチ剤の燃焼レート曲線(その1)
マッチ剤(図1-2のIII)の膠を澱粉(165m)またはナフタレン(165m)でおきかえた場合。

(図1-6(a))。この結果でCRCの上昇とピークの R_s の増加(2.3→2.6)は炭類の強力なS捕獲活性化の直接の現れと見られるもので、これが $\text{KClO}_3\text{-S}$ 反応を迅速に発生させるため、炭類の酸化反応がこれを追ってRDRとして登場する暇がなく、その結果ピークが消失したものであるが、 $R_s=3.8$ では $R_s=2.6$ のピークでの反応1-1の完成に呼応して反応1-2が完成していると考えられるべきであろう。炭類のうちでも活性炭のS捕獲力が最も強力なことが、CRCの上昇率から推定されるが、活性炭を3, 5, 10%にとつた場合のピークの R_s を活性炭%に対してプロットすると、丁度膠の場合の図1-3(a)と同傾向のピーク連結線がえられ、これは無理なく2成分系(KClO_3, S)のピークえ延びている(図1-6(b)1,2)。

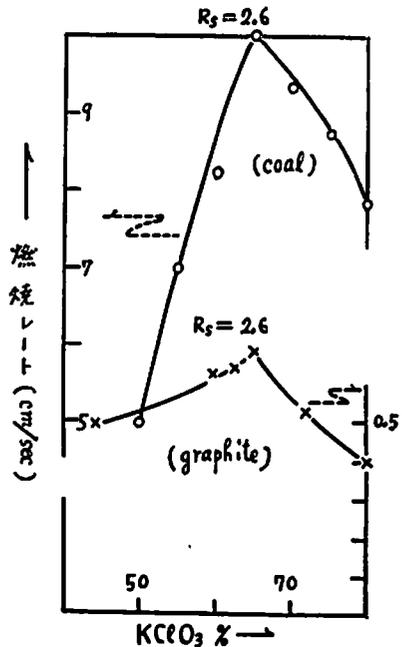


図 1-6(a) 変型マッチ剤の燃焼レート曲線(その2)

マッチ剤(図1-2のIII)の膠を石炭(200m)または石墨(165m)でおきかえた場合。

捕獲によるSの活性化は、炭類では以上のように著しいCRCの上昇として現れるが、これに比べて遙かに劣るが、膠についても図1-3(b)に見るようにこの上昇は見出されている。この図によると、膠が5%以内では $\text{KClO}_3\text{-S}$ 反応が完成するピーク1と谷とは高まつている。

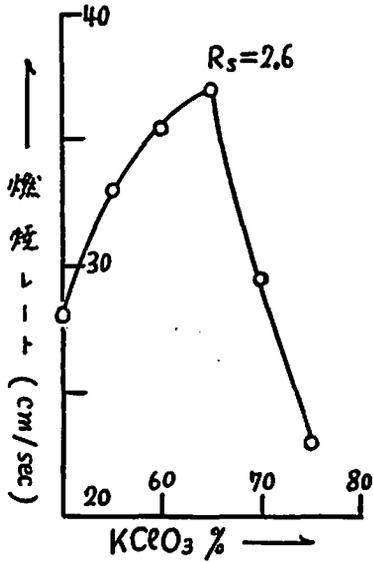


図 1-6(b1) 変型マッチ剤の燃焼レート曲線 (その3)

マッチ剤 (図1-2のⅢ) の膠を活性炭(200m)でおきかえた場合。

炭類を使った場合に RDR に専ら $KClO_3-S$ 反応が現れる結果は次例で最も顕著である。図1-7(a), (b) に見るように, $R_s=2.6$ に保つて炭類を増してゆくと, 燃焼レートは先ず炭量に比例して高まるが, やがて幅広い定常値に達する。初めのレートの上昇は, 捕塵によつて活性化される S の量が炭量に比例して増加することによるが, やがて全部の S がこの活性

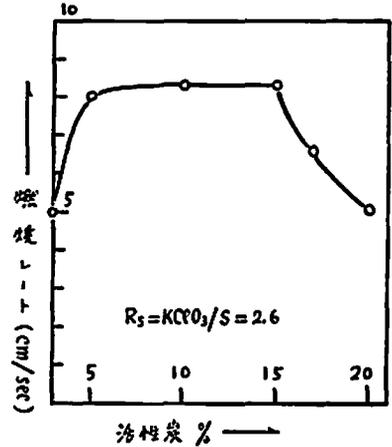


図 1-7(a) 変型マッチ剤 (活性炭使用) の燃焼レート

$R_s=2.6$ にたもち, 活性炭量を変えた場合で, 前例に倣つてタルク30%を外割添加してある。

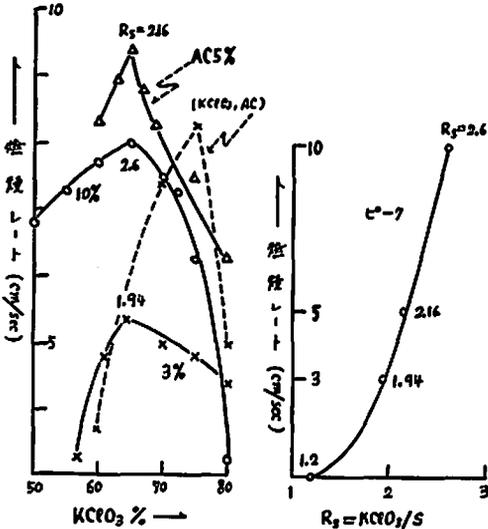


図 1-6(b2) 変型マッチ剤 (活性炭使用) の燃焼レート曲線の状態図

前例にて活性炭を 0, 3, 5, 10%にとり, タルク(200m)30%を外割添加した場合。これはマッチ剤の図1-3(a)に相当するもので, タルクは燃焼を弱めるために入れてあるが, CRC のピークの R_s には影響していない。

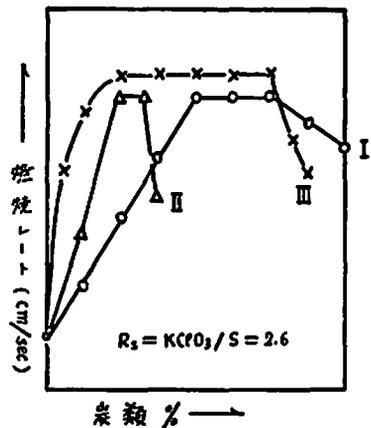


図 1-7(b) 変型マッチ剤の燃焼レート

前例と同じく $R_s=2.6$ にとり, 石炭または活性炭の量を変えたさいの燃焼レートをG型試料で測定したもの。

I~活性炭; II~活性炭90%+硼砂10%; III~石炭。

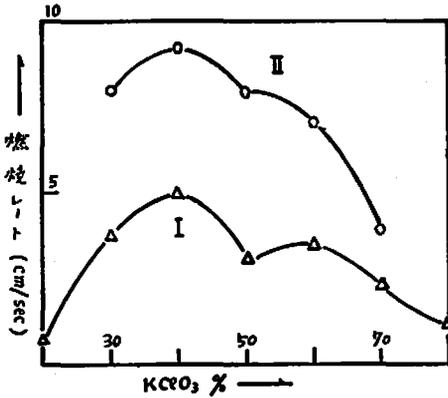
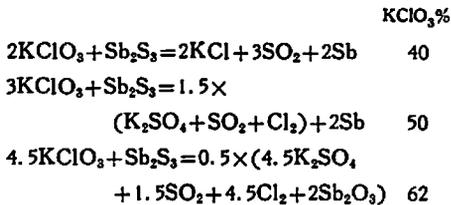


図 1-8 2成分系 (KCl₃, Sb₂S₃) の燃焼レート曲線

I ~成分を混合水和し、これを煮立ててから乾燥；II ~成分をそのまま混合（共にT型試料）。2成分間には次の反応が考えられる：



これらの反応式の原反応系中の KClO₃% は CRC II のピーク 1、谷、ピークス 2 のそれと殆ど一致している。CRC I は II よりピーク 1 において高まり、その結果谷は屈折点と化し、ピーク 2 が消失したと考えられる。

化をうける状態になり、これが定常レートの始まりで

ある。ところが炭類の捕獲活性化能が強大なため、KClO₃-S 反応は促進されるので、さらに炭量が増してもそれが或る限界以下ならば、この反応伝播には大した障害とならないことを広い定常レート域が語っている。

活性炭の反応上の特性を或る意味で裏付けるのは 2成分系 (KClO₃, Sb₂S₃) の結果 (図1-8) である。図に添記した解説通り、この系ではマッチ剤と同傾向の“CRCとRDRとの対応”が見られる。すなわち系の反応は先ず KClO₃ と S とあいだで反応 1-1, 2 と同一様式で誘起し、その際 Sb は析出することになるが、実際の観察もこの析出を見出している。更に KClO₃ が増すとこれらの反応に加えて Sb の酸化が生ずる。ところで解説に見るように、これらの反応では S の酸化逃散がない。この点は膠の場合よりむしろ活性炭の場合に近い。換言するとこの 2成分系の反応では、Sb₂S₃ は丁度 S と活性炭との組合せと同様の行動をとっていることになり、Sb₂S₃ を発火剤で使用することの意義は以上の特性にあると考えられる。

以上に示した無機添加物および膠以外の炭素系成分の実測結果によつて、マッチ型反応発生を誘起する S 捕獲は炭素系成分に特有なことを主張できると思うが、この成分のうちでも有機物に比べて炭類とくに活性炭が最も著しい捕獲活性化を發揮する点を考慮すると、この捕獲力を炭素原子の結合力と見ることが出来る。一方この結合力は燃焼反応の活性化段階で励起状態の炭類ないしは変換過程に入った有機物の炭原子によつて發揮されると考えられるが、炭類ではそのよく知られた“ガス吸着”の点から、捕獲と言うより吸着と言う方が適切と思われる。

The Initiation of the Combustion Reactions of the Match Composition, Black Powder and the like

Part I The Match Composition

Giichi Yoshikawa

The initiation of the combustion reaction of the basic match composition (potassium chlorate, sulphur, glue) was studied by analyzing its combustion rate curves, each of which refers to a fixed percentage of glue and to a wide proportion of potassium chlorate to sulphur. The result of the analysis,

which seems inadequate to have a definite conclusion about the problem in view, was further supplemented both experimentally and theoretically.

The result of analysis of combustion rate curves :

In the system (potassium chlorate, sulphur)

a considerable amount of sulphur vaporizes escaping from the system before the reaction sets in. In the system (potassium chlorate, sulphur, glue), however, the capture of sulphur by glue takes place so as to activate sulphur before its vaporization increases appreciably, and glue itself becomes enveloped by the captured sulphur. As a result, along each combustion rate curve the reaction appears first between potassium chlorate and sulphur, and after the whole sulphur has been used up there, the oxidation reaction of glue follows. Since such a process was found commonly in the case of some carbon-containing substances used instead of glue and in particular it reveals itself most impressively in the case of active carbon, it is inferred that the force of capturing sulphur is nothing but the attracting one of carbon atoms in those carbon-containing substances which has come to work on sulphur as the result of activation.

Supplemental :

Some of the above results was further examined as follows. (Experimental) (i) The X-ray diffraction patterns show that in the mixture of sulphur and a carbon-containing substance such as active carbon, coal, charcoal, starch or glue an interaction is induced

between the two components by the heat-treatment at relatively low temperatures (120 ~ 250°C). This interaction was identified with the capture of sulphur by the carbon-containing substance. (ii) The types of combustion reaction inferred in the above analysis was verified by the chemical analysis of the combustion residues. (iii) The activation of sulphur resulting from its being captured was ascertained by that the ignition temperature of potassium chlorate-sulphur reaction was lowered markedly by the active carbon present in the system without participating in the reaction explicitly.

(Theoretical) The vaporization of sulphur preceding the reaction of the system (potassium chlorate, sulphur) was approximated as its sublimation at the temperature inducing the reaction, since the rise in temperature is supposed very rapid in its activation step. This assumption was verified by that the temperature giving the vaporization of sulphur at the ratio of potassium chlorate to sulphur 1.2 and 1.5 where the two types of reaction between them was completed respectively was found, by some calculation, equal to that of the decomposition of potassium chlorate, provided this decomposition brings about the reaction of the system.

ロケット推進用火薬の燃焼 (第1報)

相 川 進*

1. 概 説

ロケット用固体推進薬は無煙火薬の様な均質系推進薬と、コンポジット火薬の様な不均質系推進薬とに分けて考えられる。

前者の無煙火薬は研究の歴史が長く、製造方法は確立されており、機械的強度大きく、無煙にして、信頼性大である。

之等の性能を具備した無煙火薬の中で、発生エネルギーが大きく、複雑な溶剤除去の必要が無いダブルベース無溶剤火薬が、特にロケット用推進薬として広く利用されている。

そもそも、ロケットの目的は、一定重量の荷重を、一定時間内に、良好な精度で、一定距離の目的地迄運搬するにある。荷重量ならびは運搬距離(飛翔距離)を増大することは、勿論必要であるが、防衛庁用としては、命中精度を向上させることは、更に重要な問題

昭和37年9月15日受理

*防衛庁技術研究本部 東京都世田谷区随分町