

Fig. 1 Change of burning distance with time in the deflagration of the KClO_3 -Cellulose mixtures.

Igniting material : Pb_3O_4 (70 wt%)-Si (30 wt%), 50mg
Sample : KClO_3 -cellulose, 0.5g

乗に比例している。

3.2 圧力上昇速度

KClO_3 /セルロース系混合物のように凝縮層の反応帯が薄く、気体と凝縮層の界面が明確な場合には以下の式が成り立つ。

$$dz/dt = r \cdot S/V_0 \quad (1)$$

$$r = a \cdot P^n \quad (2)$$

$$P = P_{\max} \cdot Z \cdot \eta_t \quad (3)$$

Z : 反応率

r : 線燃焼速度 (cm/s)

S : 燃焼面積 (cm²)

V_0 : 試料容積 (cm³)

a : 1kgf/cm²時の線燃焼速度 (cm/s)

P : 圧力 (kgf/cm²)

P_{\max} : 理論最大平衡圧力 (kgf/cm²)

n : 圧力指数

η_t : 最終反応完結度

したがって、圧力を時間で微分すると、

$$dp/dt = sfV_0 \cdot P_{\max} \cdot \eta_t \cdot a \cdot P^n \quad (4)$$

となる。ただし、反応完結度 η_t が0から η_t へ達する時間は極めて短いものとする。この式の右辺で形状によらない反応物の特性を示すものは P_{\max} と $r(=a \cdot P^n)$ である。 P_{\max} はその物質の生成熱と構成される原子種によって平衡論から求められ⁹⁾、この場合は27cm³中で全試料が反応し、平衡に到達したときの圧力である。一般的に P_{\max} は高エネルギー物質であるほど高い値となる。rは線燃焼速度であり、反応物の速度論的特性を示す。線燃焼速度は一般的に圧力が高いほど大き

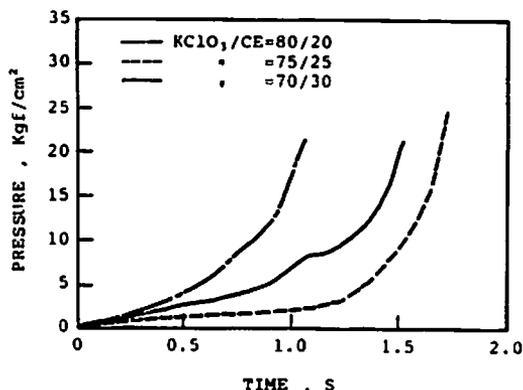


Fig. 2 Change of pressure with time in the deflagration of the KClO_3 -cellulose mixtures.

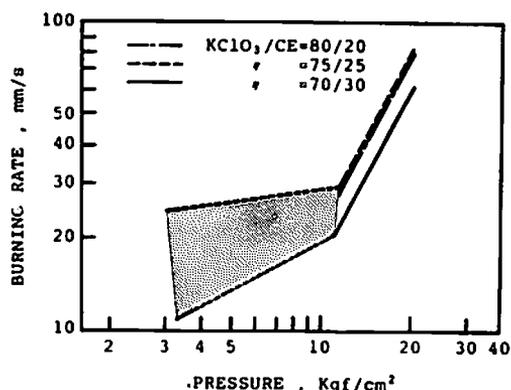


Fig. 3 Correlation of burning rate with pressure in the deflagration of the KClO_3 -cellulose mixtures.

く、圧力の n 乗に比例するとして表され、反応物の組成により異なった値を示すが、性状によっても異なったものとなる。T-P法において燃焼の激しさの尺度として用いている圧力上昇速度 dp/dt は物質のもつ平衡論的かつ速度論的特性を総合的に表しているものと言える。

T-P試験では圧力が100psiから300psiまで上昇するのに要する時間 $\Delta t_{100 \sim 300}$ 、300psiから500psiまで上昇するのに要する時間 $\Delta t_{300 \sim 500}$ を求めている。したがって式(3)より、圧力指数 n は次のように表される。

$$n = \log(\Delta t_{100 \sim 300} / \Delta t_{300 \sim 500}) / \log 2 \quad (5)$$

したがって、 $\Delta t_{100 \sim 300}$ と $\Delta t_{300 \sim 500}$ の比からおおまかな圧力指数の値について論じることができる。ただし、これは KClO_3 /セルロース系混合物のような凝縮層の反応帯が薄い反応物について意味をもってくる。

3.3 圧力上昇速度のシミュレーション

KClO_3 /セルロース系混合物5gを、T-P装置を用いて試験した場合の圧力上昇カーブのシミュレーション

ン計算を行った。 P_{max} の値はS. Gordonらのプログラム⁹⁾を用いて計算した。 P_{max} の計算結果をFig. 4に示す。 KNO_3 /セルロース系混合物の場合についても参考として計算した。いずれも酸化剤が70~75%で P_{max} は最大となる。T-P法による $1/\Delta t_{300\sim 500}$ も比較のため示したが、 $1/\Delta t_{300\sim 500}$ の値は P の計算結果とほぼ類似の傾向を示している。酸化剤として $KClO_3$ と KNO_3 を用いた場合の相対的な差としては実験結果である $1/\Delta t$ の方が P_{max} の計算結果より大きくなっているが、これは線燃焼速度の差に起因するためと考えられる。 P_{max} の理論計算結果と $KClO_3$ /セルロース系混合物の線燃焼速度の実験結果から、式(4)を使って圧力上昇カーブを差分法により計算した。この結果をFig. 5に示す。破線は試料の上面が同時に着火した場合(I)であり、実線は着火剤の燃焼の広がりと同時に試料の燃焼面も広がっていくとした場合(II)で、上面の中心から外周まで一定速度で0.2 sを要するとして計算した。この値は着火剤の大気圧下での火炎伝播時間である。Fig. 6に計算によって得られた $1/\Delta t$ とその実験値を示す。図中▽は上記(I)の場合であり、△は(II)の場合を表している。計算値と実験値²⁾はよく一致している。

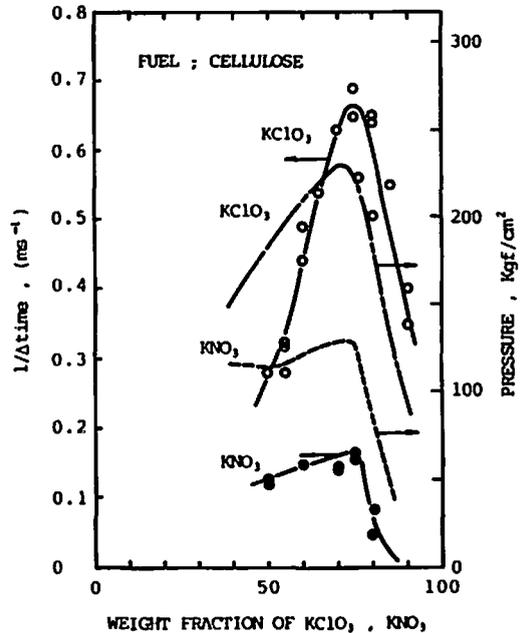


Fig. 4 Change of $1/\Delta t$ time and pressure with the content of an oxidizing material.

$1/\Delta t$ time : T-P data²⁾
pressure : calculation data⁹⁾

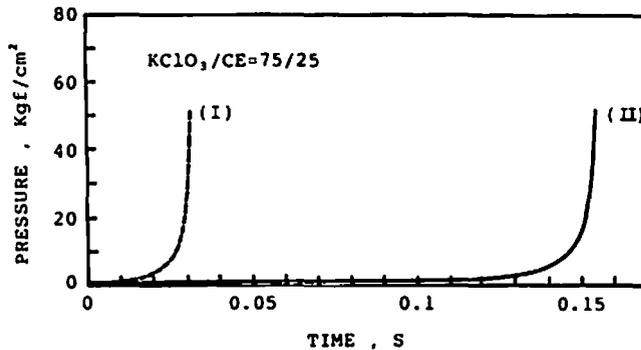


Fig. 5 Time-pressure curves calculated by Eq. (4) in the deflagration of the $KClO_3$ -cellulose mixtures.

- I Type deflagration : Initiation of flat deflagration from the upper face
II Type deflagration : Initiation of deflagration from the centre of upper face

以上の結果から、着火時の燃焼の激しさの評価法としてのT-P法における圧力上昇速度は反応性化学物質のもつ平衡論的特性および速度論的特性を結合的に表したものとえよう。

4. まとめ

可視型T-P装置を用いて密閉下での燃焼時の線燃焼速度および圧力上昇挙動を測定し、解析した結果、

次の知見を得た。

1. $KClO_3$ /セルロース系混合物では着火、燃焼により試料上に輝炎が形成し、燃焼面の移動速度と圧力の上昇速度がよく対応している。今回の実験からその燃焼速度と圧力の関係が求められ、圧力指数は約1.7となった。
2. $KClO_3$ /セルロース系混合物のような燃焼界面

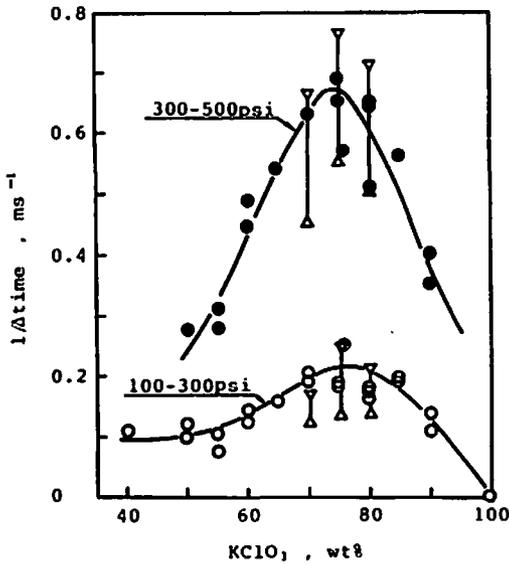


Fig. 6 Comparison of the calculated value by Eq. (4) with the observed value in the deflagration of the KClO_3 -cellulose mixtures.

- : $1/\Delta$ time for 100-300 psi²⁾
- : $1/\Delta$ time for 300-500 psi²⁾
- ▽ : I type deflagration
- △ : II type deflagration

が明確なものについては $\Delta f_{100\sim 300}$ と $\Delta f_{300\sim 500}$ の比は線燃焼速度の圧力指数と関係があり、比が大きいほど圧力指数が大きい。

3. 密閉系での燃焼による圧力上昇速度に直接影響するものとしては物質単位量あたりの平衡到達

圧力と反応速度がある。T-P法はこれらの結果を総合的に表す試験法と言える。

文 献

- 1) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤 葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬, 47, 46 (1986)
- 2) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤 葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬, 47, 17 (1986)
- 3) 伊藤 葵, 三浦真一, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬, 47, 206 (1986)
- 4) 村永浩太郎, 三浦真一, 石田英史, 松永猛裕, 伊藤 葵, 渡辺正俊, 田村昌三, 吉田忠雄, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬, 47, 211 (1986)
- 5) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤 葵, 森崎 繁, 災害の研究, 17, 245 (1985)
- 6) 渡辺正俊, 石田英史, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 安全工業, 27, 8 (1988)
- 7) 渡辺正俊, 石田英史, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬, 49, 342 (1988)
- 8) 石田英史, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 森崎 繁, 宮崎繁文, 小坂勝明, 工業火薬, 50, 93 (1989)
- 9) Gordon, S. and McBride, B. J., NASA SP-273, Nov (1971)

Analysis of Deflagration Properties for Reactive Materials Using the Visible Type Time-Pressure Test Method

by Shigefumi MIYAZAKI*, Katuaki KOSAKA*, Hidefumi ISHIDA**
Mamoru ITOH**, Masamitsu TAMURA** and Tadao YOSHIDA**

We have attempted to analyze the deflagration phenomena of reactive materials using the visible type time-pressure test method.

As a result, we obtained a correlation of linear burning rates with pressure for the deflagration of the KClO_3 -cellulose mixture. Namely, linear burning rates depend linearly on (pressure)^{1.7} at the pressure range higher than 10 kgf/cm². Therefore, we can say that the rate of pressure rise by the T-P test method should be an index to express to the equilibrium pressure to be reached and linear burning rates.

(*Aerospace Division Nissan Motor Co., Ltd.

1990 Matobashinmachi, Kawagoe-City, Saitama 350, Japan

**Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)
