

## 熱線分解法における分解面温度の吟味

伊 東 威\*

### 1) 結 言

ある温度の熱線を押しつけるようにして試料に接触すると、接触部の試料が熱分解をうけ気化減量するので、あたかも熱線は試料内をある速度で進行するようにみえる。この速度 ( $r$ ) は熱線と試料との接触分解面の温度 ( $T_s$ ) に依存し、アーレニウス型の速度式 ( $r = A \exp(-E_a/RT_s)$ ) で表現される。この式は最初、Wilfongらによつて提示されたものであるが、この式を巧みに応用した実験は Schultz らによつて熱線あるいは熱板分解法の名で始めて紹介された<sup>1)</sup>。その後 Barsh ら<sup>2)</sup>によつて装置としての形態が整えられた。しかしながら、分解面温度を正しく実測しえないことや、分解ガスが熱面と試料との間を流れるため、分解速度に影響をおよぼすことなどが装置の欠点として指摘されていた。このうち後者に対しては多孔板あるいは金網を用いて不安を除きえたが、前者に対しては本質的な問題点であるにもかかわらず、その検討が充分に行なわれていない。ただ、Lieberherr<sup>3)</sup>の最近の試みだけが注目される。

筆者は Schultz らの方法にならつた熱線法装置によつて過安、あるいは触媒添加過安の分解実験を行なつた。その際、熱線が振動的に、時としては間欠的に進行することを観測した。本来、アーレニウス式は現象の速度とその時の温度との関係を表わすもの故、上記の観測によれば、分解面温度を検討する必要があると思われる。本実験では、種々の条件の下で過安の熱線分解を試み、その際、熱線に溶接した熱電対によつて熱線温度の動揺を測定している。それらの実験結果にもとづき、また既往の文献のアーレニウスプロットを参考にして分解面温度を吟味したが、本報文では、以上の実験と考察の結果についてのべる。

### II) 実 験

#### 1) 試 料

本実験に使用した過安は試薬特級(関東化学)を蒸留水で三回再結晶し、乾燥後 200 ヲツシユ通過 270 ヲツシユ留まりの粒度に揃えたものである。また分解触媒として次の四種の金属酸化物を使用した。すなわ

ち、CuO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には関東化学製の、NiO には米山薬品製のそれぞれ試薬特級品を、また亜クロム酸銅 (CC と略記) には Harshaw Chem. Co. の Cu-0202P<sup>4)</sup> を使用した。過安に対する触媒の添加量を 1 wt. % または 5 wt. % とし、これらの混合物を直径 10.9mm、長さ約 13mm の円柱状に圧搾 (圧力 2.1t/cm<sup>2</sup>) して実験試料を作成した。試料の密度は 1.80 ± 0.02 である。

#### 2) 実験装置

用いた熱線分解装置の模型図を Fig. 1 に示す。概要をのべると、本装置は、熱線⑥とそれを任意の温度に設定する部分①②、試料⑦を一定の力で熱線に押しつける部分③④、および熱線に溶接した熱電対⑥と温度記録部分③④の三部から成る。熱線には第一種ニクロム線 BS 24 番 ( $\phi = 0.51$  mm) を使用し、その中央部に  $\phi = 0.20$  mm の CA 熱電対を炭素アークで溶接する。ニクロム線のある温度に設定する場合 (実験では 550°C から 1,100°C まで)、粗動のスライダックと微動のトランスの手動操作によつたが、設定温度の動揺を ±3°C におくことができる。また、試料を一定の力で下から熱線に押しつけるために、上皿天秤の秤腕部を利用し、この押しつけ荷重には通常 30 g の分銅を用いた。この重量は大き過ぎると熱線を曲げるため好ましくなく、本実験についての最大荷重は 90 g である。また後述するように 30 g と 90 g との結果にはほとんど差がみとめられない。

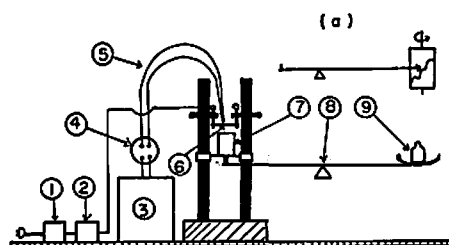


Fig. 1 Apparatus for hot-wire pyrolysis:

- ① regulator
- ② transformer
- ③ recorder
- ④ 0°C junction
- ⑥ thermocouple
- ⑦ sample
- ⑧ balance
- ⑨ weight

昭和45年2月4日受取

\* 防衛大学校化学教室 横浜府市走水1-10

操作法をのべると、まず試料を支持台(秤腕部的一方)にのせ、あらかじめ試料の円形断面の直径をニクロム線が切り、熱電対が円の中心にあたることをたしかめておく。つぎにニクロム線を熱して所定の温度に保持する。熱線の温度が安定した後、試料に熱線を接触すると分解が開始される。また試料は一定荷重で熱線に押しつけられるため、見かけ上、熱線はある速度で試料中を移動する。この速度は非常におそいので、試料上に印した二標線間(約7mm)の熱線通過を眼で追いつながら、その時刻をストップウォッチで測定し、分解の直線速度(単に分解速度とよび $r$ で表わす)を誤差 $\pm 2\%$ 以内で算出することができる。一方、この分解中に熱電対の温度変動をペンレコーダ(理化電機製B341)で記録する。使用時の温度記録誤差は約 $\pm 5^\circ\text{C}$ とみなされる。また温度追従性については機構上決して早いとはいえないが、測定すべき温度の時間的変化が、せいぜい2~3秒おきの間欠的振動であるため、記録速度がおくれる心配は全くない。

なお、一部の実験では温度記録と同時に熱線の移動距離の突進を記録するために、装置に多少の改作を加えた。すなわち、Fig. 1 (a) に示すように移動距離を拡大するために、向つて右側秤腕部に真直ぐな軽金属管を接続し、その先端に記録ペンをつけ、その動きを回転ドラムに記録させる。これにより実際の移動距離の約8倍の拡大長がえられる。

### III) 実験結果と論議

#### 1) 過安単体の場合の熱線温度

過安単体試料を用い、最初に設定する熱線温度(これを公称温度 $T_n$ とよぶ)を約 $550^\circ\text{C}$ から $50^\circ\text{C}$ 毎に $1,000^\circ\text{C}$ まで変化して熱分解を行なった。えられた温度曲線は実験条件によつて多少の違いはあるが、いずれも不規則な振動波形を示した。 $T_n=650^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$ および $1,000^\circ\text{C}$ の条件の下でえられた曲線例をFig. 2に示す。一般に熱線の温度は、試料との接触前には一定( $T_n$ )に保たれるが、接触後には種々な理由によつて変動する。この接触後の温度が以後問題となる温度であつて、その極大値を $T_h$ 、極小値を $T_l$ で表わすこととする。例えば同図の $T_n=700$ の曲線では、最初 $700^\circ\text{C}$ の熱線が試料に触れると温度は急激に $T_l=474^\circ\text{C}$ まで下降し、約10秒の誘導期をへて上昇し $T_h=570^\circ\text{C}$ に達し、再び $T_l=485^\circ\text{C}$ に下り、以後同じような振動を繰り返す。なお、 $T_n=1,000$ と $850$ の曲線では時間軸が倍に拡大されている。一般にこれらの波形は不規則であり、また再現性にも乏しいが、ここで注目される事柄は、熱線分解中に熱線の温度は $T_n$ あるいは他の一定値を維持せず、ある温度範囲( $T_l \sim T_h$ )を変動することである。

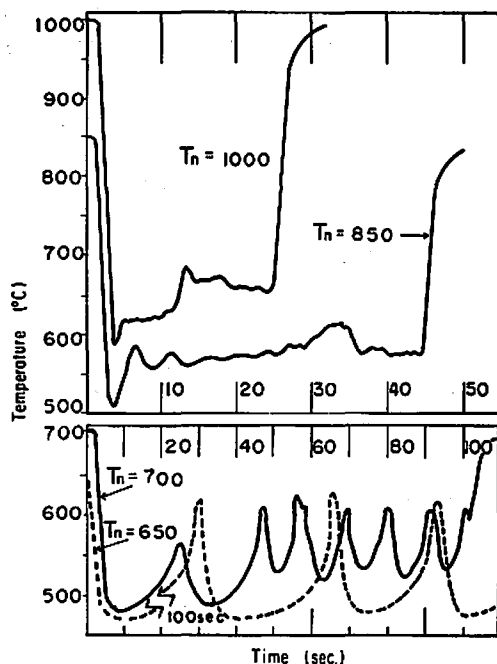


Fig. 2 Patterns of fluctuations in temperature obtained for each nominal temperature ( $T_n$ ) in the hot-wire pyrolysis of ammonium perchlorate

次に、温度波形のピークの時刻と分解のはげしい時刻とが、ほぼ一致することは目視によつてもわかるが、次の実験によつて分解と温度との相対的関係をしらべた。すなわち、熱線温度と熱線移動距離の両変化を同時に記録した。その結果を温度曲線( $T \sim t$ )と速度曲線( $r \sim t$ )に直してFig. 3に示す。なお、この実験には、特に振動波形を明瞭に表わすために $\text{Cr}_2\text{O}_3$  5%添加過安試料を用い、 $T_n=800^\circ\text{C}$ の条件を選んだ。本触媒を添加しても過安単体の振動曲線とほとんど変ら

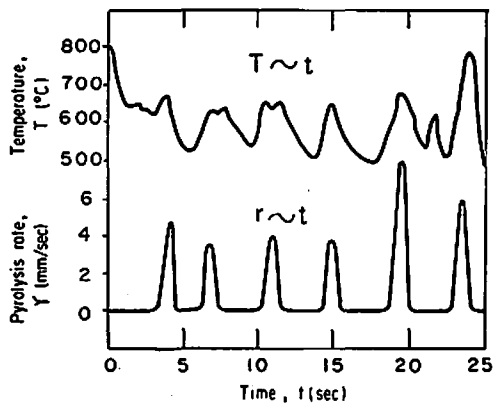


Fig. 3 Correlation between the fluctuating temperature and pyrolysis rate

ないことは後でのべる。また、算出速度値( $r$ )については、移動距離が小さいため極めて精度は低い、 $r$ のピーク位置がはげしい分解時を示すことはつきりとわかる。同図によれば、 $T \sim t$  曲線と  $r \sim t$  曲線とは一致した振動周期を示し、熱線の動作は停止と移動を繰り返す、それと同じ時刻に温度の極小と極大があらわれることがわかる。

以上の実験結果をまとめると次のようにいえる。すなわち、普通、熱線法では速度と温度にいずれも巨視的な平均量をあてているが、実際には上述のような速度と温度との対応した変動がある。これらの関係をよく検討した上で、速度式に適用しうる諸数値を決めることが望ましい。

### 2) 分解温度の吟味

前項で測定された変動温度がどの、どのような状態の温度であろうかということがまず問題となる。過単体試料を用い、押しつけ荷重を30gと90gとした場合について、各  $T_n$  (550~1,000°C) に対する  $T_h$  の最大値(白丸)と  $T_i$  の最小値(黒丸)の関係を Fig. 4 に示す。白と黒の丸を結ぶ線は振動する全温度範囲を表わす。温度振巾は常にこの全範囲にわたるわけではなく、最初は最低値に近い範囲の振巾から、次第に最高値に近い範囲のそれに移るのが普通である (Fig. 2 参照)。黒丸に×印は分解不可能の場合であつ

て、30gの時には  $T_n=580^\circ\text{C}$ 、90gの時には  $T_n=550^\circ\text{C}$  の条件の下で起り、それぞれ  $T_i=430^\circ\text{C}$  と  $420^\circ\text{C}$  とを保つまま分解を起さないことを表わす。破線は30gの場合の最低分解温度線を描いたものだが、その形状を90gの場合にも全く同じ位置に記入した。

以上の図形あるいは分解時の目視観察にもとづき、次の二点を吟味する。まず最低分解温度線の形状ならびに位置が、30gと90gとにおいてほぼ一致したことから、熱線の温度と荷重とは無関係であるといえることができる。普通、荷重は熱線と薬との接触状態に関係する量であり、概念的には荷重が大きい程、境界の厚みが小さく、伝導による熱線の熱損失は大きいと考えられる。それ故、90gではその最低線は30gの場合より低温側へずれることが期待される。この期待に反した上記結果は、熱線温度が熱伝導損失とは別に、何か大きな熱源に支配されているという事実を示唆する。そのような熱源として次のものが考えられる。すなわち、Powling<sup>2)</sup> あるいは Anderson<sup>3)</sup> らによれば、低温分解の際、昇華と同時に固相分解が起り、統いて分解活性ガスと固相との不均一反応、あるいは分解および解離ガス間の均一反応が起るといわれ、固相にも気相にも熱源が存在する。

それでは、ここで熱電対によつて測定される熱線温度とは、いずれの相に相当するものであろうか。熱電対と熱線との溶接部の顕微鏡観察によれば、熱線の太さとほぼ等径の、球状の熱電対先端部が熱線に接着された状態が認められる。つまり熱線の太さに対して、熱電対感温部分はほぼ等しい空間を占めている。一方、分解時の観察によれば、熱線が試料中を移動する時、溶接部は分解面と反対側か横側に位置している。また加熱誘導期には固体試料面上に発煙はみられないが、温度曲線のピーク時には著しい分解煙に熱電対はさらされる。以上の観察を総合すると、熱電対は誘導期と分解期とで温度の二態を測定すると考えられる。すなわち、前記温度曲線の  $T_i$  に相当する時期には熱線そのものの温度、つまり熱線と分解面との平衡温度を測り、 $T_h$  に相当する曲線ピーク時期には気相側の分解ガス温度、もしくはガスふん囲気にある熱線の平衡温度を測ると推定される。仮にこのように考えるならば、熱線分解法でえられる分解速度は固体の消失速度であるから、その速度に対応する温度は固体分解面に関係する温度、すなわち  $T_i$  に相当する温度でなければならない。

### 3) アーレニウスプロット

前項の吟味によれば、温度曲線にあらわれる幾つかの  $T_i$  値の中から、分解速度と相関性をもつ量の選び方が問題となる。ここでは次のような理由から、 $T_i$

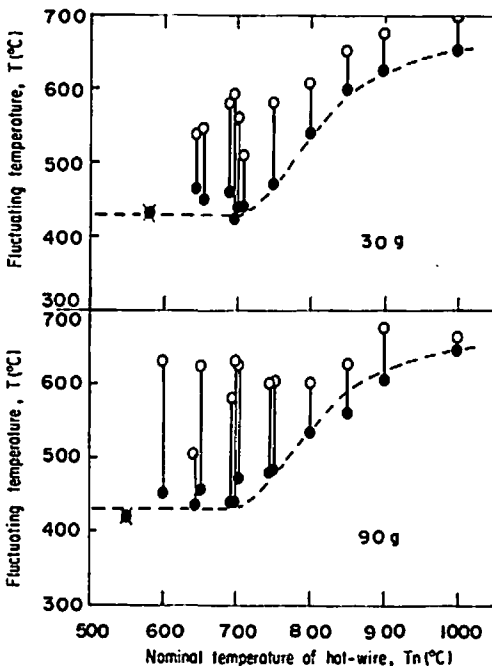


Fig. 4 Influence of force pressing the sample against the hot-wire on fluctuating temperature

の最小値を除いた残りの  $T_i$  の平均値をとりあげた。すなわち、最初  $T_n$  の熱線を試料に接触した時、熱線が急冷されて  $T_i$  最小値となることが多く、この状態はそれ以後の  $T_i$  状態とは区別して考えられること、さらに、分解速度の測定値は、熱線が5mmほど薬中に入った点から、約7mm間隔の点でえられていること、などの理由による。

このような考えにしたがい、 $T_i$  の平均値を分解面温度 ( $T_s$ ) と仮定して  $\log r \sim 1/T_s$  プロットを試みた。Fig. 5 には本実験の測定点を黒点で、比較に用いた文献値を白点で示した。同図によれば  $T_i=500\sim 700^\circ\text{C}$  の範囲では Coates<sup>7)</sup> および Barrère<sup>8)</sup> のデ

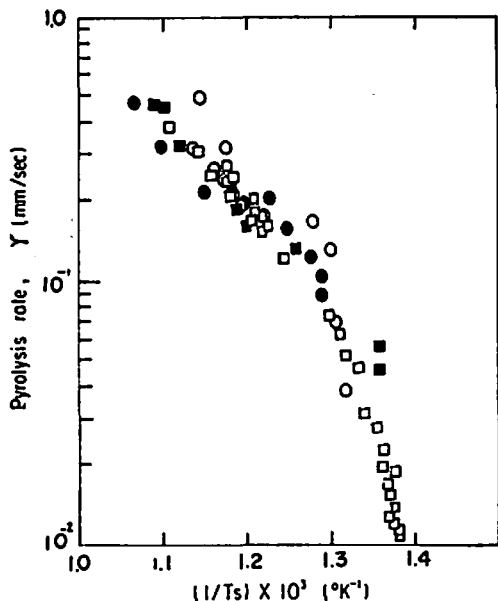


Fig. 5 Pyrolysis rate versus  $1/T_s$  for ammonium perchlorate:

- observed at 30 gr. wt.,
- observed at 90 gr. wt.,
- ref. (7),
- ref. (8)

ータとよく一致することがわかる。したがって計算された  $E_a$  値も 18.3 kcal/mol であつて、彼らの 20 kcal/mol と近似する。また Powling<sup>9)</sup> は圧縮成型した過安を分解する場合には、粉状過安を分解する場合 ( $E_a=30$  kcal/mol) と違って、 $E_a=20$  kcal/mol となると述べており、現状ではこの数値の信頼度は高いと考えられる。したがって以上の相似結果は前記の仮定 (平均  $T_i=T_s$ ) を支持するといえる。

#### 4) 触媒添加過安の場合

触媒を添加した過安試料について 1) 前項と同様な温度測定を行なつた結果、添加量と無関係に振動曲線

は触媒の種類によつて二つに分けられた。すなわち、過安単体の場合の曲線に類似するタイプと、それと全く異なるタイプの二つで、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{NiO}$  は前者に、 $\text{CuO}$  と  $\text{CC}$  は後者に属する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{NiO}$  添加過安の分解については 3) 項でのべた事柄と類似するので、同様な方法で  $T_s$  を求めアレーニウスプロットをとつた。その結果を Fig. 6 に示す。500~750°C の範囲でえられた  $E_a$  は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  では 9.1 kcal/mol、 $\text{NiO}$  では 7.6 kcal/mol であり、過安単体のそれに比べて小さい。これと直接比較しうる文献値がないので、次のような粗い類推を試みる。Jacobs<sup>9)</sup> は  $\text{CC}$  添加過安の低温熱分解 (220~280°C) で  $E_a=31$  kcal/

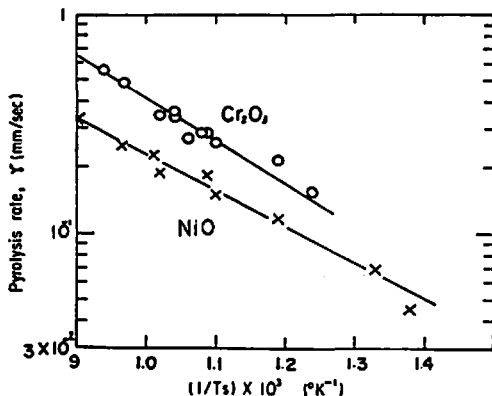


Fig. 6 Pyrolysis rate versus  $1/T_s$  for mixtures of AP/catalyst (95/5)

mol を、さらに高温の発火点試験 (300~500°C) で 12.2 kcal/mol をえている。一方 Hermoni<sup>10)</sup> は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  添加過安の低温分解 (210~230°C) で 27 kcal/mol をえている。したがって本高温分解の 9.1 kcal/mol の値は前例の割合からみて異常な数値とは思われない。

$\text{CuO}$  あるいは  $\text{CC}$  添加過安の分解については、Fig. 7 に示されるごとく、温度曲線は前例 (Fig. 2) のような大振巾の振動でない。また振動数も多い (時間目盛に注意)。すなわち、 $T_i$  は実験開始直後だけにあられ、以後、急昇した温度 ( $T_h$ ) は微振動ではあるが、ほぼ一定した値を持続する。したがってこの場合には  $T_i$  の平均値をとることができない。また  $T_h$  は約 850°C から 950°C の範囲にあつまるので、それぞれの触媒について  $T_n$  と平均  $T_h$  との関係をとり、Fig. 8 のように緩傾斜の直線となり、 $T_h$  が  $T_n$  にほとんど依存しないことを表わす。このことは、 $T_h$  が熱線以外的高温熱源に支配されていることを示唆するが、一般にこれらの試料の分解時には烈しい発炎をとまうこと、また既述のように熱電対感温部が熱線とほぼ

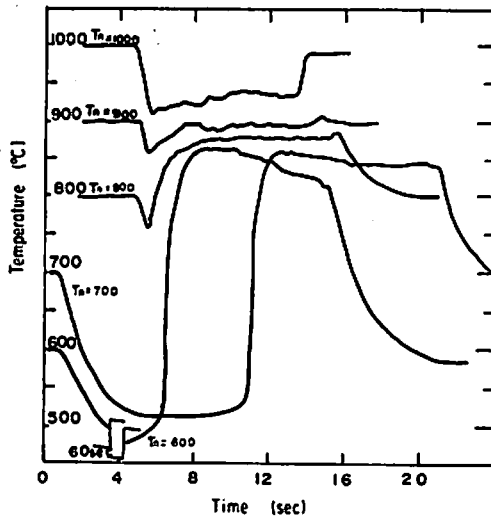


Fig. 7 Patterns of fluctuations in temperature obtained for each nominal temperature ( $T_n$ ) in the hot-wire pyrolysis of a mixture of AP/CC (95/5)

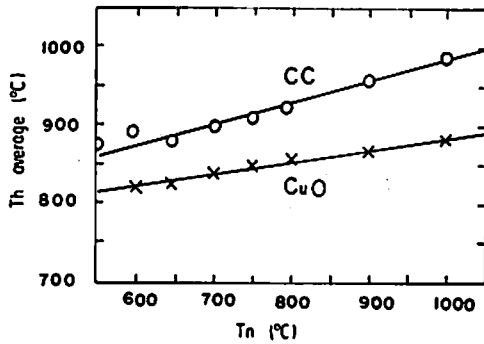


Fig. 8  $T_n$  versus  $T_h$  average for mixtures of AP/catalyst (95/5)

同等の空間を占めることなどの事実から、 $T_h$  はおそらく気相反応熱に支配された温度であつて、分解面温度ではないと考えられる。一方、 $T_i$  は接触開始から発炎分解までの誘導時間に関する温度であるから、発火点試験に類似した処理方法も考えられる。しかし本実験では時間の測定精度を考慮しなかつた為、検討できるようなデータがえられていない。

最後に  $T_n$  について考える。見かけ上分解時の熱線温度がたとえ  $T_h$  であつても、それは前述のように気相温度であるというならば、実際の分解面は熱線そのものの公称温度  $T_n$  の支配下にあるとも考えられる。すなわち  $T_n = T_i$  と考えて、仮にこのアーレニウスプロットをとると Fig. 9 がえられる。同図によれば、いずれの試料についても低温側 (550~700°C) の

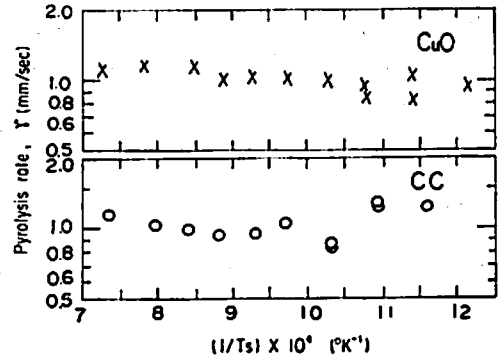


Fig. 9 Pyrolysis rate versus  $1/T_i$  for mixtures of AP/catalyst (95/5)

プロットがばらつき、かならずしも直線がえられぬこと、また  $T_n$  の変化に対し  $r$  の変化量が異常に小さいことなどが示される。これらのことから本プロットの数値に疑問が抱かれるが、おそらくその原因は  $T_n = T_i$  の仮定によるものと考えられる。以上の吟味によれば、CuO あるいは CC 添加過安のように発炎分解する試料では、熱線法から分解面温度を求めない故、アーレニウス式を適用することができないという結論に達する。

#### IV) 総括

本来、熱線分解法とは固有の熱線温度に支配された分解速度の実験を指すが、本実験では、熱線に接触した熱電対によつて、この熱線温度を常に監視するかわら、分解面温度の実体を吟味した。この結果次の事柄を知つた。

(1) 熱線は分解面における発生熱の影響を極めて受け易く、その結果、変動は熱線の温度振動の形であられる。

(2) 振動波形は添加触媒の種類によつて異なり、熱発生状況がそれぞれ異なることを示す。一方、目視によれば、過安単体あるいは  $Cr_2O_3$  または NiO 添加過安では、分解時、発炎を伴わず、CC または CuO 添加過安では発炎を伴う。したがつて熱線温度へおおよそ気相反応熱の影響は、後者の場合極めて大きい。

(3) 発炎を伴わない場合、温度振動波形にもとづき、最低温度を除く極小点の平均温度をとり、この値を分解速度に対応する分解温度とすることができる。しかし、発炎を伴う場合にはこの温度を定めることはできない。

終わりに、本実験に協力した防大噴進材料研究室の萩原助手に、ならびに装置の考案製作に努力した研究科学生坂田および児玉両君に厚く感謝する。

## 文 献

- 1) 本誌, 解説2項参照
- 2) M. K. Barsh et al., Rev. Sci. Instr., 29, 392 (1958)
- 3) J. F. Lieberherr, 12th Symp. on Comb., 533 (1969)
- 4) The Harshaw Chem. Co., "Harshaw Catalysts" 18 (1962)
- 5) J. Powling, 11th Symp. on Comb., 447 (1967)
- 6) R. Anderson, et al., AIAAJ, 2, 179 (1964)
- 7) R. L. Coates, AIAAJ, 3, 1257 (1965)
- 8) M. Barrère & F. A. Williams, "Advances in Tactical Rocket Propulsion", AGARD Conf. Proceedings No. 1, p. 56 (1968)
- 9) P. W. M. Jacobs & A. Russell-Jones, 11th Symp. on Comb., 457 (1967)
- 10) A. Hermoni & A. Salmon, 8th Symp. on Comb., 656 (1962)

## Estimation of the Temperature of Decomposing Surface in the Hot-Wire Pyrolysis

by Takeshi Ito

In the hot-wire pyrolysis method it has been assumed that the linear decomposition rate of a solid substance is controlled by a temperature equal to the steady-state temperature of the interface between the hot-wire and the substance. Under these conditions the kinetics of the decomposition could be handled by the Arrhenius equation. The treatment had a difficulty, however, in finding the real temperature.

In this experiment the temperature is measured by the alumel-chromel thermocouple which is welded directly to the hot-wire. The results obtained show the occurrence of perturbations in temperature-time evolution during the decomposition. In certain cases the curve of perturbations is a figure of intermittent vibration and in other cases the curve is a figure of continuous vibration of high temperatures. The value of the surface temperature which is available for Arrhenius plots can be obtained only from the former.

(Defense Academy, Yokosuka)

## ニ ュ ー ス

### 削井用のロケット

削井用のロケットがソ連のミハイル・トシフェロフによつて考案されたが、これは熱いガスジェットを使つて土や岩に穴をあけ、ドリルを回しながら、所定の方角へ侵入してゆく。普通の土ならば毎秒3.3mの速度で深さ約2900mまで到達する。花こう岩盤での穴あけ速度は毎分約4m。このロケッ

トは固体燃料を使い、燃焼室の内圧は2500気圧。熱いガスのジェットが土や岩をくだき、別のいくつかのジェットがドリルをまわし、土や岩を排出する。これは現行のどの削井法より安くつくという。

(マシン・デザイン 42巻5号45頁 日刊工業新聞 45.5.13) 伊藤功一