

# Mg/TF パイロラントの燃焼速度

桑原卓雄\*, 落合利昶\*\*

金属と酸化剤とを混合した高エネルギー物質の燃焼速度特性を求めた。高エネルギー物質はいわゆるパイロラントと称せられる。パイロラントにはMgの粒径と形状及びテフロン（TF）の粒径を変えて試製して試験に用いた。燃焼速度測定結果より、燃焼特性は従来の固体推進薬とは大きく異なることが得られた。燃焼速度はMgとTFの粒径及び混合比によって大きく変わり、最大燃焼速度は燃料リッチの領域にあることが得られた。パイロラントの燃焼速度は単位体積当たりに含まれているMg粒子の表面積に比例して増加し、Mg粒子表面近傍の反応によって燃焼速度が律速されていることが得られた。

## 1. 概要

マグネシウム (Mg) とテフロン (TF と略) とを混合したパイロラント (金属と無機または有機化合物とを混合した高エネルギー物質) は現用のコンポジット推進薬やダブルベース推進薬への着火薬をはじめ赤外線放射物としての適用が考えられている。パイロラント中のMgは燃料として用いられ、TF中に含まれているフッ素が酸化剤として用いられる。Mg/TFパイロラントは種々利用されてきているが燃焼特性の研究はあまり行われていない<sup>1-3)</sup>。本研究においては、Mgの粒径、形状、混合量とTFの粒径をパラメータに燃焼速度特性を求めるとともに、Zr等の燃焼速度触媒を混合したものも用いた。金属とTFでは機械的強度が小さいので、機械的強度を改善するためにバインダーにバイトンをもちい、混合量は5~12wt%とした。バイトンを12wt%混合したとき0.1MPaにおける理論断熱火炎温度はMgを30wt%混合したときに極大値3271Kに達し、このときにはほぼ化学量論比に相当するものと考えられる。理論断熱火炎温度が極大値をとる領域ではMg/TFパイロラントは燃焼しないが、Mgの混合量を増加し、Mgの混合量が55wt%以上80wt%

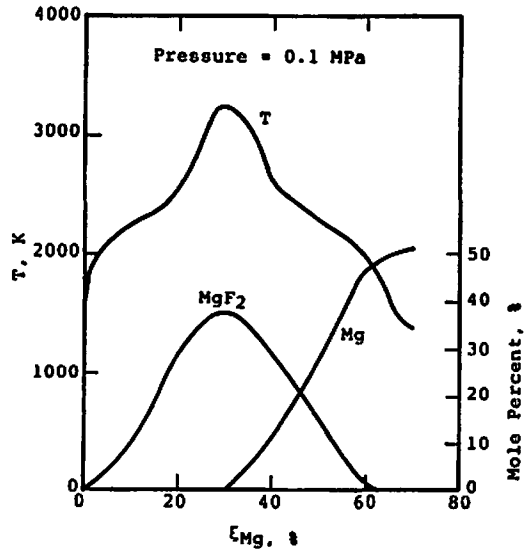


Fig. 1 Adiabatic flame temperature and mole percent of products for Mg/TF pyrolants as a function of  $\xi_{Mg}$ .

の領域で燃焼する。

## 2. 理論性能

燃焼圧力0.1MPaにおけるMg/TFパイロラントの理論断熱火炎温度<sup>4)</sup>を求めてFig. 1に示す。バイトンの混合量は12wt%で一定であり、残りの88wt%はTFとMgである。Mgの混合量 $\xi_{Mg}$ を30wt%にしたとき火炎温度は極大値3271Kに達している。更にMgの混合量を増加していくと火炎温度は減少する傾向にある。Mgの混合量が0wt%のとき、すなわちMgを混

1992年8月5日受理

\*日産自動車株式会社 航空事業部 研究開発センター  
〒350 埼玉県川越市市場町21-1  
TEL 0492-31-1111  
FAX 0492-31-1116

\*\*細谷火工機技術開発センター  
〒197 東京都秋川市大沢 1847  
TEL 0425-59-2578  
FAX 0425-59-2413

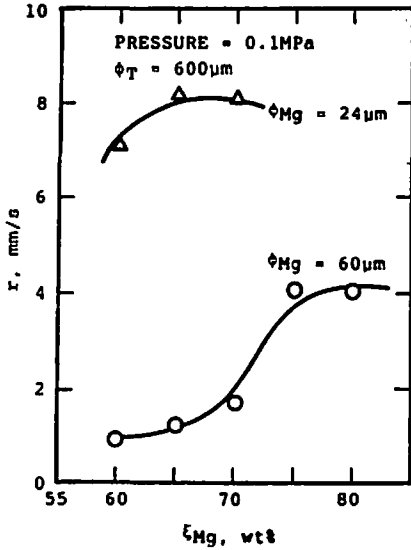


Fig. 2 Burning rate of Mg/TF pyrolants as a function of  $\xi_{Mg}$  at different diameters of Mg particle  $\phi_{Mg}$ .

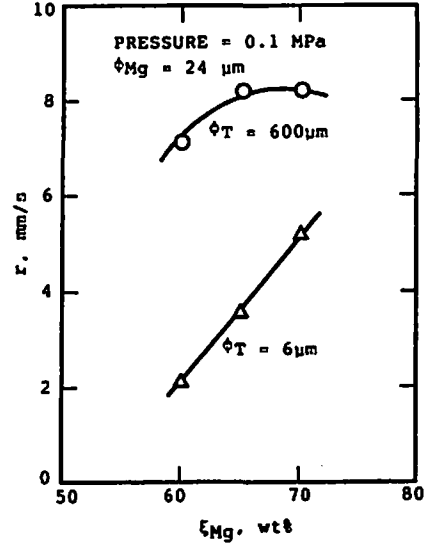


Fig. 3 Burning rate of Mg/TF pyrolants as a function of  $\xi_{Mg}$  at different diameters of TF particle  $\phi_T$ .

合していないTFとパイトンだけの場合、断熱火炎温度は1330Kである。さらにMgと燃焼生成物であるMgF<sub>2</sub>のモル百分率を求めて、Fig. 1に示した。火炎温度が最大となる $\xi_{Mg}$ =30wt%のときにMgF<sub>2</sub>のモル百分率は最大になり、Mgを混合していくとMgが生成されると同時にMgF<sub>2</sub>は減少していく。このことから $\xi_{Mg}$ =30wt%のときに化学量論比に達しているものと考えられる。

### 3. 実験結果及び考察

試料は、Mg/TFを混合したのち $\phi 20 \times 20$ mmの大きさにプレスで圧縮成型し燃焼試験に用いた。大気中に試料をセットして着火薬で推進薬上面に点火し燃焼させ、燃焼状況をビデオカメラで撮影し解析し、燃焼速度の測定を行った。雰囲気ガスは空気であり、空気中の酸素により燃焼速度への影響が生じるものと考えられるが、反応相が薄いため影響は小さく無視しうるものと考えられる<sup>3)</sup>。同一条件で2回以上燃焼試験を行い燃焼速度の再現性を確認した。熱分解特性は約5mgの試料を熱重量分析計を用い、圧力0.1MPa、窒素ガス雰囲気、昇温速度0.33K/sの条件で測定した。

#### 3.1 Mgの混合量と燃焼速度との関係

Mgの混合量 ( $\xi_{Mg}$ ) と燃焼速度の関係を求めてFig. 2に示す。TFの平均粒径は600 $\mu$ mでMgの平均粒径は24 $\mu$ mと60 $\mu$ mのものを用いた。Mgの粒径 ( $\phi_{Mg}$ ) が24 $\mu$ mで、 $\xi_{Mg}$ が60wt%のとき燃焼速度は7mm/sで、 $\xi_{Mg}$ が70wt%のとき8mm/sに増加している。 $\phi_{Mg}$ =60 $\mu$ m

のとき $\xi_{Mg}$ を60wt%から80wt%に増加すると燃焼速度は約1mm/sから4mm/sに増加している。Mgの粒径が小さいパイロラントの燃焼速度はMgの粒径が大きいパイロラントに比較して、 $\xi_{Mg}$ が60~70wt%のとき、4倍から7倍大きく、粒径が燃焼速度に大きく影響している。

TFはMgと異なりプレスするとMgに密着して形状を変えるが、TFの初期粒径を変えたときの燃焼速度特性をFig. 3に示す。TFの粒径は6 $\mu$ mと600 $\mu$ mの2種類を用いた。Mgの粒径は24 $\mu$ mであり、燃焼圧力は0.1MPaである。TFの粒径が6 $\mu$ mのときMgの混合量が60から70wt%に増加すると、 $\xi_{Mg}$ の増加で燃焼速度は増加している。Mgの混合量が60wt%でTFの粒径が6 $\mu$ mのとき燃焼速度は2.1mm/sであるのに対してTFの粒径が600 $\mu$ mのとき燃焼速度は7mm/sと約3.3倍に達している。TFとMgとパイトンを混合してプレスしているが、混合前のテフロンは燃焼速度に大きく影響している。

#### 3.2 断熱火炎温度と燃焼速度との関係

断熱火炎温度 (Tf) が燃焼速度に及ぼす効果を明らかにするために、Tfと燃焼速度との関係をFig. 4に示す。Mgの粒径は24 $\mu$ mで一定であり、TFの粒径は6, 600 $\mu$ mの2種類を用いた。細粒のテフロンを用いたとき断熱火炎温度が増加すると急激に燃焼温度は減少している。一方、大粒のTFを用いたときには燃焼速度は徐々に減少している。このように断熱火炎温度、

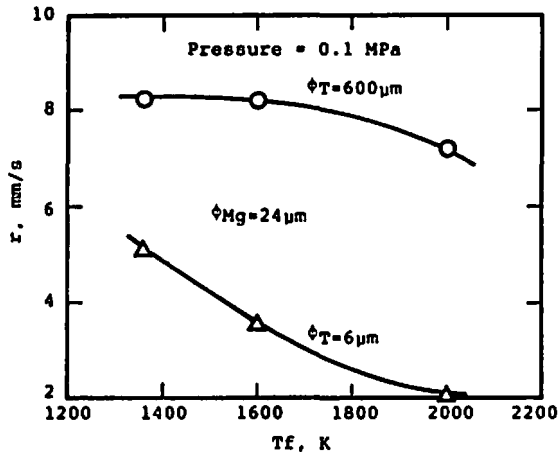


Fig. 4 Burning rate of Mg/TF pyrolants as a function of Tf at different diameters of TF particle  $\phi_T$ .

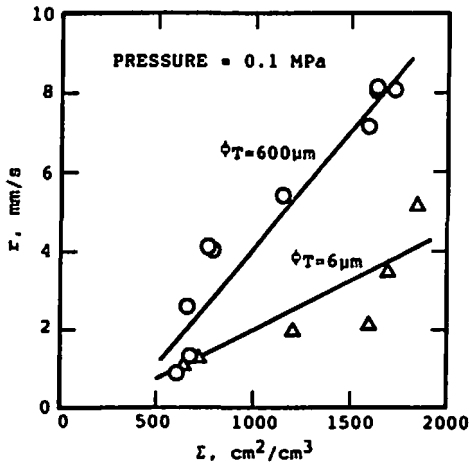


Fig. 5 Burning rate of Mg/TF pyrolants as a function of  $\Sigma$  at different diameters of TF particle  $\phi_T$ .

すなわち最終火炎温度の増加は燃焼速度の増加に寄与していないことが得られた。

### 3.3 Mgの表面積と燃焼速度の関係

Mgの粒子の表面積を求めるため電子顕微鏡を用いてMg粒子を300倍に拡大して観察した。粒径はばらついているが形状は球形で、平均粒径を用いて表面積を算出した。単位体積当たりに含まれているMg粒子の表面積 $\Sigma$ と燃焼速度の関係をFig. 5に示す。燃焼圧力は0.1MPaである。Mgの表面積 $\Sigma$ を増加することで燃焼速度は増加する傾向にある。表面積が $600 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ で、TFの粒径が $6 \mu\text{m}$ のとき燃焼速度は $1 \text{ mm/s}$ で、TFの粒径が $600 \mu\text{m}$ のとき燃焼速度は $2 \text{ mm/s}$ である。

表面積が $1800 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ に増加すると、TFの粒径が $600 \mu\text{m}$ のとき、燃焼速度は約 $9 \text{ mm/s}$ で、TFの粒径が $6 \mu\text{m}$ のとき、燃焼速度は約 $4 \text{ mm/s}$ と表面積が3倍に増加することで燃焼速度は4-4.5倍に増加している。さらに、TFの粒径によって燃焼速度はおおきく変わっているが、Mg粒子の表面積に比例して燃焼速度は増加している。

Mgの形状を変えたときの燃焼速度特性を求めた。パイロラントの組成はMg/TF/バイトン=65/30/5 wt%である。りんべん状のMgの粒径は $64 \mu\text{m}$ 相当であり、球形のMgの粒径は $60 \mu\text{m}$ である。燃焼面積の小さな球形のMgを用いたとき燃焼速度は $1.29 \text{ mm/s}$ であり、燃焼面積の大きなりんべん状のMgを用いたとき燃焼速度は $7 \text{ mm/s}$ と大きく増加している。このようにMg/TFパイロラントの燃焼速度はMg粒子の表面積に大きく影響を受け、Mg粒子の表面近傍の反応によって燃焼速度が律速されているものと考えられる。

### 3.4 混合物の燃焼速度への効果

Mg/TFパイロラントの燃焼速度を増加する物質として考えられるZr, Bを用いて燃焼速度特性を求めた。Mgを65wt%, TFを30wt%, バイトンを5wt%とし、Zrをさらに混合してパイロラントを成型しパイロラントの燃焼速度の増加量 $t$ とZrの混合量との関係をFig. 6に示す。Mgの粒径は $60 \mu\text{m}$ でTFの粒径は $600 \mu\text{m}$ である。燃焼圧力は0.1MPaである。Zrを5wt%, 10wt%と増加して行くと燃焼速度の増加量 $t$ は1.4に達している。Zr10wt%まではMg/TFパイロラントの燃焼速度を増加する傾向にあることが得られた。バイトンの種類は異なるが、混合量の同一のものを用いてBを混合するとZrと同様に燃焼速度は増加してい

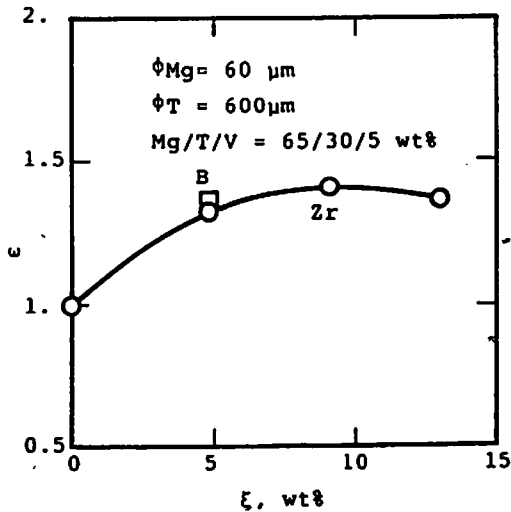


Fig. 6 Burning rate ratio  $\epsilon$  of Mg/TF pyrolants as a function of  $\xi_{Zr}$ .

る。

### 3.5 Mgの燃焼効率

熱重量分析は昇温速度0.33K/s, 圧力0.1MPa, 雰囲気ガスに窒素を用いて実施した。1073Kまで昇温し大気温度にもどした後, 残さの重量を測定した。残さがすべてMgまたはMgF<sub>2</sub>であると仮定し, MgF<sub>2</sub>の量を算出し, Mgの反応割合をMgの燃焼効率 $\eta_{Mg}$ と定義した。

$$\eta_{Mg} = W(MgF_2) / W(Mg) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

ここで $W(MgF_2)$ はMgF<sub>2</sub>中のMgの重量,  $W(Mg)$ は初期試料に含まれるMgの重量である。Mgの混合量が, 62.3wt%以上になるとFig. 1に示すように理論計算上MgF<sub>2</sub>は生成されない。しかし, 3. 3項で示したように, Mgは表面から反応していることから,  $\xi_{Mg} \geq 62.3\text{wt}\%$ でもMgF<sub>2</sub>は生成するものと仮定した。

Mg/TFパイロラントのMgの燃焼効率 $\eta_{Mg}$ とMgの混合量との関係をFig. 7に示す。Mgの混合量は50wt%から80wt%に増加しMgの平均粒径は24 $\mu\text{m}$ の細粒を用いTFの粒径を6, 600 $\mu\text{m}$ と変えた。Mgの混合量を増加することでMgの燃焼効率は減少している。Mg粒子1つ当たりの表面からの燃焼深さ $\delta$ もMgの混合量を増加することで減少している。このことから, Mgの混合量が少ない領域ではMgがTFと反応しやすいが, Mgの重量割合が少ないため単位重量当たりの発熱量が小さく燃焼速度の増加につながらないものと考えられる。 $\xi_{Mg} = 65\text{wt}\%$ のとき, TFの粒径を小さくすることで, Mgの燃焼効率は約30%から20%に低下している。このようにTFの粒径によってMgの燃焼効率に大きく影響してくることが得られた。Mg粒子

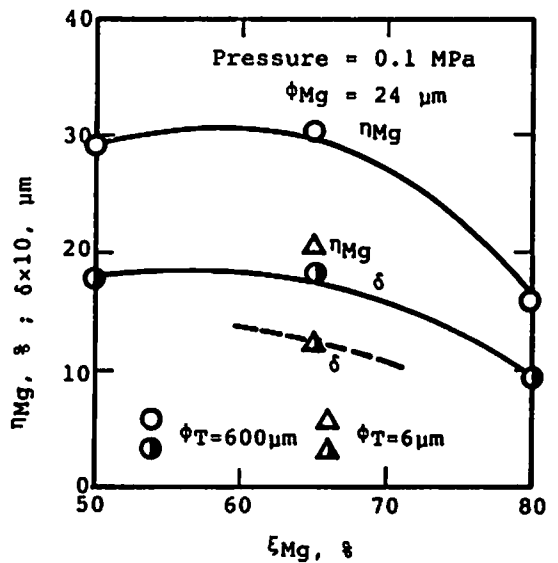


Fig. 7 Combustion efficiency and burning depth of Mg as a function of  $\xi_{Mg}$ .

一つ当たりの表面からの燃焼深さ $\delta$ はMgの混合量を増加することで減少する傾向にある。50から80wt%にMgの混合量を増加することで $\delta$ は1.8 $\mu\text{m}$ から1 $\mu\text{m}$ へ大きく減少している。一方, TFの粒径を6 $\mu\text{m}$ と小さくすることで,  $\delta$ も減少している。Mgは表面の薄層のみ反応して, 全体が一様に反応していない。燃焼表面薄層の反応により燃焼速度が律速され, Mg/TF/パイロンが化学量論比 $\xi_{Mg} = 30\text{wt}\%$ のときに燃焼速度は最大値をとらず, Mgが過剰に存在する領域で燃焼速度は最大値をとっている。

### 4. Mg/TFパイロラントの燃焼モデル

Mg/TFパイロラントの熱伝導率は現用のAP系コンボジット推進薬に対して約6倍と大きい。これは金属成分が多量に混合されているためである。Mg/TFパイロラント中のMgはさらに良導体であり, Mgの表面に伝った熱はパイロラントを一様に加熱するよりもMg粒子を先に加熱するものと考えられる。燃焼モデルをFig. 8に示す。Mg粒子が高温のガスにさらされると気相等から熱が流入し, Mgは一定の温度に達し, Mg粒子周辺のTFが分解し, Mgと反応を開始する。Mg粒子近傍のTFの分解量が増加して, Mg粒子の下側の分解ガスの圧力でMgを気相へ放出する。その後, 同じように次のMgを加熱して同様の過程を繰り返す。反応過程における仮定をまとめると次の4項になる。

- (1) パイロラントの燃焼速度はMg粒子の燃焼速度で決定する。
- (2) Mg粒子内に温度分布はなく表面から一様に反

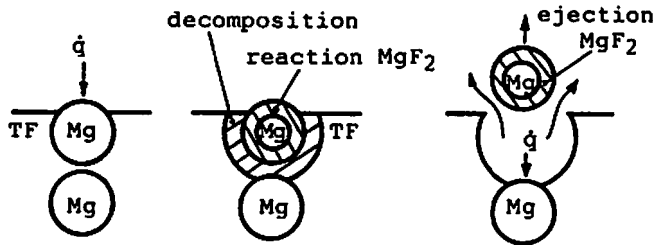


Fig. 8 Combustion model of Mg/TF pyrolants.

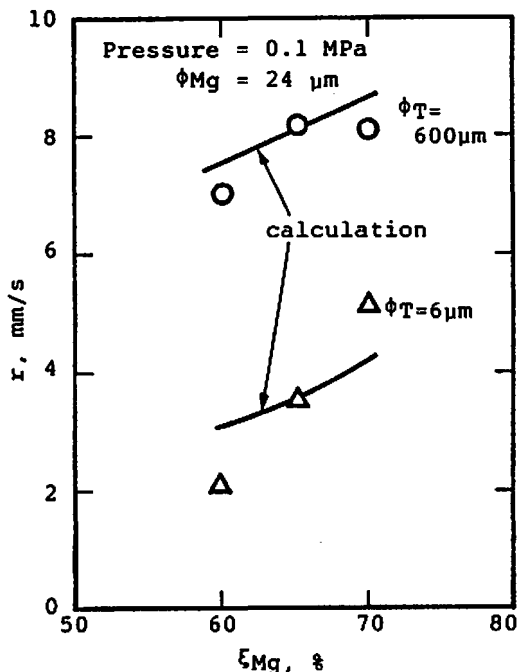


Fig. 9 Theoretical and experimental burning rates.

応する。

- (3) Mg粒子は表面から深さ $\delta$ 反応すると気相へ放出される。
- (4) Mg粒子の反応速度 $r_p$ はTFの粒径の関数である。

以上の関係を数式化すると、燃焼速度 $r$ は単位長さを時間で割ったもので得られることから、

$$r = 1/t \cdot m \dots\dots\dots (2)$$

となり、

$$t = \delta/r_p$$

単位長さ当たりに含まれる粒子の数 $m$ は単位体積当たりの $1/3$ 乗で得られ、

$$m = n^{1/3} = 1/\phi_{Mg} (\rho_{Mg} / \pi / 6 \rho_{Mg})^{1/3} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ゆえに、

$$r = 1/\delta (1/\rho_{Mg})^{1/3} (\pi/6 \cdot \rho_{Mg})^{1/3} \cdot r_p \cdot \phi_{Mg} \dots (4)$$

である。ここで、 $\phi_{Mg}$ :Mgの粒径、 $m$ :単位長さ当たり

に含まれる粒子の数、 $n$ :単位体積内に含まれる粒子の数、 $r$ :Mg/TFパイロラントの燃焼速度、 $r_p$ :Mg粒子の反応速度、 $t$ :Mg粒子1つ当たりの反応時間、 $\delta$ :反応深さ (Fig. 7の値を用いる)、 $\rho$ :パイロラント密度、 $\rho_{Mg}$ :Mgの密度、 $\xi_{Mg}$ :Mgの混合量である。以上のことから、Mg/TFパイロラントの燃焼速度 $r$ は $\xi_{Mg}$ および $\delta$ の関数としてあらわされる。(4)式の $r_p$ は $\xi_{Mg}=65\text{wt}\%$ の時のパイロラントの燃焼速度 $r$ を用いて求める。Mgの粒径 $\phi_{Mg}=24\mu\text{m}$ と一定でTFの粒径が $\phi_T=600\mu\text{m}$ のとき $r_p=0.63\text{mm/s}$ 、TFの粒径 $\phi_T=6\mu\text{m}$ のとき $r_p=0.20\text{mm/s}$ となる。TFの粒径により、反応速度が異なるのは、実際Mgとの接触面積が異なるためと考えられる。(4)式より求めた $r$ と $\xi_{Mg}$ の関係をFig. 9に示す。TFの粒径が大きい時には、計算により求めた $r$ と実験値はほぼ一致しているが、TFの粒径が小さい場合は計算値の $r$ と実験値はいくぶんずれているが、ほぼ $\xi_{Mg}$ と $r$ は理論と実験値が等しい。このことから、Mgが表面から一様に燃焼しているモデルで評価することが可能と考えられる。

### 5. 結論

- (1) Mg/TFパイロラントの燃焼速度はMgの混合量55wt%~80wt%においてMgの混合量を増加することで増加する傾向にある。
- (2) パイロラント中のTFの粒径を小さくすると燃焼速度は減少し、Mgの粒径を小さくすると燃焼速度は増加しTF、Mgの粒径により燃焼速度は大きく変化している。
- (3) パイロラントの燃焼速度は単位体積当たりに含まれているMg粒子の表面積に比例し、TFの粒径によって比例定数は異なる。パイロラントの燃焼速度は、表面近傍の反応によって律速されている。
- (4) Mg/TFパイロラントにZrを混合していくと燃焼速度は増加し、Zrを5wt%から10wt%混合すると燃焼速度は1.4倍に達している。
- (5) パイロラント中のMgの燃焼効率にはMgの混合量が少ないほど大きく、反応深さ $\delta$ はTFの粒径が大きいほど大きい。この反応深さ $\delta$ を用い

て、Mgが表面から一様に反応し、反応深さ $\delta$ でMgが気相へ放出されるモデルでパイロラントの燃焼速度を評価することができる。

#### 謝 辞

本研究を行うに当たり、種々御助言をいただきました。防衛庁技術研究本部 第3研究所 久保田2部長に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) N. Kubota and C. Serizawa, "Combustion of Magnesium / Polytetra-fluoroethylene" AIAA Paper 86-1592, 1986.
- 2) A. Peretz, "Investigation of pyrotechnic MTV compositions for rocket motor igniters," AIAA Paper 82-1189, 1982.
- 3) N. Kubota and C. Serizawa, "Combustion process of Mg/TF Pyrotechnics," Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 12, 145-148, 1987.
- 4) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations," NASA SP-273, 1971.

---

### Burning rate of Mg/TF pyrolants

by Takuo KUWAHARA\* and Toshinobu OCHIAI\*\*

Burning rate characteristics of energetic mixtures composed of metal particles and oxidizers, so called "pyrolants", were studied experimentally. The pyrolants tested were made of various particle sizes of magnesium (Mg) and polytetrafluoroethylene (TF). The burning rate was determined as a function of the diameter of Mg and TF and their mixture ratio. The results indicate that the combustion characteristics of the pyrolants appear to be different from those of conventional solid propellants used for rockets. The burning rate is very dependent on the particle sizes and the mixture ratio of Mg and TF particles. The maximum burning rate is obtained in the region of fuel-rich mixture. The burning rate increases with increasing the surface area of the Mg particles within the range of the concentration of Mg particles tested in this study. The heat produced just above the burning surface plays a dominant role on the burning rate.

(\*Research & Development Center Aerospace Division, Nissan Motor Company Ltd., Matobashinmachi 21-1, Kawagoe-City, Saitama-Prefecture, 350 Japan.

\*\*Technical & Development Center Hosoya Fireworks Co. Ltd., Oosawa 1847, Akiyawa-City, Tokyo 197, Japan.)