



Table 1 Porosity of strands

Composition (B/NaNO <sub>3</sub> )	20/80	25/75	30/70	40/60
Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	1.54	1.54	1.53	1.54
Theoretical maximum density (g/cm <sup>3</sup> )	2.13	2.10	2.07	2.01
Porosity (%)	27.7	26.7	26.1	23.4

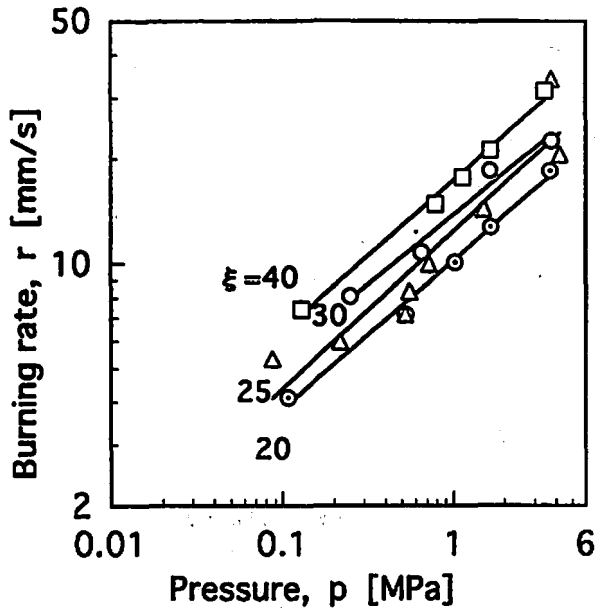


Fig. 1 Burning rate characteristics of B/NaNO<sub>3</sub> at 77K

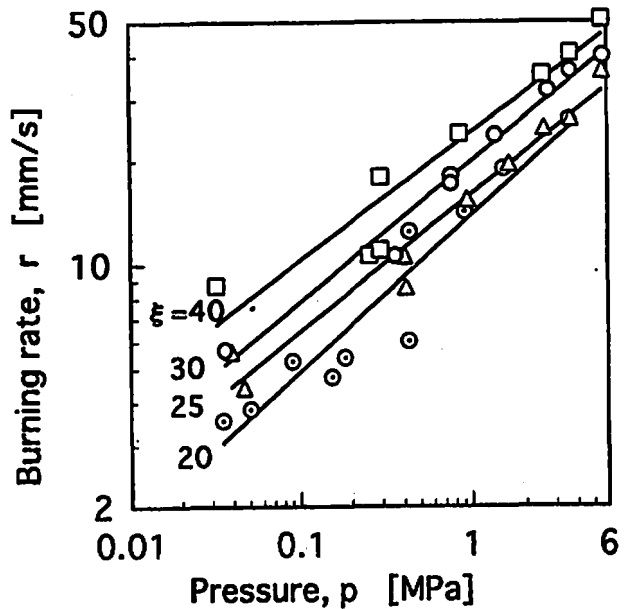


Fig. 2 Burning rate characteristics of B/NaNO<sub>3</sub> at 293K

アルゴンで置換した後、約2.5MPaのアルゴン雰囲気中で燃焼させた。燃焼残さはX線粉末回折装置(理学電気Geigerflex RAD-III A)で同定を試みた。化学平衡計算プログラムSTANJAN<sup>2)</sup>を用いて、断熱火炎温度(以後 $T_f$ と略記)、 $T_f$ における燃焼生成物と $T_f$ の生成物が298Kに冷却されたときの燃焼生成物及び定圧反応熱(以後 $\Delta H$ と略記)を求めた。 $T_f$ と $\Delta H$ の最大値付近は $\xi$ を1%ずつ変えて計算し、最大値を得た。

初期条件 温度: 298K, 圧力: 2.53MPaのArガス, 体積: 100ml

仮定した生成物

気相 B, BN, BO, BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Na, NaBO<sub>2</sub>, NaO, Na<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub>

固相 B, BN, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na, NaBO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 燃焼速度

窒素雰囲気中で $T_f$ を変えて $r$ と $p$ の関係を求めると、いずれの組成においても、 $r$ は $p$ の上昇とともに

増加し、Vieilleの法則 $r=ap^n$ に従った。ここで $n$ は圧力指数、 $a$ は定数である。いずれの組成の場合も、77K又は減圧下においても燃焼の中断は起きず、また、硝酸カリウム系で見られた $n$ の不連続な変化は認められなかった。

$T_f$ が77Kと293Kにおける各組成の $r$ と $p$ の関係をFig. 1と2に示す。 $T_f=77K$ の場合には、液体窒素が気化するために室温の場合より減圧しにくかった。 $T_f=293K$ では初期圧力を0.01MPa位まで下げることができたが、 $T_f=77K$ では初期圧力は約0.04MPa付近までしか低下せず、燃焼中の圧力上昇のため $p$ は最低でも約0.1MPaとなった。

Fig. 3に $n$ と $\xi$ の関係を示す。 $\xi$ と $T_f$ の $n$ への影響について硝酸カリウム系と比較すると、硝酸ナトリウム系の $n$ は一定で、バッチごとの変化や気温の変化の $r$ への影響は小さいことがわかった。

化学反応が律速すると $r \sim p$ 、拡散過程が律速すると $r \sim p^{1/3}$ になる<sup>5)</sup>といわれている。硝酸カリウム系は低圧力部では化学反応律速、高圧力部では拡散律速と推定された<sup>1)</sup>が、硝酸ナトリウム系では $n$ は約0.4

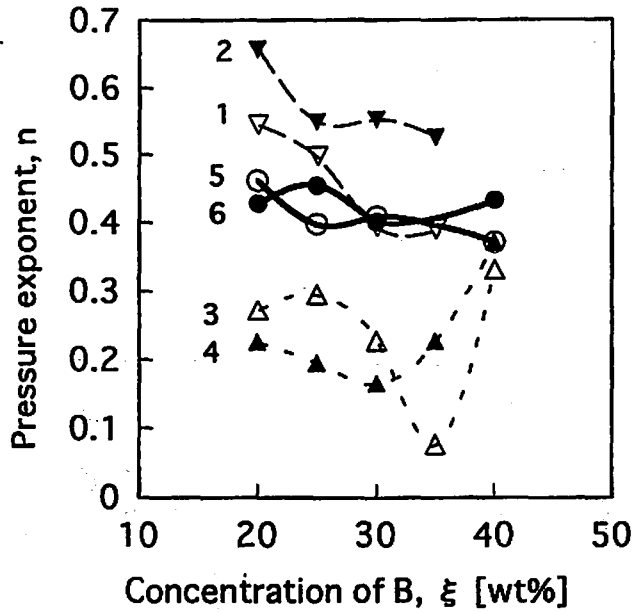


Fig. 3 Pressure exponents versus concentration of boron

- ▽: 1. KNO<sub>3</sub>, 293K, <0.5MPa
- ▼: 2. KNO<sub>3</sub>, 77K, <0.5MPa
- △: 3. KNO<sub>3</sub>, 293K, >0.5MPa
- ▲: 4. KNO<sub>3</sub>, 77K, >0.5MPa
- : 5. NaNO<sub>3</sub>, 293K
- : 6. NaNO<sub>3</sub>, 77K

となり、本実験範囲では拡散過程が主になっているようである。硝酸ナトリウムの分解でナトリウム(融点 370.8K, 沸点 1156K<sup>6)</sup>、酸化ナトリウム(昇華温度 1548K<sup>6)</sup>)などが生成し、硝酸カリウムからはカリウム(融点 337.6K, 沸点 947K<sup>6)</sup>、酸化カリウム(分解温度 623K<sup>6)</sup>)などが燃焼表面で生成すると推定される。ナトリウム系物質はカリウム系物質より融点、沸点が高いために燃焼表面に残って液相ができやすいため、低圧力においても拡散過程が律速になり、 $n$ は不連続な変化をしなかったものと思われる。

### 3.2 初期温度と燃焼速度の関係

圧力一定時の  $T_i$  変化による  $r$  の変化量を  $\sigma_p$  とすると

$$\sigma_p = \frac{1}{r_0} \frac{r_1 - r_0}{T_1 - T_0} \quad (1)$$

と定義でき、 $\sigma_p$  は温度変化 1K 当たりの  $r$  の変化率で、圧力一定時の  $r$  の  $\sigma_p$  と呼ばれる<sup>5)</sup>。温度  $T_0$ ,  $T_1$  のときの  $r$  を  $r_0$ ,  $r_1$  とする。ここでは、 $T_0 = 77K$ ,  $T_1 = 293K$  として  $\sigma_p$  を求めた。Fig. 4 に試験した組成について  $p$  と  $\sigma_p$  の関係を示す。いずれの組成の  $\sigma_p$  も  $1 \sim 3 \times 10^{-3} K^{-1}$  で、これはホウ素/硝酸カリウム系の  $\sigma_p$  とほぼ同じ値<sup>1)</sup>であった。 $\xi = 40$  wt% は  $p$  が増すに従って  $\sigma_p$  は小さくなったが、他の組成は  $p$  の影響はほ

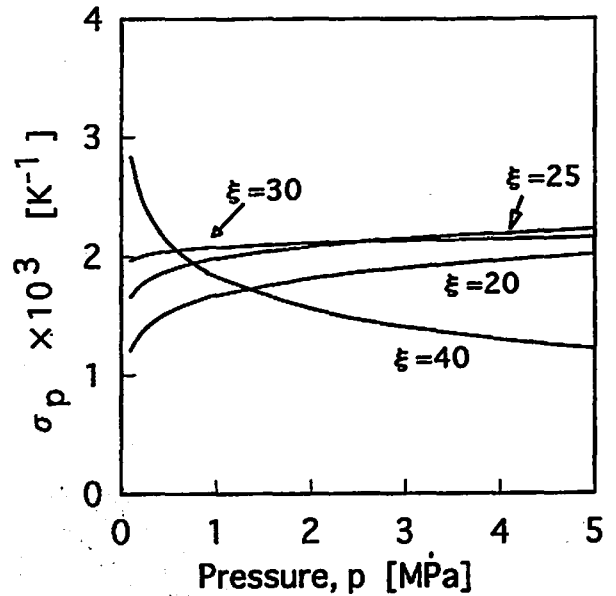


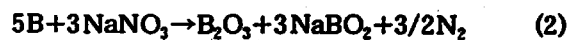
Fig. 4 Temperature sensitivity of burning rate versus pressure for B/NaNO<sub>3</sub>

とんど見られなかった。

### 3.3 燃焼速度と組成の関係

Fig. 5 に  $p = 1$  MPa,  $T_i = 77K$  及び  $293K$  における  $r$  と  $\xi$  の関係を示す。本実験の範囲では、いずれの  $T_i$  でも、 $\xi$  が増すに従って  $r$  は  $\xi = 40$  wt% まで増加し続けた。 $\Delta U$  は  $\xi = 30$  wt% 付近で最大値を示し、化学量論比もこの付近と推定される。 $r$  がホウ素過剰側で大きくなる一因は、ホウ素の熱伝導率(以後  $k$  と略記)が硝酸ナトリウムより大きいためと考えられる。ホウ素の  $k$  は  $0.318 W cm^{-1} K^{-1}$ <sup>6)</sup> で、文献値の見あたらない硝酸ナトリウムの  $k$  が硝酸カリウムの  $0.021 W cm^{-1} K^{-1}$ <sup>6)</sup> と同程度と仮定するとホウ素の約 10 分の 1 である。また、Fig. 5 で見られるように  $\xi$  が増すに従って  $T_i$  の差が  $r$  に大きく影響するのも同様の理由と思われる。その他の要因としては燃焼が始まるとホウ素粒子を覆う酸化ホウ素(融点 850K, 沸点 1773K 以上<sup>7)</sup>)が蒸発して、ホウ素(融点約 2570K, 沸点約 2820K<sup>3)</sup>)の反応が始まるが、ホウ素/硝酸ナトリウム系の最大  $T_i$  は 2650K であることから、火炎中でホウ素は気化できず粒子の外側から酸化されていくため、未反応部分を残して反応系外に出るのでホウ素過剰になるのであろう。

ホウ素と硝酸ナトリウムの反応を硝酸カリウムの例<sup>8)</sup>に準じて(2)式のように仮定すると



$\Delta H = -8.97$  kJ/g となり、このとき  $\xi$  は 21.5 wt% となるが、実験結果から推定される化学量論比より小さい。

化学平衡計算によると最大  $\Delta H$  は次式のとき得られ

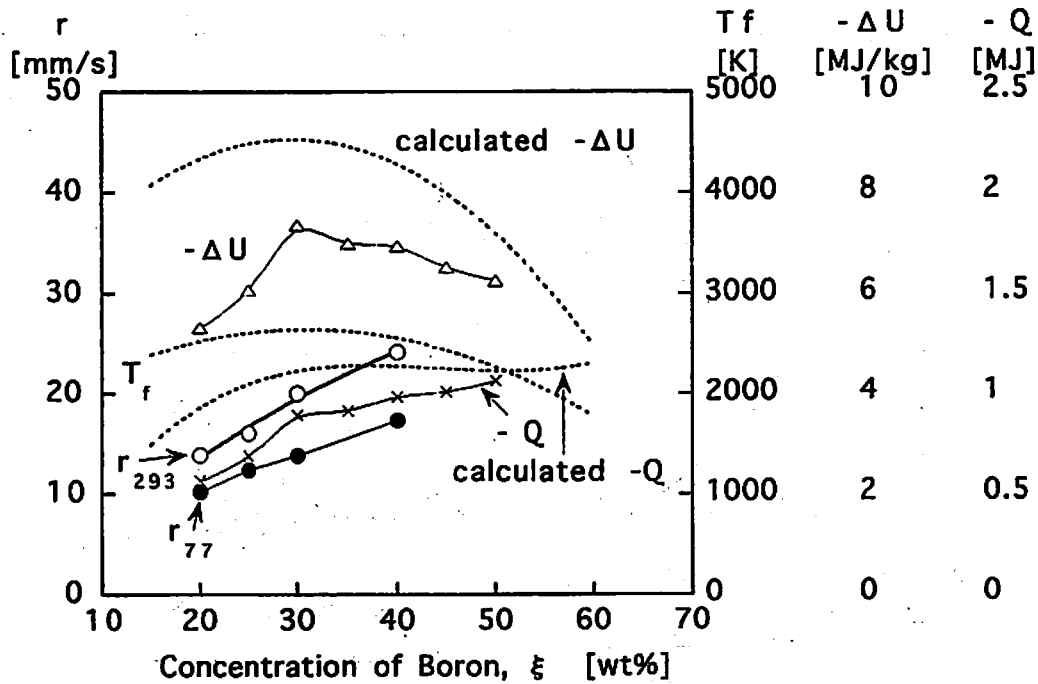
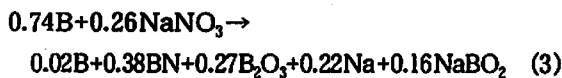


Fig.5 Combustion parameters versus content of boron.  
 $r_{293}$ : burning rate at 1MPa and 293K,  $r_{77}$ : burning rate at 1MPa and 77K,  $T_f$ :  
 adiabatic flame temperature,  $\Delta U$ : heat of reaction,  $Q$ : heat given off by a mixture  
 containing 1 mol of oxidizer



このとき  $\Delta H = -9.295 \text{ kJ/g}$ ,  $\xi = 27.0 \text{ wt\%}$  となった。  
 $\Delta U$  は 5 wt% 間隔で求めたため最大値は  $\xi = 30 \text{ wt\%}$   
 の  $-7.36 \text{ kJ/g}$  であった。

### 3.4 反応熱及び燃焼生成物

熱量計で求めた各組成の  $\Delta U$  及び酸化剤 1 mol を含  
 む混合物が発生する熱量を  $Q^0$  とし Fig. 5 に示す。  $Q$   
 は化学量論比付近で飽和に達するといわれている。

化学平衡計算で求めた  $\Delta H$  (反応前後で体積変化  
 はないものと仮定して、図中では  $\Delta H = \Delta U$  として  
 いる)、  $Q$  及び  $T_f$  については Fig. 5 に破線で示す。計算  
 による  $T_f$  と  $\Delta H$  の最大値はそれぞれ  $\xi = 28$  と  $27 \text{ wt\%}$   
 で、  $\Delta U$  及び計算と実測による  $Q$  はほぼ  $\xi = 30 \text{ wt\%}$  付  
 近で最大になるか飽和した。

密閉容器である熱量計の燃焼条件における各組成  
 の化学平衡計算結果のうち  $T_f$  での気体生成物を Fig. 6  
 に、固体生成物を Fig. 7 に示す。主な生成物は気体は  
 $NaBO_2$ 、固体が B, BN,  $B_2O_3$  であった。

ストランド燃焼中の生成物を同定することは困難で  
 あるから、熱量計から得られた固体の燃焼生成物を X  
 線回折により同定して、化学平衡計算の妥当性を検討  
 した。

Fig. 6, 7 に示す  $T_f$  における生成物が室温まで冷却

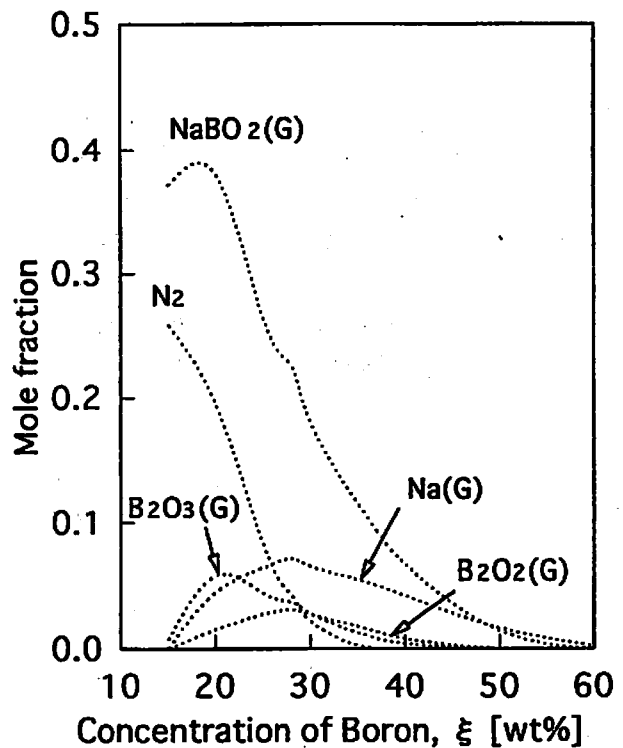
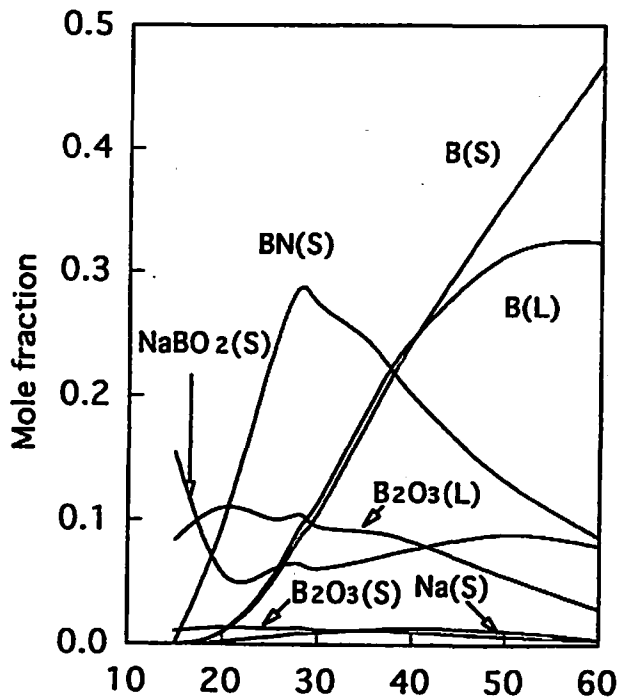


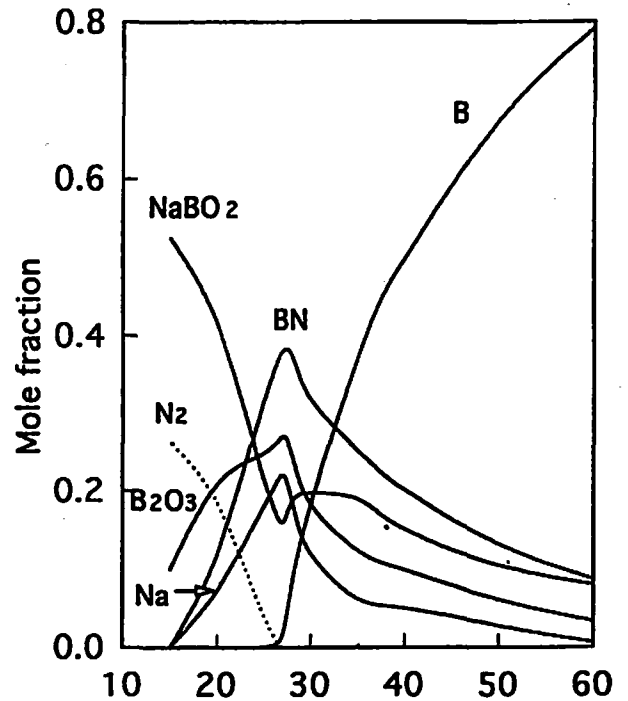
Fig.6 Predicted gaseous combustion products of  
 B/NaNO<sub>3</sub> mixtures at adiabatic flame tem-  
 perature

されたときに予想される最終生成物を Fig. 8 に示す。  
 主な生成物は固体が B, BN,  $B_2O_3$ ,  $NaBO_2$  で、酸化剤  
 過剰の組成では  $N_2$  の生成も予想された。



Concentration of Boron,  $\xi$  [wt%]

Fig. 7 Predicted solid combustion products of B/NaNO<sub>3</sub> mixtures at adiabatic flame temperature



Concentration of Boron,  $\xi$  [wt%]

Fig. 8 Predicted final combustion products of B/NaNO<sub>3</sub> mixtures  
solid line: solid products, broken line: gaseous products

無定型ホウ素を用いた場合に得られる固体燃焼生成物のX線回折図はピークが明瞭に出ないため、結晶性ホウ素と硝酸ナトリウムに外割で5wt%のマグネシウム粉末を加えた混合物の燃焼生成物をX線回折で調べた。一例として $\xi=40$ wt%の結果をFig. 9に示す。B, BN, NaBO<sub>2</sub>と思われるピークが認められた。これらの他にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Naが予想される生成物であるが、確

認できなかった。Naは空気中の二酸化炭素とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は空気中の水分と反応しやすい<sup>10)</sup>ため同定できなかったものと思われる。他の組成の場合にはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認された例もあるので、 $\xi=40$ wt%の場合も計算で予想されるように存在する可能性はある。以上のことから化学平衡計算による室温の生成物の予想は妥当なものと思われる。

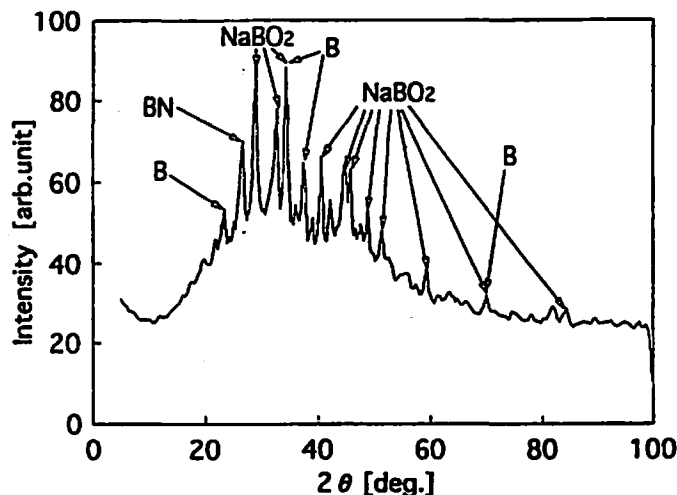


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of combustion products of B/NaNO<sub>3</sub> ( $\xi=40$ wt%)

ホウ素は窒素ガスと反応する可能性があるためアルゴンガス中で燃焼実験が行われている<sup>11)</sup>。本研究では、ホウ素/硝酸カリウム系の場合、アルゴンと窒素雰囲気中で $r$ の差がない<sup>11)</sup>ことから、窒素雰囲気中で燃焼実験を行ったが、窒素ガスの存在しないアルゴンガス中で燃焼させて得られた熱量計の固体燃焼生成物のX線回折及び化学平衡計算結果はBNの生成を示唆している。従って、BNの窒素は雰囲気からではなく硝酸ナトリウムから来ている可能性が高いものと思われる。

#### 4. 結 論

ホウ素/硝酸ナトリウム混合物について燃焼試験を行い、次の結論が得られた。

- (1) 一般に燃焼困難な極低温、低圧においても燃焼可能であることがわかった。
- (2) 燃焼速度は圧力に依存しVieilleの法則に従うことがわかった。
- (3) ホウ素/硝酸カリウム系で見られた圧力指数の不連続性は見られなかった。
- (4) 温度感度はホウ素/硝酸カリウム系のそれと同程度であることがわかった。
- (5) 最大燃焼速度を示す組成は燃料過剰側にあることがわかった。

(6) 化学平衡計算とX線回折結果から主生成物が求められ、反応式が推定された。

(7) BNの窒素は硝酸ナトリウムから来ていると推定された。

#### 文 献

- 1) 蓮江和夫, 田村久幸, 火薬学会誌, 58, 252(1997)
- 2) W. C. Reynolds, "STANJAN(Ver. 3) Manual, (1986)
- 3) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典 8」, P. 631 (1963), 共立出版
- 4) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典 4」, PP. 784-785(1963), 共立出版
- 5) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 255(1980)
- 6) Handbook of Chemistry and Physics, (1975), CRC Press
- 7) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典 3」, P. 940 (1963), 共立出版
- 8) 永石俊幸, 黒田英司, 火薬学会誌, 55, 209(1994)
- 9) J. H. McLain, "Pyrotechnics", P. 55, (1980), The Franklin Institute Press
- 10) 原泰毅, 松岡征訓, 長田英世, 工業火薬, 31, 148(1970)
- 11) 矢野裕, 工業火薬, 49, 129(1988)

## Combustion aspects of the consolidated mixtures of boron and sodium nitrate at cryogenic temperature

Kazuo HASUE\*, Makoto MATUKAWA\*\* and Hisayuki TAMURA\*

This investigation deals with the fundamental combustion characteristics of the consolidated mixtures of boron and sodium nitrate. The initial pressure was varied from ca. 0.01 MPa to 5 MPa. The initial temperatures tested were 77K (boiling point of liquid nitrogen) and 293K (room temperature). The burning rate, temperature sensitivity, and heat of reaction were obtained and combustion products were identified.

The consolidated mixtures burned even at 77K or at low pressure. The relationship between burning rate and pressure under different initial temperatures obeyed Vieille's Law. The temperature sensitivities of the burning rate were in the range of  $1\sim 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , same as those of boron/potassium nitrate mixtures. The burning rate increased as the concentration of boron increased up to 40wt%.

The equilibrium thermodynamic calculations of the tested mixtures were carried out by means of STANJAN, modeling the situation in the calorimeter bomb. Using this program, assuming constant volume, adiabatic flame temperature, heat of reaction, and combustion products were estimated. The main combustion products at 298K were to be B, BN,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaBO}_2$ , Na and  $\text{N}_2$ . From the results of X-ray diffraction analysis, B, BN, and  $\text{NaBO}_2$  were identified.

(\*Department of Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686, Japan

\*\*Showa Kinzoku Kogyo Co., LTD, 2120 Iwase, Iwase, Nishiibaraki, Ibaraki, 309-1211, Japan)