



Table 1 Porosity of strands

Composition(B/KClO <sub>4</sub> )	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60
Apparent density(g/cm <sup>3</sup> )	1.89	1.79	1.72	1.64	1.59
Theoretical maximum density(g/cm <sup>3</sup> )	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
Porosity(%)	18.2	21.1	22.5	24.3	25.4

よる燃焼生成物の同定用には結晶性ホウ素(Aldrich, 粒径44 $\mu$ m以下, 純度90-95%)を使用した。化学平衡計算プログラムSTANJAN<sup>7)</sup>を用いて, 定圧反応熱(以後 $\Delta H$ と略記), 断熱火炎温度(以後 $T_f$ と略記)及び燃焼生成物を求めた。本研究では $T_f$ における燃焼生成物が298Kに冷却されたときの生成物についても計算し, X線回折結果と比較した。以下に計算条件を示す。

初期条件 温度: 298K, 圧力: 2.53MPaのアルゴンガス, 体積: 100ml

仮定した生成物

気相 B, BCl, BCl<sub>2</sub>, BO, BOCl, BO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl, ClO, Cl<sub>2</sub>, K, KBO<sub>2</sub>, KCl, KO, K<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub>

液相 B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

固相 B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K, K<sub>2</sub>O, KCl, KBO<sub>2</sub>, KClO<sub>4</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。いずれの組成も,  $T_f=77$ Kの極低温, 初期圧力約0.04MPaの減圧下においても着火可能で, 燃焼の中断も起きなかった。宮田ら<sup>8)</sup>はホウ素は酸化剤の溶融相や, 燃焼表面ごく近傍で反応すると推定している。ホウ素はKPの分解によって生成する酸素と燃焼表面に非常に近いところで反応しているために極低温や低圧力においても燃焼の中断が起きないのであろう。

$T_f$ が293K, 195K及び77Kにおける各組成の $r$ と $p$ の関係をFig. 1~3に示す。 $T_f=293$ Kでは初期圧力は0.01MPa位まで下げることができたが,  $T_f=77$ Kでは液体窒素が気化するため初期圧力は約0.04MPa付近までしか低下しないため, 燃焼中の圧力上昇のため $p$ は最低でも約0.1MPaとなった。 $T_f=195$ Kは粉状のドライアイス中で燃焼させたが減圧下の試験は行わなかった。

宮田ら<sup>3)</sup>によると0.2MPaのとき $\xi=60$ wt%で $r$ は

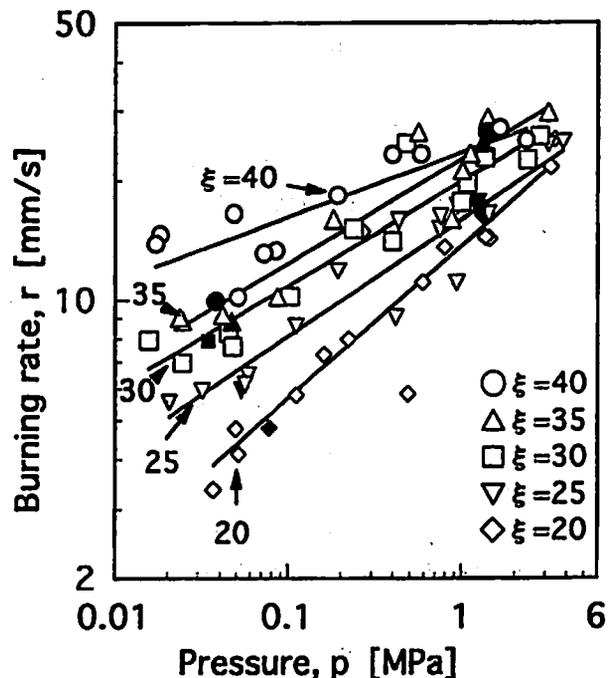


Fig. 1 Burning rate of B/KClO<sub>4</sub> strands at 293K. outline symbols: in nitrogen atmosphere. symbols painted black: in argon atmosphere

最大となり約20mm/sである。本実験では3MPa,  $\xi=35$ wt%で $r$ は最大となり約30mm/sであった。

窒素ガスとアルゴンガス中の $r$ を $T_f=293$ Kで比較した結果をFig. 1に示す。ほとんどの場合に雰囲気の違いは認められず, 硝酸カリウムの場合と同様<sup>1)</sup>に窒素ガスとホウ素は反応していないようである。

各 $T_f$ における $n$ と $\xi$ の関係をFig. 4に示す。 $T_f$ の影響はほとんどないが, 組成の影響は大きく, 酸化剤が硝酸カリウム, 硝酸ナトリウムでは $\xi$ が変化しても $n$ の変化は小さいが<sup>9)</sup>, KPの場合は $\xi$ が大きくなると $n$ は小さくなることがわかった。宮田ら<sup>3)</sup>も同様の傾向のあることを報告している。 $T_f=195$ K,  $\xi=35$ wt%のとき $n$ は例外的に小さくなった。

#### 3.2 初期温度と燃焼速度の関係

Fig. 5に各組成の1MPaにおける $r$ と $T_f$ の関係を示す。 $\xi=35$ wt%の場合はデータにばらつきが見られ

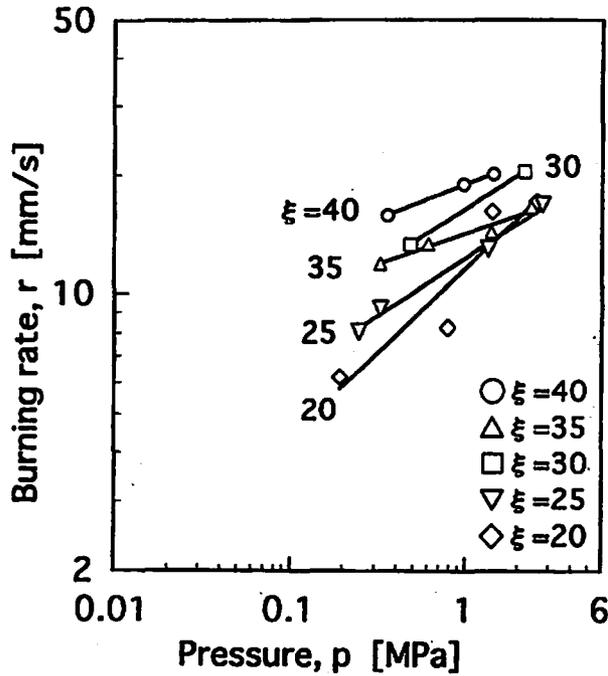


Fig. 2 Burning rate of B/KClO<sub>4</sub> strands at 195K in nitrogen atmosphere

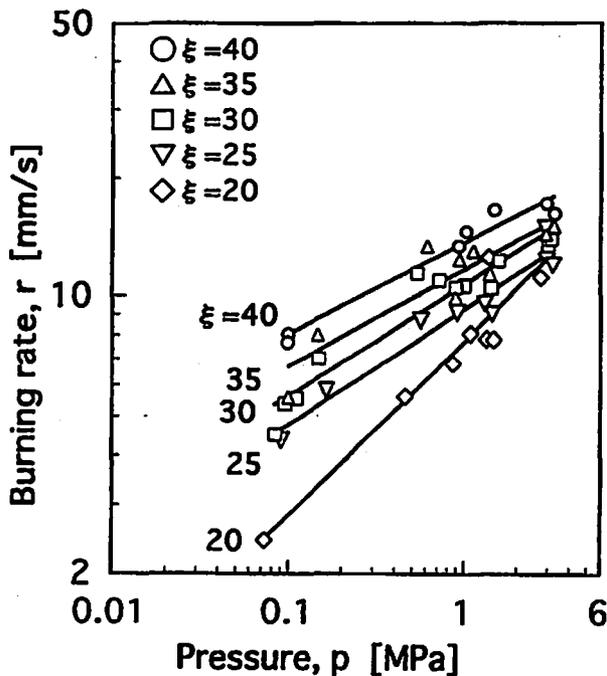


Fig. 3 Burning rate of B/KClO<sub>4</sub> strands at 77K in nitrogen atmosphere

たが、他の組成ではほぼ $T_i$ の増加とともに $r$ も増加した。同様の現象が硝酸カリウム系でも報告されている<sup>1)</sup>。

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

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

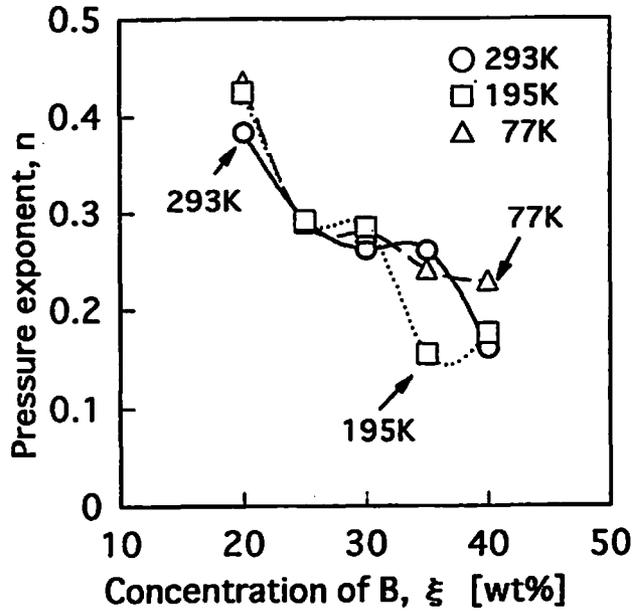


Fig. 4 Pressure exponents of B/KClO<sub>4</sub> strands

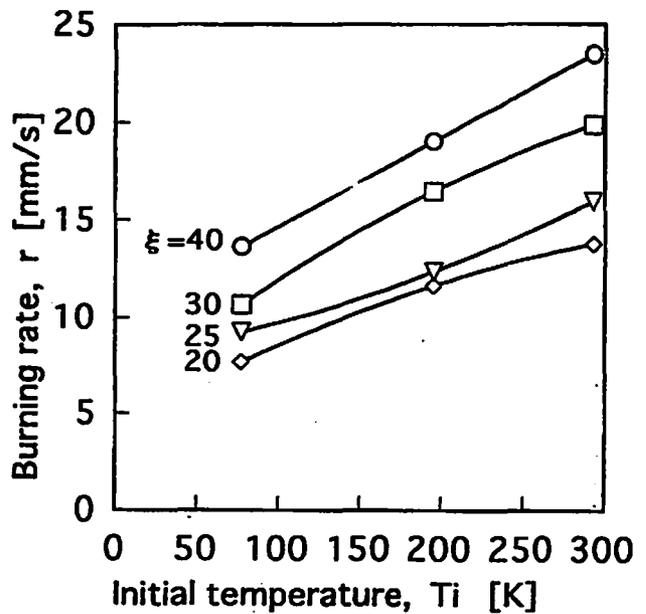


Fig. 5 Effect of initial temperatures on burning rate of B/KClO<sub>4</sub> strands at 1MPa

と定義でき、 $\sigma_p$ は温度変化1K当たりの $r$ の変化率で、圧力一定時の燃焼速度の温度感度(以後 $\sigma_p$ と略記)と呼ばれる<sup>10)</sup>。温度 $T_0$ 、 $T_1$ のときの $r$ を $r_0$ 、 $r_1$ とし、ここでは、 $T_0=77\text{K}$ 、 $T_1=293\text{K}$ として $\sigma_p$ を求めた。いずれの組成の $\sigma_p$ も $2.5\sim 4.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ で、これは通常の推進薬の値とほぼ同程度で<sup>11)</sup>、ホウ素/硝酸カリウム<sup>1)</sup>やホウ素/硝酸ナトリウム<sup>2)</sup>の $\sigma_p$ よりわずかに大きな傾であった。Fig. 6に試験した組成について $p$ と $\sigma_p$ の関係を示す。

$\sigma_p$ は $\xi=25\text{wt}\%$ では $p$ 変化の影響を受けず、 $\xi=$

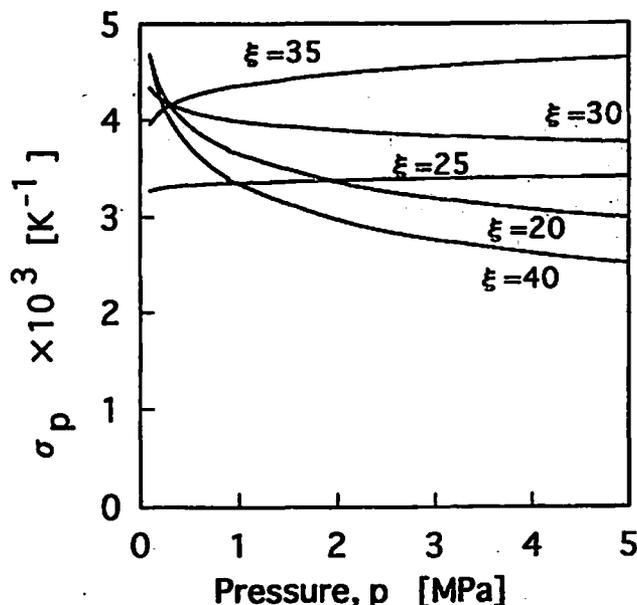


Fig. 6 Temperature sensitivity of burning rate versus pressure for B/KClO<sub>4</sub> strands at each initial temperature

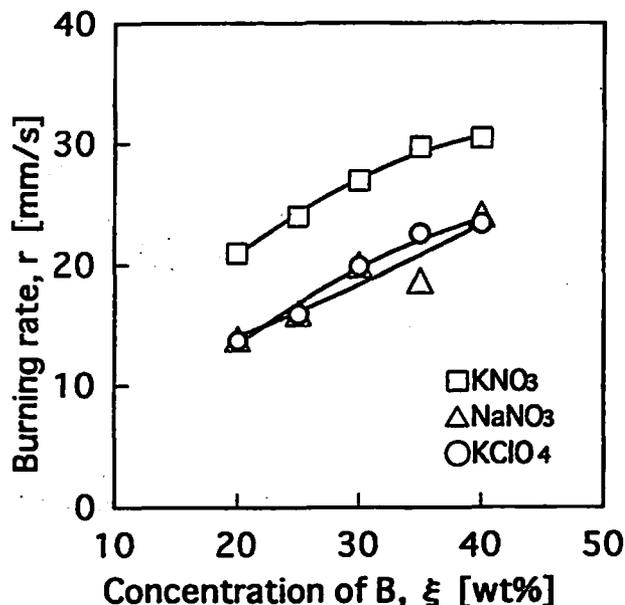


Fig. 8 Effect of concentration of boron on burning rate for boron/oxidizer strands at 1MPa and 293K

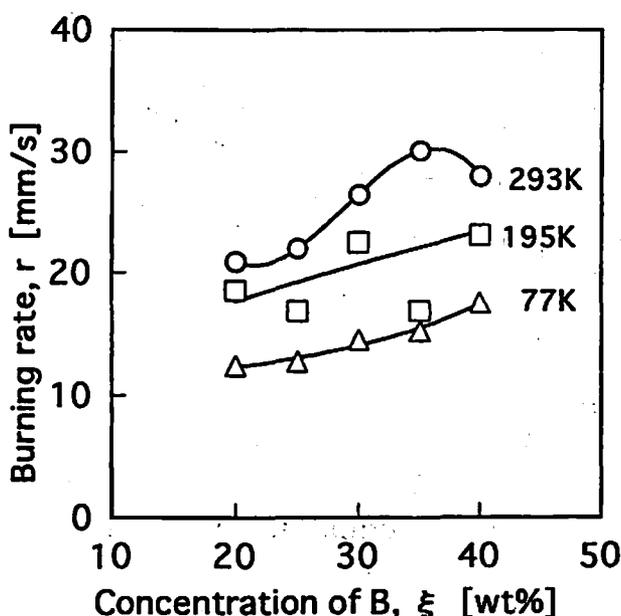


Fig. 7 Effect of concentration of boron on burning rate for B/KClO<sub>4</sub> strands at 3MPa

35 wt%では $p$ が増すと増加したが、 $\xi=20, 30$ 及び40 wt%の場合では $p$ が増すと $\sigma_p$ は減少した。一般に $\sigma_p$ は $p$ が増すと減少する<sup>12)</sup>。

### 3.3 燃焼速度と組成の関係

各 $T_i$ における3MPaの $r$ と $\xi$ の関係をFig. 7に示す。 $T_i=293K$ の場合、 $p=3MPa$ では $\xi=35$ wt%付近で $r$ が最大となった。Fig. 1から $p$ が約1.5MPaを越えると $r$ は $\xi=35$ wt%が最大値を示すことがわか

る。また、Fig. 8に示すように $p=1MPa$ では $T_i=293K$ の場合でも $\xi$ が増すに従って $r$ は増加し続けた。後述するように $\xi=17.2$ wt%が化学量論比であるが、 $r$ がホウ素過剰側で大きくなる一因は、ホウ素粒子が酸化膜に覆われていることに加え、ホウ素の熱伝導率(以後 $k$ と略記)がKPより大きいと考えられる。ホウ素の $k$ は373Kのとき $18.8Wm^{-1}K^{-1}$ <sup>13)</sup>で、文献値のないKPの $k$ が過塩素酸アンモニウムの373Kのときの値 $0.485Wm^{-1}K^{-1}$ <sup>14)</sup>と同程度と仮定するとホウ素の $k$ より著しく小さい。 $T_i=195K$ は圧力に不均一のところができる可能性もある粉状のドライアイス中でストランドが燃焼するために、 $r$ にばらつきがあり、 $T_i=77K$ ではピークは見られず $\xi$ が増加するに従い $r$ も増加し続けた。

Fig. 8に $T_i=293K$ 、 $p=1MPa$ のときの $r$ と $\xi$ の関係を示す。酸化剤を硝酸カリウム<sup>1)</sup>又は硝酸ナトリウム<sup>2)</sup>としたときの $r$ と比較すると硝酸カリウムの場合が $r$ が最も大きく、硝酸ナトリウムとKPはほぼ同じであった。

### 3.4 反応熱及び燃焼生成物

Fig. 9に各組成の真空式断熱熱量計で求めた $\Delta U$ の結果を示す。 $\xi=40$ wt%付近で $\Delta U=-6.0MJ/kg$ の最大値を示し、最大 $r$ を示す組成は $\xi=35$ wt%に近い。野本らは純度の異なるホウ素について $-6.8MJ/kg$ (純度95.5%、 $\xi=28.1$ wt%)と $-6.3MJ/kg$ (純度83.5%、 $\xi=31.9$ wt%)の $\Delta U$ を得ている<sup>15)</sup>。

ここで

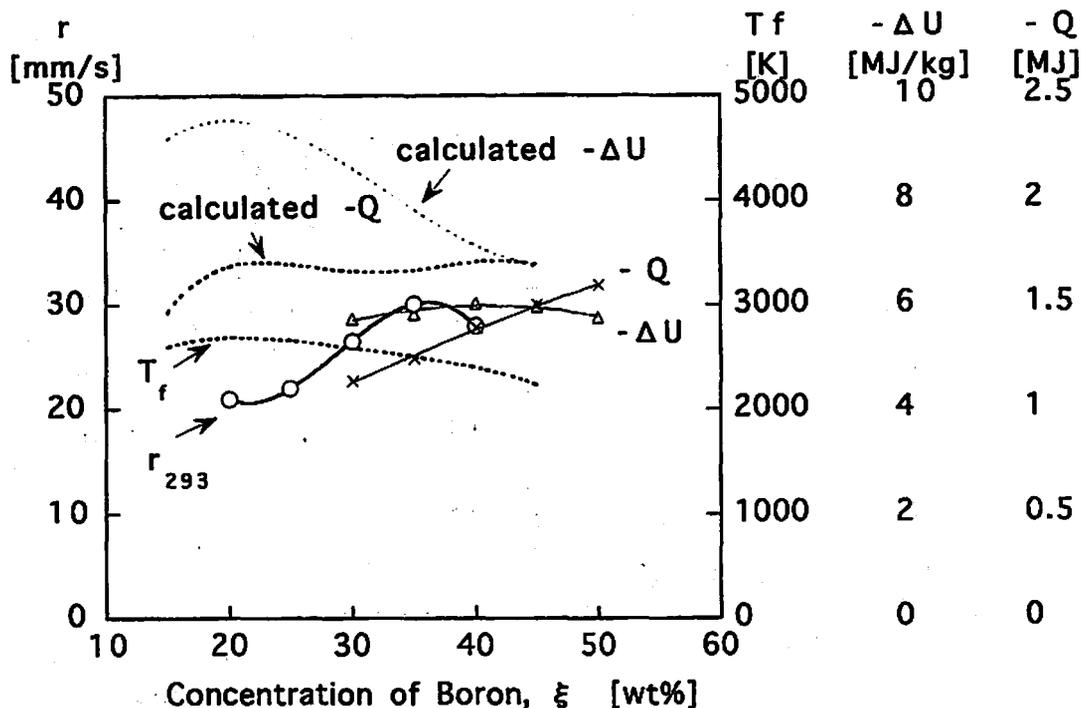


Fig. 9 Combustion parameters versus concentration of boron.

$r$ : burning rate,  $T_f$ : adiabatic flame temperature,  $\Delta U$ : heat of reaction,  $Q$ : heat given off by a mixture containing 1 mol of oxidizer



の反応を考えるとξは17.2wt%である。標準生成熱の値を用いて(2)式の $\Delta H$ を計算すると-10.17MJ/kgである。最大 $\Delta H$ と $\Delta U$ を示すとξは大きく異なった。

ここで酸化剤1 molを含む混合物が発生する熱量を $Q^{16)}$ とし、結果をFig. 9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が本実験範囲ではξが増すに従って $Q$ は増加し続け飽和しなかった。

化学平衡計算で求めた $\Delta H$ ,  $Q$ ,  $T_f$ についてもFig. 9に示す。なお、 $\Delta H$ は反応前後で体積変化がないものと仮定して、図中では $\Delta H = \Delta U$ として示されている。実測値と計算値のずれはホウ素粒子が内部まで完全に反応するのが困難なため、実測値のピークが燃料過剰側に移動したためと思われる。 $\Delta H$ を基にして計算した $Q$ はξ=17 wt%付近で飽和しているように見える。

$T_f$ の最大値は約2700Kでホウ素の融点約2570Kと沸点約2820K<sup>4)</sup>の中間の値となり、ホウ素は気化せずに粒子の外側から反応するものと考えられる。

密閉容器である熱量計の燃焼条件で化学平衡計算を行い、 $T_f$ における各組成における燃焼生成物をFig. 10に示す。主な生成物は固体がB、液体はB,  $B_2O_3$ で、気体は $KBO_2$ ,  $B_2O_2$ ,  $B_2O_3$ , KClであった。

Fig. 10に示す $T_f$ における燃焼生成物が室温に冷却さ

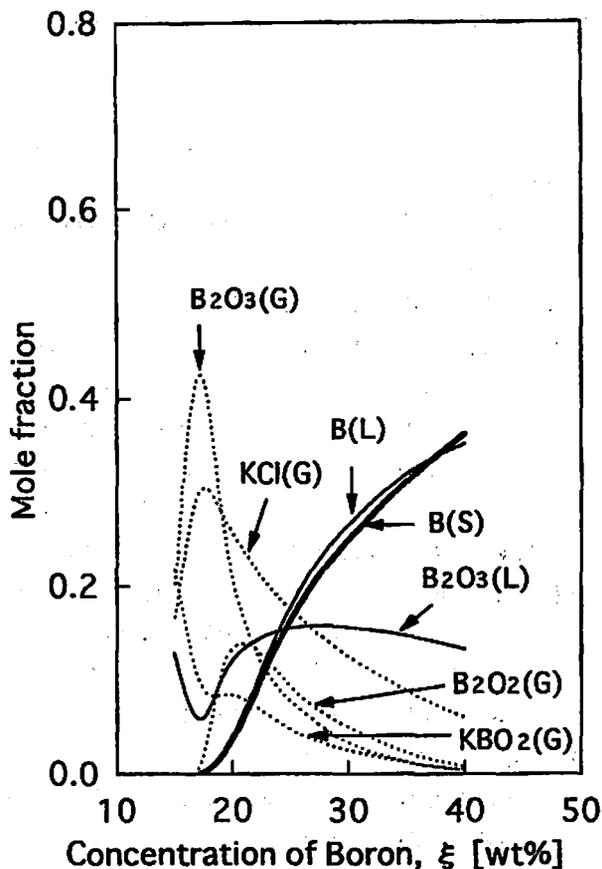


Fig. 10 Predicted combustion products of B/ $KClO_4$  mixtures at adiabatic flame temperature. solid line: solid products, broken line: gaseous products

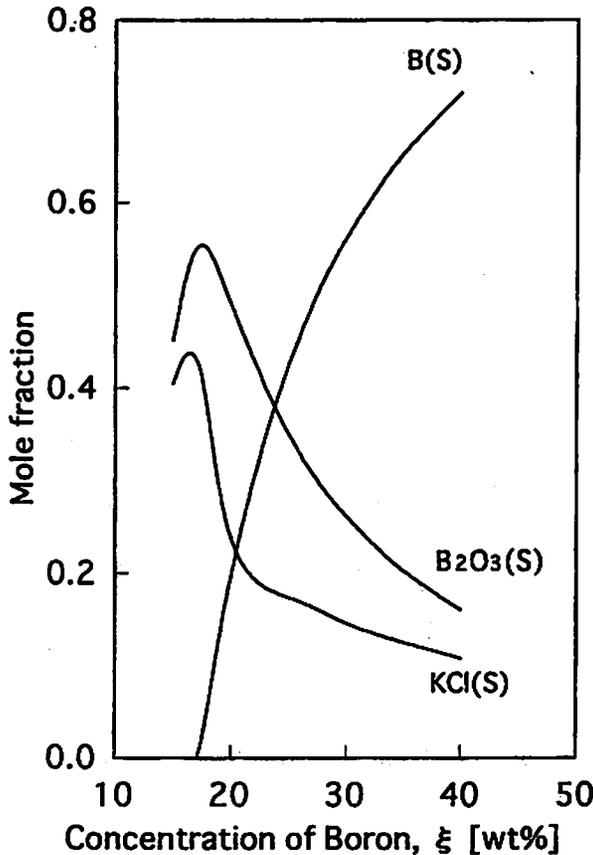


Fig. 11 Predicted final combustion products of B/KClO<sub>4</sub> mixtures

れたと仮定して得られた生成物をFig. 11に示す。主な生成物はB, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KClであった。

結晶性ホウ素とKP混合物の燃焼生成物をX線回折で調べ、ξ=35 wt%の結果をFig. 12に示す。

X線回折によるとB, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KClと思われるピークが認められた。化学平衡計算によるとKBO<sub>2</sub>はT<sub>7</sub>では存在するが、298Kでは存在しないことが推定され、X線回折では認められないことから、計算が妥当なものであることがわかった。X線回折による同定ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は空気中の水分と反応しやすい<sup>17)</sup>ため市販品(関東化学, 特級)を空気中に放置して得られたスペクトルと比較した。図中のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークはJCPDSカードのそれではなく空気中に放置した市販品のものである。

#### 4. 結論

ホウ素/過塩素酸カ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) 圧力指数は組成の影響を受け、ホウ素含有量が多いと小さくなることがわかった。

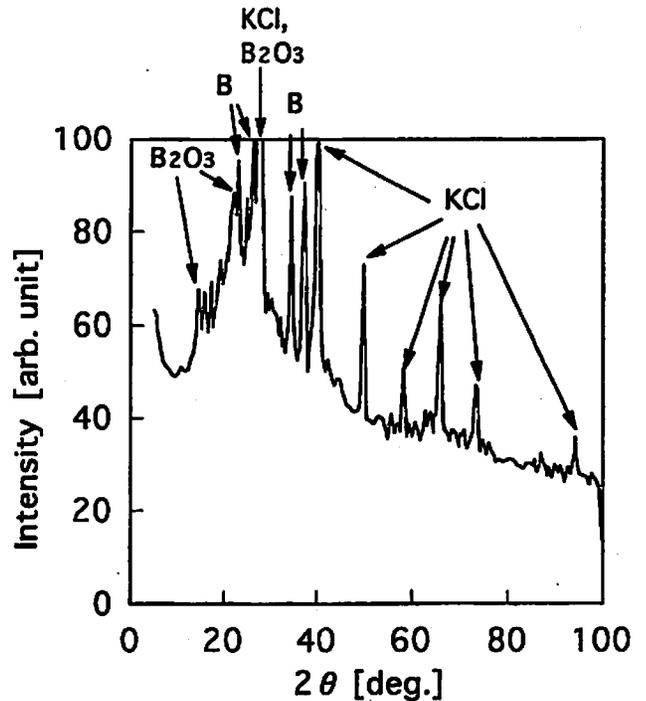


Fig. 12 X-ray diffraction pattern of combustion products of B/KClO<sub>4</sub> mixtures (ξ=35 wt%)

- (4) 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。
- (5) 燃焼速度はホウ素/硝酸カリウム系のそれより低いことがわかった。
- (6) 温度感度は一般的な推進薬のそれと同程度であることがわかった。
- (7) 燃焼生成物はB, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KClであることが化学平衡計算で求められ、X線回折で確認された。

#### 文 献

- 1) 蓮江和夫, 田村久幸, 火薬学会誌, 58, 252(1997)
- 2) 蓮江和夫, 松川誠, 田村久幸, 火薬学会誌, 60, 17(1999)
- 3) 宮田行生, 久保田浪之介, 防衛庁技術研究本部技術報第6202号(1991)
- 4) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典8」, P. 631 (1963), 共立出版
- 5) 化学大辞典編集委員会編, 「化学大辞典2」, P. 290 (1963), 共立出版
- 6) 矢野裕, 工業火薬, 49, 129(1988)
- 7) W. C. Reynolds, "STANJAN (Ver. 3) Manual, (1986)
- 8) 宮田行生, 久保田浪之介, 第28回燃焼シンポジウム前刷集, P. 521(1990)
- 9) K. Hasue, H. Tamura, P. 219, Proceedings of Twenty-third International Pyrotechnics

- Seminar(1997)
- 10) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 255(1980)
  - 11) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 63(1980)
  - 12) N. S. Cohen, D. A. Flanigan, AIAA Journal, 23, 1538(1985)
  - 13) Handbook of Chemistry and Physics, (1975), P. E-12, CRC Press
  - 14) B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook", P. 6-1, (1981), Lawrence Livermore Laboratory
  - 15) 野本恒志, 大黒秀一, 中村英嗣, 原泰毅, 工業火薬協会平成4年春季年会講演集, P. 102(1992)
  - 16) J. H. McLain, "Pyrotechnics", P. 55(1980), The Franklin Institute Press
  - 17) 原泰毅, 松岡征訓, 長田英世, 工業火薬, 31, 148(1970)

---

### Combustion aspects of the consolidated mixtures of boron and potassium perchlorate at cryogenic temperatures

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

This investigation deals with the fundamental combustion features of the consolidated mixtures of boron and potassium perchlorate. The burning rate, temperature sensitivity, and heat of reaction were obtained. The initial temperatures tested were 77K(boiling point of liquid nitrogen), 195K(sublimation point of dry ice), and 293K(room temperature).

The consolidated mixtures ignited even at 77K and 0.04MPa then burned uninterruptedly. 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  $1.5 \sim 4.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , same as those of the ordinary propellants. The burning rate reached maximum near 35wt% of boron at 3MPa.

The chemical equilibrium calculations for the combustion of the tested mixtures were carried out by means of STANJAN. The calculations were conducted at constant volume, modeling the situation in the calorimeter bomb and adiabatic flame temperature, heat of reaction, and combustion products were obtained. The main combustion products at 298K were predicted as B,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , and KCl. They were confirmed by means of X-ray diffraction analysis.

(\*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)