

質の発火特性を理解することが出来る。

### むすび

以上著者はこの二つの装置により化合火薬類の発火を種々の角度から検討して二三の知見を得、それに基づいて発火の機構を推定しそれが分解ガス相の反応を起点とし且つ主反応とすると云う気相発火説を述べた。最近の海

外情報によると Andrew 其他<sup>(9)</sup>が著者と類似した研究を行つている様であるが詳細が不明でそれについて検討し得なかつたのは残念であつた。

本研究に當り御懇篤な御指導を賜つた山本祐徳教授並びに熱心に実験を援助せられた米田園昭君に深謝の意を表す。

### 文 献

- (1) Norrish: Proc. Roy. Soc. London 139 (1933) 147, 152 (1935) 196.
- (2) 石田：火兵 36 (1942) 249
- (3) Roginsky, Rosenkowitz: Z. phys. Chem. [B] 10 (1930) 47.
- (4) 後藤慶平：物理化学の進歩 16 (1942) 155.
- (5) Belyaev: Compt. rend. U. R. S. S. 27 (1940) 135, 30 (1941) 63<sup>2</sup>, J. phys. Chem. (U. S. S. R.) 20 (1946) 613, 等.
- (6) Duin: Z. Schiess. und Spreng. (1922).
- (7) Datta, Chatterjee: J. chem. Soc. 160. (1919) 1006.
- (8) Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Actien-Gesellschaft. 編 "Explosivstoffe" 記載; 火薬協 6 (1943) 32.
- (9) K. K. Andrew: Khim. Referat Zhur. 10-11 (1940) 122, C. A. 37 (1943) 1271, J. Phys. Chem. (U. S. S. R.) 20 (1946) 365, C. A. 40 7632, 最適発火温度の存在を認め振動燃焼の現象を観察している。Z. I. Aristova, O. I. Leipunkii: Z. phys. Chem. (U. S. S. R.) 20 (1946) 1391. Compt. rend. U. R. S. S. 54 (1946) 503, C. A. 41 4311, 気相発火説, 表面温度の測定 H. A. Ahrens: Z. S. S. 36 (1941) 163, C. A. 37 2577, 気相発火説への反対; 実験条件の詳細不明。

## 固体混合物の燃焼傳播現象に関する研究

(昭和23年6月22日受理)

若 木 重 敏\*

### I) 緒 言

固体混合物の燃焼傳播速度に関する研究は実験的にも理論的にも従来余り其の例を見ないが筆者の実験結果によれば互視的には、固体混合物の燃焼傳播現象にも一定の傾向が見られ理論的取扱ひも必ずしも不可能ではなく中には固体混合物の燃焼傳播現象に特有と考へられる極めて興味深い現象も見られ、今後の理論的發展の可能性を示すもの様に思は

れる。

本研究の詳細なデータは戦災により失つたのでこゝでは一般理論についてより述べ得ない事は遺憾であるが、しかし次に總括的にのべる事実はいづれも幾多の実験的事実に基づいて居るものであり、後に本問題を取り扱はれる諸氏の追試を希望したい。

### II) 試料及び實驗方法

\*森永薬品工業株式会社

固体酸化剤と還元剤を粉末のまま、充分に混合し、此を一定の壓力にて、圖1の如き細長鐵片中の細溝に壓填器を用いて壓填し、その一端に一定組成の点火薬をつめ、此を電氣的に灼熱したニクロム線、又は電気火花又は導火線を以て点火し燃焼を開始せしめ、その混合物が一定距離を燃焼するに要する時間を測定し燃焼傳播速度を計算した。

#### (a) 燃焼実験用試料の組成

還元剤としては Mg, Al, Zn, Ti, Zr, Sn, Si, Pb, Sb, Cr, Se, Fe, Mn, Bi, 等の金属の粉末、及び Ferro-Silicon, Magnalium, Alumicalcium, 等の如き合金、Antimon-trisulfide の如き Sulfide、及び S 等を選び、酸化剤としては、BaO<sub>2</sub>, CaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> の如き Peroxide, KClO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub>, BaClO<sub>3</sub> の如き Chlorate, Perchlorate 類, KMnO<sub>4</sub>, 又 Chromate, Bichromate の Na-, K-, Ba-, Pb-塩, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO 等の酸化物を選んだ。各試料は使用に先立ち精密なる分析を行ひ、不純なもの使用は極力さけた。

#### (b) 燃焼実験用試料の製法

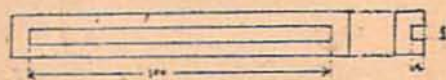
これ等酸化剤及び還元剤は元來微粉であるもの以外は、ボールミル(鋼製又は磁製)又は鋼鐵性乳鉢にて破碎して粉末したるのち、それぞれ一定の篩を通して粒度を規定した。かくて得られた酸化剤、還元剤の粉末は、一定量宛厚い表面平滑なる紙にとり、象牙のへらにて一定時間配合混和した。又多量に取りあつかふ時は、これを磁製ボールミルにとり、一定條件にて均一に混和した。混合物はそれぞれの比重に應じ一定量を秤量し所要の壓力(多くは 500~800kg/cm<sup>2</sup>)にて、圖1 小鐵片中の細溝に、やゝ溝よりはみ出る程度に壓填した。壓填後表面を安全かみそりの刃を以て、靜かに削り平にし、その一部に孔をうがち、点火薬(Si と Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、又は BaO<sub>2</sub> との混合物に防湿劑及粘結劑として、乾性油、環化ゴム、又は綿火薬を添加したもの)の小塊をつめ、その小塊に種々の方法にて点火した。

#### (c) 燃焼傳播速度の測定方法

燃焼傳播速度の測定には、精度を必要としないものは、普通の  $\frac{1}{10}$  秒、やゝ精度を要するものは、 $\frac{1}{100}$  秒のストップウォッチを用ひ、

且つリレーを用ひて、自動的に燃焼秒時を記録する様にした。即ち点火薬より一定の距離の所に、細いヒューズを置き、燃焼がその部分に達しヒューズを切るとともにリレーが働き、電磁石が働き、ストップウォッチを動かし、更に燃焼が傳播して、細溝の末端附近においたもう一つのヒューズが切れるとともに再び電磁石が働いて、ストップウォッチを停止させる様にし、初めのヒューズを切つてから後のヒューズの切れる迄の燃焼時間を測定した。尙燃焼傳播速度が一定であるか否かをたしかめるため數例について高速度寫眞にて燃焼傳播速度の均一性を檢定したが多くの場合は(燃焼限界組成に近い場合を除く)点火薬より一定の距離をはなれるとはぼ一定速度にて定常燃焼をつづけることが判つたので二つのヒューズ間の距離を、その燃焼時間を以て除し定常燃焼の燃焼傳播速度とした。尙溝はなるべく廣く深いものを使用し(巾4耗、深さ4耗のものを多く使用した)溝の大きさの影響を少くし金属板の材質は鐵に統一した。

圖 1.



細溝に壓填した混合物は温度 60~80% の状態に一定時間放置したのち室内温度 80% 以下温度 15~20°C の時にのみ実験を行つた。尙本実験に於て主として取り扱つた所の「燃焼時ガスを發生することの少ない様な混合物」の燃焼傳播に於ては外氣中の酸素の有無は殆んど燃焼傳播速度に影響を及ぼさない事が多い。

#### (d) 燃焼熱の測定

混合物の反應熱の測定にはベルテローのボンカロリメーターを用ひたが、上記の如く燃焼傳播速度は大氣中の酸素の影響を受けることの少ない点より考へて「燃焼傳播速度に直接關係のある發熱量」は「酸素なき外氣中で混合物を燃やした場合の發熱量」と同一であらうとの見解の下に、細溝に壓填した時と同一の壓力にて壓填した混合物に点火薬を添加したものを酸素をのぞいた状態でボンブ中でもやしその發熱量を測りそれより同一條

件にて燃焼した点火薬のみの發熱量を差引いてその混合物の燃焼熱とした。但し厳密に酸素なき空气中にて燃焼することは実験的には相當困難であり、且つ重量に比し發熱量の比較的少い点より發熱量測定の実験誤差は相當大であり充分なる熟練と細密なる注意が必要である。なお還元剤として Mg や Al などを用ふる時は、これ等のものは空气中の酸素のみならず窒素とも發熱反応をおこすので上述の様な注意を拂つても研究に必要な精密なる値は得られない。

本報告に於ては酸化剤—還元剤の二成分系のものについて行つた成績のみを述べる。

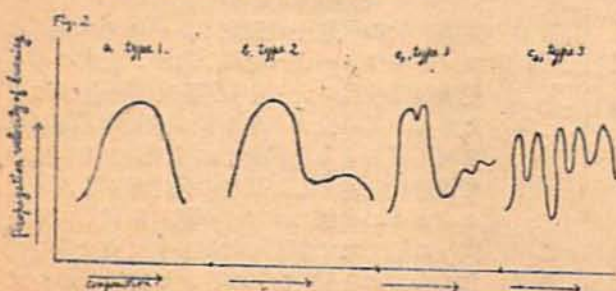
凡ゆる組合せの二成分系中、点火容易で且つ燃焼傳播速度は本実験操作による測定法に適しない程早くはなく、且つ燃焼時比較的ガス發生の少ない例數十種類を選んで酸化剤還元剤の二成分で組成又は燃焼条件をかへて燃焼傳播速度を測定した。測定は普通3回宛実験を行ひ平均をとつたが実験値の一致しない時は更に5~30回程度実験をくりかへし平均を求めた。

### III) 實驗結果と考察

#### (1) 二成分系混合物の燃焼傳播速度の型式

酸化剤—還元剤混合物に点火する場合着火して後燃焼を持続し得る組合せは比較的少くその中でも一定の速度で燃え定常燃焼をつづけるものは更に少ない。燃焼時ガスを發生する事の多いもの、燃焼生成物が反應熱により著しく熔融するものなどは燃焼傳播速度は不規則で精密な測定の対象とはなし得ないものが多い。比較的むらがなく定常燃焼を示す酸化剤—還元剤の組合せの例を示せば次の

圖2 組成—燃焼傳播速度曲線



如きものである。

Mg—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mg—BaO<sub>2</sub>,  
Si—Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Si—PbO<sub>2</sub>, Si—PbCrO<sub>4</sub>,  
Si—K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Si の代りに Ferro-Silicon  
を用いた同上の組合せ, Sn—BaO<sub>2</sub>,  
Sn—PbO<sub>2</sub>, Sn—KClO<sub>4</sub>, Se—BaO<sub>2</sub>,  
Sb—KMnO<sub>4</sub>, Fe—KMnO<sub>4</sub>, S—BaO<sub>2</sub>,  
S—Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, S—PbO<sub>2</sub>, 等である。

しかし以上の組合せでも、粒度及び純度の如何によつては、全然燃焼傳播が見られないことがしばしばある。

実験に當り入手し得た凡ての燃焼傳播持続可能二成分系混合物の組成—燃焼傳播速度の關係曲線は圖2の如く3つの型に略ぼ分類されることを知つた。

即ち、圖2aに見られる様に一つの極大点を有する型と、圖2bに見られる様に二つの極大点と一つの極小点を有する型と、圖2c<sub>1</sub>及びc<sub>2</sub>に見られる様に二つ以上の極小点を有する型とである。

第一の型(a)は一見可燃性ガス体と酸素との混合物の組成—燃焼傳播速度曲線と類似した形状を示す、その形状は頂点を中心として左右対象であるとは限らない。第二の型(b)は過酸化バリウムを還元剤とした2~3例に顯著に見られる。しかし往々一つ一つの極大値はあまり著しくはなく第一型の著しく非對稱な場合の様に見えることもある。第三の型は複雑な形を有し、少くも二つ以上の極小値を有するもので、此に属するものは Si 又は其の合金を還元剤とする組合せに限られる様である。

Ti を還元剤とした組合せにも此に似た曲線を示した例もあつたがそのさいは原料として使用した Ti を分析した所約 30% の Si を不純物として含有して居ることが判明したので、これは或ひは不純物たる

Si の影響によるものであるかも知れない。第三型に属するものは燃焼速度極めて均一な組合せが多く、詳細な実験には好適である。

第二型、第三型以外のもの、即ち Si 又はその合金を還元剤とする場合及び BaO<sub>2</sub> を酸化剤とする以外は、凡て第一型に属する。

## (2) 燃焼傳播速度第一型の理論的考察

第一型は、數種類のものについて組成をかへて發熱量を測定せるに、最大發熱量組成が最大燃焼傳播速度組成とほぼ一致する点及び曲線の形狀に於てガス混合物の燃焼傳播現象とよく類似する点等より巨視的には兩者略ぼ同様に取り扱へるのでないかと考へ、ガス混合体の場合に準じて取扱つた。<sup>1)</sup>

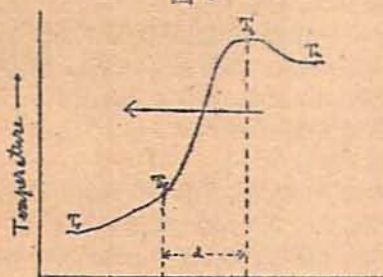
固体混合物の燃焼傳播が熱傳導によるのか又は燃焼部の熱輻射によるのか又は活性化中心の移動によるかは詳らかではないがこゝでは便宜上燃焼の傳播が「燃焼部の熱が傳導により未燃焼部に傳へられるために起る」と假定して論を進める今燃焼部附近の温度の分布を考ふれば 圖3 の様になる。

(矢の方向は燃焼の傳播する方向を示す。)

$T_r$  は室温  $T_{ig}$  は混合物の發火温度

$T_b$  は燃焼部分の最高温度  $T_a$  は燃焼部に接する燃焼殘渣の温度とす。

圖 3



燃焼の傳播は、温度  $T_b$  なる燃焼部分より室温  $T_r$  にひとしい未燃焼部へ熱が傳導により與へられその部が發火温度  $T_{ig}$  に達するに及び自ら發熱反應を起し、 $T_b$  に達す。

$T_b$  に於ては、主として熱を前面に傳へ自らは  $T_a$  になる。 $T_{ig}$  部に於て、その面の單位斷面積をよこぎつて  $T_b$  なる未燃焼部より燃焼面前面に  $dt$  時間に與へられる熱量は近似的には

$$D \frac{(T_b - T_{ig})}{d} \cdot dt \dots \dots \dots (1) \text{ である。}$$

但し、 $d$  は  $T_b$ 、 $T_{ig}$  部間の距離、

$D$  は  $T_b$ 、 $T_{ig}$  間のその混合物の平均熱傳導率とす。

一方  $dt$  時間に燃焼面の進行した距離を  $ds$  とすれば燃焼面前面に於て單位斷面を過

じて得た熱量は

$$(T_{ig} - T_r) c_1 \rho \cdot ds \dots \dots \dots (2) \text{ である。}$$

但し  $c_1$  は  $T_{ig}$ 、 $T_r$  間の平均比熱、 $\rho$  は密度とす。(1) と (2) は相等しいのであるから

$$V = \frac{ds}{dt} = \frac{D (T_b - T_{ig})}{c_1 \rho \theta (T_{ig} - T_r)} \dots \dots \dots (3)$$

今  $\theta$  を混合物が  $T_{ig}$  に達してから、 $T_b$  に達する迄の時間とすれば

$$d = V\theta \dots \dots \dots (4)$$

$$V = \sqrt{\frac{D (T_b - T_{ig})}{c_1 \rho \theta (T_{ig} - T_r)}} \dots \dots \dots (5)$$

又反應が極めて速かなりとすれば、近似的には

$$\rho c_2 (T_b - T_{ig}) = Q \dots \dots \dots (6)$$

但し  $Q$  は反應熱、 $c_2$  は  $T_b$ 、 $T_{ig}$  間の平均比熱とす

$$\therefore V = \sqrt{\frac{DQ}{c_1 c_2 \rho^2 \theta (T_{ig} - T_r)}} \dots \dots \dots (7)$$

これが固体混合物の基本理論式と考へられるもので氣體混合物のそれと殆んど差がない。

氣體混合物に於ける場合の説明の如く  $\rho$ 、 $T_{ig}$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $D$  等の變化に比し  $Q$  の變化が著しい時には  $Q$  の極大値組成と  $V$  の極大値組成とがほぼ一致することが考へられる。これは後に述べるが如く實驗的に證明された。 $c_2$ 、 $\theta$ 、 $D$ 、 $T_{ig}$  等の測定は直接には困難であるが實驗上定性的には次の様なことが見られる。 $T_{ig}$  に比し  $Q$  の値が比較的大であると考へられる場合は、一般に燃焼速度速く、 $T_{ig}$  が  $Q$  に比して高く認められる場合には遅い。又  $D$  を著しく増加させると考へられる様な物質例へば  $Cu$  の粉末等を加へる時は  $V$  が著しく増大する事がある。なほ上の式には器壁による燃焼熱の傳導等は考慮されて居ないが嚴密にはその影響も考へねばならぬであらう。特に燃焼溝の徑の小さい場合にはそれが無視出来ないことが多い。

## (3) 第三型の理論的考察

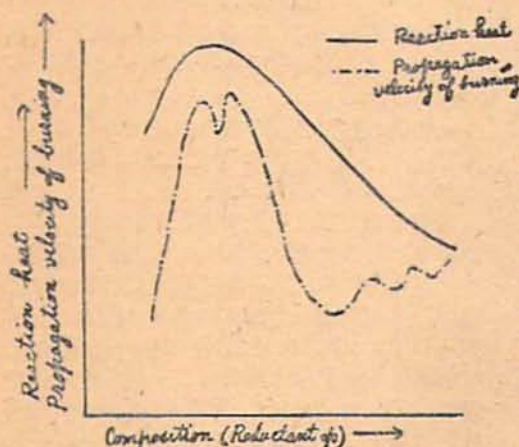
上の (7) 式より第三型の組成一燃焼傳播速度曲線に極大値の二つ以上存在するといふ理由、又本現象が還元劑として  $Si$  又は其の合金をつかつた場合に限つて現はれる理由、又ガス混合物の場合には同様な現象の全く見られない理由は何に求められるであらうか。

(7) 式を見るに燃焼物の組成を連續的に順

次に變更する事により (7) 式中,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\rho$ ,  $D$  等の組成の物理的特性に基くと考へられる因子は二つ以上の著るしい極大値又は極小値を生ずる様なことがあるとは考へられない。

そこで  $\theta$ ,  $Q$  又は  $T_{ig}$  がある組成に於て極大極小値を示す様な異常なる變化をするのではないかといふ推定がなされた。先づ  $Q$  の組成による變化をしらべ組成による燃焼速度の變化を比較するに圖 4 の様な成績が得られた。發熱量の測定は前述の如く酸素をのぞいたカロリメーターのポンプ中で試料を燃焼して得られた値を用ひた (最も typical な例は  $Si-PbCrO_4$  の二成分系にえられた, このさい用いた  $Si$  の粒度は極めて少さかつた)

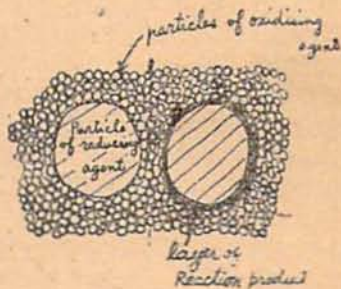
圖 4.



即ち Reaction heat には極大点は一つしかなくその Reaction heat の極大点はその近接した極大値間のやゝ不明瞭な極小値の組成とほぼ一致をしめして居り、且つその点は酸化剤と還元剤との化學的當量の組成の一つに近く又その組成の理論的發熱量に近い。此の結果からは、 $Q$  が組成—燃焼傳播速度曲線に於ける二つ以上の極大値の現はれる原因となり得るとは考へられず、寧ろ此を否定する方向にある。次は  $T_{ig}$  と  $\theta$  であるが  $T_{ig}$  は測定が困難であるから先づ  $\theta$  について考へよう。 $\theta$  は反應を開始してより最高温度に達する迄の時間であるから反應速度と密接な關係がある筈である。燃焼部分に於て如何なる様式で反應が行はれるかは興味深い問題

であるが  $Si$  を還元剤として使用した場合などは  $Si$  の熔融点は比較的高いから、少くも反應初期に於ては、 $Si$  は固体のまゝである筈であり、従つて反應は先づ  $Si$  粒子の表面に於て行はれると考へるのが妥当である。壓搾した固体化合物に於ては模型圖的には圖 5 の様な配列が見られるであらう。

圖 5



一般に此の様に於て、反應が粒子表面に起るとすれば反應により生じ

た生成物がガス体として散逸しないならば反應生成物は被膜として還元剤粒子 (時には酸化剤粒子のこともあらうが) の表面を覆ふであらう。一旦此の様な被膜が形成されると爾後の反應はその生成層被膜を通じ、酸素分子又は原子が擴散する事により持続され、その擴散は生成層被膜の厚さをますとともに困難となるであらう。

此の機構を燃焼の進行しつつあるその断面の一小部分について考へて見ることにする。一つの還元剤粒子の徑を  $r$ , 生成層の厚さを  $\lambda$  とすれば被膜の形成速度は、

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{k}{\lambda} \quad (8)$$

但し  $k$  は const と考へる事が出来る。

$t=0$  のとき  $\lambda=0$  とせば

$$\lambda^2 = 2kt \quad (9)$$

一つの粒子上の反應が開始してよりそれが終了してしまふ迄の時間を  $\tau$  とすれば酸化剤が當量以上の場合は、

$$\lambda^2 = 2k\tau$$

$\tau$  は反應が速かな場合には、近似的には  $\theta$  に等しいと考へれば、

$$\lambda^2 = 2k\theta$$

$$\therefore \theta = \lambda^2 / 2k \quad (10)$$

といふ式がなりたつ。

この式に於て  $\lambda$  は一系の二成分系混合物に於ては、同一の原料を使用する限り組成の漸次的變化により二つの極大点を示すとは

考へられない。

そこで、假りに $\theta$ が組成により二つ以上の極大点又は極小点を示すが如く變化することがありとすればそれは $k$ のかゝる變化によるものであらう。 $k$ は(8)式より考ふれば反應原子又は分子の擴散等に関係する因子で、これに影響を及ぼすものとしては生成層被膜の性質特に熔融温度及びその被膜の酸素溶解度等が考へられる。果して実際に上の様な粒子上での反應が行はれて居るかどうか問題であるがその点に関しては或る程度の定性的な検討は可能である。

(i) (10)式より推定される様に若し粒子上での反應が行はれて居るとすれば、 $\theta$ は粒子の大きさにより差を生じ、従つて傳播速度 $V$ も著るしく變化し、粒子の徑の小なる程燃燒速度は大なるであらう。

(ii) 粒子が極めて大となれば $\lambda$ の増加とともに酸素分子又は原子の生成層被膜の通過が漸次困難となり、ある程度以上となれば粒子の内部が未燃焼の儘残ることがあるかも知れない。すると同一組成に於ても、粒子の大きさにより發熱量がちがつてくるであらう。

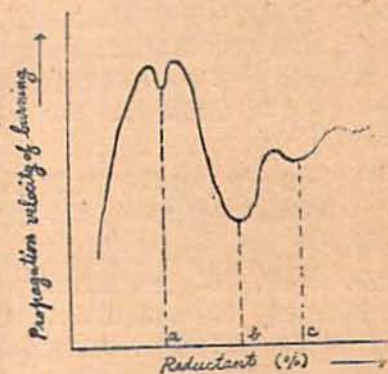
上記の様な事実の有無を確めるために、Si系混合物について実験を行つた。水を使用した分別沈澱法により、種々の粒度のSiをつくり組成を同一として粒度のみをかへて酸化剤と二成分系に於て燃燒したるに、燃燒傳播速度は粒子の粒度により著るしく異なることを知つた。又粒度の異なるSiを用ひ同一組成にて發熱量を測定したるに、粒子の大きさが一定以上大きくなる時には發熱量は漸次減少してくる事が認められた。しかし、これらの成績は定性的には極めて明らかに表はれるが定量的な結論迄は得られなかつた。若し組成により $\theta$ が複雑な變化をすれば、 $k$ が二つ以上の極小点を示す様な變化をする筈である。上記の様な粒子反應の機構が考へられる以上、 $k$ を支配するものは生成層被膜の性質であると考へざるを得ない。

今Siを還元剤とする二成分系組合せのtypicalな例として、Si-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系の反應について考察する。

Siが酸化剤たるPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と反應して生じたSiO<sub>2</sub>はSi粒子の表面を覆ふであらう。SiO<sub>2</sub>はPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の分解産物たるPbOと附加化合物をつくり、爾後酸素は此等附加化合物の生成

層被膜を通じて粒子内部に擴散し反應を持続することになるであらう。此の際、其の擴散の遲速、難易は酸素熔融度の差異を無視すればもつとも多くその生成物の粘度により、従つて其の熔融点により左右されるであらう。SiO<sub>2</sub>とPbO<sup>(2)</sup>、SiO<sub>2</sub>とK<sub>2</sub>O<sup>(3)</sup>、その他種々の金属酸化物とSiO<sub>2</sub>との附加化合物の熔融点を示す状態圖は今迄幾多發表されて居るがその型式は殆んど凡ての場合を通じて「熔融点に幾多の極大値及び極小値を有する多頭曲線の型式」を示す。そして、熔融点の一つの極大値は、SiO<sub>2</sub>と金属酸化物とがそれぞれ整数比を以て結合した純粹なる附加化合物の組成の熔融点を示し、又極小点は、隣接した附加化合物の共融点を示す点である故にSi系の種々の固体混合物を燃燒した場合その還元剤、酸化剤の比により、種々の熔融点の生成層を生じ、熔融点高き時程酸素のSi粒子内部への擴散がおくれ、 $k$ が小従つて $\theta$ が大となり、燃燒速度 $V$ は少となるであらう。組成の變化に伴ひ生成層の熔融点にいくつかの極大点を生ずることはそのまゝ、燃燒傳播速度にいくつかの極小点を生ずる事になるであらう。

圖6



#### IV) 上記理論の實驗的根據

##### (1) 極小燃燒傳播速度組成に於ける酸化剤-還元剤比

前述の如く、Si系混合物に於ては圖6に示す如く、組成-燃燒傳播速度曲線に、二つ以上の極小点を示す(時には5~7箇)。それぞれの極小点、a, b, c, なる組成の酸化剤及び還元剤の量を夫々、 $O_a, O_b, O_c, \dots$

.....  $R_a, R_b, R_c, \dots$  とせば,

$$\frac{O_a}{R_a} : \frac{O_b}{R_b} : \frac{O_c}{R_c} \dots \dots \dots \text{の比が} 1:2:3$$

とか  $1:2:4$  という様な整数比に近い値を示すことがある。極めて興味深い現象であるが、これを上の假説より説明すれば還元剤の一定量に對する酸化剤の量の比がそれぞれ整数比の所に於て粒子表面上に各々純粹單一なるある附加化合物の被膜をつくりその時熔融点が極大値を示すものであり、その点に於て燃焼傳播速度が極小値を示すことが考へられる。

(2) 發熱量極大値と燃焼傳播速度の極小値との組成の一致。

Si を還元剤とする固体混合物に於てのみ發熱量極大値と、燃焼傳播速度の極小値とが殆ど一致することがある例に於て見られた。

(Si-PbCrO<sub>4</sub> 系に於て發熱量極大値に近い部分の組成に、比較的顯著ではないが、燃焼傳播速度の極小値のあることは多数の精密なる實驗を行つて始めて確認された)。かかる現象は、Si 系混合物の場合以外は全く認められず、殆んど他の凡ての場合に於ては逆に發熱量極大値組成は、燃焼傳播速度極大の組成と一致する。Si 系混合物に於ては、發熱量の最大なる組成は恐らく附加化合物をつくるべき還元剤、酸化剤の当量なる組成に一致し、此の組成に於ては生ずる附加化合物は、純粹單一で從つて熔融点の最も高いものであらう。

(3) Si が Pb 又は K を含む酸化剤と燃焼反應を生ずやすい事實の説明。

多数の實驗を行つた結果、Si は Pb を含む酸化剤 (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, PbCrO<sub>4</sub>, 等) 及び K を含む酸化剤 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, 等) と最も燃焼反應を生じやすく、又可燃組成の範圍が廣い。澤井氏<sup>9)</sup>によれば SiO<sub>2</sub> と他の金属酸化物との多数の附加化合物中で、熔融点のもつとも低いのは SiO<sub>2</sub> と PbO, 又は K<sub>2</sub>O との附加化合物であるといわれる。被膜の熔融点が高いときは、酸素の通過が容易であり、反應は持続し易いから、Si が Pb 又は K を含む酸化剤と燃焼反應を生じ易い事實が説明出来る。

BaO<sub>2</sub> を還元剤とする第二型の燃焼傳播現象については、詳細なる實驗を行はなかつた

ので確言は出来ないが、製造時の條件をかへる事により BaO<sub>2</sub> の粒度をかへる時は燃焼傳播速度も變化することより、やはり粒子上の反應が重要な意義をもつて居る事はまちがひないと思はれる。

一般に酸化剤還元剤の組合せに於ては、熔融点の高い方の粒子の粒度の影響が顯著で低い方の粒子の粒度の影響は比較的少ない様に思はれる。

V) 固体混合物の燃焼傳播速度の溫度變化と理論發火点

固体混合物の燃焼傳播速度は溫度により變化する。そして實驗によれば一般に發火性の良好なもの程溫度變化が激しい様である。

固体混合物の燃焼傳播速度の基本式 (7) より、その現象の説明をこころみるに、

$$V^2 = \frac{DQ}{c_1 c_2 \rho^2 \theta (T_{19} - T_r)}$$

一定組成に於ては、 $T_r$  の變化のあまり大きくない範圍内に於ては、 $c_1, c_2, \rho, D, Q$ , そして恐らくは  $\theta$  もほぼ一定と考へられる。

よつて上式より、

$$T_r = T_{19} - \frac{K}{V^2} \dots \dots \dots (11)$$

$$\text{但し } K = \frac{DQ}{c_1 c_2 \rho^2 \theta} \dots \dots \dots (12)$$

即ち  $T_r$  と  $1/V^2$  との間には近似的には直線關係が存すべきである。

實際に、種々の二成分系につき實驗を行つた所殆んど凡ての場合に於て圖 7 に示す様な  $T_r - 1/V^2$  曲線を得た。

即ち圖

に於て a 部及 c 部に於ては  $\frac{1}{V^2}$  と  $T_r$  との間

は、明らかに直線關係が見られる。その兩直線部の移行部に於ては、b に見られる様な一つの不連続的な轉換部を示す。c 部の傾斜は常に a 部の傾斜より緩かである。b 部の様な  $\frac{1}{V^2} \sim T_r$  曲線の轉換現象の現れる溫度 ( $T_r$ ) は同一の還元剤 (時には同一の酸化剤を使用したものに於て) は殆んど同一の

圖 7.



点にあらはれる。

例へば、BaO<sub>2</sub>を酸化剤として使用した場合には多く30~60°Cの間に於て此の轉換点があらはれる。

(5) 2~3の例外もあるが、a直線部又はb直線部の延長部がT<sub>r</sub>軸を截る点は、同一還元剤に於ては略ぼ同一箇所に近い所にあつまる。即ち(4)及び(5)に於て述べた典型的な例を挙げれば図8に示す様になる。

図8.

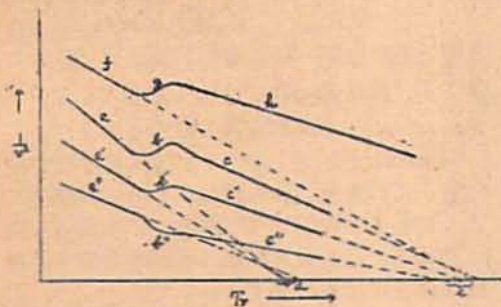


図8に示す数本の曲線はそれぞれ同一の還元剤を使用し、異なる酸化剤を使用した場合の  $\frac{1}{V^2} - T_r$  曲線である。図中、abc, a'b'c'の様な曲線の他に、fghの様な場合もある。又時にはb部に相當する様な点が2箇所にあらはれることもある。

これ等の現象を第(11)式より考ふれば、その直線部たるa部又はc部が、T<sub>r</sub>軸を截る点は、理論上燃焼傳播溫度(T<sub>lg</sub>)を示す管であり、これは従來の觀念よりすれば發火溫度に相當するものである。従つて、a, d, a', 及びc, c', c', f, の延長がそれぞれd及びe点附近に集まるとすれば、d, 及びe点のT<sub>r</sub>は、それぞれ  $\frac{1}{V^2} - T_r$  曲線の直線部の示す理論發火溫度であるから此處に重要な結論が出て来る。「固体混合物の燃焼傳播溫度は、主として還元剤により支配され、同一還元剤を使用する時は酸化剤の種類如何に拘はらず燃焼傳播溫度(發火点)は略ぼ同一である」。此處に興味深いのは、還元剤としてSを使用した場合でありその場合、a, a', a'等の延長点は凡て95°C近くにあつまる。

Sの monoclinic ⇌ triclinic の結晶の變態点が95.5°Cである事を思へば、固体混合物の燃焼傳播現象に於て變態点が重要な意義をもつことがあることを暗示して居る様に思はれる。

又上に述べた様に、c部の傾斜が必ずa部よりも緩かであり、c部の延長がT<sub>r</sub>軸を截る点は、a部の延長がT<sub>r</sub>軸を截る点よりも高温部に存す。 $\frac{1}{V^2} - T_r$  曲線の傾斜が轉換点を境として變化することは(12)式中c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, ρ, D, Q, は著るしい不連続的變化を生じないものとすれば、θ, 従つて反應速度が變化した事を暗示するもの様である。従つて「一定組成の固体混合物に於て、その燃焼時の室溫を變化する時は、その組成の原料に特有なある一定溫度に於て  $\frac{1}{V^2} - T_r$  曲線に轉換点を生じ轉換点前後に於ては、理論燃焼傳播溫度及び反應速度を全く異にする」もの様であり、固体燃焼に特有な事實であると思はれる。その理由は不詳であるがこの實驗に於て理論發火点の新しい算法が得られたわけである。

そこで、常法による瞬間發火点<sup>9)</sup>と  $\frac{1}{V^2} - T_r$  曲線より求めた理論燃焼傳播溫度と理論發火点との比較を種々の酸化剤、還元剤を含む二成分系混合物について行つた。その結果、兩者の絶対値に於てはかなりの差を生じたが(例へば瞬間發火点600°Cに對し理論發火点300°C)、その發火点の高低の順序はある程度の一致がみられた。

#### VI) 固体混合物の燃焼傳播現象に於ける其の他の問題

##### (a) 燃焼限界について

##### (1) 混合組成による燃焼限界の變化

ガスの多成分系混合物の燃焼限界に關してはLeChatelierの法則がある。

$$L = \frac{100}{\frac{P_1}{N_1} + \frac{P_2}{N_2} + \frac{P_3}{N_3} + \dots} (\%)$$

但し、

Lは混合ガスの燃焼限界

N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> は單獨ガスの燃焼限界

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> は單獨ガスの(空氣と



混合前の)可燃混合ガ  
ス中に於ける分壓

固体混合物に於ても、ある場合には此と全く類似の状況をしめすことがある。しかしそれは必ずしも常にあてはまるものではなくむしろかゝる法則に従はない場合の方が遙かに多い様である。

(2) 燃焼限界の温度変化

燃焼限界の温度変化について実験を行つた所一般に共通な次の様な事柄が見出された「還元剤過剰の側に於ては、燃焼限界は著しく温度の影響をうけて變化し、温度が低くなる程燃焼限界はせまくなつてくる(還元剤の少ない方に移動してくる)が、酸化剤過剰の側の燃焼限界組成は殆んど温度により變化をうけないといふ事がわかつた。この實例はSi-PbCrO<sub>4</sub>系のSiの粒度の比較的粗い組合せ等に顯著に見られる。これに類似の現象はガス混合物の燃焼傳播現象に於ても、しばしば報告される所であり固体混合物と氣體混合物の類似性を暗示するものとして極めて興味深い。燃焼限界はその他固体粉末の粒度によつて著しく影響をうける。

(3) 燃焼限界に及ぼす容器の影響

ガス体に於て、ガラス管中を燃焼が傳播する場合その管径がある程度以上細くなると、もはや燃焼が傳播しないといふ事實は廣くみとめられて居る所であるが、固体混合物の燃焼の場合に於てもこれに類似の現象が見られる。即ち燃焼可能なる組成の範圍は、燃焼する混合物をいれた溝の径がせまくなる程せまくなる。ある程度以上せまくなると燃焼が傳

播しない場合も見られる。

(b) 減壓及加壓時の燃焼傳播速度について。

固体混合物の燃焼傳播時、ガス及び焔を發生するものもあり又しないものもある。ガス及び焔を發するものは燃焼時大氣の加壓及減壓によつて一般に燃焼傳播速度が變化するが、ガス及び焔を發生しない典型的な固体混合物の燃焼の場合には、一般に減壓加壓によつては變化しない。例へばSi-PbCrO<sub>4</sub>系について行つた實驗では減壓は10mmHgより加壓は數十氣壓~數百氣壓の高度の加壓下に於ても、燃焼傳播速度は殆んど變化しなかつた。たゞSi-PbCrO<sub>4</sub>系ではある壓力に於て(50mmHg位)、僅かに燃焼傳播速度が變化す。この氣壓に於て燃焼する時は反應熱により熔融した燃焼殘渣が減壓により沸騰飛散し始める。此の点より更に減壓度を増すと燃焼傳播速度は舊に復す。

實驗にあたり種々御鞭撻を賜つた、磯惠氏及び神津幸直氏、及び理論構成にあたり御懇切なる御批判を賜つた廣島文理大教授市川禎治博士、及び論文の完成、發表に際し、御懇切なる御指導を賜つた東大教授山本祐徳博士に對し謹んで謝意を表す。又實驗に直接の御助力を賜つた故島田武夫氏、山本久吉氏、山下忠氏外元部下研究員の方に對し又原稿の取り纏めに御助力を賜つた和田弘氏に厚く御禮申し上げる。

文 獻

- 1) 山家信次, 爆発論講義, 東大プリント。
- 2) Kracek, F. G., N. L. Bowen, G. W. Morey.: J. Phys. Chem. 33, (1929) 1857—1879.
- 3) Cooper Hc, L, Shaw, N. B. Loomis.: Am Chem. Jour, 42, (1909), 461.
- 4) 澤井, 軍事と技術, 昭和19年12月号
- 5) Kast, H., Spreng u. Zündstoffe (1921) 31.