

混合系推進薬の燃焼に関する研究

I. 過安—アスファルト混合系の燃焼速度に就いて

(昭和34年6月20日 受理)

伊 東 威

(防衛大学校)

1. 緒 言

混合系推進薬は一般的に云つて、酸化剤と可燃剤の組成比により、又酸化剤の粒度により燃焼速度を異にする¹⁾。本実験は最も簡単な系として、過塩素酸アムモンとアスファルトの混合系をとり、常温常圧の条件下に燃速を測定した。即ち組成比並びに粒度と夫々の燃速の関係を求め、更に特数計算と発火点試験を試み、之等と燃速との対応を考察した。

2. 燃速の測定

(1) 試料及び実験方法

過安は市販一級品を攪潰機で粉碎し、組成比実験の場合は150メッシュ通過200メッシュ止りのものを、粒度実験の場合は60メッシュから250メッシュの間五段階に篩分したものを用いた。アスファルトはストレートアスファルト(伸び100以上/15°C, 引火点250°C, CCl₄可溶分99.8%)を用いた。試料は各原料を精秤し、アスファルトには少量のベンゼンを加へ、過安と共に赤外線ランプ下で加熱しつつ手で混和し、後溶剤を蒸発させる。次に之を径約10mm, 長さ約70mmのガラス管に手詰めし、一装填毎の比重を測定して使用した。燃速の測定法として、50mm間隔の二点間の波面通過時間をストップウォッチで読みとつた。管径の変動による燃速の影響をみる為、管径7.4mm, 10.3mm及び12.7mmについて80/20組成比の燃速を測定したが、当範囲内にて燃速に差のないことを認めたので、以後の実験は管径10.0mm乃至10.7mmのものを使用した。測定の誤差はストップウォッチによるもの±0.7%, 一種目内の装填によるもの±2%程度である。

(2) 組成比と燃速との関係

過安/アスファルトの組成比 90/10~65/35 の間に於ける燃速測定の結果を第1図に示す。同図によれば燃

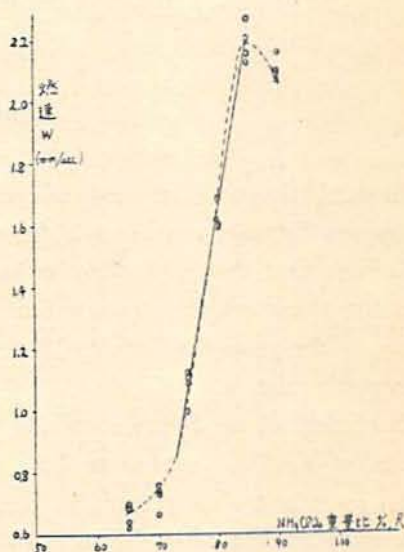


Fig. 1 組成比と燃速との関係

速 W と過安組成重量% R との関係は、 R が約85%より70%までの範囲に於て、略々直線関係にあることを示している。今実用上の目安を得る為、仮に之を直線を以て示せば(図中の実線, $85 \geq R \geq 73$), R に対する燃速の実験式は次の如くなる。

$$W = 0.11R - 7.16 \quad (1)$$

(3) 粒度と燃速との関係

過安の粒度に対する燃速の変化をみる為、過安をタイラーメッシュ60~80, 80~100, 100~150, 150~200, 及び200~250の粒度に夫々篩分し、組成比を何れも80/20とした試料について燃速を測定した。先に黒色火薬について疋田教授は燃速が酸化剤粒子の反応面積に影響され、従つて粒子表面積即ち粒径の逆数に比例することを指摘した²⁾。又粒径の逆数はタイラーメッシュと近似で正比例する故、燃速はタイラーメッシュと直線関係にあると予想される。今粒度をタイラーメ

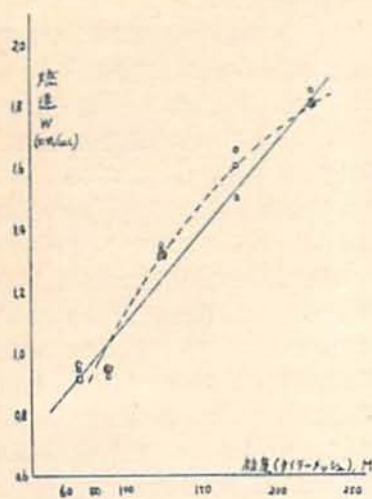


Fig. 2 粒度と燃速との関係

ッシュの平均値で代表し、これに対する測定燃速を図上に示すと、第2図の如く粗い近似に於て直線関係を認めることができる。即ち実用上の目安として、粒度(タイラメッシュ M) に対する燃速の実験式は次の如く示される。

$$W = 0.0059M + 0.50 \quad (2)$$

3. 火薬特数の計算

黒色火薬の場合、疋田教授は燃焼伝播の理論的考察から、燃速が火薬の力 f に比例することを推定し、 f の計算値と W の実測値を対比しその並行性を認めている²⁾。同様に当混合系に就て燃速を吟味する為、山家博士の報文³⁾に基き火薬特数を計算した。アスファルトの組成及び熱化学値は火薬類熱化学表⁴⁾のピッチを採り、他の熱化学的数値、特性温度及び函数表はすべて同博士の論文³⁾を参照した。この方法によれば、酸素稍過剰乃至は等しい場合 CO_2 解離反応を、不足の場合水性ガス反応を主反応とし、他の副反応を考慮しない。そこでこの場合も 90/10 及び 87.5/12.5 の組成比については CO_2 解離反応、85/15 以下 80/20 については水性ガス反応として扱った。然し乍ら前者の場合可成りの H_2O 生成があり、同時に H_2O 解離を考へるべきと感じ、水性ガス反応として扱ってみた。ところが生成 H_2O の量には差が無く、 CO_2 が増し CO が減ずる結果となり、結局 CO_2 解離のみで扱う方が妥当と考へられた。又 80/20 以下の組成比については温度が若しく低く、 C が多量に遊離するので水性ガス反応として扱わず計算出来なかつた。第3図に特数の計算値と燃速の実測値を示す。同図によれば、燃速は f よりも

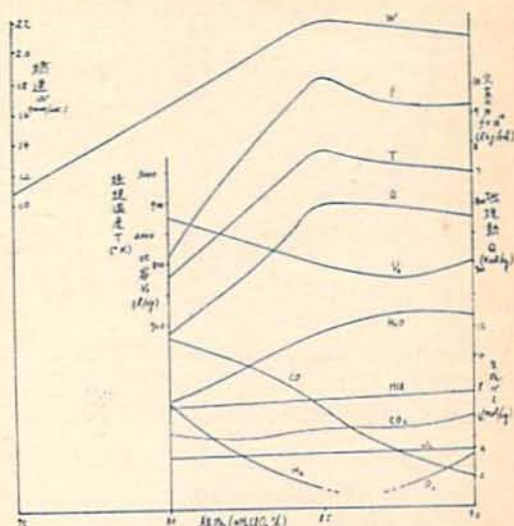


Fig. 3 火薬特数と燃速との関係

むしろ T との並行性を認めることができる。

4. 発火点試験

2の実験に使用した薬を更に一定粒度(20~30メッシュ)に揃へ発火点試験の試料とした。試験器はクルップの装置を用い、一回の投入量を約 50mg とし、発火温度と待時間の曲線を夫々の試料について求めた。測定結果を第4図及び第5図に示す。又之に基き、疋田教授の $\tau = B \exp(A/T) + C/T + d$ の発火温度待時間関係式⁵⁾に従う各恒数及び活性化エネルギー $E (=AR)$ を計算すると第1表の如くなる。 E の値は組成比及び粒度如何に拘らず過安単体の同値に等しく、当混合系の発火反応は先づ過安の分解反応から始ると考へられる。尚 Bircumshaw 及び Newman⁶⁾ が熱分解の実験速度式から得た $E = 27.8 \text{ kcal/mol}$ (斜方晶系 240°C 以

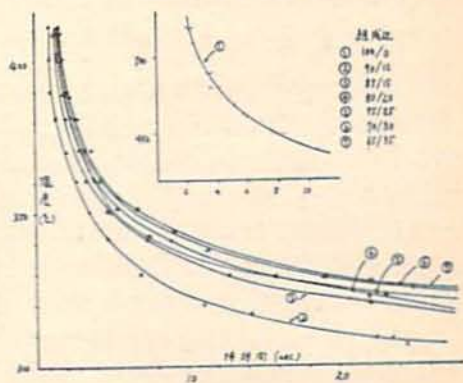


Fig. 4 組成比に対する発火温度-待時間曲線

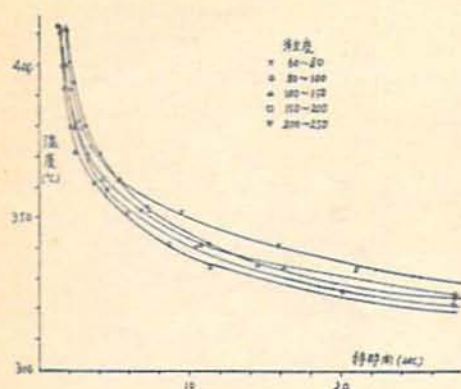


Fig. 5 粒度に対する着火温度-待時間曲線

Table 1 $\tau = B \exp(A/T) + C/T + d$ の各恒数及びEの値

組成比	A	B	C	d	E (kcal/mol)
100/0	26.2×10^3	8.5×10^{-10}	12.5×10^3	-13.4	52.0
90/10	25.6	1.4×10^{-10}	12.7	-18.0	50.8
85/15	26.3	0.88	12.7	-17.1	52.2
80/20	26.0	1.9	12.6	-17.1	51.6
75/25	25.8	3.9	12.8	-17.4	51.2
70/30	26.4	1.4	13.1	-17.6	52.4
65/35	25.9	3.2	12.8	-17.0	51.4
粒度 (メッシュ)					
60~80	26.0×10^3	4.9×10^{-10}	12.7×10^3	-16.8	51.6
80~100	26.0	3.0	12.7	-16.8	51.6
100~150	26.0	3.1	12.7	-16.8	51.6
150~200	25.8	3.2	12.6	-17.2	51.2
200~250	26.0	2.5	12.5	-16.7	51.6

下) 18.9kcal/mol (等軸晶系 240°C以上) に対し、本実験のE値は甚しく相異している。之の理由に就ては測定条件の差異以外に考へ及ばない。

5. 考 察

Muraour¹³⁾は高圧下に於ける無煙火薬の燃速の対数が、温度又は熱量と直線関係にあることを述べている。組成比変化に伴う燃速変化は、概念的には燃温度変化に関する効果と考へて差支へないと思はれる。本実験に於ける組成比変化に対する燃速と、計算上の熱量或は温度とが略々比例することは、上記概念から容認される。然し乍ら、混合系に於ける燃速過程を無煙火薬系と同一視することは充分でなく、現に同一組成比に於ける粒度変化に伴う燃速変化を説明することが出来ない。熱化学的な燃温度のみならば、同一組成比は同

一燃速を呈する筈である。

混合系に於ける燃速面では熱分解により、酸化剤粒子より酸素に富むガス流が、充填剤粒子より可燃性に富むガス流が夫々放出される。それ等は混合されて燃速反応帯を作るであろう。この混合方法が燃速反応に於ける重要な役割りを果している。C. Huggett¹⁴⁾によれば、之等ガス流の反応速度及び燃速域から薬表面までの距離は、流れの混合速度に依存し、細かい粒子は非常に多くの酸素源点となり、拡散による混合を増加し、混合距離を縮め、その結果燃速面へのエネルギー伝達を容易にすると考へている。そして又ここに於ける拡散過程が燃速に対する主要因子であつて、燃速面に於ける分解反応が関与していない例として次の事項を述べている。即ち同一燃温度に調整された $KClO_4$, NH_4ClO_4 及び NH_4NO_3 各混合系の燃速を測定すると、上記酸化剤の順に小となり、最大の熱安定性を示すものが最も早く、最も不安定なものが最も遅い。この事に基き、彼は酸化剤の分解の容易さよりむしろ、熱分解に由来する酸素量の多寡に燃速は並行すると主張している。

本実験に於て発火点試験より得られた活性化エネルギーの値が組成比及び粒度変化の場合すべて略々同一値であつたことは、熱安定性が同程度であると考へても差支へない。そしてその安定性が何等燃速に影響していない点を見る時、Huggettの考へ方が支持される如く思はれる。即ち本実験の場合に於ても、燃速に影響を及ぼす主要因子は燃速面の分解反応ではなく、生成ガス流の拡散過程が燃速を律連していると考へられる。

6. 総 括

過安アスファルト混合系に就て、(1) 組成比並びに粒度に対する夫々の燃速を測定し、実用範囲に於ける夫々の燃速実験式を提示した。(2) 燃速と計算上の燃速温度とは略々並行であつた。(3) 発火反応の活性化エネルギーは組成比並びに粒度の如何に拘らず略々同一値を示した。以上の結果に就て混合系の燃速過程に対する Huggettの考へに基き論議した。

本報文の整理にあたり、種々有益なる助言を賜つた東京大学沢田教授並びに本校野村教授に厚く感謝すると共に、実験に援助下された森口博之並びに山口剛両君に厚く御礼申し上げる。

(化学関係学協連秋季大会にて講演、昭33.11.23)

文 献

- 1) G. P. Sutton: Rocket Propulsion Elements 2nd Ed. 340 (1956).
- 2) 疋田: 工火誌 10, 10 (1949).
- 3) 山家: 工火誌 10, 2 (1949).
- 4) 火協誌 4, 65 (1942).
- 5) 山家: 熱力学 (昭30); 火兵誌 32, 512 (1939).
- 6) 疋田: 工火誌 9, 63 (1948).
- 7) L. L. Bircumshaw & B. H. Newman: Proc. Roy. Soc. A227, 230 (1955).
- 8) H. Muraour: Chim & ind 50, 105 (1943); Comp. rend. 229, 173 (1949).
- 9) C. Huggett: "Combustion Processes" Princeton Univ. Press (1956) Sec. M6 564~567.

Studies on Combustion of Composite Propellants

I. Burning Rate of Composite Propellants using Ammonium Perchlorate and Asphalt

by T. Ito

Attempts have been made to determine the effect of the concentration and particle size of ammonium perchlorate on the burning rate in air. A sample propellant which was packed into a glass tube, about 10mm in inner diameter and 70mm in length has been used as a strand. The strand was ignited at one end and during the burning both ends were opened to the atmosphere. The burning rate was determined from the measurement of the time necessary to burn a measured length of the strand.

The results are shown in Fig. 1 and 2.

As shown in Fig. 1, the burning rate increases with an increase in the concentration of ammonium perchlorate. This concentration dependence can be represented approximately by the linear formula (1) over the range between 73% and 85% of ammonium perchlorate, where W is burning rate and R is percent ammonium perchlorate by weight. When the particle size is taken as a function of the average mesh (M) of Tyler sieves, as shown in Fig. 2, W may be approximately given by linear formula (2) over the range between 70 and 225 mesh.

Gas composition (mol/kg), heat of com-

bustion (Q , kcal/kg), flame temperature (T° K), specific volume (V_0 , l/kg) and specific energy (f , lkg/cm) of the reaction products of the propellants were calculated in ordinary manner³⁾⁴⁾⁵⁾ for the ratios of ammonium perchlorate to asphalt, 90/10~80/20. It seems that W is almost more proportional to T than the other values. (Fig. 3)

Ignition temperatures and ignition delays for the propellants were measured with the Krupp's apparatus and the results are shown in Fig. 4 and 5. Energy of activation was calculated from the formula used by Hikita⁶⁾, where E is the activation energy of ignition and A , B and C are constants. These values are summarized in Table 1. The activation energies of the samples are found to be equal to that of ammonium perchlorate. The fact that the propellants with similar activation energies differ in burning rate may be indicated that the reactions in subsurface zone have small influence on burning rate. The manner of mixing of gases resulting from the thermal decomposition of the propellants rather than the ease of decomposition of the propellants may be considered to control the burning rate. (Defense Academy)