

- 13) 水島容二郎：工火協講演会 (1960年4月)
14) E. Eyring, R. E. Powell, G. E. Duffler, R.

- B. Parlin: Chem. Rev. 45, 68 (1949).
15) 疋田強：工火協, 9, 123 (1948).

Studies on the Initiation of Explosives by the Detonator

Part V The initiation by the heat effect of the detonator

by Kazuo Ida

(1) The explosion temperature of a detonator is higher than the ignition temperature of explosives. But as the heating period of explosion gases of detonator is extremely short, it is doubtful that the industrial explosives can be initiated only by the heat effect of the detonator.

(2) It is supposed that the explosion heat is about 1,000~2,500cal/piece, and the explosion temperature is 2,000~4,000°K. The order of heat effects by the detonator shells:



(3) Industrial explosives were initiated by

the fulminate detonator inserted into explosives. The material of a detonator shell and the weight of fulminate were varied in this initiation test. The result of this experiment indicates that "Shinkiri dynamite" (Ammon-gelatine) and "Shōan-dynamite" (Permitted semi-gelatine) can be initiated by heat effect of detonator, while "Shōan-bakuyaku" (Permitted ammonium-nitrate explosive) failed to be initiated by heat effect of detonator but can be initiated by the effect of fragments from a detonator shell.

混合系推進薬の燃焼に関する研究

IV. 燃速に及ぼす過安粒子並びに組成比の影響

伊 東 威*

1. 緒 言

著者は第Ⅲ報¹⁾の実験において、燃速に対する過安粒子の粒径効果を求めるために、単に粉碎された数種の粒子群の粒径分布を測定し、その分布に基づいて計算された平均粒径(平均体面積径)と、その分布の粒子群を用いた推進薬の燃速との関係を調べた。その結果同報において、平均粒径が小さくなる程燃速が増大し、ある粒径で最大となり、再び減少すること、又上記各推進薬の粒子と binder との混り方は相互間で特に異なる点を認められないことを報告した。粒子の反応面積のみを重視した燃焼機構によれば、平均粒径が小なる程反応面積は増加するから、上記の結果には更に吟味の必要が認められる。著者は、上記結果は粒径効果

か以外に何別の効果が働いていることを示すと解釈した。最も妥当と思われる効果は粒径分布に基づく粒子の充填効果(以後粒径分布効果と呼ぶ)である。この考えに従えば、燃速に及ぼす粒子の影響を調べる為には、粒径効果と粒径分布効果とを分離する必要がある。すなわち粒径効果を定量する為には、粒径分布効果を出来る限り小さく而も等しいような条件下に抑えて測定を行なうべきである。

本実験においては、充分注意して篩分された過安粒子について、その分布の均一率を算術四分偏差と Kramer の方法とによつて求め、均一率が高く且略等しい粒径分布の試料について粒径効果を求めることを行なつた。なお、この実験を粒径と同時に過安/ポリエステル²⁾の組成比を変化した場合について行なつた。本報文は以上の実験と結果とについて述べる。

昭和36年5月20日受理

* 協新大学校化学教室, 横浜貫市

2. 実 験

2.1 過安試料の粒径分布並びに平均粒径

緒言に述べたように、燃速に対して粒径分布効果を除外した粒径効果を測定する為には、理想的に言えば粒径が均一であることを必要とする。しかしながら、全粒子を均一粒径にすることは実際上不可能である故、できるだけ狭い範囲に局限された粒径分布の粒子について実験すべきである。そのため未粉碎、あるいは粉碎された過安を一連の篩にかけて篩分し、篩分範囲毎の粒径分布を求めてそれ等を比較し、上記の目的に合う分布、すなわち狭範囲の分布を有する試料のみについて燃速測定の実験を行なった。

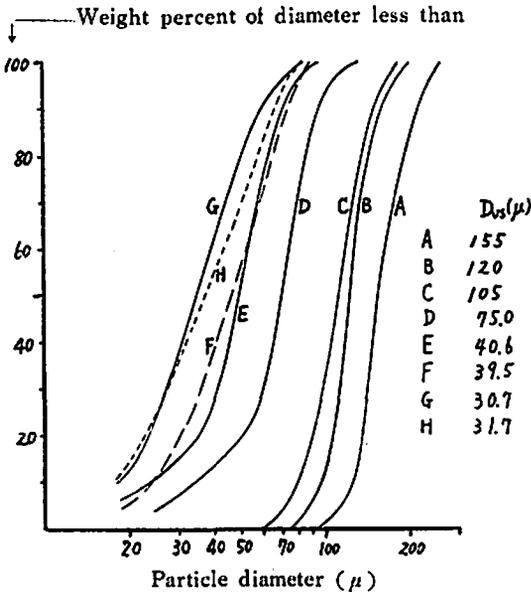


Fig. 1 Cumulative curves of size-distribution and values of mean volume-surface diameter for various samples of ammonium perchlorate powder

用いられた過安は市販特級品で第Ⅲ報¹⁾で使用したものと同一製品である。篩分は Tyler 標準篩 48, 60, 80, 100, 150, 200, 250 及び 325mesh の篩と Ro-Tap Hammer 型振盪機を用いて行なわれた。これによつて篩分された各範囲 A(48~60), B(60~80), C(80~100), D(100~150), E(150~200), F(200~250), G(250~325) 及び H(325 以上) の粒子群の粒径分布は既報¹⁾の測定法にしたがい決定された。それらの結果に基く累積粒径分布曲線を Fig. 1 に示した。又同図の曲線に基いて、平均粒径として既報¹⁾と同様に平均体面積径 (D_{vs}) を計算し、これらの値を Fig. 1 に附記した。

粒径分布の範囲について、その広狭度を示す最も簡単な指標は最大径と最小径の差、すなわち粒子径の範

圍である。本文ではこの値だけでは不十分であるので

Table 1
Values of arithmetical quartile deviation (Q_a) and Kramer's uniformity modulus (K)

Group classified	Q_a	K
A	23	0.53
B	13.5	0.50
C	17.5	0.46
D	13	0.47
E	10	0.48
F	14	0.40
G	11	0.47
H	13	0.38

これに相当するものとして算術四分偏差²⁾ (Q_a) をとり、更に Kramer の方法による均一率³⁾ (K) をとりあげた。累積値 25% にあたる粒子径を第一四分位径 (d_{q1}) 及び 75% にあたるそれを第三四分位径 (d_{q3}) とする時は、 Q_a は $Q_a = (d_{q3} - d_{q1})/2$ で示される。又 K は累積値曲線において累積値 50% の直線で分けられた下部と上部との面積比を名づけたもので、均一粒径のみの分布の場合 1 を示し、不均一な粒径分布の場合程この値は小さくなる。Fig. 1 に基く Q_a 及び K の計算値を Table 1 に示す。同表より Q_a を重視しつつ K が大きく且つほぼ等しい粒子群を選別すると、A, B, C, D, E 及び G があげられる。

2.2 粒径の効果

実験は過安/ポリエステル混合系の組成比を 80/20, 75/25, 70/30, 65/35 とした推進薬について行なわれた。過安とポリエステルとの混和及び推進薬成型の際の状況を説明すると、本実験の場合過安粒子はほぼ均一粒径分布であるため粒子間隙に対するポリエステルの量の過少によつて不十分な固化、あるいは過剰によつてポリエステルの滲出を生じた。このため実験に使用し得ないもの、あるいは組成比を信頼し得ないものがあつた。たとえば、A 試料は粒子が大きすぎていずれの組成比でも成型品に良好なものを得られなかつた。実験に使用し得るものをあげると、B では 70/30, C では 75/25 及び 70/30, D, E 及び G では 80/20, 75/25, 70/30 及び 65/35 の組成比のものである。これらのものは又密度が夫々の組成比について異なつたので、本実験では線燃速を測定する一方、密度を測定してこの値を線燃速に乗じて質量燃速 (\dot{m}) を算出する方法をとつた。

密度の測定結果を Fig. 2 に示す。質量燃速と使用された粒子の D_{vs} との関係を各組成比について示せば Fig. 3 のようになる。C の 80/20 は固化不十分、

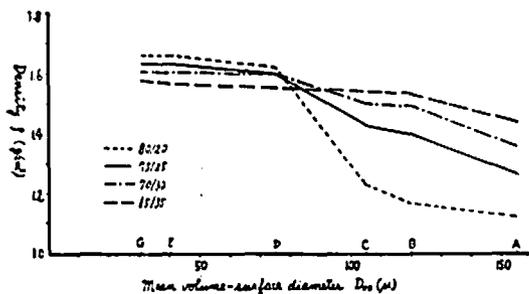


Fig. 2 Relation between density of propellant and particle-diameter of the ammonium perchlorate employed in the propellant

同 65/35 はポリエステル滲出の疑いがあるため測定値の信頼度は低い傾向を得るために加えた。

Fig. 3 によれば D_{vs} と \dot{m} との関係は、 D_{vs} が小となる程 \dot{m} が増加することを \dot{m} す、その関係は直線的ではない。又 \dot{m} が D_{vs} の二次函数でないことも $d\dot{m}/dD_{vs}$ と D_{vs} の関係が直線とならないことによつてわかつた。したがつて $\dot{m} = \dot{m}_0 - kD_{vs}^n$ の式の適用を試みた。この式では \dot{m}_0 を $D_{vs} = 0$ なる時の質量燃速と考へ、組成比のみに関する恒数とした。 \dot{m}_0 の値は Fig. 3 の曲線の任意の二点の切線から $d\dot{m}/dD_{vs} = t$ を求めれば、 $\dot{m} = \dot{m}_0 + D_{vs}t/n$ によつて n と同時に求めることができる。

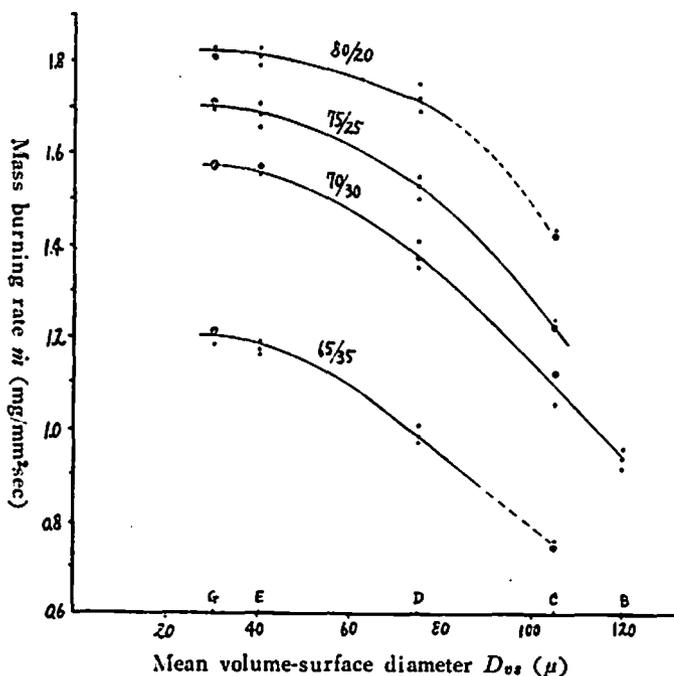


Fig. 3 Effect of the particle-diameter on mass burning rate for four oxidant-fuel ratios

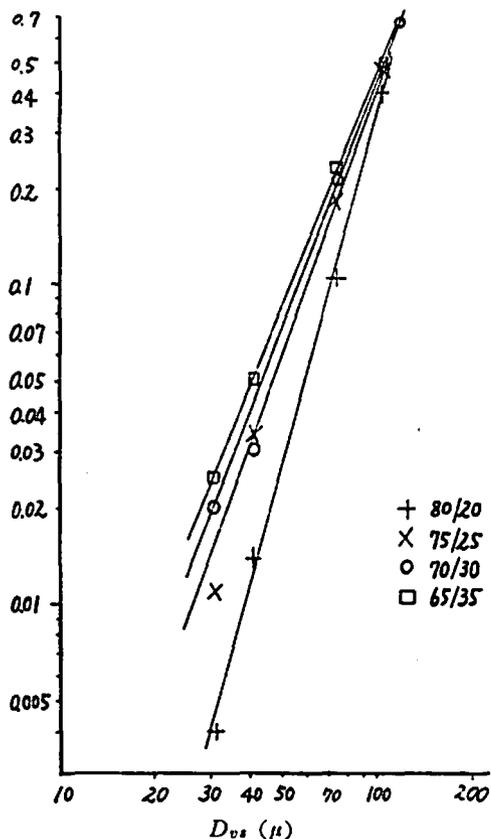


Fig. 4 Relation between $\log(\dot{m}_0 - \dot{m})$ and $\log D_{vs}$ for four oxidant-fuel ratios

以上のようにして \dot{m}_0 を求め、 $\log(\dot{m}_0 - \dot{m})$ と $\log D_{vs}$ の関係を求めると Fig. 4 のように示される。Fig. 4 によれば、上記の関係は何れの組成比においても直線的であることがわかる。したがつて上述の式 $\dot{m} = \dot{m}_0 - kD_{vs}^n$ が成立する。この実験式について各組成比の \dot{m}_0 、 k 及び n を定めると Table 2 のように示される。

Table 2 Experimental constants of equation $\dot{m} = \dot{m}_0 - kD_{vs}^n$

oxidant/fuel ratio	\dot{m}_0	k	n
80/20	1.824	166.5	3.69
75/25	1.714	401.3	2.96
70/30	1.590	185.5	2.62
65/35	1.225	145.2	2.49

2-3 組成比の影響

上述の実験結果に基づき組成比と \dot{m} との関係を求めることができるが、更に各粒

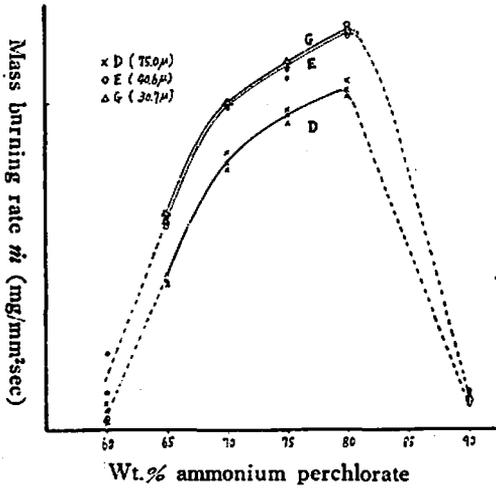


Fig. 5 Relation between weight percent of the ammonium perchlorate and the mass burning rate

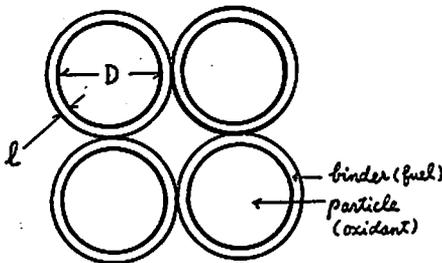


Fig. 6 Schematic arrangement for particles and binder

径について 90/10, 85/15 及び 60/40 の組成比の場合の実験結果を加えて、組成比と \dot{m} の関係を求めた。この実験に使用する推進薬の作成にあたっては、不十分な固化あるいはポリエステルへの溶出に関する既述のような問題が吟味された。この結果、実験に供し得る試料としては粗いもの (A, B 及び C) は不適当であること、又細かいもの (D, E 及び G) は充分とは言われないが大略の値を求め得ることが認められた。

得られた過安組成率と \dot{m} との関係を図 5 に示す。同図によれば各粒径に対する上記関係について、組成率 60% から 70% までは燃速はいずれの粒径についても急激にかつ直線的に増大し、70% 附近に変曲点を持ち、70% から 80% までは比較的緩やかにかつ直線的に増大し、80% を最大点として再び 90% までは急激にかつ直線的に減少することが認められる。又各粒径について 65% から 80% までの曲線はほとんど並行状であつて、組成比の影響が粒径にかかわらず同一であることを示す。

3. 考 察

粒子を用いた反応系について反応速度が粒子表面積に関係すると言う取扱いをした報文⁹⁾は多い。これらの報文に述べられた粒子に関する実験は、大抵粒子間に空気が介在する状態に基くものであつて、このような状態にある粒子の反応に対して、単位重量の反応帯中の粒子表面積を考えることは適当と思われる。これに対し本実験のような反応系は粒子間に binder を含み、反応を起す面としては燃焼面に曝された粒子と binder との総表面をとりあげるべきであらう。

仮りに推進薬の構造を非常に単純化して、粒子は球 binder はその球の周囲に薄く一様につくとし、これらの相互関係を Fig. 6 の模型によつて示す。試みにこの模型に基き、既述の実験式における粒子に関する項 $D^n v_s$ を吟味する。すなわち Table 2 のような n の値 (2.49~3.69) によつて示される $D^n v_s$ が燃焼面における具体的な粒子に関する如何なる因子をあらわすかを考察する。

いま過安の重量 W , binder の重量 w の組成比の推進薬があり、 W は粒径 D , 比重 ρ_1 及び表面積 A の均一な過安球型粒子 i ケから成り立つとする。又その粒子の表面には、厚み l , 比重 ρ_2 の binder がつくるとすると、 l と D との関係は次のようになる。

$$w/W = i \rho_2 \{ (D+2l)^2 - D^2 \} / i \rho_1 D^2$$

$$\{ (D+2l)/D \}^2 = 1 + w \rho_1 / W \rho_2$$

$$1 + 2l/D = \sqrt{1 + w \rho_1 / W \rho_2}$$

$$l/D = (\sqrt{1 + w \rho_1 / W \rho_2} - 1) / 2 \quad \dots \dots (1)$$

(1) の関係によれば、組成比一定の場合 ($w/W = \text{const}$) には $l \propto D$ であることがわかる。実際に $\rho_1 = 1.87^9$, $\rho_2 = 1.26^9$ とし w/W が 20/80 及び 35/65 の場合について l/D を計算すると、夫々 $l/D = 0.055$

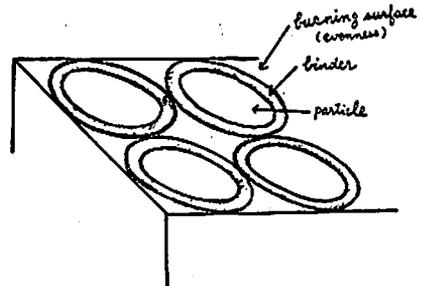


Fig. 7 Schematic diagram of even plane representing burning surface

及び 0.11 と言う比例常数が得られる。

又燃焼面の単位面積当りの粒子数を j とすれば、 j と D との関係は、最も簡単な most open packing の場合をとれば次のように示される。

$$j \propto (1/D)^2$$

以上の関係を基にして考察を進める。先ず粒子球の中心で切断された平らな単位面積の燃焼面を仮定する (Fig. 7)。この場合の粒子の総断面積 (A_0) 及び binder の総断面積 (A_b) は次の (2) 及び (3) 式によつて夫々示される。

$$A_0 = j\pi D^2/4 \propto (1/D)^2 D^2 = \text{const.} \dots (2)$$

$$A_b = j\pi \{(D+2l)^2/4 - D^2/4\} = j\pi D^2 \{(1+2l/D)^2 - 1\}/4$$

$2l/D$ は (1) より const. であるから

$$A_b \propto (1/D)^2 D^2 = \text{const.} \dots (3)$$

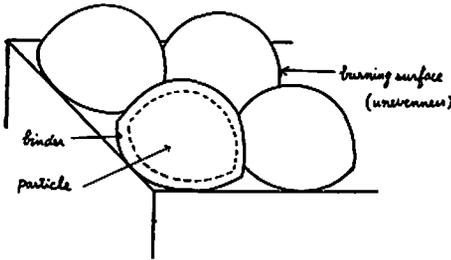


Fig. 8 Schematic diagram of uneven plane representing burning surface

次に粒子球の中心部の位置で切断された面に半球が凸又は凹の状態にある燃焼面を仮定する (Fig. 8)。この場合の粒子の半球総表面積 (A_0') 及び binder の半球総表面積 (A_b') は次の (4) 及び (5) 式によつて夫々示される。

$$A_0' = j\pi D^2/2 \propto (1/D)^2 D^2 = \text{const.} \dots (4)$$

$$A_b' = j\pi (D+2l)^2/2 = j\pi D^2 (1+2l/D)^2/2 \propto (1/D)^2 \cdot D^2 = \text{const.} \dots (5)$$

又粒子の半球総体積 (V_0) 及び binder の半球総体積 (V_b) は次の (6) 及び (7) 式によつて夫々示される。

$$V_0 = j\pi D^3/6 \propto (1/D)^2 D^3 = D \dots (6)$$

$$V_b = j\pi \{(D+2l)^3 - D^3\}/6 = j\pi D^3 \{(1+2l/D)^3 - 1\}/6 \propto D \dots (7)$$

以上は最も単純な試みとして、球の中心部で切断された燃焼面の模型について、燃焼面と粒径の関係を求めた計算結果である。その結果、燃焼面は (2)(3)(4) 及び (5) 式の場合粒径に無関係、(6) 及び (7) 式の場合粒径と一次比例の結果が得られた。又二次以上の比例関係は仮定の模型から得られなかつた。以上の事柄は、混合系推進薬の燃焼を特徴づける粒径の効果が、燃焼面における反応表面積、あるいは反応体積に関係する粒径因子によつて説明されるような単純なものではないことを示すと解釈される。

上述の事柄は、粒径の二次以上の比例因子を求める為に、組成比を一定とした場合についての考察結果

である。然しながら $D_{0.5}$ の n は組成比によつても Table 2 のように変動した。従つてこのことから更に次のような事柄が考えられる。混合系推進薬における粒子の粒径効果は組成比と無関係に説明し得ない。すなわちこの効果は粒子の周囲に存在する binder の量及び粒子と binder との充填状態に基いて説明さるべきものであつて、粒径が演ずる効果は粒子及び binder が気化して、気相反応を行なう過程に存在するように考えられる。

次に \dot{m}_0 に対する考察を行なう。 \dot{m}_0 は $D_{0.5} = 0$ の場合、すなわち混合系推進薬において粒子の概念を全く取去つた場合の燃速であつて、ただ組成比のみに関する恒数である。いま均質系について Muraour が述べた焰温度と燃速の対数の一次的関係⁷⁾が、混合系の焰温度 ($T^\circ\text{K}$) と \dot{m}_0 の関係に成り立つかを調べる。本混合系の T については難波氏の報文⁸⁾の数值を引用する。 T と $\log \dot{m}_0$ の関係は Fig. 9 に示される。同図によれば T が $3,000^\circ\text{K}$ から $2,000^\circ\text{K}$ の間においては T と $\log \dot{m}_0$ の間に一次的関係が成立すると認められる。すなわち実験式から言い得る \dot{m}_0 の性質が、経験的な均質系の性質と半ば一致すると言ふことが出来る。

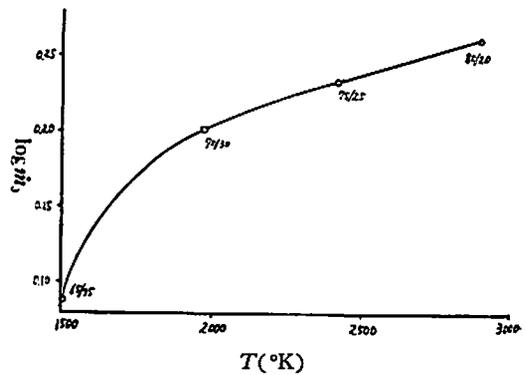


Fig. 9 Relation between adiabatic flame temperature (T) and $\log \dot{m}_0$

4. 総括

(1) 均一率によつて過安粒子の粒径分布を選別し、得られた均一粒径分布試料の平均体面積径 ($D_{0.5}$) と、これらを用いて作成した各種の組成比の推進薬の燃速 (\dot{m}) との関係を求めた結果、粒径の効果は次の実験式によつて示されることを知つた。

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - kD^n$$

又同式に基き、各組成比に関する恒数 \dot{m}_0 , k 及び n の値を上記試料について定めた。

(2) 上記実験式について考察を行なつた結果、次のような知見を得た。混合系推進薬の燃焼過程は均質

系と同質の過程の上に、更に混合系特有な過程が重ねられたものである。その特有な過程は $kD^{n_{cs}}$ なる項によつて示される。この項を具体的に説明し得るモデルは、固体燃焼面における粒子の表面積あるいは体積に関係したのではない。

終りに、本実験について終始御指導を仰いだ東京大学正田教授、並びに本校野村教授に厚く感謝する。

文 献

- 1) 伊東 威：工業化学雑誌 63 1894~1896 1960.
- 2) 水渡英二：“微粉体の物理化学” 61 最新の化学とその応用 5 集 1953.

- 3) J. M. Dallavalle: "Micrometrics" 2nd Ed. 58 Pitman Pub. Corp. 1948.
- 4) 例えば L. L. Bircumshaw et al.: Proc. Roy. Soc. A227 232 1955.
或は正田強：工業火薬協会誌 10 12 1949.
- 5) H. Kast u. L. Metz: Chem. Untersuchung der Spreng-u. Zündstoffe 383 1931.
- 6) リゴラ^{リゴラ}資料 No. 2 p. 3, 理研合成樹脂K.K.
- 7) H. Muraour: chim. & ind. 50 105 1943.
- 8) 隆波桂芳: Proc. 1st Sym. Rocket & Astronautics 33 1959.

Studies of Combustion of Composite Propellants IV Effects of Particle-size of Ammonium Perchlorate and of Oxidant-fuel Ratio on Burning Rate

Takeshi Ito

It was stated in a previous paper that an effect of particle-size of ammonium perchlorate on burning rate might be manifested when the perchlorate with a uniform particle-size was used. In this study the following examinations were performed: (1) Quartile deviation (Q_d) and Kramer's modulus (K) were calculated from cumulative curves of size-distribution. (2) Correlation between mean volume-surface diameter (D_{vs}) and mass burning rate (\dot{m}) was examined. (3) Correlation between weight percent of the perchlorate and the rate was examined.

The results of examination (1) were summarized in Table 1. Adequate samples of the perchlorate powder (A, B, C, D, E and G) were selected among those of Table 1. The results of examinations (2) and (3) were shown in Fig. 3 and Fig. 5 respectively. The mass burning rate increased as the particle-size decreased (Fig. 3). The effect of the oxidant-fuel ratio on the burning rate may be independent on the partic-

le-size. (The curves of D, E and G in Fig. 5 were approximately parallel in a range from 65% to 80% of the perchlorate.) The curves in Fig. 3 were well represented by the following equation (Fig. 4).

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - kD^{n_{cs}}$$

Here \dot{m}_0 , k and n are constants for the ratio. These constants obtained are shown in Table 2.

As is shown in Table 2 the value of n varies with the ratio. Values similar to those of Table 2 could not be obtained from total surface area or total volume of the particles and of the binder at a burning surface. The fact is that the factors affecting reaction area at the burning surface may not be largely responsible for the burning characteristics of composite propellant. For the moment it can only be said that a manner of mixing of oxidizer and fuel gas-streams to form a flame reaction zone will play an important role in the burning process and will offer a possible explanation for the term of $kD^{n_{cs}}$. (Defense Academy)