

## プラトードブルベース推進薬の燃焼中での鉛化合物の役割

李順生\*, 董存勝\*, 刘頌有\*

高速カメラと微細熱電対および燃焼中断などの方法によってプラトードブルベース推進薬中の触媒の役割の燃焼機構の研究を行なった。エネルギー分散型X線検出器で触媒を添加した推進薬の燃焼中断表面の含鉛量を分析した。超燃焼速度段階で含鉛量が燃焼圧力の増加につれて増加すること、プラトードブル段階で含鉛量が燃焼圧力の増加につれて減少することがわかった。燃焼中断表面における固相層と次表面の反応層及び炭素層の構造の走査電子顕微鏡の写真を得た。実験の結果、鉛化合物の熱分解生成物のPbOの物理化学性質によってプラトードブルベース推進薬の燃焼中でPbOが触媒効果をはたすことを見出した。これらの結果よりPbOは燃焼触媒の活性成分として作用していること。炭素はPbOキャリアの役割を果たすものと考えられる。

### 1. はじめに

近年来、プラトードブルベース推進薬の燃焼機構について多くの研究者によって多くの研究が行なわれている。現在まですでに数多くの燃焼理論が提出されてきたが鉛を含み触媒の性質と燃焼性質の関係がまだ十分に明らかにはされていない<sup>1)~14)</sup>。

本研究では、高速カメラと燃焼中断などの手段で燃焼過程を観察し、他の研究者の研究結果に基づいて鉛化合物と炭素の触媒効果を検討した。

さらに鉛化合物の分解生成物、すなわち、PbO、の物理化学的性質をもとにしてプラトードブルベース推進薬の燃焼中でのPbOの燃焼触媒効果を求めた。

### 2. 実験方法

本研究に使用したプラトードブルベース推進薬の組成をつぎのTable 1に示す。

燃焼速度は安定圧力式線燃焼速度測定装置を使用して測定した。推進薬のストランドの直径は5mmであり、長さが100mmである。直径10μmの白金-白金

Table 1 推進薬組成

| 推進薬組成 | NC   | NG   | DEGN | (CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> | C   | V   | φ-Pb |
|-------|------|------|------|----------------------------------|-----|-----|------|
| HO    | 49.3 | 27.8 | 7.0  | 13.8                             | 1.4 | 0.7 | 0    |
| HPb   | 48.5 | 27.3 | 6.8  | 13.7                             | 1.4 | 0.7 | 1.6  |

ここでNCはニトロセルロース、NGはニトログリセリン、DEGNはジエチレングリコールジ硝酸エステル、(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>はポリホルマル、C<sub>2</sub>はエチルセントラリット、Vはワセリン、それにφ-Pbはフタル酸鉛である。

ロジウム（ロジウム10%）の微細熱電対を使って推進薬の正常燃焼の時のダークゾーン以下の温度分布を測定した。その測定方法は文献<sup>1)</sup>と同じである。16mmのカメラを用いて推進薬のストランドの燃焼過程を撮

影した。このストランドは2×2×50mmの大きさであり、その側面にはレストリクターがされていない。1500雰囲気圧/sec以上の減圧速度で燃焼しているストランドを燃焼中断させ、走査電子顕微鏡で燃焼中断表面の状況を観察し、エネルギー分散型X線検出器で燃焼中断表面の鉛含量の分析を行なった。又、空気とヘリウムにおいてフタル酸鉛を熱分解させ、X線回折

昭和56年2月27日受理

\*西安第三化工研究所

中華人民共和国西安市

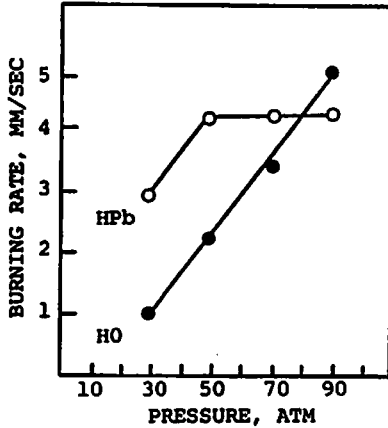


図1 触媒を添加した推進薬と添加していない推進薬の燃焼速度と燃焼圧力の関係

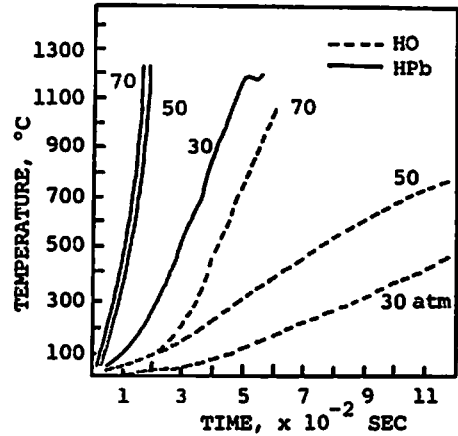


図2 触媒を添加した推進薬と添加していない推進薬の燃焼温度分布と燃焼圧力の関係

装置を用いてその固体生成物を分析した。

### 3. 実験の結果と討議

#### 3.1 燃焼速度特性

Fig.1に燃焼速度と燃焼圧力の関係を示す。

#### 3.2 燃焼火炎の構造

高速カメラによる写真からHPb推進薬の燃焼表面に熱光(熱くて明るい)微球と明るい破片がはっきりと見られた。超燃焼速度(スーパーレイト)段階に熱光微球と破片が燃焼表面にあるが、プラトー段階に熱光微球と破片が燃焼表面を飛びはなれて輝炎層(フレイムゾーン)にはいっていく。しかしHO推進薬にはこのような熱光微球と明るい破片が見られない。

図2に示すのは定常燃焼推進薬の温度分布である。HO推進薬の場合には温度の増加が比較的穏やかであるけれどもHPb推進薬の場合に温度が急激に上昇する。かつHPb推進薬の表面温度 $T_s$ と燃焼面近傍の温度こう配 $dT/dx$ もHO推進薬より大きい。プラトー段階ではHPb推進薬の温度分布曲線は大きく変化することなく、 $T_s$ と $dT/dx$ の変化もあまり大きくない。

これらの結果からわかるようにHPb推進薬の燃焼表面の熱光微球と明るい破片はフタル酸鉛の存在に大きく依存する。熱光微球と明るい破片によって生じた燃焼表面、フィズゾーンの温度、温度こう配などの変化がHPb推進薬の超燃焼速度とプラトー燃焼の原因に関係しているものと考えられる。

#### 3.3 燃焼中断表面の観察

燃焼中断表面の観察をとおしてHPb推進薬の表面の炭素層の厚さはHO推進薬の方よりはるかに厚いこと、超燃焼速度段階の炭素層もプラトー段階より厚いことがわかる。これはKubota<sup>1)</sup>、Hewkin<sup>9)</sup>および

Eisenreich<sup>11)</sup>の観察と良く一致する。走査電子顕微鏡で1250倍に拡大した燃焼中断表面の炭素層の写真を図3に示す。この写真より炭素層の表面には多くの微球があることがわかる。これらの微球の直径は1~3 $\mu$ mである。エネルギー分散型X線検出器の分析によって微球中に鉛を含むことが確認された。X線回折装置でフタル酸鉛の熱分解の固体生成物を分析した結果、この固体生成物は酸化鉛であると考えられる。したがって、これらの微球がPbOの粒子であると見做することができる<sup>12)</sup>。

エネルギー分散型X線検出器を使ってHPb推進薬の燃焼中断表面の鉛の定性分析を行った。繰返しの実験の結果より燃焼中断表面の含鉛量は燃焼しない表面

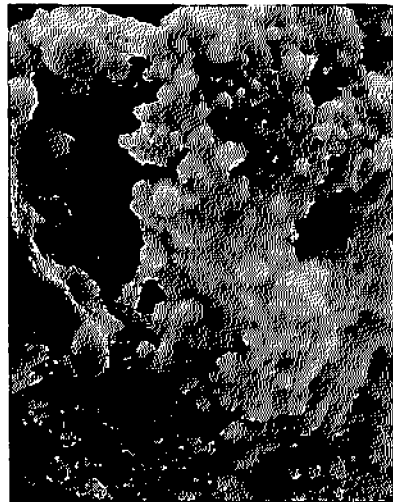


図3 走査電子顕微鏡による触媒を添加した推進薬の燃焼中断表面の写真(1250倍の拡大)

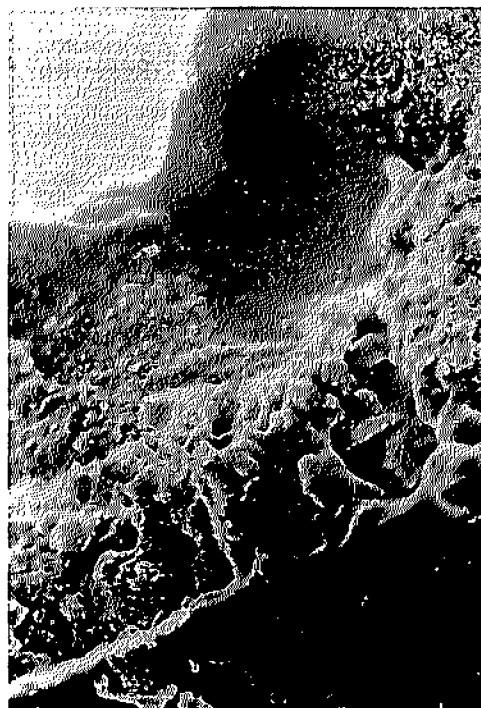


図 4 走査電子顕微鏡でとった触媒を添加した推進薬の燃焼中断表面の縦切面の写真 (160倍の拡大)

の含鉛量の数倍であること、超燃焼速度段階の含鉛量は燃焼圧力の増加とともに増すこと、それにプラトー段階にはいって含鉛量が低下することがわかった。この結果は炭素層には多量の鉛が存在することを示しており、図3でみられた炭素層に多量の鉛の微球があることと一致している。さらに微球の存在は燃焼圧力の変化によって出て来る過程とも一致している。そのため少量の鉛化合物の添加でも著しい触媒効果を果すことができる。これは燃焼表面やフィズゾーンの含鉛量の増加などと密接な関係があるものと考えられる。

図4はHPb推進薬の燃焼中断表面の縦切面の走査電子顕微鏡の写真である。この写真から固相層と燃焼表面の反応層及び炭素層の構造がはっきりとみられる。即ち燃焼表面の反応層と固相層との間に一つのはっきりした界面があり、界面の厚さは60 $\mu$ mである。この界面は酸化した硝酸エステルと考えられる。しかしながら、燃焼表面の反応層と炭素層の間にこのような界面が見られない。炭素層は黒色の炭素からなっており、これらの炭素はフィズゾーンで発光する。固相層で何らの変化が見られない。燃焼表面の反応層で不規則な状態が現れる。即ち燃焼表面反応層にはホールと塊状物がある。この写真はダブルベース推進薬の燃焼している時の固相層の物理化学の変化の経過を説明してい

るばかりでなく硝酸エステルが燃焼表面の反応層で酸化と分解などの複雑な反応を行ったことも証明している。燃焼表面層は固相、液相、気相の混合領域である。

### 3.4 鉛化合物と炭素の作用

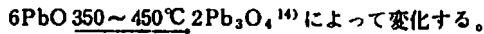
鉛化合物が燃焼している時に分解生成物、すなわち鉛あるいはその酸化物、は触媒効果を果すものと考えられることができる。これらの分解生成物はPb, Pb<sub>2</sub>O, PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびPbO<sub>2</sub>であろう。フタル酸鉛の分解温度は356°Cである(加熱速度は10°C/min, ヘリウムの雰囲気中)。しかしながら、HPb推進薬の定常燃焼の表面温度  $T_s > 350^\circ\text{C}$  であるから燃焼している時に存在するのは前述の鉛化合物の中のPbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、だけである。しかしPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の存在は350~450°Cである。温度が450°C以上になるとPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が分解してPbOになる。したがって、燃焼の時にフタル酸鉛はおもにPbOとして燃焼表面とフィズゾーンに存在する。もし炭素だけをダブルベース推進薬に入れるなら触媒効果がない。したがって、直接に触媒効果をはたす成分はPbOである<sup>27)</sup>。ポリホルマルは熱分解してアルデヒドになる。しかしながらHPb推進薬にはポリホルマルを含むのでHPb推進薬が燃焼する時には多量のアルデヒドが生成され、かつさらに多量の炭素も生成される<sup>9)</sup>。したがって、触媒を含む推進薬の燃焼表面で生成される炭素がPbOの活性成分のキャリアーとして働くものと考えられる。キャリアーの炭素がPbOの触媒効果を増加させる点で顕著な物理作用を示している。例えばPbOの比表面積と熱安定性の増加、PbOの粒子の増大の防止、粒子分布の均一性などである。この他の効果としては化学作用をはたすとも考えられる。

硝酸エステルが次表面の反応層で分解してNO<sub>2</sub>とアルデヒドの反応の発熱量がわりあい大きく、この両成分はフィズゾーンでの酸化環元反応がきわめておこりやすい。しかしNOとCOの反応の発熱量はよりさらに大きいからフレームゾーンで反応することができる。HPb推進薬に添加されたフタル酸鉛はフィズゾーンの温度と温度こう配を増大させる。フィズゾーンで急激な発熱反応が起こるはずである。したがって、PbOの触媒効果の反応はNOとCOとの酸化環元反応であろう<sup>9) 10)</sup>。

### 3.5 酸化鉛の性質とプラトー燃焼の関係

酸化鉛の比重が大きくて燃焼ガス流れの作用によって燃焼表面をはなれにくいので燃焼表面でのPbOの量が増加される。又、酸化鉛の溶点は880°Cであるからフィズゾーンでの酸化鉛は固体のかたちとして存在し、溶化と解離がおこらない。酸化鉛が硝酸エステルに対して鉛体効果(CompPbxiiv)があるので<sup>9)</sup>硝酸

エステルの加速分解を促進する役割をはたすこともできる。PbO はアルデヒドを分解させて生成する炭素が PdO に対してキャリアーの役割をはたすから PbO の触媒効果の活性を大きく増加させる。このために鉛化合物を含む推進薬は低圧で著しい超燃焼速度が起る。つぎの方程式



したがって、燃焼圧力の増加につれて燃焼表面とフィズゾーンの温度が増加される。その一部分の PbO は NO<sub>2</sub> と反応して Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が生成されることができると PbO の触媒効果がしだいに低下していく。

燃焼圧力がプラトー段階に上昇すると  $T_s > 450$  となり、プラトー段階の燃焼表面における PbO はおもに黄色の PbO となる。黄色の PbO の比重 (8.7) は赤色の PbO の比重 (9.7) より低い、又この時の燃焼ガス流れの速度が速いため PbO が燃焼表面をとびはなれる。フィズゾーンでの PbO の触媒効果を著しく低下させてプラトー燃焼を起す。

#### 4. 結 論

本研究で行なった実験観測と分析によってプラトーダブルベース推進薬中のフタル酸鉛の触媒効果についてつぎのような結果を得た。

プラトーダブルベース推進薬中の硝酸エステルは燃焼表面の反応層で熱分解して NO<sub>2</sub> とアルデヒドになってから NO<sub>2</sub> とアルデヒドはフィズゾーンで反応して NO と CO を生成する。フタル酸鉛が燃焼表面の近傍で熱分解して生成する PbO は活性成分である。この活性成分はフィズゾーンで NO と CO の反対を促す。したがってフィズゾーンが燃焼面への熱伝達を加速させて超燃焼を生ぜしめる。同時にフィズゾーンで PbO が一部分でアルデヒドを分解させて炭素になる。この炭素が PbO のキャリアーの役割をはたすので PbO の触媒効果の活性をさらに増加させる。

圧力と燃焼速度の増加につれて PbO とアルデヒドの反応時間を短かくさせるので炭素の生成力が小さくなる。又、炭素と PbO がたえず燃焼表面を飛びは

なれているからフィズゾーンでの NO と CO との反応の発熱率を低下させる。このために燃焼速度を低くしてプラトー燃焼が出て来る。

#### 文 献

- 1) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M.: Report No. AMS 1087, Department of Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, March 1973 (AD 763-783).
- 2) Preckel, R. F.: ARSJ., 31, 1268 (1961).
- 3) Sinha, S. L. and Patwardhan, W. D.: Explosivestoffe, No. 10, p. 233 (1968)
- 4) Suh, N. P., Adams, G. F. and Ienchitz, C.: Combust. Flame 22 (3) 289 (1974).
- 5) Fifer, R. A. and Lannon, J. A.: Combust. Flame 24 (3) 369 (1975).
- 6) Farber, M.: Combust. Flame 31 (3) 309 (1978).
- 7) Androsov, A. S., Denisjuk, A. P., Kuvshikov, V. M. and Tokarev, I. P.: Fiz. Goreniya 10(3) 338 (1974).
- 8) Maltsev, V. M. and Summerfield, M.: Fiz. Goreniya Vzryva 9 (1) 133 (1973).
- 9) Hewkin, D. J., Hicks, J. A., Powling, J., and Watts, H.: Combust. Science and Technology, 2, 307 (1971)
- 10) Denisjuk, A. P., and Khubaev, V. T.: Fiz. Goreniya Vzryva 13 (4) 576 (1977).
- 11) Eisenreich, N.: Propellants and Explosives 3 (5) 141 (1978).
- 12) Preckel, R. F.: AIAA J. 3 (2) 346 (1965).
- 13) Hewkin, D. J. and Stone, P. D.: Verbennungsorgaenge Treib-Brennst., Jahrestag, Inst. Chem. Treib. Explosivst. Fraunhofer-Ger. 35 (1975).
- 14) M. L. Slavinskiy, : Fiziko-Khimicheskiy Svoystva Elementov Metaturizdat. (Moskva 1952).

## Effects of Lead Compounds in Combustion of Plateau Double-Base Propellants

by LI Shun Sheng\*, DONG Cun Sheng\*, and LIU Shun You\*

The mechanism of catalytic combustion of the plateau double base propellants has been studied by the method of high speed photography, by using micro-thermocouple for temperature measurement, and by suspended combustion process etc. The lead content of the extinguished surface layer of catalytic propellant is examined by an electron energy spectrometer. It is found that the content of lead is increased with increasing pressure in the super-rate stage and decreased with increasing pressure in the plateau stage. Scanning electron micrographs have been obtained that described the extinguished surface of solid phase zone, subsurface reaction zone layer of carbonaceous structure. According to the physico-chemical properties of lead compounds, they are readily decomposed into PbO when heated, the action of PbO in the catalytic combustion of the plateau double base propellants has been examined. It is proposed that PbO is an active component in the catalytic combustion, and that the carbon formed at the burning surface is played the role of carrier of PbO.

(\*Xian Third Chemical Engineering Research Institute, P. O.  
Box 18, Xian, China)

---