

黒色火薬の燃焼特性(第3報)

— 着火遅れ時間と燃焼速度の関係 —

桑原卓雄

日本大学理工学部 〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1
Corresponding address: tkawahara@aero.cst.nihon-u.ac.jp

2007年5月31日 受付 2008年2月22日 受理

要旨

黒色火薬は容易に製造できることから混合する組成をその場その場で微調整している。これは原材料の入手時期、製造時期、原材料の産地が異なるため必要な推進性能を確保するために行っている。推進薬の推進性能は燃焼速度により決定する。燃焼速度は容易に測定できることから、混合された推進薬の性能が得られる。推進薬を取り扱うには感度を明らかにすることが必要であり簡易な測定法で求められる燃焼速度で評価できることが望ましい。燃焼速度と着火遅れ時間の相関を求めることで感度の評価は可能である。燃焼速度の速いものは感度も大きい傾向を示し、黒色火薬にH₂Oを混合したときには混合量が0.5～1部の領域で燃焼速度の大きいものは着火遅れ時間は短い。製造時燃焼速度が大きい黒色火薬は慎重に取り扱う必要がある。

1. 緒言

安全性を評価できる簡易な方法がない。安全性を確認するためには製造現場近くに温度を500～1000 K上げられ、数mgの試料で着火遅れ時間の測定が可能な高温炉を設けなければならない。炉の温度調整及び設定温度を決めなければならないこと、炉の温度調整に時間がかかること、着火遅れ時間が短いと測定しにくいことが上げられる。黒色火薬の燃焼速度は黒色火薬をガラス等の透明な容器に約10 mm入れて着火し燃焼時間を測定すれば容易に求められる。一方、黒色火薬の燃焼速度特性および着火特性はSやH₂Oの存在で変化することが得られている^{1), 10)}。着火遅れ時間が気相反応に依存し、燃焼速度は燃焼表面近傍気相からの熱移動によって律速されている。このことから両者には関連があることと思われる。両者の関連を明確にすることで黒色火薬の取り扱い基準に燃焼特性に基づく安全性の考えを取り入れることが可能である。そこで安全性の評価項目の1つである着火遅れ時間を燃焼速度で判定可能か検討した。

2. 着火遅れ時間と燃焼速度の理論的関連

黒色火薬は着火時には雰囲気が空気でないとき着火しにくい。また、大気圧力以下の低圧力では着火しにくい。このように黒色火薬の着火は雰囲気条件を大きく受けており燃焼速度と関連があるものと考えられる。^{8), 10)} 燃焼速度は燃焼表面の熱平衡によって決定している。熱平衡の式は次の(1)式で表される。^{11), 13)}

$$r = \frac{\lambda_g \phi_{s+}}{\rho_p c_p (T_s - T_0) - \rho_p Q_s} \quad (1)$$

ここで r :燃焼速度、 ρ_p :推進薬密度、 c_p :推進薬の比熱、 T_s :表面温度、 T_0 :初期温度、 λ_g :気相の熱伝導率、 ϕ_{s+} :気相の温度傾斜である。固相に流入する熱量は気相から表面に流入する熱量と表面での発熱量によって決定する。この中で気相からの流入熱量は(1)式右辺の分子の値で決定する。これらの熱量で固相の温度を初期温度 T_0 から分解温度 T_s に昇温する。燃焼速度は主に燃焼表面近傍気相からの添加量によって決定することが得られている。燃焼速度が気相からの熱移動に律速されていることから燃焼速度はアレニウスの次の式で評価できる。^{12), 13)}

$$r = a \exp\left(\frac{-E}{RT_g}\right) \quad (2)$$

一方、着火遅れ時間が化学的遅れ時間 τ_c で律速されているとすると

$$\tau_c = b \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right) \quad (3)$$

であらわされる。ここで E :活性化エネルギー、 R :ガス定数、 T_g :ガス温度で(2)式及び(3)式の a, b は定数である。(2),(3)式は同じ式を表している。このことから両者の関連は次の式で与えられる。

$$\log\left(\frac{1}{r}\right) = \alpha \log(\tau_c) \approx \alpha \log(\tau_{ig}) \quad (4)$$

となる。ここで α は定数である。対数表示した場合燃焼速度の逆数は着火遅れ時間に比例する。(4)式で示しているように

$$\tau_c \approx \tau_{ig}$$

Table 1 Propellant composition.

Propellant	(Parts)				
	KNO ₃	C	S	C / S	H ₂ O
A	85	9	6	15 / 10	0
	80	12	8		
	75	15	10		
	70	18	12		
	60	24	16		
	50	30	20		
B	75	15	10	15 / 10	0
	75	15	10		0.5
	75	15	10		1.0
	75	15	10		2.5
	75	15	10		5.0

のとき成立するのであって物理的遅れ時間 τ_p の割合が大きいと r と τ_{ig} は必ずしも相関を持たない。

3. 実験条件

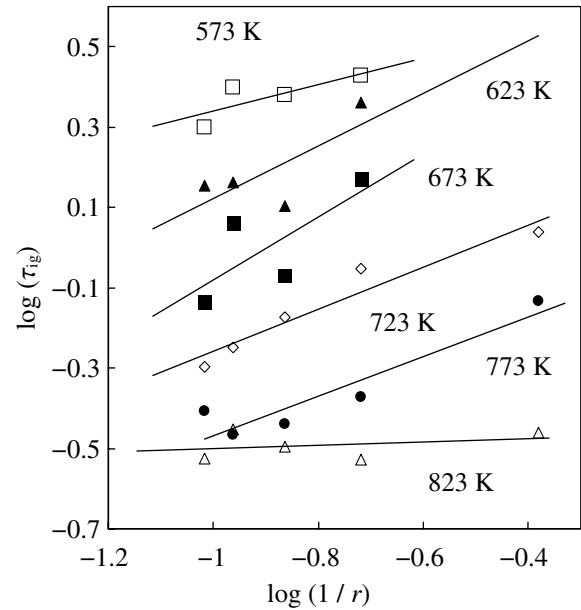
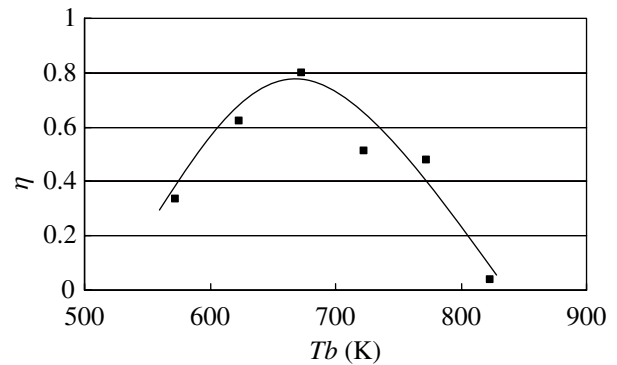
燃焼速度は推進薬を約1 MPaで加圧して直径10 mmの容器に入れて測定した。燃焼実験は大気圧下(0.1 MPa)で行った。推進薬の長さは約10 mmとした。着火遅れ時間は黒色火薬の三成分を秤量し容器内で十分混合して試料とする。黒色火薬は1～5 g製造してこれを小さじにとり、炉内(内径100 mm×高さ120 mm)に落下させた。炉内温度はあらかじめ所定の温度に保持しておき、温度が一定になってから黒色火薬を落下した。炉内温度は573～823 Kまで50 Kおきに変えて実験を行った。落下してから着火するまでの時間を高速度カメラ(600コマ/s)で測定した。一つの条件で着火遅れ時間は10回測定した。組成表をTable 1に示した。Sの混合量を変えるときにはC/S = 15/10の比を一定にしてSの混合量を変えた(推進薬A)。推進薬AではSの混合量を6～20 wt%変化させた。H₂Oを混合するときには基準組成の推進薬KNO₃/C/S = 75/15/10 wt%の推進薬にH₂Oを添加していく(推進薬B)。推進薬BではH₂Oを最大5 parts混合した。混合したH₂Oがなるべく蒸発しないように混合後5分以内に実験を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 イオウの効果

黒色火薬にSを加えたときの燃焼速度と着火遅れ時間の関係をFig. 1.1に示す。このとき推進薬組成はAでC/S = 15/10の比で一定にしてSの混合量を変えて燃焼速度と着火遅れ時間の関係を求めた。Sの混合量を増加するほど燃焼速度 r は大きくすなわち $1/r$ は小さくなっている。図中の温度は炉内温度を示す。炉内温度を変えたとき着火遅れ時間と燃焼速度の両者には比例関係を持つ領域が現れる。この時の傾き η は次の式で表される。

$$\eta = \frac{\partial \ln \tau_{ig}}{\partial \ln \left(\frac{1}{r}\right)} \quad (5)$$

Fig. 1.1 Relationship between $1/r$ and τ_{ig} with Sulfur.Fig. 1.2 Relationship between Tb and η .

炉内温度 Tb と η の関係をFig. 1.2に示す。炉内温度が低い573 Kの時には燃焼速度の減少とともに着火遅れ時間は増加しているがこのときの傾きは0.35である。炉内温度が623～773 Kの範囲においては燃焼速度が小さくなるにつれて着火遅れ時間は増加し両者の傾きは0.5～0.8にある。この領域においては両者に強い相関が現れている。さらに炉内温度を増加して823 Kになると傾きは0.1以下と両者の相関が消えていく。炉内温度が高くなることは火薬を加熱する熱量が大きく表面温度が高くなる。炉内温度が823 Kと高温のとき表面温度が高いことは分解ガス温度が高くなり反応速度が増加する。このため着火遅れ時間はおもに物理的なものが律速して両者の相関はなくなる。一方、炉内温度を下げると黒色火薬の分解時の表面温度が低下して反応速度が遅くなり化学的遅れ時間が占める割合が大きくなる。このため炉内温度が623～773 Kにおいて燃焼速度が大きいほど着火遅れ時間は短縮している。さらに着火限界温度の573 Kまで低下してくると、燃焼速度と着火遅れ時間の傾きが0.35と小さくなるのは、ガスが発生してから高温の反応性の高いガスが発生するまでの時間が大きくなるものと考えられる。

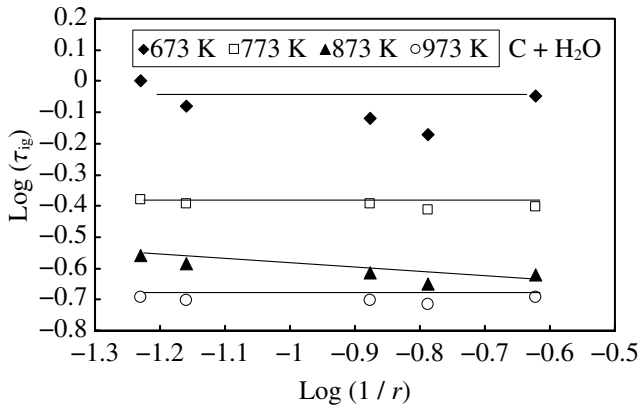


Fig. 2 Relationship between $1/r$ and τ_{ig} with C + H₂O.

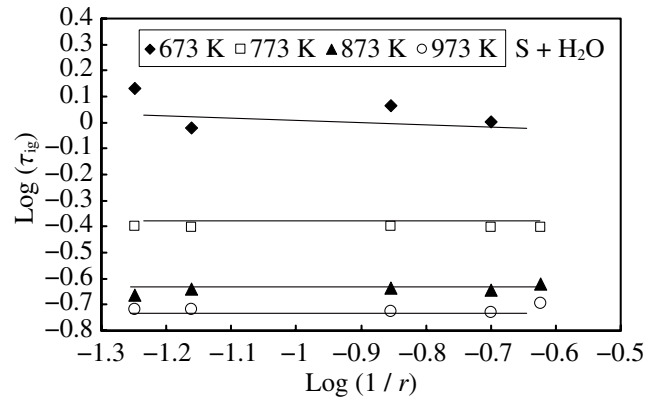


Fig. 3 Relationship between $1/r$ and τ_{ig} with S + H₂O.

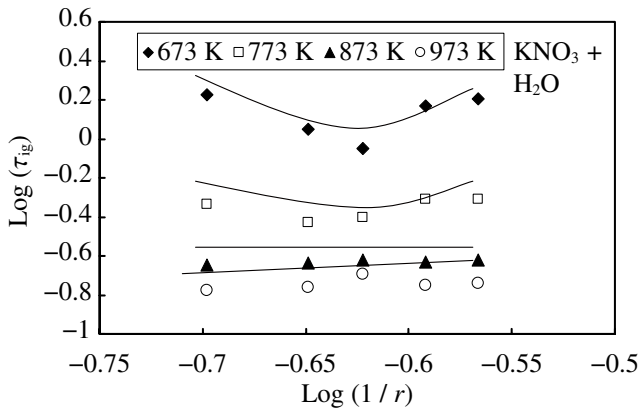


Fig. 4 Relationship between $1/r$ and τ_{ig} with KNO₃ + H₂O.

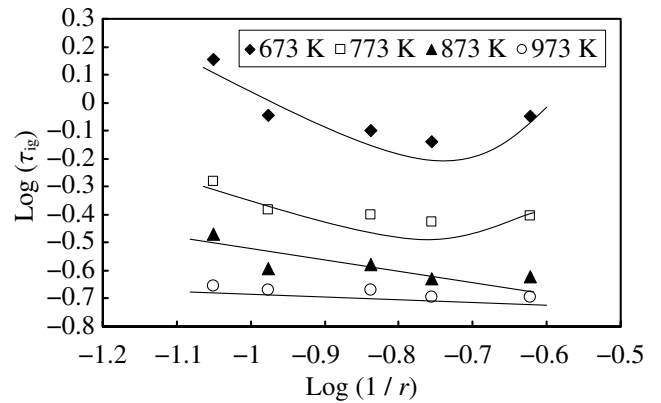


Fig. 5 Relationship between $1/r$ and τ_{ig} with H₂O in BP.

4.2 H₂Oの効果

H₂OをKNO₃に混合したときKNO₃の形状等の変化は観察されなかった。H₂Oの混合量を増加するほど燃焼速度 r は大きい、すなわち $1/r$ は小さくなっている。C単体にH₂Oを添加した時の着火遅れ時間と燃焼速度の関係をFig. 2に示す。ここでC + H₂OはC単体にH₂Oを添加したことを示し、温度は炉内温度673~973 Kを示している。S単体にH₂Oを添加してKNO₃とCを混合したときの関係をFig. 3に示す。KNO₃単体にH₂Oを添加してCとSを混合したときの関係をFig. 4に示した。さらにKNO₃, C, Sを混合してからH₂Oを添加したときの両者の関係をFig. 5に示した。H₂Oの添加の方法及び炉内温度の変化に対して燃焼速度が変化しても着火遅れ時間は比例関係にない。これは着火遅れ時間が物理的遅れ時間で律速されているため燃焼速度と相関がないものと考えられる。H₂Oの混合量を増加して燃焼速度を変化させたときには燃焼速度が大きくなってても着火遅れ時間は比例関係にない。

H₂Oの混合量が一定でも混合する対象を変える事で燃焼速度は変化する。混合量を一定にして燃焼速度と着火遅れ時間との関係をFig. 6に示した。C単体にH₂Oを加えたときに燃焼速度 r は最も大きくKNO₃に加えたときに最も小さい。よって $1/r$ はKNO₃にH₂Oを加えたときに最も大きくなっている。炉内温度は673 Kで、図中の数字は添加された水分の部数である。H₂Oの混合量が0.5, 1部の時には燃焼速度の増加とともに着火遅れ時間は減少し傾きは1~

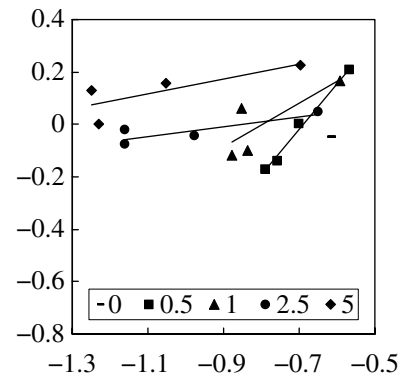


Fig. 6 Relationship between $1/r$ and τ_{ig} with H₂O.

1.7になっている。さらに混合量を増加すると両者の相関は失われる。添加量の少ない0.5~1部の領域において着火遅れ時間と燃焼速度には相関が現れている。

5. 結論

基準組成の黒色火薬は炉内温度が573 K以下の低い領域と823 K以上の高い領域では燃焼速度と着火遅れ時間には相関はないがこれらも中間領域623~773 Kには強い相関がある。一方、H₂Oを0.5~1部混合したときには燃焼速度と着火遅れ時間に相関が現れ、混合量を増加すると着火遅れ時間が物理的遅れ時間に支配され両者の相関はなくなった。

燃焼速度が大きいものは着火遅れ時間が短い傾向にある。燃焼速度の大きな黒色火薬は感度が高くなり取り扱いを慎重に行う必要がある。

尚本研究は日本大学理工学部修士阿部博輝、竹内司君と行ったものである。火薬の原料は細谷火工(株)より提供を受けたものです。

Reference

- (1) T. Shimizu, "Studies on Firefly Combustions (Aluminum Charcoal Type)", Pyrotechnica XII June 1988, pp. 7-18.
- (2) T. Shimizu, Pyrotechnic Chemistry, J. of Pyrotechnics, INC. 2004, pp. 2. 1-2. 38.
- (3) T. Hikita, "Combustion Characteristics and Theoretical Calculation of Black Powder", J. of the Industrial Explosives Society, Japan Vol.10, No.1, 1949, pp.10-16.
- (4) S. Hatanaka, "Black Powder for Fireworks", Japan Explosives Society, Vo.11, No.1, 2001, pp. 2-9.
- (5) F. A. Williams, "Observations on Burning and Flame-Spread of Black Powder", AIAA J. Vol.14, No.5, 1976, pp. 643-673.
- (6) G. Hussain and G. J. Rees, "Combustion of Black Powder, Part1: Thermo-Analytical Studies", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.15, 1990, pp. 43-47.
- (7) G. Hussain and G. J. Rees, "Combustion of Black Powder, Part2: FTIR Emission Spectroscopic Studies", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.16, 1991, pp. 6-11.
- (8) H. Abe, M. Tanabe, and T. Kuwahara, "Behavior of Sulfur in Pyrolant for Micro Rocket Motor", AIAA Paper 2004-3725.
- (9) T. Takeuchi, M. Tanabe, and T. Kuwahara, "The combustion characteristics of black powder", 33th IPS pp.363-378, 2006
- (10) T. Kuwahara, "Combustion characteristics of black powder I", Japan Explosive Society Sci. Tech. Energetic Materials (to be published).
- (11) T. Kuwahara, "Combustion characteristics of black powder II", Japan Explosive Society Sci. Tech. Energetic Materials (to be published).
- (12) N. Kubota, "Rocket combustion", Nikkan Kogyo Press, 1995.
- (13) N. Kubota, "Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion", Wiley-VCH, 2002.

Combustion characteristics of black powder (III)

– Relationship between burning rate and ignition delay time –

Takuo Kuwahara

Black powder is easy to produce, so we mix the three compositions controlling delicately on the spot. A time of making the raw material, area of making one, and keeping area and period are changed, so propulsion characteristics are varied easily. Propulsion characteristics are determined by burning arte. Burning rate is easy to measure, so propulsion characteristics are evaluated. To handle the black powder it is needed to be clear sensitivity characteristics, and it is hopeful to evaluate sensitivity with simple measurement method like burning rate. If the relationship between burning rate and ignition delay time is clarified, sensitivity of black powder is evaluated with burning rate. The sensitivity increases with increasing the burning rate when concentration of S changes. When H₂O is added from 0.5 to 1 part the sensitivity increases with increasing burning rate. It is required carefully to handle the black powder with large burning rate.

Keywords: Black powder, Ignition, Chemical delay, Burning rate, Safety.

Nihon University CST, 7-24-1 Narashinodai, Funabashi, Chiba 274-8501, JAPAN
Corresponding address: tkuwahara@aero.cst.nihon-u.ac.jp