

黑色火薬の燃焼特性と特数計算

(昭和 23 年 1 月 10 日 受理)

正 田 強

(東京大学第一工学部火薬學教室)

I 黑色火薬の發火と燃焼における

二三の特性

試料、硝石 (化學用最純, 融點 340°C), 硫黃 (昇華硫黃), 木炭 (岩鼻製黑色木炭 C, 78.56%, H_2 , 5.7%, 灰 0.5%, 炭化度 33%, 原材料) を篩により各粒度に分別し, 所要割合に混じゴム乳鉢にて 30 分以上混和し, 試料とする。何れも CaCl_2 デシケート乾燥。

a) 發火點試験

増焔法 (化合物發火點の研究参照) にて各種組成の黑色藥の發火温度——發火時間曲線を測定した。試料粒度は各成分 200~300 番。

状況: 投入と同時に S が昇焰を生じて燃える, その後硝石と木炭の酸化反應が始まると同時に燃焼する。S の最初の燃焼は空気中の O_2 によるもので硝石による燃焼ではない。待時間 1 sec の點を瞬間發火點 (1 sec 以下では發火は生じない) とすると組成により發火點は (I) $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ と (II) $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ の概ね 2 群に分れる。第 II 群に入るものは KNO_3 50% 以下のもの及び硫黃又は木炭が 10% 以下のものである。

b) 限界量曲線

化合物に於て明瞭に現れた發火の限界量が黑色藥にも見られる。圖 1 の如く容器容積の小なる程少量で發火しうる (A:B), 又試料の分微度が大きい程發火しにくくなる (A:C)。真空ポンプで排氣しつつ加熱

すると限界量は大きくなるが 450°C 邊で常壓の時と同じになる (E)。空氣の代りに O_2 を封入して加熱すると S の先行燃焼が激しくなつて組成變化を生ずる爲低温部では却つて限界量が増す (D)。

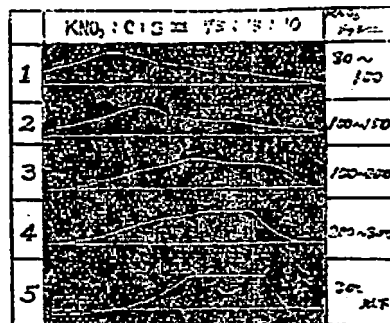
c) 發火壓力曲線

化合物の發火壓力測定裝置と原理は同じで, ガラス管の代りに眞鍮筒を用い, 外部加熱を行はず點火を白金皿上に擲げた粉藥上に置いた加熱=クロム線に電流を通じて行う。發火壓力をベロー壓力計を介して回転ドラム上の煤紙に記録する方法は試料を薄く擲げているから壓力上昇は質量燃焼速度を表す。

S を含まぬ火薬は弱い乍らも燃焼しうるが, C を含まぬ時は燃えない。最も激しい壓力上昇を與える組成は各成分共粒度 200~300 番の場合で, KNO_3 , 60~75%, C 10~20%, S 10~25% である。

各成分粒度の影響は KNO_3 が最も大きい。圖 2 の如く壓力發生は KNO_3 粒度により著しく變動する。

圖 2 發火壓力曲線と粒度
(C, S は 300 番 全通)



d) 燃焼傳播速度

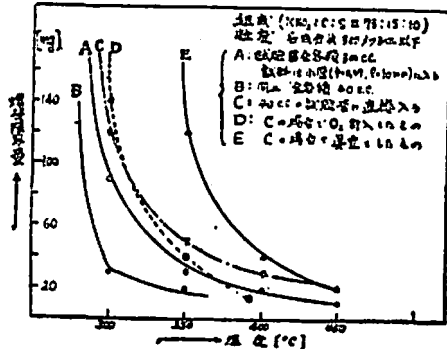
内徑 6.6, 外徑 8.1, 長さ 50 mm のガラス管に黑色藥を密度 0.8~1.0 (組成により變化する) に充填し一端より點火して他端に吹出す迄の時間を測る。粒度各試料 300 番以下の微粉。測定値は $\pm 0.2 \text{ mm/sec}$ 程度の誤差である。

圖 3 に $R=C/S$ が 1 又は 1.5 の時の $\text{KNO}_3\%$ を變えた測定値を示してある。

燃焼傳播速度が最大になるのは硝石 70% 前後で木

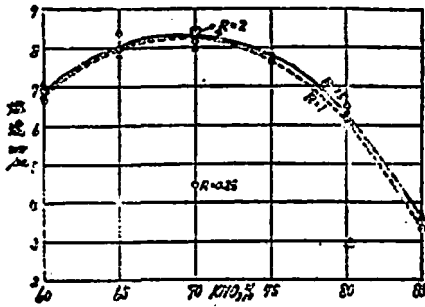
圖 1

Fig. 黑色火薬の發火量と限界量



炭含量が S よりも多い場合である。

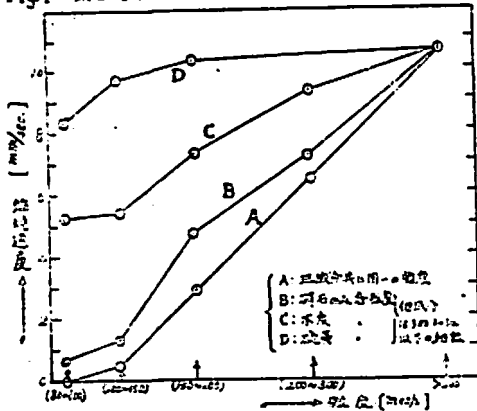
図 3 傳播速度



成分粒度の影響を調べた実験結果を図 4 に一括する。黒色薬の燃速が硝石粒度により略支配されることが分る。木炭も若干の影響はあるが S の粒度は殆ど無関係で唯餘り粗いと偏在するので燃速は下る。図 4 の曲線中 A は各成分共同一粒度を持つ對合、B は硝石のみが細粒の粒度、C, S は何れも 300 目以下の場合を示している。

図 4 粒度の影響

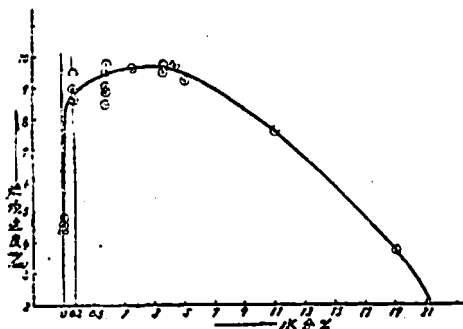
Fig. 4 黒色火薬各成分の粒度と燃焼速度



e) 微量水分の燃速に対する影響

実験中室内温度により燃速が時々不規になるのを認めたので P_2O_5 デシケート完全乾燥試料と吸湿試料と

図 5 吸湿の影響



の燃速を測定した。完全乾燥の粉末もガラス管充填中吸湿する故充填後再び充分乾燥した。測定結果は図 5 の如くである。試料組成 $KNO_3:C:S \equiv 75:15:10$, 300 目 全通, 比重 0.85~0.95, 測定法 (d) に同じ。図に見る如く 0.2% 吸湿した黒色薬の燃速は乾燥物の倍近い値である。吸湿と乾燥を繰返しても矢張りこの曲線上を移動する。この吸湿水分は 7% 迄増加しても矢張り燃速は餘り變化なく乾燥物よりは遙かに早い。それ以上水分が増すと次第に速度は降下し 20% 邊で傳播しなくなる。

燃え方を見ると乾燥體の方が明るい光で焰は短く、燃え方は激しい。吸湿したものは焰は長い光は弱い。兩者の焰を分光撮影したがその結果も乾燥體の方では K(I), Na(I) の最大強度の線と Ca の明るい線が見え連続帶が擴っているが吸湿した方は全體に弱く特に連続帶が狭くなっている。これからは乾燥體の方が燃焼温度の高いことが察せられる。

水分がこの様に廣い範圍で燃焼を助けている事は、甚だ興味ある現象で、水分子は單に熱を吸収する負作用のみでなく高温に於て活性體として作用している事は確かである。併し今の所詳細な機構は分らない。

II 黒色火薬燃焼傳播の理論的考察

a) 燃焼速度基本式

Mallard, Le Chatelier が氣體の燃焼速度に對して導いた燃焼傳播の熱流理論を黒色火薬の場合に適用して見る。誘導は周知の事であるから略して

$$W = \frac{\mu}{\rho \bar{C}_p} \cdot \left(\frac{T_g - T_{ig}}{T_{ig} - T_0} \right) \cdot \frac{1}{x_b} \dots \dots \dots (1)$$

T_g は燃焼温度, T_{ig} は發火點, T_0 は未燃部の温度, x_b は燃焼面の幅, ρ は火薬の密度, $\bar{C}_p$ は火薬の平均比熱, μ は燃焼ガスの熱傳達係数。

式中 T_{ig} は瞬間發火點と考へて良く組成により大きい變化はない ((I) a 參照) から一定とすると燃速を支配する主因子は $T, x_b, \mu, \bar{C}_p, \rho$ である。組成の變化は凡ての項に影響するが特に $x_b, \bar{C}_p, T$ に對する影響が大で密度は ρ 及 $\bar{C}_p$ に、粒度は主として x_b に影響を與えると思はれる。

b) 黒色火薬燃焼の特性

硝石は硫黄に對するよりも木炭に對して、より反應性に富み界面發化反應が硝石の融點以下で生ずるが、この反應が緩いて進行する爲には、界面に生じた反應生成物層を通じて木炭中に酸化性ガスが滲透してゆく必要がある。この酸化性ガスは硝石の分解により生じた N_2O_3 又は O_2 又は S との反應物 SO_2 等の混合物であろう。即ち硝石の分解が必要條件である。

硝石粒子の分解はその表面積に比例する故

$$\frac{dx}{dt} = f \cdot Q \dots\dots\dots (2)$$

一断面内にある硝石粒子の全表面積 Q と粒子半径 r の関係の考えると、ある粒子を n 個に細分した時の表面積比は $S_n/S_1 = n^{\frac{1}{3}}$ 、半径比は $r_n/r_1 = n^{-\frac{1}{3}}$ であるから、 $S_n/S_1 = r_1/r_n$ 即ち全表面積は半径に逆比例する。即ち

$$\frac{dx}{dt} = \frac{f}{r_k} \dots\dots\dots (3)$$

次に木炭の燃焼は、高温では酸化性ガスに対する反応抵抗は殆どなくて唯酸化性ガスの擴散抵抗により律せられると考えられる。即ち

$$\frac{dy}{dt} = \frac{f \cdot \Delta C}{\frac{1}{D} \int \frac{dl}{Q}} \dots\dots\dots (4)$$

式中 ΔC は擴散層内外に於ける酸化性ガスの濃度差、 Q は表面積、 D は擴散係数、 dl は擴散層の厚さの微分。所で木炭は多孔質で薄片状のものが多いため燃焼中にその表面積は餘り變化しない。即ち定表面積燃焼をなすと考えたと

$$\frac{dy}{dt} = f \cdot \frac{D \cdot Q}{l} \cdot \Delta C \dots\dots\dots (5)$$

Q は木炭表面積、(5) 式中の ΔC は酸化性ガスの外部濃度に比例し、これは硝石の分解速度によるから (3) 式により硝石粒子の半径に逆比例する。次に木炭表面で反応を生ずるにつれて O_2 が消費されるから木炭粒子の最初の量を a とし燃焼量を y とすると ΔC は $(a-y)$ に比例する。

即ち

$$\Delta C = k \frac{(a-y)}{r_k} \dots\dots\dots (6)$$

(5) 式の l は擴散層の厚さで之は反応間一定と考える。すると (5) 式は

$$\frac{dy}{dt} = f \cdot \frac{D \cdot Q}{r_k \cdot l} \cdot (a-y) = S(a-y) \dots\dots\dots (7)$$

積分すると

$$t = \frac{1}{S} \ln \frac{a}{a-y} \dots\dots\dots (8)$$

(7) 式は木炭燃焼は一次式に従う結果を得たが之は定表面積燃焼を假定した結果である。

所で黒色火薬の燃焼は木炭の燃焼が主要發熱因子であるから (1) 式の x_b は木炭の一定比率が燃える迄の時間と考えうる。之は (8) 式より S に逆比例する事が分る。即ち

$$x_b = f' \cdot \frac{l \cdot r_k}{D \cdot Q} \dots\dots\dots (9)$$

故に

$$W = f \cdot \frac{\mu}{f \cdot C_p} \cdot \left(\frac{T - T_{ig}}{T_{ig} - T_0} \right) \cdot \frac{D \cdot Q}{l \cdot r_k} \dots\dots\dots (10)$$

又は $\frac{1}{r_k}$ の代りに硝石の全表面積 Q_k を入れても良い。

c) 燃焼速度式の検討

(10) 式中密度が直接に影響する項は

$$\frac{Q}{\rho \cdot r_k} = \frac{Q_k \cdot Q}{\rho} = k \cdot \frac{\rho^{\frac{1}{3}}}{\rho} = k \rho^{\frac{2}{3}}$$

で燃速は密度の三乗根に比例して増加する事になる。併し間接には他の項 (T , T_{ig} 等) にも影響を興えるから密度の影響のみを抽出することは困難である。殊に低密度で層状燃焼の假定が成立しない時には低い密度燃焼が早くなる事もある。

粒度に就ては炭質の粒度は始めから考えの外においてある。木炭は (10) 式で Q が一定と考えてあるから黒色火薬の燃焼速度は硝石の粒子半径 r_k に逆比例することとなつてゐる。之は實際に略一致するものである。

組成が變化する際最も大きい影響は T_c に在る。 $Q_c \cdot Q_k$ の積は組成による變化は少いと見てよい。 C_p , T_{ig} の變化も餘り大きくはない。熱傳達係数 μ は生成ガス壓力に依る所が大きいので之を生成ガス比容 V_0 に比例するものとし、 $T_c - T_{ig}$ を近似的に T_c とおくと

$$\mu(T - T_{ig}) \approx k V_0 \cdot T_c = k \cdot f \dots\dots\dots (11)$$

即ちこの f は「火薬の力」比エネルギーであるから燃焼速度は比エネルギーに比例することになる。

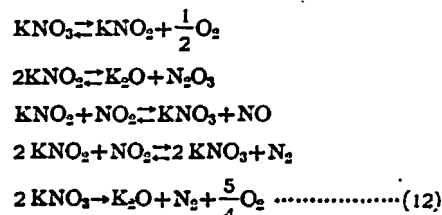
(11) で計算するが計算値 f と實測値 W とは良く平行性を示しているの上の如き推定もあながち無理ではないと思う。

III 黒色火薬燃焼反應の考察と特徴計算

黒色火薬燃焼反應に関しては山家信次博士の研究があり筆者の考察もそれに負う所が甚だ大きいから、導火線燃焼では定壓 (大氣壓) であるので若干異なる考察を要する。計算法の骨子は Lewis, von Elbe による。計算は多くの假定の上に立つてゐるので勿論正確なものでなく實驗と併せて今後の計算法の改良が望まれる。

a) 反應方程式

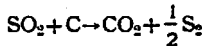
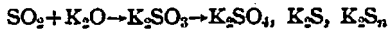
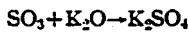
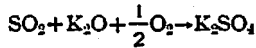
硝石の分解は次の諸反應を含む。



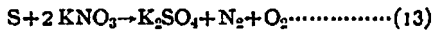
N_2O_3 は oxygen carrier として硝石の連鎖分解に作

用するが木炭、硫黄の酸化に對しても chain carrier としての役目を持つことが分つてゐる。併し最後はそれは N_2 に還元されるから過程は複雑であるが (12) 式で簡単に示すことにする。

硫黄は容易に蒸發してガスとなり硝石の分解ガス O_2 又は N_2O_3 と反應して SO_2 , SO_3 を生じ之等は K_2O との反應により K_2SO_4 , K_2SO_3 , K_2S 等を生じ又 C と反應して CO_2 と S_2 になる。

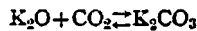
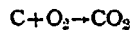
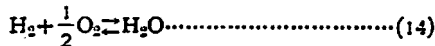


上式で生じた少量の K_2S , 又は K_2S_n は後に C による K_2SO_4 の還元の際に生ずるからこゝでは全部が K_2SO_4 になるとする。そして最後の式の SO_2 による C の酸化も K_2SO_4 の形で C に作用するものとしておく。すると S と KNO_3 の反應は

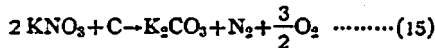


で表される。

木炭の燃焼に際しては木炭中の含水素成分が優先酸化を受けるから先づ全部が H_2O になるとし次で CO_2 生成を考える。



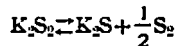
之と合せて



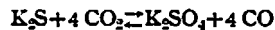
木炭による還元反應は K_2SO_4 に對して



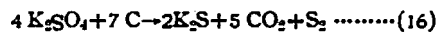
K_2S_2 は分解して



K_2S と CO_2 は次の可逆反應を生ずる



併し高温では平衡は左へ偏るのでこの平衡は考えぬことにすると、結局



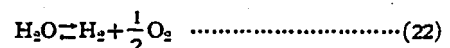
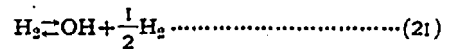
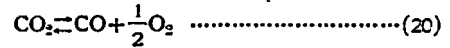
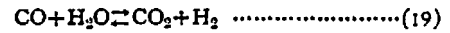
尚 C が残る時は CO_2 及び H_2O を還元する。



(17) 式は低壓高温では右方に偏るから反應が完全に右に進むとする。尚且 C が餘れば (18) により H_2O を還元する。之は (14) 式にて生じた H_2O と (17) 式の CO とより水ガス平衡で CO_2 が更に生ずるのでこの CO_2 をも (17) 式で還元すると考えると

それは (18) 式で H_2O が還元されたと同じ結果になる。

以上の基本反應 (12)~(18) の他に解離反應を考える必要がある。

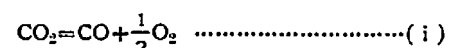
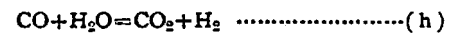
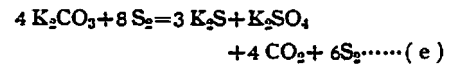
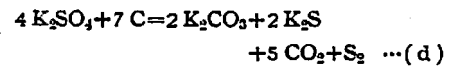
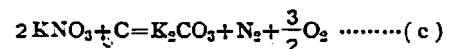
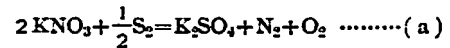


詳しくは全部の反應を考へべきであるが (19) の水ガス平衡を考へた場合は (20) (22) の解離度は實際には可成り小となるので、こゝでは略率的に CO , H_2O の共存する時は水ガス, CO_2 , H_2O のみの時は (20)~(22) の反應を考へる事にする。

尚 H_2S の生成 $H_2 + \frac{1}{2}S_2 \rightleftharpoons H_2S$ は高温では解離度大で考へにいれず、又 K_2CO_3 の解離平衡は資料缺如のため扱はぬ。

b) 計 算 方 法

i) 基礎式は次の 11 である。



ii) 火 薬 の 組 成

火薬 100 g の各元素の重量を出す。木炭は C 80%, O_2 12%, H_2 5% とし残りの N_2 及灰は計算に入れない。次に之より各元素の原子数を求め之と夫々 K, O, H, S, N, C と原子記號で表す。

iii) 燃焼生成物の一次計算

解離反應を考へる前の組成を一次組成とする。組成に應じ基礎式の何れかをを用いて生成物の一次組成を算出するのは容易である。例へば $K > 2S$ の時は S_2 は

全部 (a) 式により K_2SO_4 になるから (e) 式は不要となる。この際 (a) により K_2SO_4 , N_2 及び O_2 は夫々 S モル宛生ずる。残った硝石は (c) 式に使はれる。この時反応する炭素は $\left(\frac{K}{2} - S\right)$ で $\left(\frac{K}{2} - S\right)$ モルの K_2CO_3 が生ずる。尚 C が餘ると (d) 反応を生ずる、この時 $4K_2SO_4$ と $7C$ の何れが大なるかで右邊の生成物のモル数が定る。もし $7C$ の方が大なれば K_2SO_4 は全部還元される。そして残った C は (f) 式にて CO_2 を還元する。

$K < 2S$ の時は KNO_3 が全部 (a) 式で反応し S が残る。この時は (c) 反応は生じないから炭素は (d) 式で K_2SO_4 を還元し K_2CO_3 及び CO_2 となる、残った S は (e) 式にて K_2CO_3 を還元する。

iv) 最終ガス組成と燃焼温度

2つの場合に分ける第一は水ガス平衡のみを考える場合第二は完全酸化で第一次計算の結果 CO が生じない場合で CO_2 及 H_2O の解離を考える。この兩法の境界附近では若干の喰違ひが出るが併し左程著しいものではないことが分つたので簡単のためにこの様にした。

v) 水ガス平衡のみを考える場合

一次計算で CO , H_2O , H_2 , CO_2 が夫々 a , b , c , d , モルであるとする (c, d は零でも良い) 燃焼温度に於ける平衡恒数 K は

$$K = \frac{(a-x)(b-x)}{(d+x)(c+x)}$$

で表される。

燃焼温度を假定して K を定め x を求めると最低ガス組成が分るから、その生成熱を加算し、それより火薬 100g の生成熱 (即 KNO_3 の生成熱、木炭は無視する) を差引き全反応熱 ΔQ を得る。この熱量は生成物の燃焼温度における總エンタルピー ΔH に等しくなければならぬ。之が等しくない時は假定した燃焼温度が不適當であつたのであるから再びやり直し一致する迄繰返す。一致した時が求める燃焼温度である。尚最初の温度は便宜上 $0^\circ C$ をとる。

vi) CO_2 と H_2O の解離を考える場合

一次計算で CO と H_2 が存在しないで CO_2 と H_2O のみの時は温度も高く解離度も無視出来ぬので (i) (j) (k) の反応が夫々獨立に生ずるものとする。この場合は一次計算の結果より反応熱 ΔQ を求め、次にある温度を假定して (i) (j) (k) の平衡恒数と解離度を求め最終ガス組成を定める。この時 (i) (j) (k) 式の解離熱 H_D を解離度より算出すれば ΔQ は解離熱と全生成物の全エンタルピーとの和であるから、

$$\Delta Q = \sum m_i (\Delta H_i)_{T_i} + \sum m_e (\Delta H_e)_{T_e}^{Te}$$

m はモル数 D は解離反応に就ての、 e は最終、 i は最初の状態を示す。計算して右邊が ΔQ に等しくなる迄試行を繰返す。解離度の略近の求め方は Lewis,

von Elbe 又は Hillebrand の著書にある。

c) 熱 常 数

生成熱値は Gmellin 及山家熱化學表に據る。

$H_2O(g)$	57.85 Kcal/mol	K_2S	87.3
CO_2	94.41	K_2SO_4	342.9
CO	26.43	K_2CO_3	281.1

問題になるのは無機鹽の状態と熱常数である。 K_2S , K_2SO_4 , K_2CO_3 の融點は夫々 840° , 891° , 及 $1067^\circ C$ (Gmellin) である。R. Lorenz が K_2SO_4 につき相應狀態の理論より算出した沸點は $1971^\circ K$, 臨界温度は $3046^\circ K$ である。 K_2S , K_2CO_3 の沸點は算出されていないが、 K_2SO_4 における融點と沸點の比率と同一と假定して沸點を求めると夫々 $1640^\circ K$ 及 $1710^\circ K$ となる。燃焼温度は $1640^\circ K$ より大きい場合が多いからこれらの鹽の氣化を考える必要が生ずる。

比熱は次の如き粗な假定で計算する。沸點迄は固體の比熱として原子熱 6.3 Cal と Neumann-Kopp の加減律を採り、 K_2S : $3 \times 6.3 = 18.9$ Cal; K_2CO_3 : $6 \times 6.3 = 37.8$ Cal; K_2SO_4 : $7 \times 6.3 = 44.1$ Cal とする。又 S は $S_{rhomb} = 7.64$, $S_{monoc} = 7.8$, $S(l) = 9.05$ Cal とする。

氣態の比熱としては Henning-Pier 多原子ガスの簡易比熱式を用う。即平均定数分子熱として

$$\begin{cases} K_2S: C_p = 9.2 + 0.00045 t \\ K_2CO_3: C_p = 16.4 + 0.00045 t \\ K_2SO_4: C_p = 18.8 + 0.00045 t \\ S_2(g): C_p = 8.58 + 0.0003 t \end{cases}$$

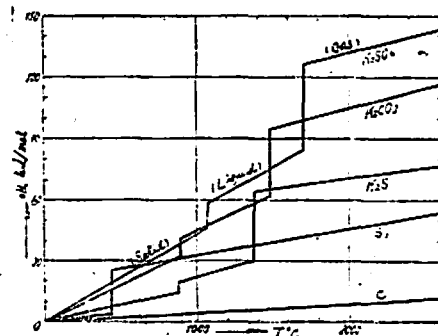
融解熱

$$\begin{cases} S_2: 0.577 \text{ Kcal/mol} \\ K_2CO_3: 7.3 \quad \text{ } (Gmellin) \\ K_2S: 6.4 \quad \text{ } (Ratnonsky) \\ K_2SO_4: 11.46 \quad \text{ } (\quad) \end{cases}$$

氣化熱は Trouton の法則 $L_s/T_s = 21$ より

$$\begin{cases} K_2S: 34.6 \text{ Kcal/mol} \\ K_2CO_3: 35.9 \quad \text{ } \\ K_2SO_4: 41.0 \quad \text{ } \end{cases}$$

圖 6 鹽類のエンタルピー差 ΔH_0^T



又 S は

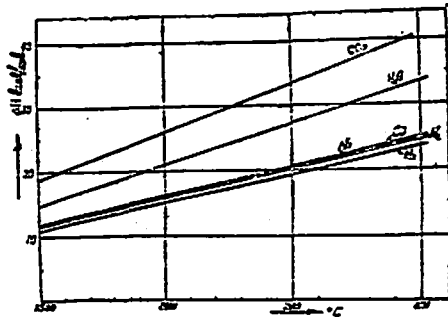
$$S_2: 23.2$$

以上の値から基準温度 0°C として各温度のエンタルピー差 $\Delta H_0 \text{ kcal/mol}$ を計算したのが図 6 である。

図中、炭素は原子熱を 4.5 Cal としてある。

ガスのエンタルピーは Just¹²⁾ の表による。(図 7)

図 7 ガスのエンタルピー差 $\Delta H_0 T$



水性ガス平衡定数は Kassel の値、 CO_2 、 H_2O の解離度及解離熱は Just¹²⁾ の表によつた。

d) 計算結果

計算した結果の内数例を表 1 に示す。但し $R=1.5$ の場合は図 8 に曲線に掲げたので表には示さない。

図 8 生成ガス組成 ($R=1.5$)

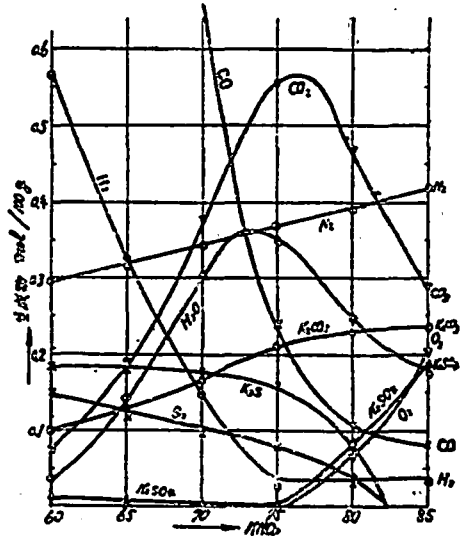


表 1 特数計算結果

組成 = $\text{KNO}_3 : \text{C} : \text{S}$	1.0			0.5	2.0
	60:20:20	70:15:15 ₁	80:10:10	70:10:20	70:20:10
最終生成物組成 (モル)					
CO_2	0.213	0.540	0.401	0.583	0.256
CO	1.055	0.318	0.115	0.037	0.887
H_2O	0.168	0.334	0.195	0.234	0.257
H_2	0.332	0.041	0.039	0.011	0.243
C_2	0	0	0.068	0.019	0
OH	0	0	0.033	0.009	0
K_2S	0.210(1)	0.196(g)	0.066(g)	0.169(g)	0.156(g)
K_2SO_4	0.02(1)	0.008(g)	0.180(g)	0.130(g)	0
K_2CO_3	0.067(1)	0.143(g)	0.151(g)	0.047(g)	0.191(55% gas)
S_2	0.196	0.132	0.033	0.162	0.078
N_2	0.297	0.346	0.400	0.346	0.346
T_0 における全ガスモル	2.261	2.056	1.675	1.747	2.416
比容 V_0 (l/kg)	508	460	376	390	540
燃焼温度 T_0 ($^\circ\text{C}$)	1,200	1,780	2,250	1,930	1,480
燃焼熱量 Q (kcal/mol)	37.5	62.9	76.2	67.0	54.3
比エネルギー f (l·kg/cm ²)	2,827	3,560	3,600	3,260	3,570

$R=1$ と 1.5 の場合について V_0 、 Q 、 T_0 、 f の計算値と (I) で測定した燃焼傳播速度の實測値とを圖示したのが圖 9 である。又硝石を 70% 一定に保ち木炭と硫黄の比を變化させた時の特数の變化を示したのが圖 10 である。

e) 結論

- $R=1 \sim 1.5$ において硝石の 75% の時 CO_2 、 H_2O の生成は最大で比エネルギーも最大となる。
- 硝石量小なる時は H_2 、 CO 多く、 K_2S 、 S_2 も可成り生ずる。 K_2SO_4 は硝石 75% 以下では急に減

少する。

iii) 燃焼温度及燃焼熱は硝石 80% で最大となり、酸素過剰側では再び減少する、比容は逆に硝石の少い程多く、比エネルギーは 75% で最大となる。

iv) 硝石量 70% で木炭と硫黄の比率を變じた時は、木炭の少い方が Q , T_0 は大で V_0 は小となり、比エネルギーは木炭の多い程大きくなる。

圖 9

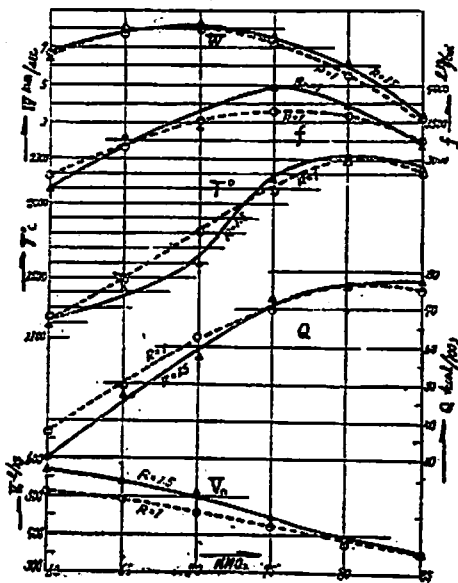
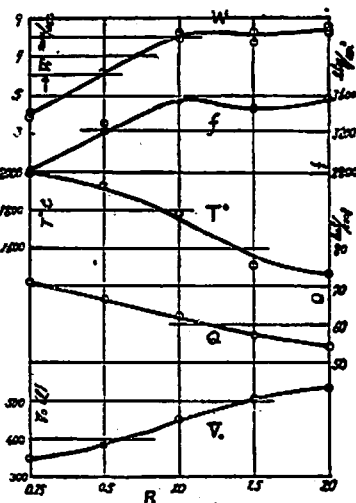


圖 10



v) 實測燃焼速度は圖9で見る如く $R=1$ 又は 1.5 で硝石量が變るとき f , T_0 , Q の何れとも比例しない、で若干力の強い、ガスの多い方向につれている。併し

圖 10 (硝石一定) では W と f は完全に平行性を保っている。Ⅱ節で W と f が近似的に比例する事を示したが、圖 10 の場合にはこのことが適合する。所が硝石量が變化して特數變化の大きい時はこの一致は不充分であるからこの點は尙種々の検討を要する。

vi) 燃焼温度が 1000°C 前後の場合は CO_2 , H_2O の解離及水ガス平衡を考えなくとも一次計算の結果を用いて特數を算出しても誤差は少い。併し 2000°C 以上では CO_2 , H_2O の解離を考えないと燃焼温度が數百度も高く算出されるから硝石 80% 以上では是非共第2次計算を行う必要がある。65~70% 硝石の場合は第1次計算のみでもそれ程大きい誤差はない。

vii) 密閉器内の燃焼反應に比べると燃焼温度が非常に低いことが分る。

しかも計算は理論的最高温度であるから更に輻射傳熱の損失を考えるとつと實際は低い筈である。導火線の場合径が小さいから被覆材への熱損失は可成り大きく又被覆材の一部の燃焼を考えると計算は厄介になる。

終始御指導を賜つた山本祐徳教授、實驗を援助せられた浦野慶吉君及計算を遂行された米田國昭君に篤く感謝する。

文 献

- 1) 疋田: 火薬誌 9 No. 2. 60
- 2) 疋田: 〃 No. 3.
- 3) Jost: Z. Electrochem, 42(1936) 461, Verbren u. Explo in Gasen Leipzig又は 6) 参照。
- 4) Eucken, Jakob: Der Chemie-Ingenieur II-1, 242 (1937).
- 5) 山家、出越: 火兵 33 (1940) 435.
- 6) Lewis, von Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases (1938) p. 285.
- 7) Oza, Shah: C. A. 37 (1943) 4641, 38 (1944) 2258.
- 8) 山家、中野、鈴延: 火薬誌 4 (1942) 58.
- 9) R. Lonenz, Herz: Z. Anorg Chem 117 (1921) 107.
- 10) Pier 他: Z. Electrochem 15 (1909) 536, 16 (1910) 899.
- 11) V. u. D. Phys. Ged 16 (1919) 1033. ($L_f=0.95 \cdot Z \cdot T_f$; Z は自由度, T_f は融點)。
- 12) E. Justi: Spezi. Wärme, Enthalpie, Entropie, Dissoziat. der teckn. Gase (1938).
- 13) L. S. Kassel: J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 1838.