

マッチ剤, 黒色火薬およびこれと類型の 組成をもつ発火剤の燃焼反応 (第3報)

吉 河 儀 一*

II 過塩素酸カリおよび硝酸カリを酸化剤とするマ ッチ型発火剤

既にマッチ剤(第1,2報)において, 炭類および有機物のうち活性炭が最も強力にS(硫黄)を吸着活性化し, その結果マッチ型の反応発生が最も著しいかたちで現れることを知った。そこで本報では, 先ず前記の酸化剤にSと活性炭とを配したマッチ型発火剤について燃焼反応の発生機構を調べ, 続いて活性炭を木炭に代えて同様の検討を試みたが, その場合にはマッチ剤で扱った塩素酸カリをも動員している。

実験方法としては, 燃焼レート曲線(CRC)の解析から燃焼反応とその発生機構を推定し, これを発火点の実測面裏付けている。これはマッチ剤での方法によつたものである。なお混合体(炭, S)の低温熱処理の実験結果(第2報)を反応考察で随時引用している。

黒色火薬で木炭のかわりに活性炭を使うと, T型試料(トタン片に発火剤を延べた型)では燃焼の立ち消えが起り勝ちであるから, 本報の発火剤では原則としてG型試料(小ガラス管に発火剤を填実した型)によつて燃焼レートを測定した。

さて, KClO_4 -S系は限られた配合比で極く微弱な伝播反応を示すに過ぎないが, KNO_3 -S系はそれさえ示さない。この点は KClO_3 -S系と大分異なる。しかしこれら3酸化剤は活性炭あるいは木炭との組合せにおいてはいずれも旺盛な伝播反応を実現する。この点から3成分系(KClO_4 または KNO_3 , S, 活性炭)の燃焼反応を推定すると, KClO_4 または KNO_3 による活性炭の酸化反応が先ず発生し, これに助燃されながらSの同様の酸化反応が誘起されると考えられ易い。しかし混合体(炭類, S)の熱処理実験が示すところでは, 炭類によるSの吸着活性化は120~160°Cという低温で発現するのに, KClO_4 または KNO_3 と炭類との反応は KClO_3 の場合より一段と高温で発生することが, それらの分解点から考えられ, その結果これらの酸化剤を含む上掲のマッチ型3成分系でも, いわゆる“マッチ型”の反応の発生様式が期待せられる。結局本報の実測研究では, この第2の視点の吟味

が主題となり, 結果的にはそれは裏付けられている。

個々の燃焼反応のうち, とくに問題となつたのは, 3成分系(KClO_4 , S, 活性炭)における KClO_4 -S反応の型, 黒色火薬で活性炭を使用した際, 温度の増高にともなつて現れる系の反応型の変化および, 木炭を使用した場合のその揮発性有機成分の反応上の行動などである。これらについては今後なお研究を要する多くの問題が考えられる。

黒色火薬の反応はその緩慢な熱分解実験によつて従来様々な研究されている。このうち本研究と関連する2,3の報文を取上げ, 熱分解反応と伝播反応との異同および反応発生機構の点で比較考察を試みた。

活性炭を使用した場合

(1) KClO_4 系統の発火剤

(1) 燃焼レート曲線(CRC)による燃焼反応の解析

KClO_4 -S 反応例: $\text{Rs}(=\text{KClO}_4/\text{S})$

反応 2-1 $2\text{KClO}_4 + 4\text{S} = 2\text{KCl} + 4\text{SO}_2$ 2.165

反応 2-2 $2\text{KClO}_4 + 3\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ 2.88

なお両反応の反応熱は KClO_4 2モルあたり, それぞれ257, 252 kcalで, KClO_3 の場合と略々同量である。これらの反応よりも低酸化型の K_2S 生成反応も考えられるが, これに対してはマッチ型での同型の反応について述べた見解がそのまま適用するので, 一応問題外においた。

実例: 3成分系(KClO_4 , S, 10% 活性炭), KClO_4 -
活性炭系(G型試料による)(図2-1)

マッチ剤(KClO_3 , S, 膠)の膠を活性炭におき換えた場合, これが10%になると, 系のSは全部 KClO_4 -S反応に関与して, その気化逃散は事実上現れなくなる(第1報)。この点を見るため本例の3成分系でも活性炭を10%に指定した。なお2,3成分系とも, マッチ剤にならつて成分粒度を, KClO_4 活性炭~200 m, S~165 mにとつてある。先ず3成分系のCRCを図2-1(G型試料)についてみると, $\text{Rs} = 2.88 \sim 4.1$ に台地, 続いて $\text{Rs} = 10.25$ にピークがある。台地の起端は上掲の反応2-2の Rs と等しい Rs をもつので, マッチ剤での解析を踏襲すると, そこではこの反応がSの気化逃散をともなわずに燃焼レート決定反応(RDR)となつて完成していることになる。こ

昭和38年1月30日受理

* 工業技術院 資源技術試験所 埼玉県川口市

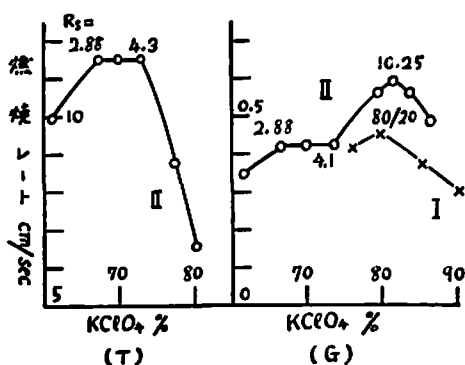


図 2-1 (a) KClO_4 系統の発火剤の CRC, その 1—活性炭炭を使用した場合 (G, T 型試料による)
I ~ KClO_4 -活性炭系, II ~ 3 成分系 (KClO_4 , S, 10% 活性炭)
成分粒度: KClO_4 , 活性炭 ~ 200m, S ~ 165m (m: mesh, 以下同じ)

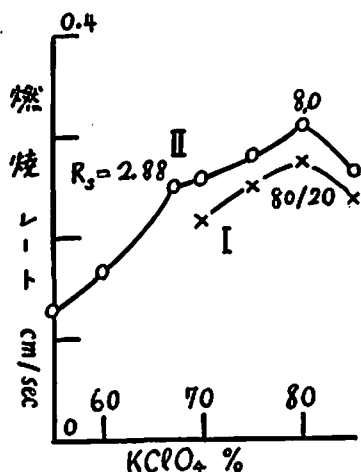


図 2-1 (b) KClO_4 系統の発火剤の CRC, その 2—木炭を使用した場合 (G 型試料による)
I ~ KClO_4 -木炭系, II ~ 3 成分系 (KClO_4 , S, 10% 木炭)
木炭 (200m) は第 2 報で使用したと同一銘柄品 (日本化薬岩鼻製, 収炭率 35%)
成分粒度は (a) と同じ。

の反応は KClO_4 , S 間の最高酸化型の反応であるから, この反応の完成後, 活性炭の酸化反応が始まる訳で, これが最高度に発展し, RDR に参加した結果がピークの形成になったと見られる。このように見ると, 台地では反応 2-2 が RDR を独占しており, 活性炭がこれに介入していないと推測されるが, KClO_4 -S 反応による台地形成は後述の実測 (図 2-3) で実際に確められている。おそらく台地では KClO_4 の増加に応じて活性炭の酸化反応は育成されているが, RDR に参加するほどにならない。しかし台地後端に到ると, KClO_4 は活性炭に対しても充分良好な分布

をもち, この反応を強化して加速的に RDR に参加させたと見る事が出来る。

S の助燃効果。 KClO_4 -活性炭系の CRC は 3 成分系より少々低く, そのピークは配合比 80/20 にある。これに対して 3 成分系のピークにおける, “活性炭酸化に使われる KClO_4 ” と活性炭との割合を, その $R_s=10.25$ から割出すと 59/10 となり, これは 2 成分系の 80/20 よりも大きい。すなわち 3 成分系のピークでは, この差額に相当するだけ余分に, RDR の活性炭の関与がある訳で, これはマッチ剤の場合と同じく, S の助燃効果と見做される。結局以上の解析から S と活性炭との反応関与の先行, 後起の関係ならびに, S の燃焼効果が見出されたことになる。

図 2-1, T (T 型試料による CRC) では上述の G 型試料の場合と略々同じ R_s の区域に台地を認めるが, これに続くピークが欠けている。この結果は, RDR に活性炭が関与していないことを語る訳で, その原因は試料型の相違にあらう。すなわち T 型では反応熱の散失が多く, 活性炭を迅速に加熱して反応え送りこみ難いためとみられる。

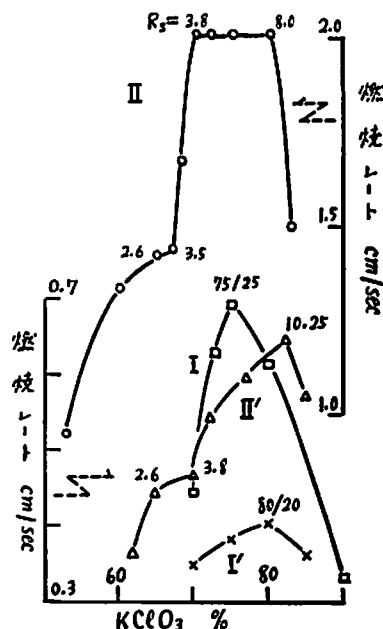


図 2-2 (a) KClO_3 系統の発火剤の CRC における活性炭と木炭との比較 (G 型試料による)
I ~ KClO_3 -活性炭系, II ~ 3 成分系 (KClO_3 , S, 10% 活性炭); I' ~ I, II において活性炭を木炭にかえた場合。
成分粒度: KClO_3 ~ 200m (I, I'), 165m (II, II'); S ~ 165m; 活性炭, 木炭 ~ 200m。
I, I' の測定を正確にするため KClO_3 の粒度を粗くしてある。

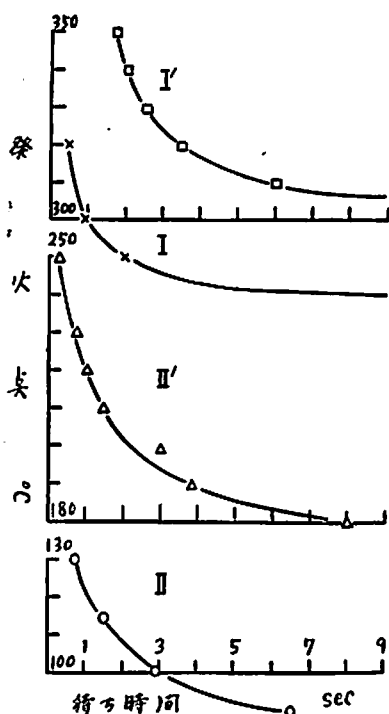


図 2-2 (b) KClO_3 系統の発火剤の発火点における活性炭と木炭との比較。
 I ~ KClO_3 -活性炭系、配合比 65/10; II ~ 3 成分系 (KClO_3 , S, 10% 活性炭), $R_s = 2.6$;
 I', II' ~ I, II の活性炭を木炭にかえた場合。
 II から S を取去ったものが I に相当する。
 成分粒度: $\text{KClO}_3 \sim 200\text{m}$, S ~ 165m, 活性炭, 木炭 ~ 200m

図 2-2 (a) に示した 3 成分系 (KClO_3 , S, 10% 活性炭), G 型試料の CRC は, 第 1 報所載の T 型試料のそれ, すなわち $R_s = 2.6$ にピークをもつものとは異なり, 図 2-1 の KClO_4 の場合の RDR と同じ傾向のものである。結局 KClO_3 の場合にも試料型の相違によつて, 活性炭の RDR 関与の有無が現れることが分る。なお図 2-2 (b) は後述において活性炭を木炭と比較するさいに取上げる。

その他の実例。

(i) 3 成分系, $R_s = 2.88$ において活性炭を漸増した場合; G 型試料 (図 2-3)

この例では活性炭の漸増につれて, CRC は初め上昇し, 次いで台地化しているが, この傾向は酸化剤に KClO_3 を用いた例 (第 1 報) と同じで, そこでの考察がそのまま通用する。すなわち前述の解析に基いて KClO_3 -S 反応の先行性を前提すると, R_s の値が示すように, 反応 2-2 がこの場合の RDR を独占することになるが, 初めの CRC の増高はこの反応に関与する吸着活性化された S の増加に対応し, この活性化

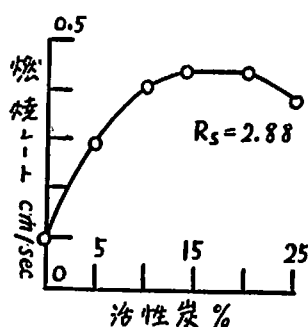


図 2-3 KClO_4 系統の発火剤の CRC — 3 成分系 (KClO_4 , S, 活性炭), $R_s = 2.88$ で活性炭を漸増させた場合 (G 型試料による)
 成分粒度: 図 2-1 (a) の例と同じ。

が最大限に達して燃焼レートが安定な定常性をえた過程が台地に相当する。ところでこの台地は, 先に 2-1 図で示したそれを実測的に裏付けたことになる。

(ii) 2 成分系 (KClO_4 , Sb_2S_3); G 型試料 (図 2-4)

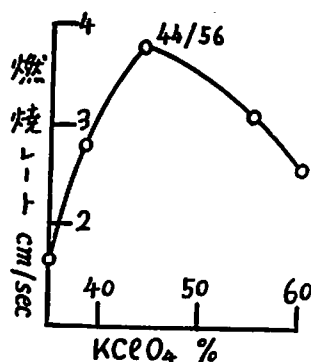
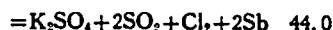
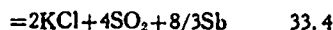


図 2-4 2 成分系 (KClO_4 , Sb_2S_3) の CRC (G 型試料による) — ピークの配合比は両成分間の K_2SO_4 生成反応のそれに一致する。

この系は配合比 44/56 にピークをもつ CRC を与えているが, この比は次に示す 2 成分間の反応のうち, あとの反応, すなわち K_2SO_4 生成反応の成分比に一致しており, 同反応が Sb_2S_3 の S を全部消費してピークで完成していることを語っている。

KClO_4 %



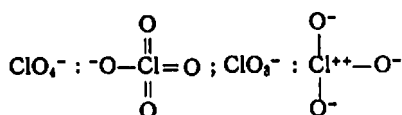
なお本例の結果は, 2 成分系 (KClO_3 , Sb_2S_3) のそれ (第 1 報) と全く同じ傾向のもので, ピークでの反応完成に際して, 活性炭に相当する Sb が酸化されることなく析出している点は, 燃焼残渣でも認められ,

活性炭と同じ反応上の行動が Sb についても見出されたことになる。さらにこの系でも KCl 生成型反応の完成に対応する特定な変化が CRC で見られないのは、前述の S を用いた 3 成分系の場合と類似しており、この点を次に検討しよう。

反応 2-1 (KCl 生成型) の発生に関して

3 成分系の CRC には反応 2-1 の完成表示が見出されないが、この反応が完成する筈の $R_s=2.165$ および、反応 2-2 の完成が解析された $R_s=2.88$ での燃焼残渣には、いずれも略々同モル数の KCl と K_2SO_4 とが存在する。一方これらの反応の反応熱は先に反応例に添記した通り、互に殆ど等しい。以上の点を総合すると、3 成分系の CRC に沿って両反応とも RDR として登場しているが、その活性化熱に差がないため、マッチ剤で経験したような、KCl 生成反応から K_2SO_4 生成反応への交替にともなう CRC の低下がないものと考えられる。ところでこの活性化熱の問題は、少々推測的ではあるが次のように説明されよう。

先ず $KClO_4$ 分子を簡単に K^+ イオンとオキシ酸基 ClO_4^- とから成ると見るが、 ClO_4^- の荷電子配置の基底状態としては、普通次のものが考えられている。



ここには比較のため ClO_3^- 基の例をも前報から再録した。これから分るように、 ClO_4^- では 7 価の Cl 原子が 3 つの O 原子と 2 重結合し、1 つの O^- イオンと 1 重結合している。勿論この配置には 1 重結合の 4 通りの在り場所に應ずる共鳴がある訳である。この荷電子配置が示すように、 ClO_4^- 内の Cl~O 結合は ClO_3^- 内のそれに比べて強く、その分解様式も異なる。すなわち ClO_3^- では容易に Cl^- イオンが最後に現れて K^+ と結合するのに反して、 ClO_4^- では最後まで 1 部の Cl~O 結合が残って、Cl がイオン化して K^+ と結合するのを防害する。このことは $KClO_4$ の分解生成物に KCl と K_2O とが共存し、両生成物の分解の活性化熱に目立つた開きが見られないことを示唆している。($KClO_4$ と $KClO_3$ の分解点がそれぞれ $870^\circ K$ と $725^\circ K$ である点からも、2 つのオキシ酸基の原子結合の強さは上述のように考えられる。)

さてマッチ剤の研究 (第 2 報) では、 $KClO_3$ -S 系の反応が $KClO_3$ の分解によつて誘起することを見出しているが、この点は $KClO_3$ よりも強い結合からなる ClO_4^- 基をもつ $KClO_4$ にも適用されると見ることができる。すなわち $KClO_4$ -S 系の反応は $KClO_4$

自体の分解で誘起するので、反応 2-1, 2 の活性化熱は $KClO_4$ の分解の活性化熱に帰着するが、これは上述のように説明される。なお 3 成分系では、 $KClO_4$ と S とに活性炭が加わり、これによつて吸着活性化される S が $KClO_4$ の分解を促進することになるが、この場合にも上述の $KClO_4$ の分解様式は保たれると見るべきであろう。これはマッチ剤でも言えることである。

(2) 発火点による CRC の解析結果の検証

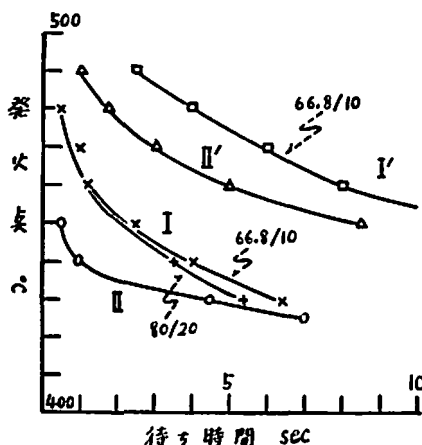


図 2-5 $KClO_4$ 系の発火剤の発火点—発火点の実測結果は CRC のそれと符合する。

I ~ $KClO_4$ -活性炭系、配合比 66.8/10, 80/20 (前者は次記の 3 成分系から S を取去つたもので、後者はこの系の CRC のピークに対応する)。II ~ 3 成分系 ($KClO_4$, S, 10% 活性炭), $R_s=2.88$ I', II' は活性炭を木炭に代えた例。成分粒度は 図 2-1 (a) の例と同じ。

図 2-5 所載の $T-t$ 曲線 (T ~ 発火点 $^\circ C$, t ~ 待ち時間秒) (活性炭使用) は 図 2-2 (b) の $KClO_3$ 系の発火剤のそれと同じ傾向を示している。すなわち (i) 3 成分系の $T-t$ 曲線は、この系から S を取去つた $KClO_4$ -活性炭系、配合比 66.8/10 のそれより低いだけでなく、同比 80/20 (この系の CRC のピークに対応する) のそれより低い。(ii) 上記 2 通りの $KClO_4$ -活性炭系の $T-t$ 曲線のうち、比 66.8/10 より比 80/20 の方が僅かながら低い。(iii) $KClO_4$ -S 系では $500^\circ C$ およびこれを大分超えたと考えられる温度でも、ただ S の発焰があるだけで、明確な発音をとまなう発火がない。これはこの系の伝播反応が得られないことに相応した結果である。結局この点をも含めて上掲の発火点の実測結果は CRC のそれ (図 2-1 (a)) に妥当な対応を示している。ところで上述通り、 $KClO_4$ -S 系には自発的な燃焼反応が殆ど現れないのに、前報の $KClO_3$ -S 系では比較的旺盛な発火反応が

現れている。したがって両酸化剤ではマッチ型の反応発生様式の外観に相違が考えられるが、これは CRC と $T-t$ 曲線の高さに表われている。すなわち KClO_4 -S 系に活性炭を添加した際の CRC の増高と $T-t$ 曲線の低下は異常な程著しかつたが、 KClO_4 -S 系についてはこれらのデータが得られないことに相応して、活性炭添加の際の傾向は至極普通である。この事情は下記の KNO_3 の場合にも見出されている。

2. KNO_3 系統の発火剤

(1) CRC による燃焼反応の解析

KNO_3 -S 反応例:	反応熱 kcal
反応 2-3	$R_s (\text{KNO}_3 \text{ 2 モルあたり})$
$2\text{KNO}_3 + 4\text{S} = \text{K}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 + \text{N}_2$	1.57 58
反応 2-4	
$2\text{KNO}_3 + 2\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$	3.16 170

R_s は重量比 KNO_3/S 。反応 2-3 は今迄扱った KClO_4 および KClO_4 の場合と異り、 KNO_3 の K と N とが分れて K_2S を生成しており、その点は反応 2-4 の場合と同じである。したがって反応 2-3 を今迄のように度外視することは出来ないが、反応熱の点ではその発生が甚だ疑問であり、他の研究者による黒色火薬の熱分解研究でも K_2S は全く検出されてない。

実例 1。成分、とくに活性炭が粗粒の場合。

本報のはじめに述べたように、 KNO_3 に対して活

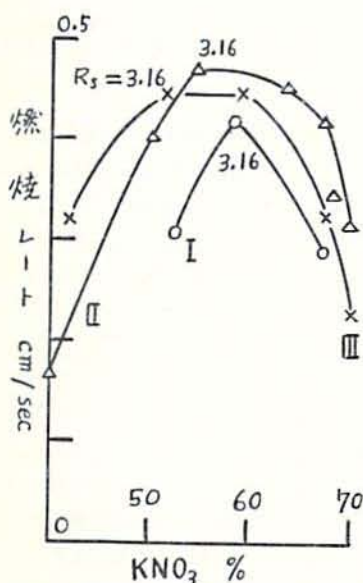


図 2-6 KNO_3 系統の発火剤 (KNO_3 , S, 活性炭) の CRC—成分粒度が比較的に粗い場合 (G 型試料による) I, II, III の順に活性炭 10, 15, 20%。
成分粒度: KNO_3 , 活性炭 $\sim 100\text{m}$, S $\sim 165\text{m}$

性炭は S よりも著しく大きい反応性をもっている。この反応性を出来るだけ抑える目的から、活性炭 $\sim 100\text{m}$, S $\sim 165\text{m}$ とし、活性炭を 10 (I), 15 (II) および 20% (III) の 3通りにとつてあるが、I では $R_s=3.16$ に鋭いピークが見られ、II, III に移るにつれて、このピークは $R_s=3.16$ を起端とする台地に変つていく。反応例の R_s をみると、これらのピークあるいは台地の起端は、反応 2-4 が S の酸化反応をとるものとならずそこで完成した結果形成されたことが分るが、台地形成は KClO_4 の場合 (図 2-1 (a)) と同様の反応過程によると考えられる。おそらく活性炭が粗いため、その酸化反応の RDR 参加が阻止された結果、 KNO_3 -S 反応が RDR を独占して台地を形成したものであろう。

実例 2。成分粒度を変えた場合。

前例に次いで、成分とくに活性炭の粒度を更に変えて、その結果 CRC に生ずる変化によつて RDR の推移を調べた。図 2-7 (a) の 3 成分系では活性炭を 20% にとつてあるが、先ず CRC I は前例 (図 2-6) の CRC III (活性炭 20%) で KNO_3 を 200m, 活性

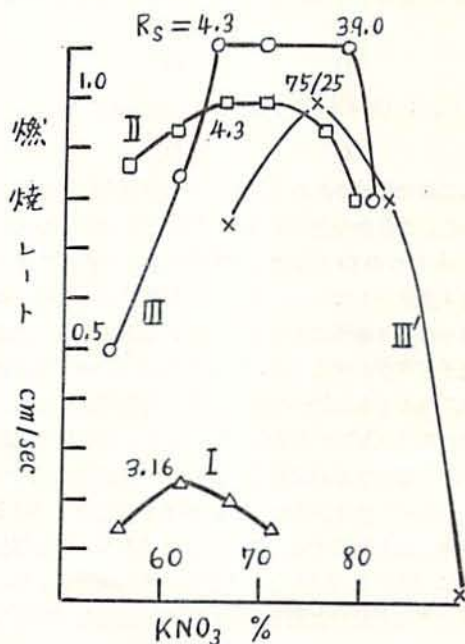


図 2-7 (a) KNO_3 系統の発火剤の CRC (G 型試料による)—成分粒度を変えた場合

I, II, III ~ 3 成分系 (KNO_3 , S, 20% 活性炭); III' $\sim \text{KNO}_3$ -活性炭系

成分粒度;	I	II	III	III'
KNO_3	200	200	200	200
S	165	80 $\sim$ 100	165	
活性炭	80 $\sim$ 100	200	200	200

(m単位)

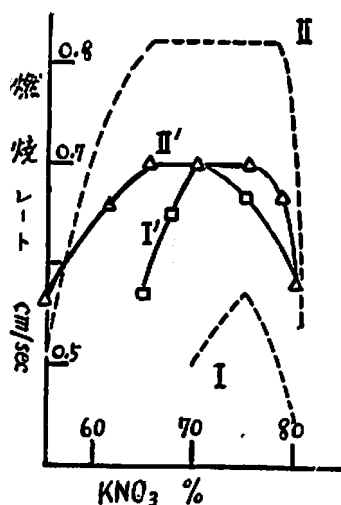


図 2-7 (b) KNO_3 系の発火剤 (KNO_3 , S, 20%炭) および KNO_3 -炭系の CRC (G 型試料による) における活性炭と木炭との比較, その I
I ~ 3 成分系 (活性炭使用), II ~ KNO_3 -活性炭系; I: II' ~ I, II: で活性炭を木炭に代えた例。
成分粒度: KNO_3 ~ 165m, S ~ 165m, 活性炭, 木炭 ~ 200m

炭を 80 ~ 100m に変えたもので, ここでは前例の台地はピーク ($R_s=3.16$) に戻っている。 KNO_3 -S 反応のレートを支配するのは S の吸着活性化であり, これに対して活性炭の粗粒化はその減量と同じ効果をもつと考えられるので, これによつて台地のピーク化が現れたと言える。次に CRC I において活性炭を細粒化 (200m) すると, CRC 全体が著しく増高すると同時に, $R_s=4.3$ を起端とする台地が現れる (CRC III)。この場合は活性炭の細粒化が上述とは逆の効果を生んだ外に, 活性炭の酸化反応が ($R_s=3.16$) 以後増大して RDR に参加した結果と考えるべきであろう。しかしこの場合の台地は明かに今迄のそれとは異なる反応によつて生れたとみなくてはならない。ところでこの台地の終端 ($R_s=39.9$) における系の S は僅か 2% であるが, 活性炭酸化に使われる KNO_3 と活性炭との割合は $71.7/20=3.58$, これに対して本系と同じ粒度をもつ KNO_3 -活性炭系の CRC III' ではピークにおけるこの割合が $75/25=3.0$ であり, 明かに 2% の S による助燃効果が活性炭酸化に認められる。また CRC III は III' より極めて僅か高いだけであり, これは本来 KNO_3 が S よりも活性炭と反応し易いことを語っている。これらの事情を考えると, S の減少によつて KNO_3 と活性炭の接触が容易になり, さらに S の助燃効果が両者間の反応を一層安定させた結果台地が形成されたと見ることが出来る。換言すれば 3 成分系における S の反応上の役割は助燃に徹底したかた

ちをとつていると言える。最後の例 CRC II は III において S を粗粒 (80 ~ 100m) 化した場合で, III と比較すると, S のように熱的柔軟な物質でも極端に粗くなると, 燃焼レートを鈍らせるばかりでなく台地の安定性 (S の助燃効果) を悪化させることが分る。

その他の実例。

- (i) 3 成分系 (KNO_3 , S, 活性炭), $R_s=3.16$ において活性炭を漸増した場合 (図 2-8)

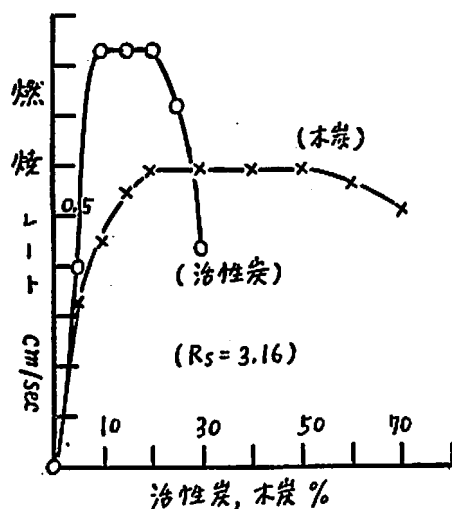


図 2-8 KNO_3 系の発火剤 (KNO_3 , S, 炭) の CRC (G 型試料による) における活性炭と木炭との比較, その 2- $R_s=3.16$ とし, 炭 % を漸増した場合
成分粒度: 図 2-7 (b) の例と同じ。

同様の CRC は既に KClO_3 および KClO_4 の場合にも試みられているが, 本例の台地形成はそれらと全く同じ傾向をもち, KNO_3 -S 反応が RDR を独占する様子を端的に示している。

- (ii) 2 成分系 (KNO_3 , Sb_2S_3) (図 2-9)

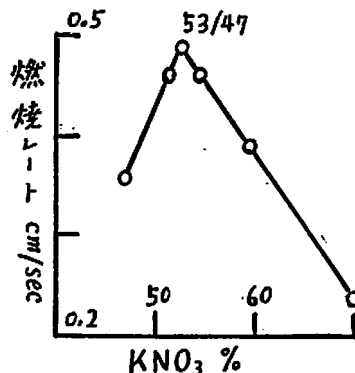
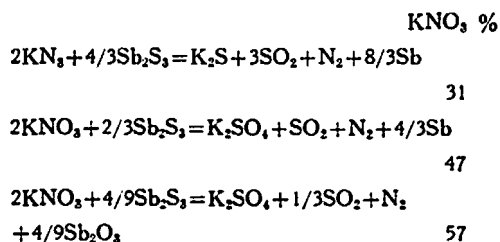


図 2-9 2 成分系 (KNO_3 , Sb_2S_3) の CRC (G 型試料による) — ピーク形成にともなう反応事情は KClO_3 および KClO_4 を用いた場合と同じで, KNO_3 -S 反応の完成を指示している。
成分粒度: KNO_3 , Sb_2S_3 ~ 165m

本系の CRC は配合比 53/47 にピークをもっている。成分間の反応例



をみると、このうち 2 通りの K_2SO_4 生成反応がピークの RDR で共立していると推定されるが、ピークの燃焼残渣中に Sb の析出ならびに Sb_2O_3 が見出された結果、この推定は或る程度裏付けられた。この反応状況は 3 成分系 (KNO_3 , S , 20% 活性炭) の CRC (図 2-7 (a), III) の台地起端のそれと似ている。この起端は系の完全酸化点の手前に現れ、そこでは S の反応は完成しているが、活性炭の 1 部が酸化をうけただけであり、活性炭と Sb とは類似の反応性をもつと言える。

(2) 発火点による CRC 解析の検証

活性炭の使用例 (図 2-10 (a)) のうち、次の諸系は図 2-7 (a) の CRC III, III' と同じ成分粒度をもつので、両者の対応を見ることにする。

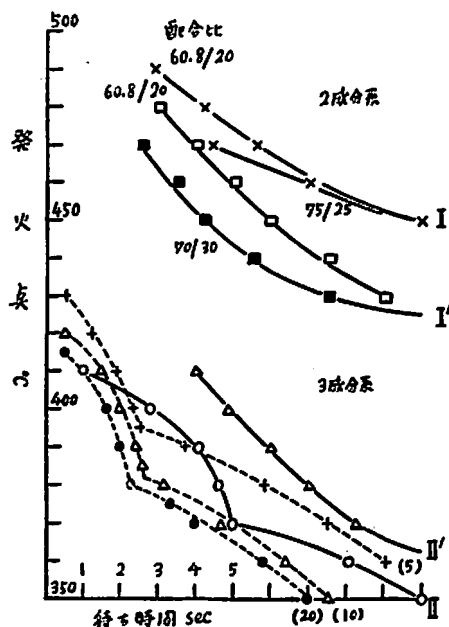


図 2-10 (a) KNO_3 系統の発火点、その 1
I ~ KNO_3 -活性炭系; II ~ 3 成分系 (KNO_3 , S , 20% 活性炭), $R_s=3.16$ (以上成分粒度は図 2-7 a, III, III' と同じ); (5), (10), (20) ~ II で KNO_3 の粒度を 165m に変え、活性炭を各 5, 10, 20% にとつた場合。
I', II', II'' ~ I, II で活性炭を木炭に変えた例。

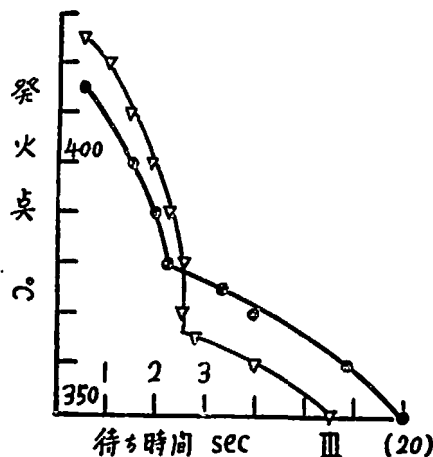


図 2-10 (b) KNO_3 系統の発火点、その 2
(20) ~ 図 2-10b の (20) と同じ; III ~ (20) で R_s を 7.0 に変えた場合

KNO_3 -活性炭系、配合比 75/25, 60.8/20 ~ I;
3 成分系, 20% 活性炭, $R_s=3.16$ ~ II.

図 2-10 (a) によると、この対応関係は既述の KClO_4 や KClO_4 の場合と同傾向を示している—(i) I の 75/25 は同系の CRC のピークの配合比であり、これが他の場合、例えば 60.8/20 より僅かにしても低い $T-t$ 曲線をもっている。(ii) II は I よりも可成り低い $T-t$ 曲線を与えている。とくに I, 60.8/20 に S を添加すると II がえられるので、いわばこの添加が $T-t$ 曲線を低下させたことになる。この傾向は両成分系の CRC の高さの関係に対して妥当な対応を示しているもので、 KNO_3 が本来 S よりも活性炭と反応し易い以上、3 成分系の反応で S と活性炭とが互に無関係に KNO_3 と反応すると見たのではこの結果は説明されず、活性炭による S の吸着活性化が起り、この活性化 S と KNO_3 との間で系の反応が誘致されると見ることによつて、初めて妥当な説明がえられる。(iii) なお混合体 (活性炭, S) の熱処理実験はこの S 吸着が 120°C で発生することを語るが、 KNO_3 -活性炭系の $T-t$ 曲線から推定されるこの系の伝播反応の誘起温度は 540°C ($t=1$ 秒に対する発火点 T の外挿値) より高い筈であるから、3 成分系ではこの反応が発生するより以前に S 吸着が発生しうることが分る。結局以上の CRC と $T-t$ 曲線の両結果から、3 成分系 (活性炭使用) でのマッチ型反応発生 of 成立を認めうと思う。

KClO_4 - S , KNO_3 - S 両系の発火点について

先に KClO_4 - S 系について述べたと同様の発火点の測定経過は、 KNO_3 - S 系にも見られる。その原因は

次の点にあるようである。本研究では発火点の測定で試料を発火筒に投入後、その口元を封じない。したがって発火前の S の酸化逃散は可能であり、 KClO_3 -S 系あるいは KNO_3 -S 系の場合には S を吸着する炭素系成分がなく、そのうえ 400°C 以上の高温測定であるから、当然この S の逃散は起る。今仮りに両系の発火点がそれぞれ KClO_3 , KNO_3 の分解点 610 , 700°C にあるとすると、この温度での S の昇華量はそれぞれ 65 , 74% となる (第 2 報所載の計算による)。この発火点より低い温度を考えても、その場合には発火の待ち時間があるので、S の酸化逃散量は上記の値を余り下廻らないであろう。その結果系が発火すべき温度に達した際には、極く少量の S しか系に残留しておらず、発火反応は明確に現れないことになる。ところが両系に活性炭を添加増量してゆくと、発火は次第に“発音をとまらう”明瞭なものとなり、同時に発火前の S の発焰が減退消失する。

本問題に関連して注意されるのは Campbell の KNO_3 -S 系の発火点の測定²⁾である。これでは待ち時間 $2\sim 8$ 秒の発火点が得られており、これは本研究の側からは大いに関心がもたれるが、その測定法の仔細が氏の報文には記されていない。なお本研究のいわゆる開放式の測定は、その測定結果から大気中の伝播反応の誘起温度を推定するために試みられている。

(3) 3 成分系の低温、高温の両反応

図 2-10 (a), II, すなわち 3 成分系の $T-t$ 曲線には 370°C に屈折が現れ、これを境いとして低温と高温 2 型の反応が存在することが示唆されている。この点を吟味するために別の成分試料を用いて試みた測定 (i) $R_s=3.16$ で活性炭を $5, 10, 20\%$ にとつた場合 (図 2-10 (a) で (5), (10), (20)), (ii) 活性炭 20% , $R_s=7.0$ にとつた場合 (図 2-10 (b), III) にも屈折が見出された。ただこれらの例では、活性炭の量あるいは R_s の変化にともつて、屈折の発生温度に多少の変化がみられる。ところで KNO_3 -活性炭系ではこの屈折が現れない。また 3 成分系 $R_s=3.16$ では系の反応は KNO_3 -S 反応によつて独占され、 $R_s=7.0$ になるとこの反応に活性炭の酸化反応が加わる。これらの点を総合すると、屈折によつて示唆される 2 型の反応は KNO_3 -S 反応に他ならないことになる。

さて既掲のように、 KNO_3 -S 反応には K_2S 生成型と K_2SO_4 生成型とある (反応 2-3, 4)。ここで K_2S の原子結合が K_2SO_4 のそれに比べて“より直接的”であることから、その生成反応の方が低い活性化熱をもつとすると、低温反応は K_2S 生成型、高温反応は K_2SO_4 と見立てることが出来る。ところが 3 成分系 II の活性炭を木炭に代えると (II') 屈折はなくなる。

すなわち木炭の場合には低温反応が阻止されるか、あるいは低温、高温両反応の交替が木炭の有機成分によつてぼかされてしまうかどうかであるが、Bowden の黒色火薬 (木炭使用) の低温熱分解²⁾では、 K_2S が検出されていない。したがって初めの場合の可能性が大きい。しかしこのような有機成分の作用については、差当り合理的な説明が見出されない。これらの点については燃焼残渣の分析結果に基いてさらに検討したうえ、改めて報告したいと思う。

木炭を利用した場合

既に扱つた活性炭の使用例、酸化剤-活性炭系および 3 成分系から活性炭が 200m の例を取上げ、活性炭を木炭 (200m) に替えた。これらの木炭使用例の実測結果 (CRC, $T-t$ 曲線) は次表で見取られるように、活性炭のそれと並べて示してある。

酸化剤	CRC	$T-t$ 曲線
KClO_3	図 2-2 a	2-2 b
KClO_4	2-1 b	2-5
KNO_3	2-7 b, 8	2-10 a

これらによると、木炭は活性炭と大体同傾向の結果を与え、それによつて木炭による S の吸着活性がマッチ型の反応発生を誘致していることが分る。詳細は次の通りである。

C R C

3 成分系 (KClO_3 , KClO_4 の場合) ではそれぞれ $R_s=2.6, 2.88$ に、S の酸化反応の完成を示す台地の起端が現れ、台地に続いて木炭の酸化反応によるピーク形成があり、(KNO_3 の場合) $R_s=4.3$ に始まる台地がある。次に 2 成分系 (酸化剤-活性炭系) は 3 成分系に比べて KClO_3 , KClO_4 の場合にはより低い $T-t$ 曲線を与えるが、 KNO_3 では同高である。この KNO_3 の例を除くと、以上の諸結果は既に活性炭で経験した通りである。S の助燃効果を活性炭の例と同じに求めると、3 成分系のピーク (KClO_3 , KClO_4 の場合) および台地終端 (KNO_3 の場合) では明かにその存在が認められる。したがって上述の CRC の同高にみられる一見例外的な KNO_3 の結果は、活性炭について考察したと同様、3 成分系における S の役割が助燃効果に徹していることを示す傾向に他ならない。

酸化剤別には KClO_3 , KClO_4 いづれの場合にも 2, 3 両成分系において、活性炭は木炭より高い CRC を与えるが、 KNO_3 の場合には 2 成分系においてこの関係が逆になっている。すなわち 2 成分系での両炭の比較は、 KClO_3 と KClO_4 は木炭より活性炭と反応し易く、 KNO_3 は逆に木炭と反応し易いことを語っている。(両炭の違いが木炭に含まれる oxyhydrocarbon

にある以上、 KNO_3 が炭素よりこれと反応し易いことになるが、この問題は複雑な内容をもつと考えられるので、後日の報文で取上げたい。) ところで KNO_3 の場合でも 3 成分系では活性炭の方が高い CRC を与えている。この結果は 3 成分系すなわち黒色火薬において木炭によるマッチ型の反応発生が成立していることを端的に示している。混合体(木炭、S)の熱処理実験で知つたように、木炭が S を吸着活性化して反応え送り込むには、活性炭のそれよりも少しく余分の熱と待ち時間が必要である。したがって 3 成分系の反応がこの反応で始まる以上、当然活性炭の場合よりそのレートは低下する。この傾向がそのまま燃焼レートに現れたものと言えよう。

最後に図 2-8 に示された、3 成分系、 $R_s=3.16$ における木炭漸増の場合は活性炭と同じ傾向の CRC で、これによつても両炭のマッチ型反応発生上の効果が同質であることが分る。

発火点

KClO_3 、 KClO_4 および KNO_3 のいずれの場合にも、酸化剤-活性炭系に S を添加して 3 成分系にすると $T-t$ 曲線の低下が生じ、前述の CRC の高低関係は $T-t$ 曲線の低高関係に対応するが、この対応は、活性炭と木炭との比較でも例外なく認められる。また酸化剤-木炭系の伝播反応の誘起温度は、 $T-t$ 曲線から推定される限り、木炭の S 吸着温度より遙かに高い。これらの結果はすべて活性炭使用例において、マッチ型反応発生を結論するために役立つものであるが、とくに黒色火薬の結果は KNO_3 と木炭との反応性を反映した複雑さをもつが、それが却て反応発生を見出す有用なデータを提供している。結局木炭についてもマッチ型の反応発生が認められたが、この反応発生にからんで現れる木炭含有の有機成分、すなわち Bowden²⁾ が見出したところによれば低融点をもつ oxyhydrocarbon の行動の検討が残っている。後述するように Bowden は、この有機成分に反応発生上の重要な効果を主張しているが、本研究は同氏の所論に疑問を投げ、その再考察を試みた。その結果 Bowden 説の修正ならびに有機成分の別の反応効果を見出している。次にこれを述べよう。

木炭の有機成分の行動—Bowden²⁾ の黒色火薬の熱分解研究によると、分解が始まる比較的低温 (250°C) では、先ずこの有機成分と S との反応によつて H_2S が生成されるが、この S 反応は本研究で扱った伝播反応の活性化過程でも起ると考えるべきであろう。すなわち熔融して生じた鎖状 S が木炭表面に吸着する場合、その表面層の有機成分と反応して H_2S をつくる。しかし H_2S は実際には殆ど検知されない。これ

はおそらく H_2S が反応系外に逸散する際燃焼層に接触加熱されて分解すると同時に、大気の酸化をうけて H_2O と SO_2 になるとと思われる。この過程は先に KClO_3 -S 系の反応で見出した気化逸散する S のそれに酷似しているが、この S の逸散はさらに、一旦発生して凝相反応系外に出たガスが再びこの系と“不均一系反応”を生じて、全系の伝播反応に寄与することが困難であることを示唆している。したがって H_2S も逸散 S と同じ過程を辿るとみて差支えなからう。(しかしこの見方は後に比較するように Bowden の取扱いと違う。) H_2S 生成後に残る有機成分の残骸は炭素であり、これは木炭表面の炭素構造と合体して共に S 吸着を営み、 KNO_3 との反応で S が消費され尽すのを待つて反応面に露出すると同時に KNO_3 の酸化をうける。ただこの場合活性炭と違うのは、木炭の内層に保存されている有機成分も同時に反応に関与すると考えられる点である。ところが有機成分は炭素よりも KNO_3 と反応し易いので、先ず有機成分、続いて炭素が酸化されることになるが、この反応過程は明かに活性炭の場合より伝播反応を安定させ、ガス生成物が豊かな点で燃焼が爆発へ移行する上で大きい効果がある。黒色火薬の木炭使用の意義はおそらくこのようなところにあると思われる。

上述の、木炭表面の有機成分の行動はマッチ剤の膠あるいはこれに代わる他の有機物の S 捕獲から反応関与に到る行動に移すことが出来る。ただこれらの有機物では、 H_2S を放出したあと S 吸着をおこなうさい、合体するベースをもたない。

木炭有機成分に関して第 2 報で述べた脱着は、上述から明かなようにその構成炭素を木炭表面に残すもので、文字通りの脱着ではなくなる。結局木炭では H_2S の発生が S 吸着の場を形成する訳であるが、Bowden は H_2S の生成に際して生ずる炭素の残骸については言及していない。これは同氏の研究でマッチ型の反応発生が見出されてないことによるようである。

関連研究の考察

本研究で扱ったマッチ型の反応発生に或る程度の関連をもつ研究を年代順に拾うと、渡辺 慧³⁾、F. P. Bowden²⁾ および C. Campbell³⁾ のものがあり、それらはすべて黒色火薬の熱分解を扱ったものである。共通の研究結果は、互に多少のズレがあるが、先行反応として KNO_3 -S 反応を見出している点である。しかしその発生機構に関しては全く触れてないか (1)、(3)、あるいは本研究のマッチ型発生とは全く異なる見方を提案している (2)。

渡辺の研究は本質的には示差熱解析 (thermal differential analysis) とみられる方法で黒色火薬 (KNO_3

6, S2, 木炭1) およびその構成2成分系の小試料を扱ったもので、常温~400°Cに亘って緩かに加熱(100~300°C/60分)した際の試料の吸熱と発熱を求めている。このような緩慢な加熱では、その道程で生ずる微小な変化が積算育成されるせい、分解は本研究の発火点の実測で経験したよりも低温で現れている。それにしても構成2成分系の場合より黒色火薬において“より低温”で分解が発生している点は、さらに別の因子によると考えられ、この点に“マッチ型の反応発生”をうかがうことが出来る。なお氏の報文では、 KN O_3 -S 反応でなく S の燃焼による最初の爆発として先行反応が表現されており、その点少々明確さを欠いている。

Bowden の研究は黒色火薬(KNO_3 75%, S 11.5%, 木炭 13.5%)について渡辺と同巧の小試料を考案し、これを所定温度の熱浴に置いて、ガス発生率、ガスと残留試料の分析による検知によつて数十分に亘る分解過程をみたもので、この結果に即して先行的に現れる K_2SO_4 生成に関する一連の反応を提案したものである。先ずガスの発生状況からみると、典型的な発生は 280°C で起り、加熱後5分間おだやかな発生が続く、その後の15分間は停止、この後2分間加速的な発生があつて終熄する。280°C 以下になると加速的な発生はなく、250°C 以下では発生が全くなくなる。280°C 以上では加速前の過程は短くなり、300°C では加熱と同時に加速的な発生が起り、5分後爆発に発展する。発生ガスは加速過程前には殆ど H_2S で、僅かに NO がある。 H_2S は加速過程に先立つて消失し、加速過程では NO のほかに NO_2 が現れるが、 SO_2 は見出されない。固体生成物は加速過程前には K_2SO_4 が主で、これは漸次増加している。そのほか少量の KNO_3 も混じる。加速過程終熄後の残留試料は点火により黒色火薬より旺盛に燃焼する。なお以上の結果は木炭の炭素 70% の場合で、それ以外の炭素量ではガス発生が弱まる。

以上の実測に基く Bowden の決論は、(i) 黒色火薬の本来の燃焼は、加速的なガス発生に続いて現れる筈の木炭の炭素の酸化反応による。—この見方は氏の实測の範囲では正しいが、後述するように伝播反応では不充分である。(ii) 初期に発生した H_2S が消失する、いわゆる加速過程の誘導期の反応として、一連の反応を提案している。—これは H_2S が凝相反応系と反応して再生した S が KNO_3 と反応して K_2SO_4 を生成することを示し、その間に NO , NO_2 の生成と反応関与が含まれる複雑な不均一系反応である。このような不均一系反応は比較的時間を要し、伝播反応では発生困難なことを、 KClO_3 -S 系の S の気化逃散を

論拠として既述したが、Bowden の分解反応の範囲でも高温分解ではその重要性が失われるようである。すなわち高温になると誘導期ばかりでなく、 H_2S の発生期は短縮し、爆発が後起するような場合には両期は過渡的な過程になる傾向をもっている。したがつて数十分にわたる分解反応では可能でも、過渡的な時間内にも同様に実現して系の全反応に重要な寄与をおこなうとは考えられない。しかしマッチ型の反応発生の見地からは別の反応が考えられる。すなわち誘導期には、 H_2S 発生のおとに形成する木炭表面の吸着場への S の吸着と吸着によつて活性化された S による K_2SO_4 の生成との増加があろう。また Bowden が使用した黒色火薬のように、S が比較的少ない場合には吸着場に余裕があり、長時間中には気相の H_2S がこれに吸着されたうへ K_2SO_4 生成を補充することもある。しかしその反応が文字通り Bowden 流に生ずるかどうかは不明である。この誘導期の反応では木炭の内部まで充分予熱されるので、これが旺盛に気化放出されるのが加速的なガス発生と見做される。この過程に続いて木炭の酸化反応が起るか否かは、Bowden が見出したように熱浴の温度と試料サイズとに依存しよう。氏は試料が 0.1g 以上になると“自己加熱”によつて反応の促進があることを見出している。ところで加速ガス発生と木炭炭素の酸化とは高温分解ではその区別が消失しているが、この過程が丁度本研究の伝播反応に相当するもので、伝播反応では活性化温度が高いこと、それに加えて反応層での自己加熱が可能なことがその主な原因と云えよう。

(iii) SO_2 は K_2SO_4 生成にともなつて当然生ずると考えられるが、加速ガス発生までの過程では気相から検出されていない。—この結果は黒色火薬の反応に対して甚だ示唆的である。分解および伝播の反応では、組成の S が少くなると木炭(あるいは活性炭)の吸着場に余裕を生じ、一旦生成された SO_2 がある程度これに滞留することが出来よう。一方木炭酸化は S のそれと同様に KNO_3 の分解で始まるが、その分解で生じた K_2O および K_2O が CO あるいは CO_2 と結合して K_2CO_3 をつくるまえに、吸着場に滞留する SO_2 に捕えられ、 K_2SO_4 を生成する。このように考えると SO_2 が検出されない事情が説明されるが、これは吸着が反応上大きい役割をもつ黒色火薬および一般のマッチ型発火剤では無理な過程ではないと思われる。結局 S は後起する木炭の反応に喰いこんでさらに酸化されることになるが、これは CO あるいは CO_2 に代つて SO_2 が酸化されるので、既述の木炭の酸化率の算定には響かない。黒色火薬の跡ガスが意外に“きれい”だと言われるのは、一旦発生した H_2S

や SO_2 が以上のようにして消失することにもよると思われる。

Campbell の研究は, Bowden が見出した有機成分の反応初過程の役割を吟味する意図をもつてなされたようである。測定は示差熱解析と熱天秤解析 (thermal gravimetric analysis) とによっているが, 黒色火薬 (KNO_3 74%, SiO_2 4%, 木炭 15.6%) とその構成 2 成分系を扱い, 試料は 2g である。すなわち Bowden に従えば反応において自己加熱が予期され, これを反映したせいか渡辺の場合より黒色火薬の各分解は少しく低温で現れている。しかしその他の点は渡辺の結果と大体一致する。問題となつた有機成分に関しては, 木炭からこれを抽出し去つた場合にも分解に変化がない点からその反応上の役割を否定しているが, 既に述べたところから明かなように, Bowden の結果のみでなく本研究のそれからも, これは些か疑問である。なお有機成分を抽出した分解結果は報文に示されていない。なお氏は発火点測定によつて上掲試料の発火の活性化熱を求めており, KNO_3 -S 系のそれについては既に言及したが, 具体的なデータをあげると (単位 kcal/mol), 黒色火薬 13.6, KNO_3 -S 系 14.3, KNO_3 -木炭系 30.9, 同上 (木炭を 200°C 加熱処理) 14.0, 同上 (木炭をアセトン処理) 13.9。この結果で黒色火薬が KNO_3 -S 系より僅かに低い活性化熱をも

つこと, 各種の KNO_3 -木炭系の活性化熱の違いなどは, 差当り説明できない。

以上の記述で分るように, 関連研究のうち特に Bowden のそれから多くのものを学び, それによつて伝播反応の知見を一層確実になしえたようである。

なお東大正田教授は黒色火薬について燃焼レートに対する水分の加速効果に関する注目すべき結果をえている⁴⁾。それと反応発生機構との関係は差当り不明であるが, その点でも意義深いものと考えられるので, 今後の検討が望まれる。

文 献

- 1) 渡辺慧, 理化学研究所彙報, 号 11, 輯 2 (昭和 8): 黒色火薬の爆発過程に関する 1 実験。
- 2) Bowden, F. F., and Blackwood, J. D., Proc. Roy. Soc. (London) A. 213, 285 (1952): The initiation, burning and thermal decomposition of gunpowder.
- 3) Campbell, C., and Weingarten, G., Trans. Farad. Soc. vol. 55, 2221 (1959): A thermo-analytical study of the ignition and combustion reaction of black powder.
- 4) 正田強, 工業火薬協会誌, 巻 10 号 1 (昭和 24): 黒色火薬の燃焼特性と特数計算。

The Combustion Reactions and their Initiation of Matches, Gunpowder and the like

III. Gunpowder and its Similar Pyrotechnic Mixture

Giichi Yoshikawa

Based on the analysis of the combustion rate curves and the ignition temperature-time to ignition ($T-t$) data of gunpowder (potassium nitrate, sulphur, charcoal) and its similar pyrotechnic mixture (potassium perchlorate, sulphur, charcoal) it is proposed that the mode of initiation of their propagation reactions along the combustion rate curves is essentially the same with that of the match composition (potassium chlorate; sulphur; glue or charcoal) found in Part I and II. This is described as follows: in the activation process of the reaction sul-

phur is adsorbed by carbon existing on the surface of chercoal and activated, so that charcoal itself become enveloped by the adsorbed sulphur. As the result first appears the reactions between oxide and sulphur and after sulphur has been used up in these reactions then follows the reaction between oxide and charcoal, whereby the rate of oxidation of charcoal is promoted by the pre-heating in the preceding reactions. As found by Bowden²⁾, in the use of ordinary charcoal (rich in oxyhydrocarbon) hydrogen sulphide is expected to form in the very early step

of activation by the reaction between molten sulphur attacking the surface of charcoal and oxyhydrocarbon present on this surface, but in its escaping it will be oxidized into sulphur dioxide and gaseous water by the atmospheric oxygen, providing the space of sulphur-adsorption be there. Such a process of adsorption accompanying the formation of hydrogen sulphide was thought for glue in the match composition. On the contrary in the use of active carbon, the sulphur-adsorption proceeds directly on its surface.

The initiation of reaction induced by adsorbed sulphur is verified by another experiment. The X-ray diffraction pattern of the mixture (sulphur; active carbon or charcoal) shows that an appreciable decrease in sulphur crystal in the mixture (80%) is induced by the heat-treatment at 120°C in the case of active carbon and at 160°C in the case of

charcoal. This result suggests the occurrence of sulphur-adsorption. Since the ignition temperature in "the propagation reaction" of the system (potassium perchlorate or nitrate; active carbon or charcoal) is estimated from the T-t data to be, higher than those temperatures the sulphur-adsorption is thought surely to take place so as to bring about the mode of initiation of reaction above mentioned.

Finally some reaction is suggested to explain the disappearance of sulphur dioxide in the decomposition of gunpowder which was detected by Bowden²⁾. This states that either in decomposition or in propagation reaction sulphur dioxide formed together with potassium sulphate can stay in the absorbing sphere of charcoal or active carbon for a short time and receive further oxidation to potassium sulphate.